新型白酒分析专用柱

本文以三种不同极性的固定液，按不同比例混合涂渍并交联，旨在优化白酒分析专用柱的分离性能，通过实验极大改善了白酒中酯类、醇类、醛类、酸类的分离效果，重点是解决了酸类的拖尾现象，为白酒分析者提供了更加优越的色谱柱。

白酒的主要成分是乙醇、水和其它微量成分，其中乙醇和水占 99%，微量成分占 1%，其微量成分中主要香味成分指的是醇、酯、酸与醛等。其中乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯的含量及比例决定了白酒的香型和品质。

随着物质生活水平的不断提高，人们对饮用酒品质的要求也越来越高。因此，近年来，白酒质量控制日益严格。将气相色谱分析技术应用于白酒生产已成为提高白酒质量的有力手段。由于白酒种类繁多，组分复杂，所以气相分析方法在鉴定质量上有着至关重要的作用，然而在国内外，专门用于白酒分析的毛细管柱并不多，现有的白酒专用毛细管柱对白酒的分离性能不佳，尤其是酸类组分往往存在拖尾现象，这使得白酒分析工作者很难准确地对白酒进行定性及定量分析。为了避免这种现状的发生，我们主要针对毛细管柱对白酒的分离性能及酸类物质拖尾现象做了一系列的研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器：GC-9820 气相色谱仪带双 FID 检测器

试剂：白酒混合标准品；乙醛、异丁醛、甲醇、乙酸乙酯、乙缩醛、异丁酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、丁酸乙酯、异丁醇、乙酸丁酯（内标）、异戊酸乙酯、正丁醇、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸异戊酯、庚酸乙酯、乙酸、糠醛、丙酸+辛酸乙酯、异丁酸、1,2-丙二醇、正丁酸、异戊酸、正戊酸、2-乙基丁酸、己酸、β-苯乙醇、庚酸、辛酸（均为色谱纯试剂）。

1.2 色谱柱：白酒专用柱

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

柱温：初始温度 50℃，保持 4 min，以 5℃/min 的速率升至 230℃，保持 10min；进样口温度 250℃，检测器温度 250℃，载气（N2）0.8mL/min，尾吹气 25mL/min，氢气 40mL/min，空气 400mL/min，分流比 30:1。

2 实验与方法

2.1 色谱条件优化

2.1.1 柱温选择

由于白酒混合标准品组分复杂，所以选择了程序升温的方式，对于乙醛、甲醇等低沸点组分的分离，初始温度的选择很重要。经多次试验，当初始温度为 50℃，并保持 4 分钟时，低沸点组分分离度最好，当以 5℃/min 的速率升至 230℃时，白酒混合标准品中其他组分均得到有效的分离。

2.1.2 进样口温度选择

经多次试验证明，进样口温度在 250℃时，可保证高沸点组分能完全气化而不残留于气化室中。

2.1.3 分流比、载气流量的选择

由于色谱柱内径小，对样品的承载量小，所以采用分流进样，经大量实践得知，分流比为 30:1 时，乙醇溶剂峰不拖尾，其他低含量组分峰型好，不拖尾；载气流量为 0.8mL/min，组分的分离效果较好。

2.2 固定液配比的优化

此研究选择非极性（固定液 1）、中极性（固定液 2）及极性（固定液 3）三种不同类型的固定液，并作不同比例的混合，以求得最佳的分离效果。

2.2.1 固定液 1 与固定液 3 混合， 表 1 是不同比例混合对组分分离的情况。

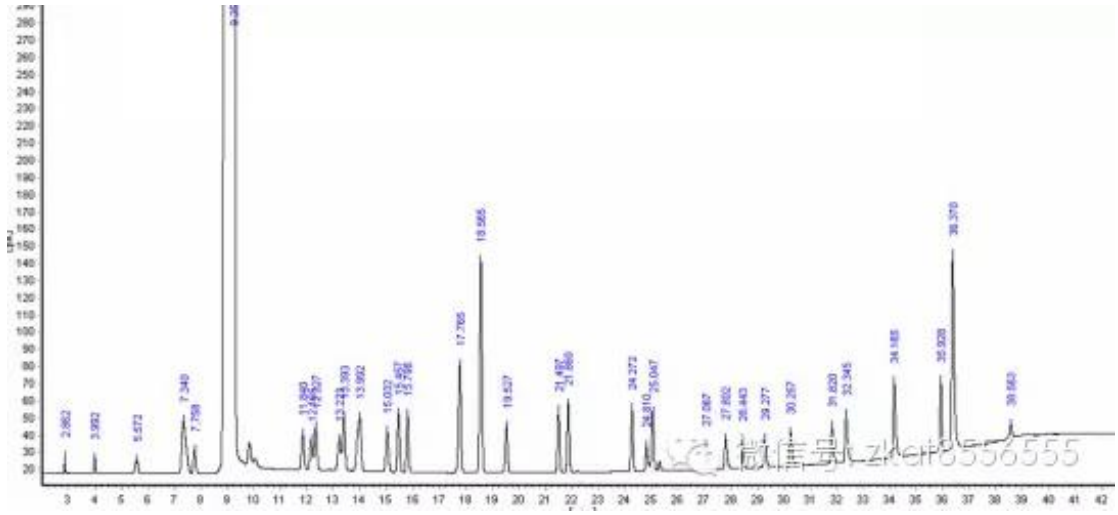


图 1 白酒标样分离谱图（固定液 1 与固定液 3 混合，1 号柱）

序号	固定液 1	固定液 3	乙醇乙酯与乙缩醛分离度	乙酸拖尾因子	其他
1	10	90	0	<1.3	部分酯类组分分离不理想
2	20	80	0	<1.3	醇类与酯类组分分离度<1.2
3	25	75	0	<1.3	部分组分分离度<1.2，酯类出现前伸峰

表 1 不同浓度比组分分离情况

通过对两种不同极性固定液不同比例混合实验发现，该类混合固定相色谱柱并不能将乙酸乙酯与乙缩醛有效分离，白酒标样中的酯类也不能较好的达到分离效果，且随着固定液 1 百分含量的增加，分离效果变化不显著，且峰型前伸逐渐加重，典型色谱图见图 1。

2.2.2 固定液 1 与固定液 2 混合，表 2 是不同比例混合对组分分离的情况。

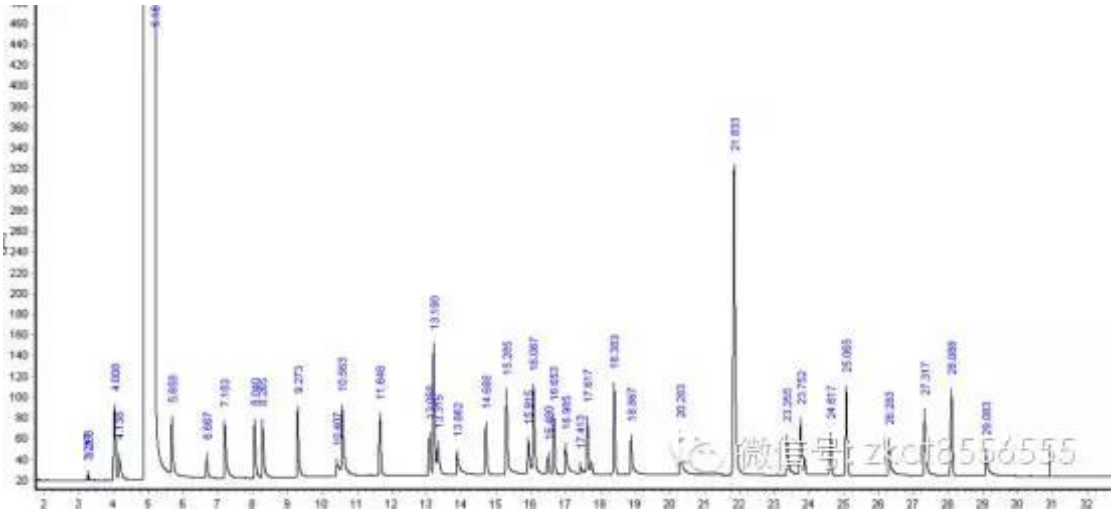


图 2 白酒标样分离谱图（固定液 1 与固定液 2 混合，3 号柱）

对不同浓度配比进行测试，结果见表 2。

表 2　不同浓度比组分分离情况

	组分	比例		拖尾因子		
序号	固定液 1（%）	固定液 2（%）	乙酸乙酯	乙酸	异丁酸	庚酸
1	0	100	1.296	3.7	4.153	1.859
2	5	95	1.281	4.365	1.802	1.998
3	10	90	1.268	4.054	6.218	5.508
4	20	80	1.277	4.113	6.306	5.502
5	25	75	1.278	4.132	6.325	5.512
6	30	70	1.283	4.131	6.331	5.544

通过对两种不同极性固定液不同比例混合实验发现，增加固定液 1 百分含量会增大酸拖尾因子；白酒标准品中多数峰均可达到基线分离，但有 5 组酯类与酸不能达到基线分离；酸组分均拖尾严重，色谱图见图 2。

2.2.3 固定液 2 与固定液 3 混合

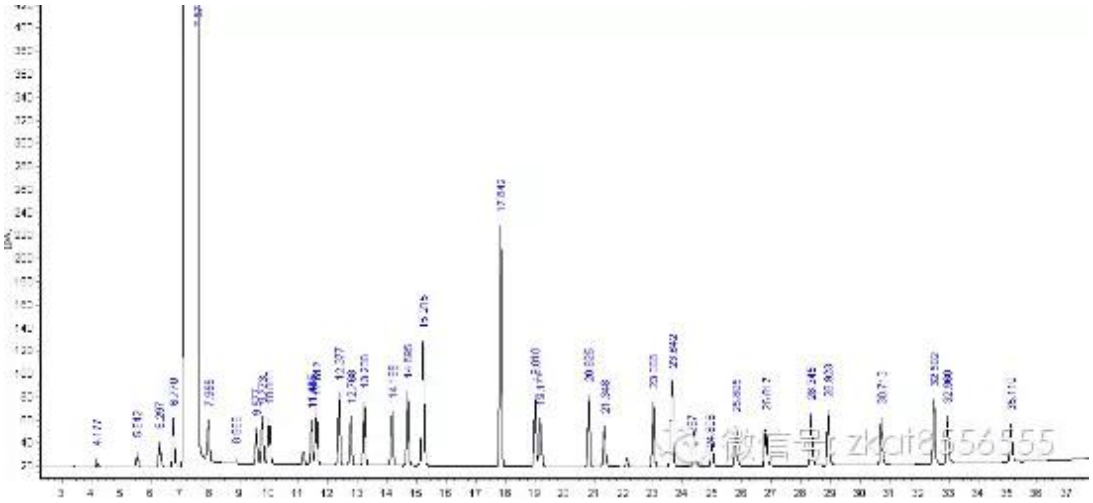


图 3 白酒标样分离谱图（固定液 2 与固定液 3 混合，7 号柱）

通过对两种不同极性固定液不同比例混合实验发现，随着混合固定液中，固定液 2 含量的增加乙缩醛与乙醇分离度增大，当含量大于 36%后，乙缩醛峰与乙醇峰可分离；随着固定液 2 百分含量增大，柱相对极性降低，酯类与酸类保留时间变化，导致相邻组分分离度大小变化，为使得色谱柱对多种组分达到最佳分离，特对固定液配比进行微调，最后确定固定液 2 百分含量 41-43%时，多组分平均分离效果较好，43%时总体分离情况最佳。对该比例组分混合后涂敷并交联 16 根中试发现重复性很好，可以用于生产，见色谱图 3。

通过对固定液混合比例调整，对 34 组分白酒标样中乙酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯、乙缩醛等重要组分中易与其他醇和酸达不到基线分离的组分进行分析；乙酸、己酸、丙酸、丁酸等拖尾情况进行分析，列出部分重要组分数据如表 3

表 3　部分组分峰与邻近组分分离度与酸拖尾因子

序号	固定液 2（%）	固定液 3（%）	无法分离组分数	1.0<Rs≤1.5	乙酸拖尾因子	异丁酸拖尾因子	乙缩醛分离度	乙酸乙酯分离度	丁酸乙酯分离度	乳酸乙酯分离度
1	0	100	3	1	1.245	1.081	0	0	1.458	2.806
2	25	75	1	1	1.099	1.202	0	2.750	2.389	2.211
3	36	64	0	1	1.671	1.159	0.595	2.885	1.836	0.910
4	39	61	2	1	1.423	1.229	0.750	2.754	1.442	0
5	41	59	0	6	1.596	1.401	0.735	2.407	1.092	1.024
6	42	58	1	2	1.196	1.272	0.774	2.658	1.418	0.676
7	43	57	1	1	1.267	1.214	1.527	2.937	1.218	1.338
8	44	56	1	1	1.261	0.974	1.680	2.644	0	1.816
9	47	53	2	1	1.276	1.106	1.892	2.548	0	2.105

实验中的固定液 3 对挥发性游离酸具有很好的分离效果，对酯类、醇类组分也有较好的分离，但是对乙酸乙酯和乙缩醛无法分离对部分酯类无法达到基线分离；而固定相 2 能使得醇类、游离脂肪酸类化合物能很好的分离，但是对几乎所有的挥发性游离酸类会有严重拖尾现象，且大部分酸类与酯类无法达到基线分离。基于两种固定液特性与前期实验，将这两种固定液予以一定比例混合，通过最优配比得到酸组分峰型对称，酯类分离度较好的新型白酒专用柱.

3 结果与讨论

含有苯基的甲基聚硅氧烷固定相对极性组分的分子间作用力较小，该类固定液对白酒中酸组分有较低的分配系数，在色谱图中表现为，保留时间短，峰型严重前伸。含有一定含量氰丙基的固定相对极性化合物有较大的分子间作用力，分配系数大，但是因分子间作用力太大，氢键作用力强，对低沸点的游离酸作用力强，导致酸组分峰型拖尾，甚至形成包峰或发生吸附。聚乙二醇 20M 固定相通过与对苯二甲酸反应，将端羟基修饰成为没有氢键的酯类，从而降低与低挥发性游离酸的分子间作用力，同时具有较好的分配系数，对低挥发性游离酸类分离有很好的分离效果。试验中程序升温过程使得色谱柱的温度按设置的程序连续地随时间线性逐渐升高，以使低沸点组分和高沸点组分在色谱柱中都有适宜的保留，色谱峰分布均匀且峰形对称；沸点不同的化合物分离效果增加，适于沸点范围宽的混合物。基于以上基础，调整不同的固定液比例即官能团比例发生变化，在程序升温下样品各组分分配系数与保留时间差异使得样品达到最佳分离。

3.1 白酒标样组分定性

进白酒混合标样 1.0μL，在 FID 检测器上检测。然后单标逐一进样，用保留时间定性。混合标样色谱见图 4，混合标样定性结果如表 4。

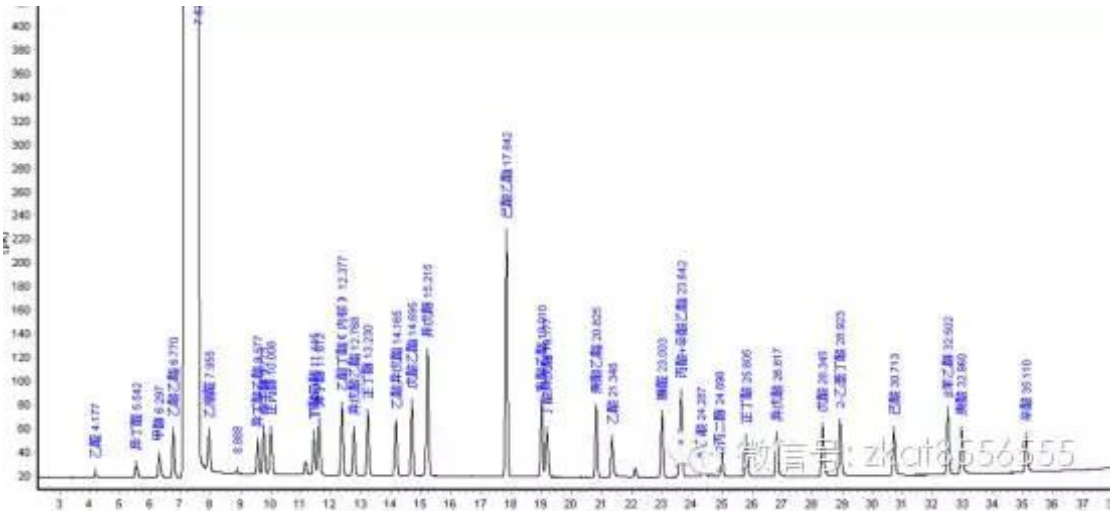


图 4 白酒混合标准品色谱图

表 4 白酒混合标准品定性结果

1. 乙醛	2. 异丁醛	3. 甲醇	4. 乙酸乙酯	5. 乙缩醛
6. 异丁酸乙酯	7. 仲丁醇	8. 正丙醇	9. 丁酸乙酯	10. 异丁醇
11. 乙酸丁酯（内标）	12. 异戊酸乙酯	13. 正丁醇	14. 乙酸异戊酯	15. 戊酸乙酯
16. 异戊醇	17. 乙酸乙酯	18. 乳酸乙酯	19. 丁酸异戊酯	20. 庚酸乙酯
21. 乙酸	22. 糖醛	23. 丙酸+辛酸乙酯	24. 异丁酸	25. 1,2 丙二醇
26. 正丁酸	27. 异戊酸	28. 正戊酸	29. 2-乙基丁酸	30. 已酸
31. β-苯乙醇	32. 庚酸	33. 辛酸		

3.2 重复性试验

对固定液配比进行优化，得到最佳色谱分离效果色谱峰，并进行重复试验：

通过对 6 个不同批次共 32 根的酒柱进行交联涂敷试验，重复性很好.

3.3 酒样测定

3.3.1 茅台酒样

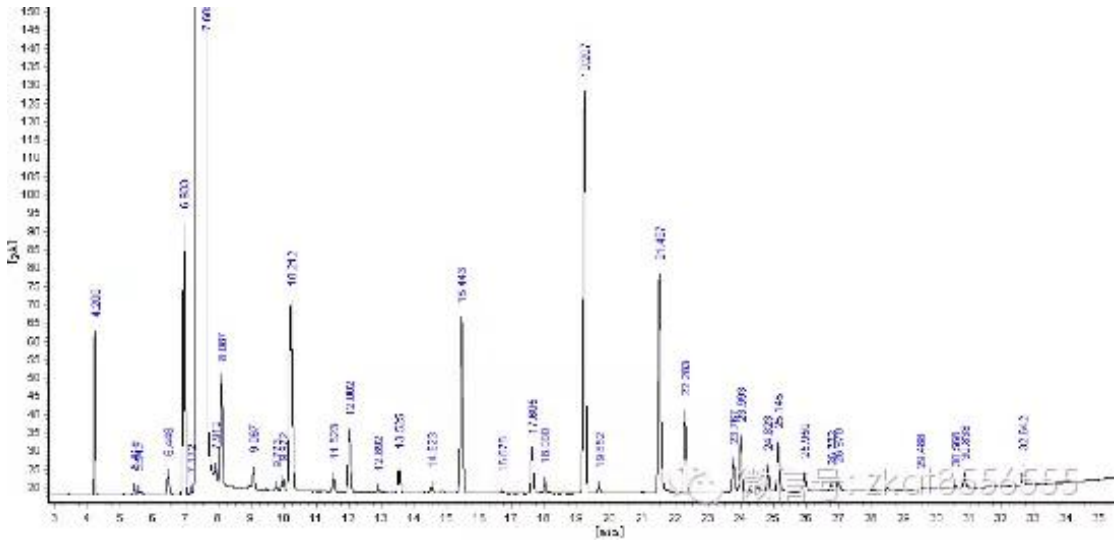


图 5 茅台酒样色谱图

3.3.2 江西四特酒样

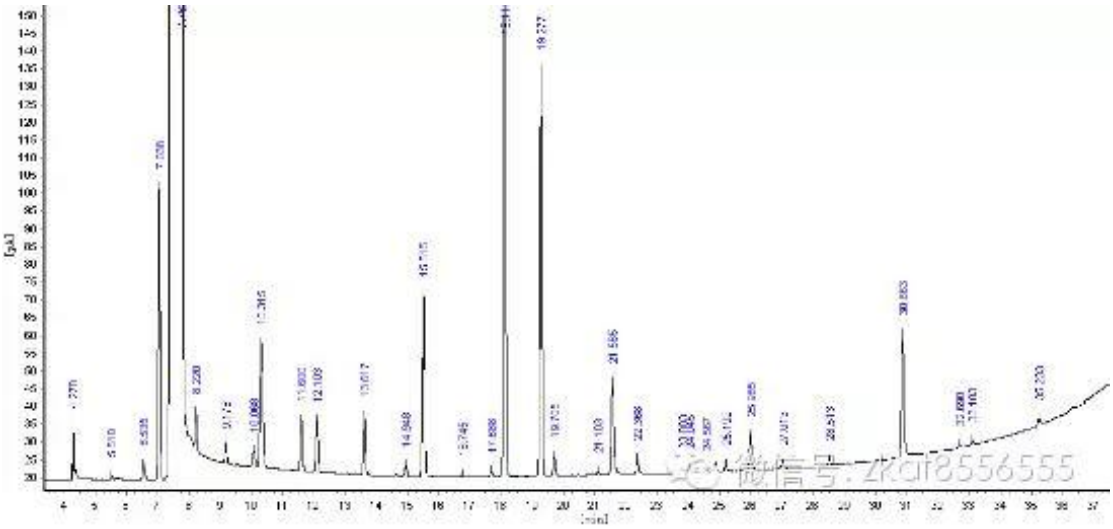


图 6 江西四特酒样色谱图

3.3.3 马家窑酒样

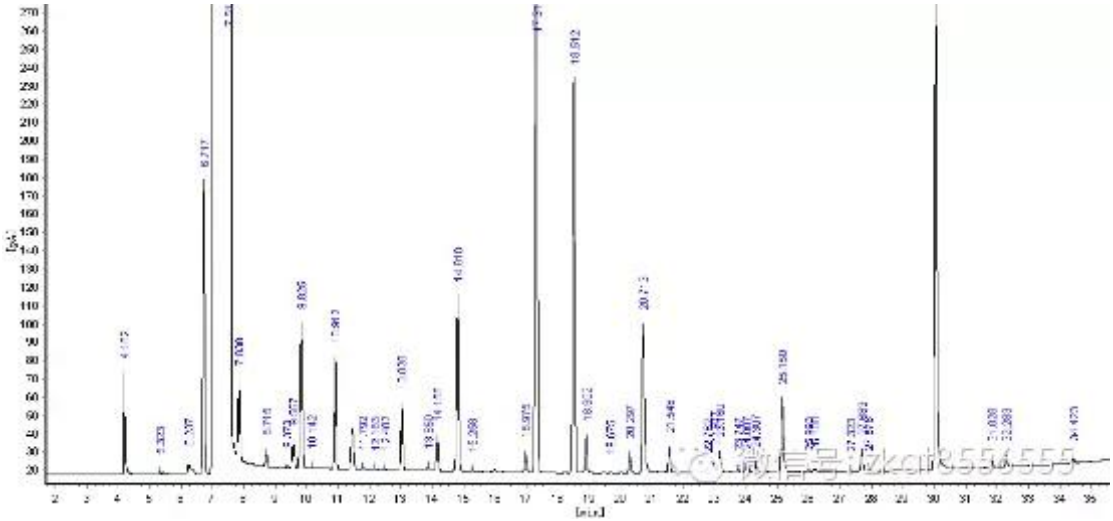


图 7 马家窑酒样色谱图

3.3.4 真粮液酒样谱图

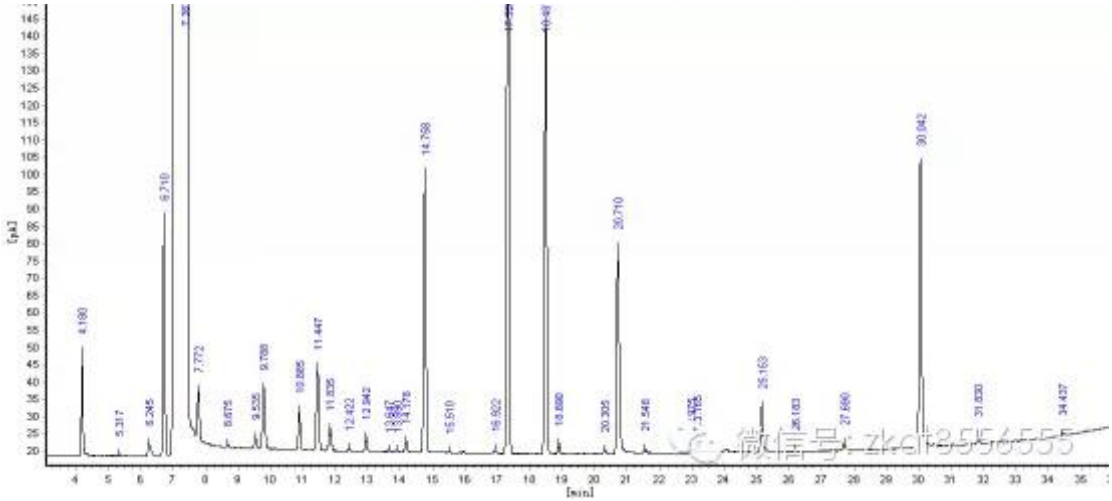


图 8 真粮液酒样色谱图

4 结论

本试验利用各种不同极性固定液及其特性作为基础，对不同混合固定液进行两两混合系列实验，采用最佳色谱分析条件针对白酒标样，得出分离效果最好的色谱柱为固定液 3 与固定液 2 按一定比例混合涂敷的色谱柱；该柱较 PEG 交联柱而言在酒类分析中能够很好的分离乙酸乙酯与乙缩醛，同时对酯类分离效果更佳；目前市场上的酒类专用柱存在一定问题，如酸组分拖尾严重，或者无法有效分离乙酸乙酯与乙缩醛；而新研发的白酒专用柱很好的解决了这些问题，同时使得酯与酸组分分离度更加优越（绝大多数峰均能达到基线分离）。通过该酒柱对江西四特酒、马家窑等白酒中风味成分（酸、酯和甲醇等）进行检测均能达到较好的分离要求，提高了酒成分定量准确度，为检测酒品质量提供了可靠的数据。

上海惠分科学分析仪器有限公司
电话：13651667376
QQ：2954198810
网址：http://www.shhuifen.com