

气相色谱法测定白酒中的乙酸、己酸含量

彭晓鲲*, 黄小芳, 肖慧, 徐鸿翔

(赣州市综合检验检测院, 赣州 341000)

摘要: **目的** 准确测量在白酒生产和质量控制中的两个关键成分: 乙酸和己酸。**方法** 采用直接进样-气相色谱技术 (GC), 快速且准确地同时测定了白酒中的乙酸和己酸含量。**结果** 利用本方法, 乙酸的检出限达到了 0.012 g/L, 己酸的检出限为 0.0050 g/L。所有相关系数均超过 0.999。相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.32% (乙酸) 和 0.33% (己酸), 加标回收率分别为 96.15% (乙酸) 和 96.69% (己酸)。**结论** 本研究提出的新检测方法, 不仅克服了传统检测方法和气相色谱在诸多方面的限制, 而且展示了高效率、高灵敏度和优良选择性。这一方法对于提升白酒的生产工艺、确保产品风味的一致性和安全性具有重要的实际意义。

关键词: 气相色谱法; 乙酸; 己酸; 白酒; 定量分析

Determination of acetic acid and hexanoic acid in Chinese liquor by gas chromatography

PENG Xiao-Kun*, HUANG Xiao-Fang, XIAO Hui, XU Hong-Xiang

(Ganzhou Comprehensive Inspection and Testing Institute, Ganzhou, 341000, China)

ABSTRACT: Objective This study aims to accurately quantify two key components in Baijiu (Chinese liquor) production and quality control: acetic acid and hexanoic acid. **Methods** A direct injection-gas chromatography (GC) technique was used for the rapid and precise simultaneous determination of acetic acid and hexanoic acid in Baijiu. **Results** Using this method, the detection limit for acetic acid reached 0.012 g/L and for hexanoic acid, 0.0050 g/L. All correlation coefficients exceeded 0.999. The relative standard deviations (RSD) were 0.32% for acetic acid and 0.33% for hexanoic acid, with spiked recovery rates of 96.15% for acetic acid and 96.69% for hexanoic acid, respectively. **Conclusion** The new detection method proposed in this study not only overcomes the limitations of traditional detection methods and gas chromatography in many aspects but also demonstrates high efficiency, sensitivity, and excellent selectivity. This method has significant practical implications for improving the production process of Baijiu, ensuring the consistency of product flavor, and safety.

Keywords: gas chromatography; acetic acid; hexanoic acid; Chinese liquor; quantitative analysis

*通信作者: 彭晓鲲, 助理工程师, 研究方向为检验检测. E-mail: 240802163@qq.com

*Corresponding author: PENG Xiaokun, Assistant Engineer, Ganzhou Comprehensive Inspection and Testing Institute, Ganzhou, 341000, China. E-mail: 240802163@qq.com

0 引言

白酒作为一种传统的酒精饮料,在中国文化和日常生活中占有重要地位。它的品质不仅取决于原材料和酿造工艺,还与其中的化学成分密切相关,特别是乙酸和己酸这两种有机酸,直接影响着白酒的风味和口感^[1]。乙酸,作为一种常见的有机酸,主要贡献白酒的酸味,它对白酒的风味平衡起着关键作用^[2]。适量的乙酸能增加白酒的香气和口感层次,而过量则会导致酒味过酸、不和谐^[3]。而己酸作为一种长链脂肪酸,虽然在白酒中的含量较低,但能赋予白酒独特的果味和芳香,增强酒体的丰满度和复杂性^[4]。因此,准确测定这两种酸的含量,对于确保白酒的品质和风味至关重要。

在白酒的化学分析领域,传统的检测方法如紫外光谱法虽然被广泛使用,但其在处理复杂的白酒样品时,对某些成分的灵敏度和选择性不足,可能受到样品中其他成分的干扰,从而影响分析结果的准确性和重复性。而液相色谱法的样品处理繁琐、分析时间较长、设备要求高等局限不仅增加了分析的复杂性,也影响了检测的效率。因此,寻找一种更加高效、准确的分析方法至关重要^[5]。气相色谱法(GC)由于其高灵敏度、快速分析能力、操作简便性和高分辨率,逐渐成为有机酸分析的首选方法^[6]。此外,相比于其他技术,在处理复杂样品,如白酒这类含多种挥发性和非挥发性成分的样品时,气相色谱法(GC)也展现出了精确且重复性强的分析优势^[7]。然而气相色谱法(GC)也并非毫无缺点,它在定量分析方面存在一定局限性^[8]。这主要是由于样品引入的变异性和对外部校准方法的依赖,这可能无法准确反映不同样品基质的复杂性,从而影响到对特定化合物的准确定量^[9]。

本研究旨在利用气相色谱法对白酒样品中的乙酸和己酸进行定量分析,试验根据 GB/T 10345-2022^[10]使用毛细管柱分离乙酸、己酸、内标物,优化与选择确定了色谱柱型号、载气流速、分流比等仪器条件^[11]。通过优化色谱条件、分析参数以及设置待测组分标准曲线^[12]的方式,快速准确地测定白酒中的乙酸和己酸含量,为白酒的质量控制和风味评价提供科学依据和新的视角。

1 材料与amp;方法

1.1 主要仪器

Trace1300 型 GC 气相色谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),配氢焰离子化检测器(FID),配聚乙二醇(PEG)毛细管柱(长度 30m×内径 0.53mm,膜厚 1.0μm,美国安捷伦公司);WIGGENS Vortex 3000 型涡旋振荡器(德国维根技术有限公司)。

1.2 主要试剂

乙醇、乙酸、己酸、二乙基丁酸,均为 HPLC 色谱纯。

1.3 试验条件和方法

1.3.1 色谱条件

进样口温度:250℃;升温程序:初始温度 35℃,维持 1 min,按 3.0℃/min 升至 70℃,按 3.5℃/min 升至 180℃;检测器温度:250℃;进样量 1μL;进样方式:分流进样,分流比为 20:1;载气:氮气,纯度≥99.999%;柱流速 3.0 mL/min;尾吹 30 mL/min。

1.3.2 标准溶液及内标物溶液的配制

乙酸标准储备溶液(20 g/L):准确称取 2.0 g(精确至 1 mg)乙酸标准品,用 50%乙醇溶液定容至 100 mL。

2-乙基丁酸内标溶液(20 g/L):准确称取 2.0 g(精确至 1 mg)2-乙基丁酸标准品,用 50%乙醇溶液定容至 100 mL。

己酸标准储备溶液(10 g/L):准确称取 1.0 g(精确至 1 mg)己酸标准品,用 50%乙醇溶液定容至 100 mL。

乙酸、己酸混合系列标准工作溶液:分别准确吸取 0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 乙酸标准储备溶液和己酸标准储备溶液于同一个 10 mL 容量瓶中,然后分别加入 0.1 mL 的 2-乙基丁酸内标溶液,用 50%乙醇溶液定容。配制乙酸为 400 mg/L、800 mg/L、1200 mg/L、1600 mg/L、2000 mg/L,己酸为 200 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L、1000 mg/L 的混合系列标准工作溶液,现配现用。

1.3.3 样品的采集与储存

为了确保白酒样品的代表性和分析的准确性,样品的采集与储存遵循以下步骤:首先从不同产区选取具有代表性的白酒样品,采用无色透明、密封良好的玻璃瓶进行采集,并在每个样品

瓶上详细标记采集日期、产地、酒厂名称及酒精度。样品应储存在 4 °C 的恒温环境中, 避光保存, 以保持成分稳定。分析前, 样品在室温下静置至少 30 min, 以消除温差带来的影响^[13]。

1.3.4 样品测定

首先将采集的白酒样品在室温下静置 30 min, 以确保样品均匀。接着, 采用 50% 乙醇溶液将样品按 1:10 的比例进行稀释。测样前移取适量白酒样品置于 10 mL 容量瓶中, 加入 0.1 mL 2-乙基丁酸内标溶液, 使用同一白酒样品定容, 涡漩摇匀固定为 2 min, 确保混合均匀。然后, 将处理好的样品按预设的色谱条件进行分析, 并记录色谱图谱。最后, 对所有峰值数据进行记录和处理, 包括峰面积计算和标准曲线的拟合, 以确保实验结果的准确性和一致性。实验每进行 10 次, 进行 1 次仪器校准, 确保检测准确性。对每个样品进行至少 3 次重复实验, 取平均值以减少误差。

1.4 数据处理

1.4.1 样品中乙酸和己酸浓度的计算

首先记录气相色谱仪生成的色谱图, 包括各个峰值的时间和面积。使用色谱分析软件自动识别乙酸和己酸的峰值, 并通过与内标物 2-乙基丁酸的对比, 计算其浓度, 计算公式为:

$$C = \frac{A_s}{A_i} \times \frac{V_i}{V_s} \times C_i \quad (1)$$

式中 C 是待测物质的浓度, A_s 和 A_i , 分别是样品和内标的峰面积, V_s 和 V_i 分别是样品和内标的体积, C_i 是内标的已知浓度^[14]。

1.4.2 样品中乙酸和己酸的标准曲线

关于标准曲线的获取, 首先通过制备不同浓度的乙酸和己酸标准溶液并进行气相色谱分析来获得数据。每种浓度下记录相应的峰面积。然后使用这些数据点建立标准曲线, 标准曲线的计算公式为:

$$y=kx+b \quad (2)$$

式中 y 对应乙酸或己酸的峰面积, x 对应乙酸或己酸的浓度之间的线性关系^[15]。

利用这个公式计算样品中乙酸和己酸的浓度。对获得的数据进行统计分析, 评估方法的重复性和准确性, 并通过分析对照组或已知浓度样品来验证结果的准确性。

2 结果与分析

2.1 标准曲线建立

首先, 根据实验中准备的乙酸和己酸混合系列标准工作溶液的不同浓度, 使用气相色谱法进行分析。对于乙酸, 根据其 与 2-乙基丁酸内标的浓度比值 (2.0195、4.0391、6.0586、8.0781、10.0977) 和相应的峰面积比值 (0.5688、1.4627、2.2095、3.0785、3.8738) 绘制标准曲线。同样地, 对于己酸, 使用其与内标的浓度比值 (0.9883、1.9766、2.9648、3.9531、4.9414) 和峰面积比值 (0.9943、2.0400、2.9213、4.0006、4.9769) 绘制标准曲线, 相应的表 1 所示。这些曲线有助于在实际样品分析中准确计算乙酸和己酸的浓度。信噪比 $S/N=3$ 定义为检出限, 而 3 倍检出限被视作定量限。

表 1 乙酸、己酸与 2-乙基丁酸内标的浓度比、峰面积比值

Table 1. Concentration ratios and peak area ratios of acetic acid, hexanoic acid, and 2-Ethylbutyric acid

项目	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
乙酸与内标浓度比值	2.0195	4.0391	6.0586	8.0781	10.0977
乙酸与内标峰面积比值	0.5688	1.4627	2.2095	3.0785	3.8738
己酸与内标浓度比值	0.9883	1.9766	2.9648	3.9531	4.9414
己酸与内标峰面积比值	0.9943	2.0400	2.9213	4.0006	4.9769

在本研究中,通过气相色谱法对白酒中的乙酸和己酸进行定量分析,相关数据如表 2 所示。如表 2 所示,首先根据表 1 相应数据,首先建立了乙酸和己酸的标准曲线,其中乙酸的标准曲线方程为 $y=0.40731x-0.22909$,己酸的标准曲线方

程为 $y=1.00435x+0.00890$,两个方程的相关系数分别为 0.99940 和 0.99930,均大于 0.999,这表明所建立的标准曲线具有很高的线性度和可靠性。

表 2 乙酸、己酸回归方程、相关系数、信噪比均值、检出限及定量限

Table 2. Regression equations, correlation coefficients, mean signal-to-noise ratios, detection limits, and quantification limits for acetic acid and hexanoic acid

项目	回归方程	相关系数 r	信噪比均值	检出限 g/L	定量限 g/L
乙酸	$y=0.40731x-0.22909$	0.99940	405.6	0.012	0.036
己酸	$y=1.00435x+0.00890$	0.99930	495.9	0.005	0.015

其次,对于乙酸的平均信噪比为 405.6,显示出较高的灵敏度,其检出限为 0.012 g/L,定量限为 0.036 g/L。对于己酸,平均信噪比为 495.9,检出限为 0.005 g/L,定量限为 0.015 g/L。这些数据指出,所采用的方法对于乙酸和己酸的检测非常灵敏。

通过回归方程和相关系数的高度一致性,我们确认了实验方法的准确性和可靠性。乙酸和己酸的高信噪比均值进一步表明方法的灵敏度,使得即使在极低的浓度下也能进行有效检测。检出限和定量限的数据反映出了本方法在实际应用

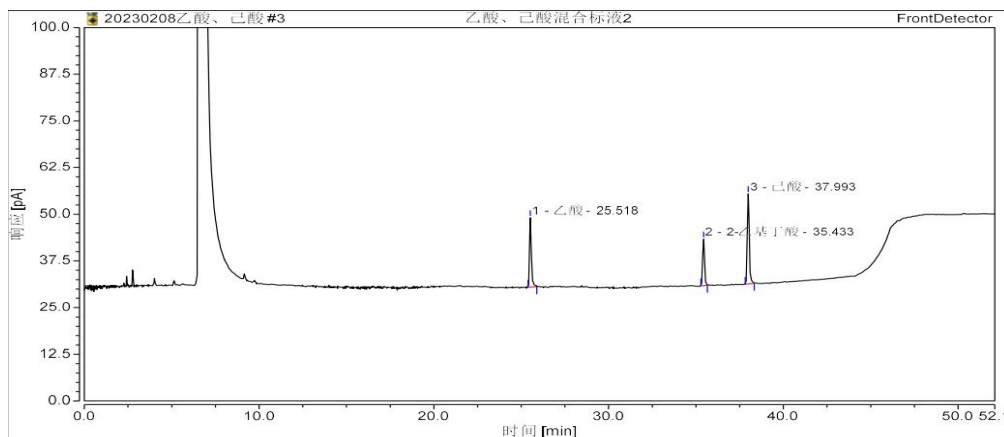
中的适用性,尤其在需要精确测定微量有机酸时。

2.2 分离色谱图

在确定乙酸和己酸的标准曲线后,将准备的某一混合溶液,按照给定色谱参数测定,得乙酸浓度、己酸浓度的分离色谱图,如图 1 所示。另外再取空白溶液进行检测,得图 2 所示的色谱图。从图 1 中,我们观察到乙酸和己酸在 15 分钟内实现了清晰的分离,说明色谱条件优化得当,分离效果良好。根据乙酸和己酸的峰面积以及之前建立的标准曲线,我们计算出乙酸的浓度为 837.2 mg/L,己酸的浓度为 424.8 mg/L。

图 1 混合样品的气相色谱中的乙酸和己酸分离图

Figure 1. Gas chromatographic separation of acetic acid and hexanoic acid



信噪比 (S/N) 是评价分析方法灵敏度的一个重要指标, 乙酸和己酸的平均信噪比分别为 405.6 和 495.9, 远高于常规的信噪比要求 (S/N=3), 这表明我们的检测方法具有极高

的灵敏度, 能够检测到极低浓度的目标化合物。同时, 检出限和定量限进一步表明了该方法对低浓度有机酸的检测能力, 对于食品安全和质量控制尤为重要。

图 2 50%乙醇水溶液空白图谱 (2-乙基丁酸为内标)

Figure 2. Blank chromatogram of a 50% ethanol solution (2-Ethylbutyric acid as the internal standard)

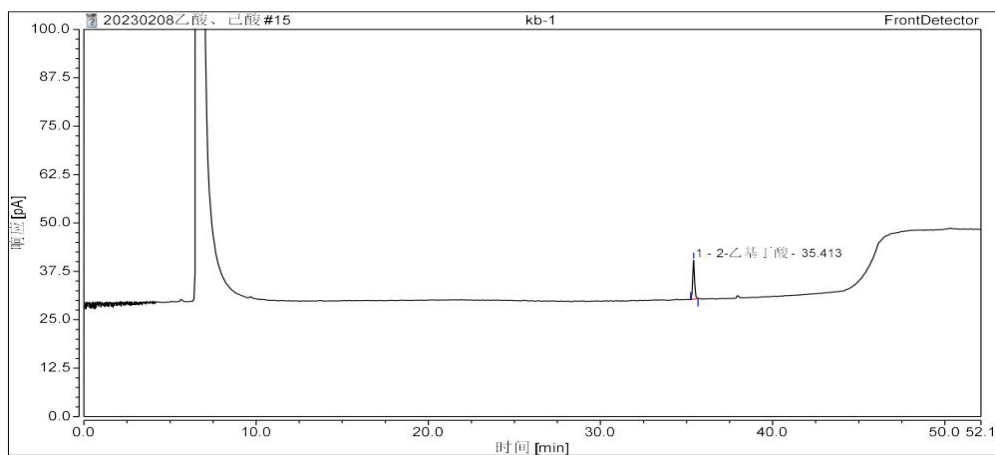


图 2 所示的空白溶液色谱图验证了实验系统的稳定性和重复性, 没有出现意料之外的峰, 这是实验有效性的重要证据。对比图 1 和图 2, 我们可以明确实验结果的可靠性, 并且确认实验中使用的溶剂、试剂和仪器没有引入任何干扰物质。此外, 通过对比分析不同样品和空白溶液的色谱图, 我们可以对实验条件如温度、流速等进行优化, 确保每次实验都能获得准确可靠的结果。这样的数据分析不仅为我们提供了关于乙酸和己酸浓度的定量信息, 也增强了我们对分析方法

本身的信心。

2.3 精密度和加标回收实验

接下来, 我们分别移取 0.2 mL 的乙酸、己酸标准物质储备溶液于同一 10 mL 容量瓶中, 然后分别加入 0.1 mL 的 2-乙基丁酸内标溶液, 用 50%乙醇溶液定容制成加标回收样品, 涡漩摇匀, 同时做平行样品 7 个, 计算加标回收率和 RSD, 所得数据如下表 3。

表 3 乙酸、己酸精密度和回收率实验结果 (n=7)

Table 3. Precision and recovery test results for acetic acid and hexanoic acid (n=7)

项目	加入值 (mg/L)	检测值 (mg/L)	检测平均值 (mg/L)	回收率/%	RSD/%
乙酸	837.2	823.60-830.65	827.69	98.38-99.22	0.32
己酸	424.8	410.45-414.70	412.79	96.62-97.62	0.33

实验中, 通过精确移取乙酸和己酸的标准物质溶液并加入内标物, 制备了加标回收样品。使用气相色谱法对这些样品进行了连续 7 次分析, 以评估方法的重复性和准确性。由表 3 所示, 乙酸和己酸的加标回收率分别介于 98.38%-99.22% 和 96.62%-97.62%, 显示出良好的准确性。相对

标准偏差 (RSD) 分别为 0.32% 和 0.33%, 指示出了优异的重复性和精密度, 所得结果可靠, 具备良好的选择性, 几乎不受其他组分的干扰, 适用于白酒品质分析和控制。这种高精密度和加标回收率的结果为该方法在白酒质量控制中的应用提供了坚实的数据支持。

3 结 论

虽然气相色谱法 (GC) 在处理复杂样品如白酒时, 能够在较短时间内提供精确且重复性强的分析结果, 展现出其独特的分析优势, 但它在定量分析方面存在一定局限性。因此, 本研究通过外部标准曲线校准的方法, 来实现气相色谱法 (GC) 成功地对白酒样本中的乙酸和己酸进行了定量分析。实验结果显示, 所建立的方法具有高度的重复性和准确性, 乙酸和己酸的加标回收率分别介于 98.38%-99.22% 和 96.62%-97.62%, RSD 值分别为 0.32% 和 0.33%, 这些指标均符合国际分析测试标准。通过连续的实验验证, 本方法证明了其在白酒分析中的可靠性和有效性。该技术的优势在于其高灵敏度、快速性和可靠性, 特别适合于白酒这种复杂基质的食品样品分析, 为白酒的品质控制提供了一种强有力的分析工具。未来, 此方法有望在食品安全监测和品质控制中发挥更大作用, 尤其是在提升白酒生产工艺和保证产品一致性方面展现出巨大潜力。

参考文献

- [1] 黄芳. 论白酒的"和谐"美[J]. 酿酒科技, 2010, (4): 105-107.
- [2] 孙冰清, 高彦征, 孙瑞. 几种低分子量有机酸和氨基酸对黄棕壤吸附菲的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1): 158-163.
- [3] 黄跃勇, 张国强, 孙靖茹. 新蒸馏白酒贮存过程中乙醛和乙缩醛的变化[J]. 酿酒, 2009, (3): 25-26.
- [4] 张金修, 杜明松. 浅议提高浓香型白酒的丰满度[J]. 酿酒科技, 2012, (6): 76-77.
- [5] 孙媛媛. 荧光光谱法在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(3): 12-16.
- [6] 付大友, 张小芳, 袁东, 等. 高效液相色谱法测定白酒中安赛蜜的含量[J]. 广州化工, 2012, 40(2):

108-109.

- [7] 葛少林, 余世科, 徐迎波, 等. 烟草中挥发性与半挥发性有机酸的 GC-MS 法快速检测[J]. 香料香精化妆品, 2014, 000(002): 31-40.
- [8] 苏靖, 李晓晶, 韦琰琰, 等. 高分辨热裂解气相色谱/质谱法快速定性检测农产品中的单增李斯特菌[J]. 分析化学, 2013, 41(2): 187-192.
- [9] 彭梦露. 气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术在白酒塑化剂中的应用研究[J]. 粮食流通技术, 2019, (007): 176-179.
- [10] 王志强. 气相色谱法测定白酒中乳酸乙酯的不确定度评定[J]. 广州化工, 2023, 51(5): 143-146.
- [11] 林辉祥, 黎凌云. 微机辅助优化色谱分离操作条件[J]. 色谱, 1988, (05): 59-61.
- [12] 黄佳新, 李纯玲, 岑建斌. 配制酒中甲醇含量检测方法及其色谱条件优化[J]. 广东化工, 2016, 43(6): 159-160+172.
- [13] 周桂, 邓光辉, 李明其. 壳聚糖在糖蜜酒精废液处理中的应用[J]. 广西蔗糖, 2002, (3): 28-30.
- [14] 韩旭, 吴宏萍, 吴丽华, 等. 气相色谱法同时测定白酒中己酸乙酯和己酸[J]. 酿酒, 2020, 47(3): 99-100+104.
- [15] 徐静, 黄建军. 气相色谱检测白酒中乙酸乙酯内标法和外标法的比较研究[J]. 柳州职业技术学院学报, 2006, 6(4): 61-63.

(责任编辑: 吴华)

作者简介



彭晓鲲, 本科, 助理工程师, 研究方向为检验检测。

E-mail: 240802163@qq.com