

气相色谱法测定食用酒精中醛含量

阎文君, 郑晓云, 程江涛, 王瑞玲

(包头华资实业股份有限公司, 内蒙古 包头 014045)

摘要:采用气相色谱法与化学滴定法进行食用酒精中醛含量的测定, 通过两方法的对比试验研究表明, 可用简单快速的气相色谱法替代化学滴定法。

关键词:气相色谱法; 化学滴定法; 醛含量

中图分类号: TS249.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-0551(2006)03-0011-03

1 前言

按照 GB10343-2000 标准要求, 有在使用毛细管气相色谱法进行醇类含量分析时, 在色谱谱图上除醇类物质甲醇、正丙醇、异丁醇、异戊醇能够清晰稳定出现外, 还有两种物质出峰比较稳定, 经过标准物对照证明两物质为乙醛及乙酸乙酯。现在国家标准测定食用酒精中醛含量仍然用化学滴定法(用亚硫酸氢钠与醛反应, 用碳酸氢钠分解释放醛类物质, 用碘标准液滴定分解出的亚硫酸氢钠, 从而计算出醛含量的浓度), 化学滴定法耗时间两个小时, 滴定操作较色谱法烦琐, 且色谱法在十五分钟测定醇类的同时定性显现, 能否用气相色谱法简单快速定量测定这两种物质就成为我们研究的课题。

2 实验过程

2.1 国标滴定法实验原理与方法

①原理

- 亚硫酸氢钠与醛发生加成反应;
- 用碘氧化过量的亚硫酸氢钠;
- 用过量的 NaHCO_3 分解, 使醛游离出来;
- 用碘标准液滴定分解出来的 NaHSO_3 。

②试剂

- 0.1mol/L 盐酸溶液;
- 12g/L NaHSO_3 溶液;
- 1mol/L NaHCO_3 溶液;
- 0.1mol/L 碘标准溶液;
- 0.01mol/L 碘标准使用溶液;
- 10g/L 淀粉指示液。

③分析方法

吸取试样 15.0ml 于 250mL 碘量瓶中, 加水 15ml、12g/L NaHSO_3 溶液 15ml、0.1ml 盐酸溶液 7ml, 摇匀, 于暗处放 1h。用 0.1mol/L 碘标准溶液滴定, 近终点时加淀粉指示液 0.5ml, 用 0.01 mol/L 碘标准使用溶液滴至淡蓝紫色出现(不计数)。加 1mol/L NaHCO_3 溶液 20ml, 摇荡 0.5 分钟, 用 0.01mol/L 碘标准使用溶液滴至淡蓝紫色为其终点, 计消耗毫升数。

④结果的允许差

两次测定之差, 醛含量大于 5mg/L, 不得超过 5%; 醛含量小于 5mg/L 不得超过 13%。

2.2 气相色谱法原理与方法

①原理

试样被气化后随同载气同时进入色谱柱, 利用被测定的各组分与固定相之间进行的溶解、解析等物化性质的差异及迁移速度的差异而分离。进入检测器, 根据各组分的保留值与标样对照定性; 利用峰面积以内标法定量。

②试剂

正丁醇(色谱纯)、乙醛(色谱纯)、乙酸乙酯(色谱纯)、甲醇(色谱纯)、正丙醇(色谱纯)、异丁醇(色谱纯)、异戊醇(色谱纯)。

③仪器与设备

气相色谱仪:符合 GB9722 要求,采用氢火焰离子化检测器,毛细管色谱柱。

④操作条件

a. 高纯氮:流速 0.5ml/min; 氢气流速 30ml/min; 空气:流速 300ml/min

b. 柱温:起始温度 70℃, 保持 1min, 以 20℃/min 升至 180℃, 停止时间 15min; 检测器 200℃; 进样室 200℃。

⑤分析方法

a. 校正因子的测定

吸取适量的乙醛(2.876g/L)、乙酸乙酯(4.495mg/L)、甲醇(7.91mg/ml)、正丙醇(8.09mg/ml)、异丁醇(4.03mg/ml)、异戊醇(4.065mg/ml)标准溶液于 10ml 容量瓶中,加入 0.2ml 8.09mg/100ml 的正丁醇内标溶液,用基准乙醇定容至刻度,混匀,进样 1 μ l,记录各组峰峰的保留时间分别为 4.15、5.58、5.78、9.8、11.2、12.45、13.78min,并根据峰面积和添加的内标量计算各组分的相对质量校正因子。

b. 试样的测定

取少量待测试样于 10ml 容量瓶中,准确加入 0.2ml 8.09mg/100ml 的内标溶液,用待测试样定容至刻线,摇匀,进样 1 μ l。根据峰面积之比计算出各组分的含量。

⑥结果的允许差

组分两次测定值之差,若含量大于、等于 10mg/L,不得超过 10%;若含量小于 10mg/L,不得超过 20%。

2.3 色谱法与滴定法的试验对照

测定样品 1、2、3、4、7、8、9 号为公司食用酒精样品,5、6 号为乙醛标准溶液浓度分别为 20.1mg/L、23.0mg/L,对这些样品分别用滴定法及色谱法进行测定,每样平行测定。

3 结果与分析

3.1 分析

两法分析对照结果见表 1。

表 1 两方法对照结果

样品 序号	滴定法				色谱法					色谱法 - 滴定法		
	平行 1	平行 2	相对 误差 %	回收率 %	平行 1	平行 2	平行差	相对 误差 %	平均值	回收率 %	绝对误 差	相对误差 %
1	2.87	2.87	0		3.2	3.3	0.1	3.1	3.25		0.38	13.2
2	4.31	4.31	0		4.1	4.3	0.2	4.9	4.2		-0.11	-2.6
3	3.59	3.59	0		3.5	3.8	0.3	8.6	3.65		0.06	1.7
4	4.31	4.31	0		5.8	6.1	0.3	5.2	5.95		1.64	38.1
5	20.8	20.8	0	104	21.3	21.2	-0.1	-0.5	21.25	106	0.41	2.0
6	23.2	23.2	0	101	24.1	25.2	1.1	4.6	24.65	107	1.42	6.1
7	4.67	4.67	0		5	4.8	-0.2	-4.0	4.9		0.23	4.9
8	2.87	2.87	0		3.1	3.4	0.3	9.7	3.25		0.38	13.2
9	4.6	4.6	0		4.1	4.2	0.1	2.4	4.15		-0.45	-9.8

根据表 1 分析,滴定法平行误差为零,回收率较好,方法稳定,测定值可以当作真实值;色谱法平行试验的相对误差在 0.5 至 9.7 之间,符合小于 10 的要求,回收率为 106 和 107,回收试验较好,说明

色谱法的重复性、准确性较好;色谱法对滴定法的相对误差在 1.7 至 13.2 之间,说明色谱法的重复性与准确性较高。

表2 对同一样品采用两种方法测定数据的对比

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
滴定法	2.87	4.31	3.59	4.31	20.8	23.2	4.67	2.87	4.60
色谱法	3.25	4.20	3.65	5.95	21.25	24.65	4.90	3.25	4.15

根据表2数据做图:如图1。

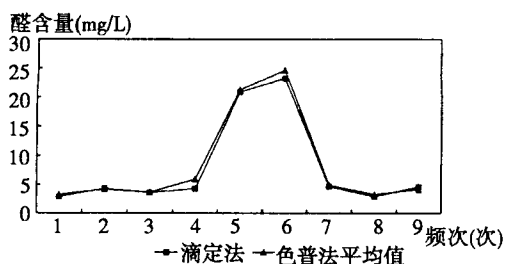


图1 滴定法与色谱法对照图

根据以上图表分析:滴定法数值做为真实值,色谱法结果与滴定法的一致性较强,个别数值略高于滴定法,但相对误差在要求之内。

3.2 结论

通过以上试验对比及分析可以得出结论,对于我公司在食用酒精生产,对醛含量的测定可以使用色谱法代替滴定法,如含量高于20mg/L,可用滴定法复查。

4 经济效益分析

色谱法的优势:

(1)操作简单快速,分析时间短,比滴定法每样

缩短两小时;在醇类测定结果完成时,醛的结果也完成,不需要单独操作;

(2)节约费用,滴定法的试剂以及分析仪器均可停用;

(3)在不增加费用、人员的情况下,醛项目可以每罐作;

(4)将来生产优级食用酒精时,色谱法的快速测定,意义更为重大。

表3 两法效益分析对比

	分析时间	操作步骤	化学试剂	劳动力
滴定法	两小时	烦琐	多种	一个劳动力
色谱法	15分钟	简单	单一	1/4劳动力

5 建议

同样在使用气相色谱法分析时发现的另一物质酯类,已经通过标准物质对照在同一保留时间同乙酸乙酯相对应,需要寻找最佳分析条件,使其方法的测定精确与准确性符合要求,这也是我们研究的下一课题。

Measurement of the aldehyde content in edible alcohol by gas chromatography

YAN Wen-jun, ZHENG Xiao-yun, CHENG Jiang-tao, WANG Rui-ling

(Baotou Huazi Industry Limited Company Baotou 014045)

Abstract: The aldehyde content in edible alcohol was measured by gas chromatography and chemical titration, respectively. From the results of two methods, the conclusion could be drawn that chemical titration could be replaced by gas chromatography as the latter was simple and quick

Key words: gas chromatography; chemical titration; aldehyde content