

# 气相色谱法测定白兰地中高级醇含量

## 摘要

白兰地中高级醇类化合物的含量对其典型性风味的形成具有重要的作用，但过量也会对人体造成伤害，本文利用气相色谱建立了白兰地中的 3 种主要高级醇成分定性及定量的快速分析方法，为严格控制白兰地的重要卫生指标提供了依据。

关键词：气相色谱；高级醇；白兰地

## 1. 引言

白兰地是以水果（通常用葡萄）为原料，经过发酵、蒸馏、储藏、陈酿生产的蒸馏酒。葡萄白兰地酒精含量通常为 40% 左右。高级醇类化合物作为白兰地中含量最多的芳香成分，对白兰地典型性风味的形成具有重要的作用，但过量也会对人体造成危害，会使人产生头晕、恶心呕吐等情况，即人们常说的“上头”。

气相色谱法是一种具有高选择性、高灵敏度及高分离性能的分析技术，样品用量少，且分析速度快，广泛应用于酿酒行业及酒类成分检测行业中。本实验依据国标 GB/T 11856《白兰地》的规定采用气相色谱建立了白兰地中含量较高的正丙醇、异丁醇及活性戊醇（2-甲基-1-丁醇）的定性及定量分析方法，并用该方法对某品牌的白兰地酒进行了测定，取得了满意的结果。

## 2. 材料与方法

### 2.1 试剂与标准品

试剂：40%乙醇溶液（用色谱纯乙醇加水配置）

标准混合溶液：4-甲基-2-戊醇溶液（2% V/V，做内标用）；正丙醇、异丁醇、活性戊醇及 4-甲基-2-戊醇（内标）等 4 种高级醇的混合标准溶液（0.02% V/V）

### 2.2 仪器条件

仪器：赛里安 456C 气相色谱仪，带有分流/不分流进样口和 FID 检测器。

色谱柱：KB-ALCOHOL B (V) 50m\*0.25mm

分析条件：载气为高纯氮气，流速为 1 mL/min，分流进样，分流比为 100:1；尾吹流速 25 mL/min，氢气流速 30 mL/min，空气流速 300 mL/min；进样口温度 220℃，检测器温度 240℃；柱温为；进样量 1 μL。

### 2.3 校正因子的测定

待仪器基线稳定后，按照 2.2 的方法条件对 0.02% 的高级醇标准混合溶液进行分析，记录各组分和内标 4-甲基-2-戊醇峰的保留时间和峰面积，用某一组分的峰面积和内标峰面积之比，计算出该组分的相对校正因子（f 值）。

天美(中国)科学仪器有限公司  
北京市朝阳区大屯路 1 号楼 100107

t 010-64010651  
f 010-64060202  
e techcomp@techcomp.cn  
w www.techcomp.cn

校正因子 (f 值) 按式 1 计算：

$$f = \frac{A_1}{A_2} \times \frac{d_2}{d_1} \quad (1)$$

式中：

f——某一组分的相对校正因子

A<sub>1</sub>——标样 f 值测定时内标的峰面积

A<sub>2</sub>——标样 f 值测定时某一组分的峰面积

d<sub>2</sub>——某一组分的相对密度；

d<sub>1</sub>——内标物的相对密度；

各组分的相对密度见表 1：

表 1 混合标准溶液各组分相对密度表

	正丙醇	异丁醇	活性戊醇	4-甲基-2-戊醇
相对密度 d	0.8036	0.806	0.8150	0.8083

## 2.4 样品测定

用 10ml 容量瓶直接取酒样 10.0 mL，加入 2%的 4-甲基-2-戊醇溶液 0.1 mL，混匀后，在与 f 值测定相同的条件下进样，根据保留时间确定各种组分和内标峰的位置，测定并求出各组分与内标峰面积的比值，计算酒样中各组分的含量。

样品中某一组分的含量按式 (2) 计算：

$$X_1 = f \times \frac{A_3}{A_4} \times X_2 \times 1000 \quad (2)$$

式中：

X<sub>1</sub>——样品中某一组分的含量，单位为 g/L

A<sub>3</sub>——样品中某一组分的峰面积

A<sub>4</sub>——添加于酒样中内标的峰面积

X<sub>2</sub>——添加于酒样中内标的含量，单位为 mg/L

## 3. 结果与分析

### 3.1 重复性测试结果

以 0.02%的高级醇混合标准溶液为研究对象，按照 2.2 的方法条件操作，得到高级醇混合标准溶液色谱图（见下图 1），由图可知各个峰均得到了良好的分离。然后连续重复进样 7 次（其 7 次重复进样的叠加色谱图见下图 2），以各组分的保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD 值）表示重复性，结果见表 2 和表 3。

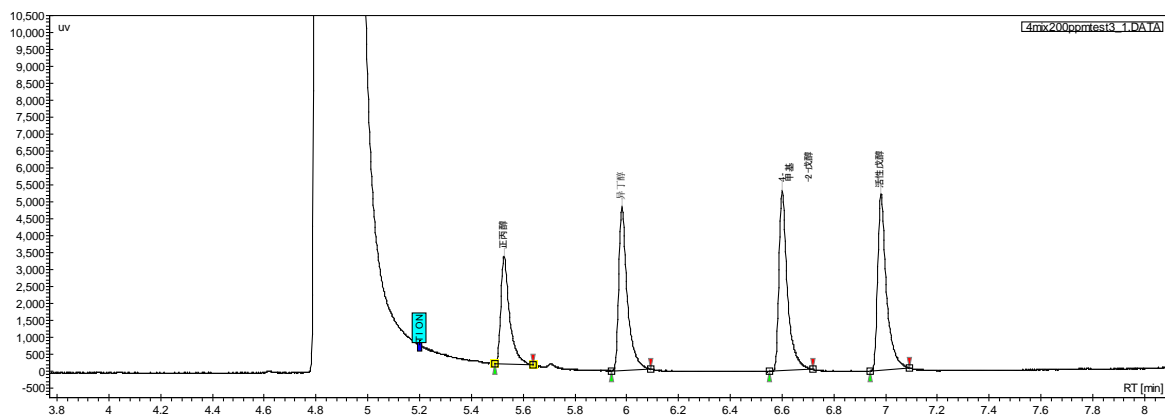


图 1 高级醇混合标准溶液及内标色谱图

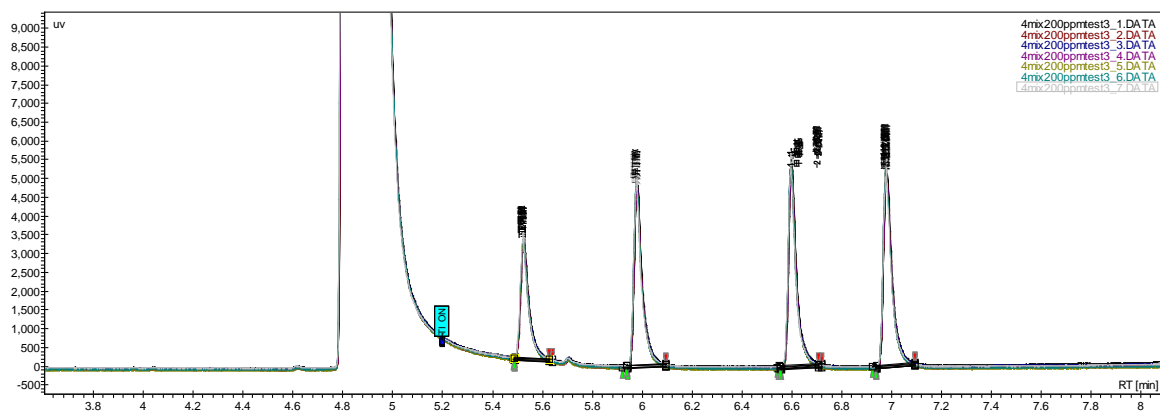


图 2 高级醇混合标准溶液及内标 7 针叠加色谱图

表 2 高级醇混合标准溶液及内标峰面积重复性结果

	Area/正丙醇	Area/异丁醇	Area/4-甲基-2-戊醇	Area/活性戊醇
#1	125.8	183.3	200.9	204.8
#2	124.0	182.4	202.0	203.8
#3	124.0	184.4	203.3	206.6
#4	122.3	180.3	196.9	201.8
#5	125.3	188.2	205.6	209.0
#6	125.2	187.1	204.0	207.6
#7	121.1	179.3	194.2	199.1
Mean	124.0	183.6	201.0	204.7
Std Dev (n)	1.6	3.0	3.8	3.2
Rsd %	1.30	1.65	1.88	1.56

表 3 高级醇混合标准溶液及内标保留时间重复性结果

	<i>Time/正丙醇</i>	<i>Time/异丁醇</i>	<i>Time/4-甲基-2-戊醇</i>	<i>Time/活性戊醇</i>
#1	5.53	5.98	6.60	6.98
#2	5.53	5.98	6.60	6.98
#3	5.52	5.98	6.60	6.98
#4	5.52	5.98	6.60	6.98
#5	5.52	5.98	6.60	6.98
#6	5.52	5.98	6.60	6.98
#7	5.52	5.98	6.60	6.98
Mean	5.52	5.98	6.60	6.98
Std Dev (n)	0.00	0.00	0.00	0.00
Rsd %	0.03	0.03	0.02	0.02

由图 2 可知，连续 7 次重复进样 3 种高级醇和内标组分的色谱峰图基本重合，同时由表 2 和表 3 的数据可知，3 种高级醇和内标组分在此分析条件下的峰面积 RSD 值均在 2%以内，保留时间 RSD 值均在 0.03%以内，达到了良好的重现性，满足定性及定量分析的要求。

### 3.2 方法检出限及定量限测定结果

用 40%的乙醇溶液对 0.02%的混合标准溶液逐级进行稀释，配制各组分浓度均为 2ppm(V/V)的混合标准溶液，在相同的条件下（即分流比 100:1）进样分析，测定各组分的信噪比（SNR），并分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算各组分的检出限（LOD）和定量限（LOQ），结果见图 3 和表 4。

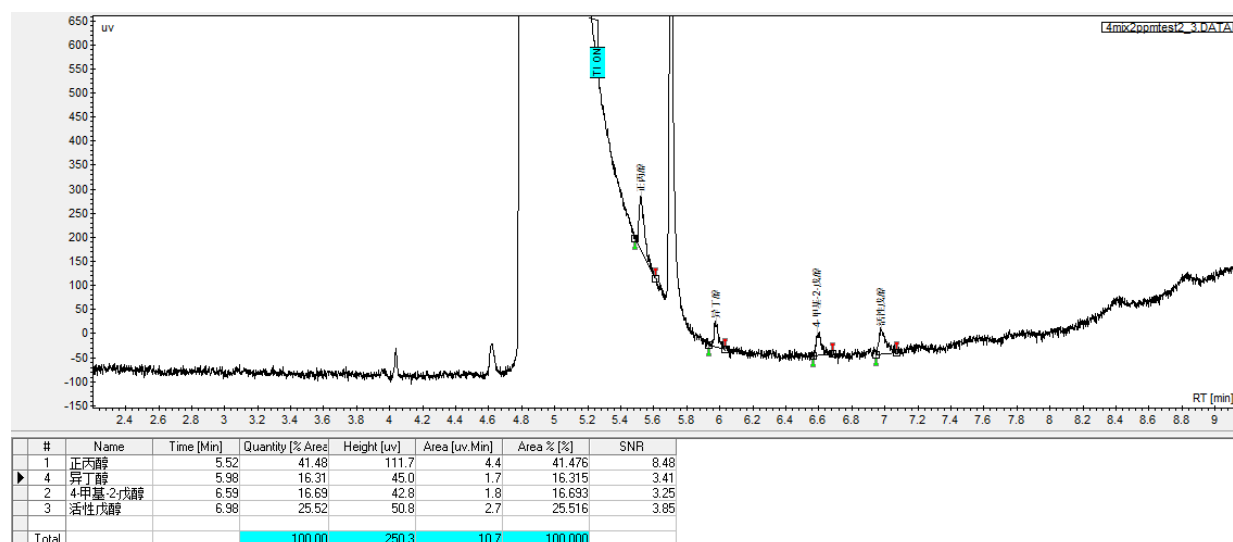


图 3 2ppm 高级醇混合标液与内标组分散谱图（分流比为 100:1）

表 4 方法检出限及定量限测定结果

项目	RT (定性)	SNR	检出限(ppm v/v)	定量限(ppm v/v)
正丙醇	5.52	8.48	0.71	2.36
异丁醇	5.98	3.41	1.76	5.87
4-甲基-2-戊醇	6.59	3.25	1.85	6.15
活性戊醇	6.98	3.85	1.56	5.19

由图 3 和表 4 可知，高级醇各组分及内标溶液稀释到 2ppm，且在如此小的进样量下（分流比 100：1，进样 1 $\mu$ L）下仍能被准确的检测出来，并达到一个较好的分离效果。通过比较可知在此分析条件下正丙醇有较好的响应值，其 3 种组分及内标的检出限范围为 0.71~1.85 ppm，定量限范围为 2.36~6.15 ppm。

### 3.3 样品测定结果

在相同的条件下对白兰地酒样品进行分析，得到样品的色谱图如图 4。

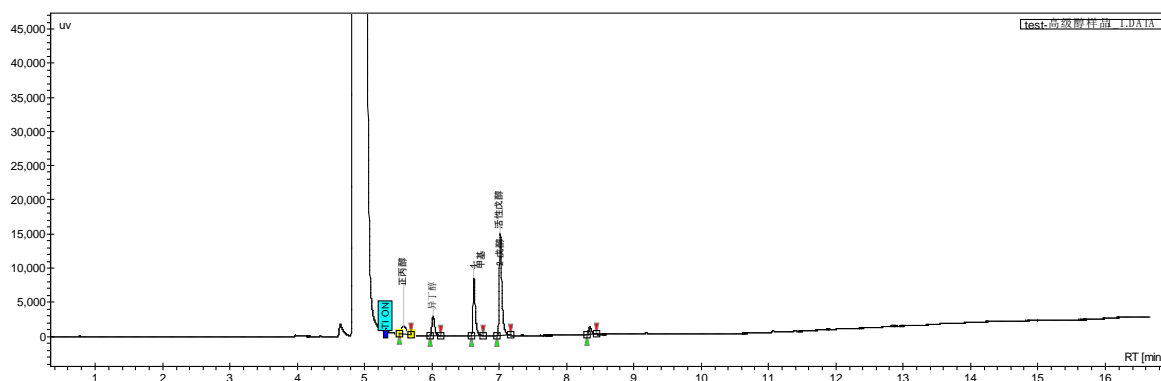


图 4 加标样品测试谱图

由图 4 可知正丙醇、异丁醇和活性戊醇 3 种高级醇组分均有检出，且峰型良好，可进行准确的定性及定量。同时连续进样 5 次，得到样品测试的稳定性结果（以峰面积和保留时间的 RSD 值表示），见图 5、表 5 和表 6。

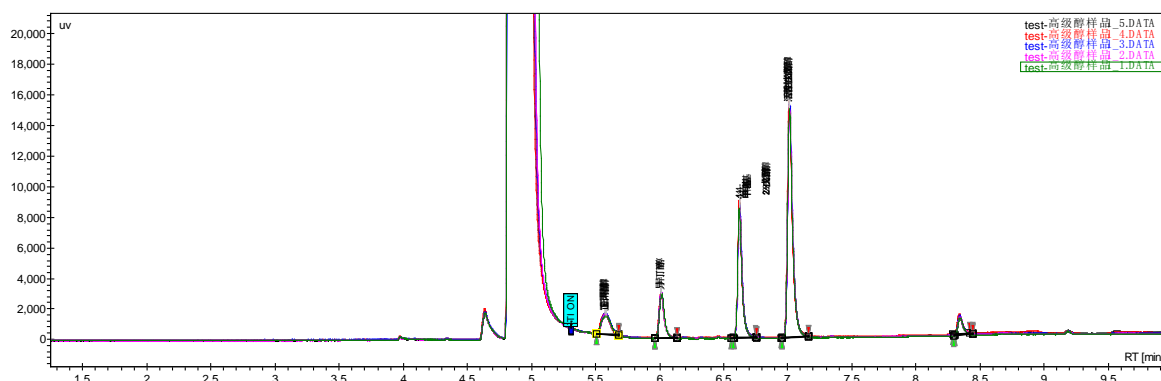


图 5 加标样品 5 次重复进样测试叠加色谱图

表 5 5 次重复进样样品峰面积重复性测定结果

	Area/正丙醇	Area/异丁醇	Area/4-甲基 2-戊醇	Area/活性戊醇
#1	104.5	139.8	340.5	664.8
#2	107.9	138.6	337.5	655.4
#3	112.3	139.1	338.7	661.9
#4	112.6	139.4	338.4	659.7
#5	111.1	138.6	340.0	661.9
Mean	109.7	139.1	339.0	660.8
Std Dev (n)	3.1	0.5	1.1	3.1
Rsd %	2.80	0.34	0.33	0.47

表 6 5 次重复进样样品保留时间重复性测定结果

	Time/正丙醇	Time/异丁醇	Time/4-甲基 2-戊醇	Time/活性戊醇
#1	5.58	6.02	6.62	7.02
#2	5.58	6.01	6.62	7.02
#3	5.58	6.02	6.62	7.02
#4	5.57	6.01	6.62	7.01
#5	5.58	6.01	6.62	7.02
Mean	5.58	6.01	6.62	7.01
Std Dev (n)	0.00	0.00	0.00	0.00
Rsd %	0.05	0.01	0.02	0.01

由以上谱图可知在此方法条件下，3 种组分及内标的谱图基本重合，且由表 5 和表六的测试数据可知，3 种组分及内标的峰面积 RSD 值均在 3%以内，保留时间 RSD 值均在 0.05%以内，达到了良好的重现性。然后利用 5 次进样峰面积的峰面积平均值，并按照 2.4 的计算公式对样品中的高级醇含量进行分析，结果见表 7。

表 7 样品中高级醇含量测定结果

	正丙醇	异丁醇	4-甲基-2-戊醇(内标)	活性戊醇
AREA-MEAN	109.7	139.1	339	660.8
含量(g/L)	0.083	0.072	—	0.307

由表 7 可知，此白兰地酒样中正丙醇和异丁醇的含量相当，均小于 0.1g/L，活性戊醇的含量较大，达 0.307 g/L。

#### 4. 结论

本实验完全按照国标 GB/T 11856《白兰地》规定的方法先利用正丙醇、异丁醇和活性戊醇及内标 4-甲基-2-戊醇对仪器和方法的稳定性以及灵敏度进行了验证，实验结果表明混合标液 7 次重复进样重现性良好，体现了仪器良好的稳定性，并在较小的进样量下依旧能达到较低的检测限和定量限，体现了仪器具有较高的灵敏度。之后对实际的白兰地酒样品进行了分析并准确计算出了样品

中所含 3 种高级醇组分的含量，且 5 次进样的 RSD 值远远小于国标定量的要求。通过本实验的研究建立了气相色谱法测定白兰地中高级醇含量测定的快速分析方法，对白兰地酒的质量把控具有重要意义。