

# 利用 Agilent J&W DB-624 超高惰性毛细管色谱柱气质联用静态顶空法进行啤酒筛查

## 应用简报

食品检测和农业

### 作者

Ken Lynam  
安捷伦科技有限公司

### 摘要

本应用简报重点介绍了采用 Agilent J&W DB-624UI 色谱柱利用静态顶空气质联用法筛查选定的啤酒。在分析复杂啤酒基质中的活性醛类和有机酸时，惰性色谱柱提供了出色的峰形。我们所研究的不同类型的啤酒之间存在着明显的差异和共同点。DB-624UI 色谱柱的惰性和选择性使静态顶空气相色谱对啤酒的分析变得非常简单。与竞争厂商的高价位 624 色谱柱相比，DB-624UI 色谱柱具有卓越的有机酸分析性能。



**Agilent Technologies**

## 前言

在生产手工制作的啤酒和麦芽酒时，小批量酿造已经变得越来越普遍，这种酒备受那些口味挑剔顾客的欢迎 [1]。对这些饮料中的风味成分进行谱图分析有助于追踪发酵过程的完成、评估批次质量或者评价新的或传统成分对这些饮料中的风味物质香味的影响 [2,3]。本实验采用高惰性 DB-624UI 毛细管气相色谱柱检测了几种啤酒中的成分。

杂醇油和相关的发酵产物对于确证酒精饮料的气味和风味具有非常重要的作用。杂醇油（又称高级醇）、杂醇油酯类、双乙酰、醛类以及有机酸都会影响饮料风味的平衡。顶空气质联用谱图分析可以用于监测某批饮料中是否出现目标性能从而控制风味成分，也可以作为研发工具来探讨如何利用复杂基质中能够提高预期味道的新成分。

静态顶空气质联用是一种分析啤酒中芳香成分的简便方法。我们通常可以在顶空样品瓶中分析那些乙醇含量高达约 10%（体积分数）的啤酒样品（纯样）。乙醇含量高于 10% 的样品则可能需要进行稀释来分离那些紧随乙醇流出的峰。

## 实验部分

气质联用实验采用了 Agilent 7890/5975C 气质联用系统，配置分流/不分流进样口、安捷伦质谱三轴检测器、Agilent 7697A 顶空进样器和 Agilent MSD ChemStation E.02.02 软件。FID 实验则采用了另一台 Agilent 7890 气相色谱，配置 Agilent 7693 自动进样器和安捷伦气相色谱 ChemStation B.04.03 软件。

## 气质联用顶空分析的色谱条件

色谱柱:	Agilent J&W DB-624UI, 30 m × 0.25 mm, 1.4 μm (部件号: 122-1334UI)
载气:	氦气, 1.8 mL/min, 恒流模式, 温度设置为 35 °C
柱温箱:	在 35 °C 保持 5.66 min, 再以 8.8 °C/min 的速度升至 100 °C, 保持 1.70 min, 然后以 13.3 °C/min 的速度升至 220 °C, 保持 3.39 min, 再以 22.1 °C/min 的速度升至 250 °C, 保持 3.34 min
进样口:	分流/不分流, 220 °C, 1 μL, 分流比 5:1
样品体积:	1 mL
进样口衬管:	1 mm 直单细径锥超高惰性衬管 (部件号: 5190-4047)
质谱:	扫描模式 30-400 amu 离子源温度 230 °C 四极杆温度 150 °C 传输线温度 260 °C
气质联用:	Agilent 7890/5975C 系列气相色谱, 配置 MMI 和 FID
进样器:	Agilent 7697A 顶空进样器, 带 111 位样品盘

## 气相色谱 FID 分析的色谱条件（转换后的条件）

色谱柱:	Agilent J&W DB-624UI, 30 m × 0.32 mm, 1.8 μm (部件号: 123-1334UI)
载气:	氦气, 2.6 mL/min, 恒流模式, 温度设置为 35 °C
柱温箱:	在 35 °C 保持 7.45 min, 再以 6.7 °C/min 的速度升至 100 °C, 保持 2.23 min, 然后以 10.1 °C/min 的速度升至 220 °C, 保持 4.47 min, 再以 16.8 °C/min 的速度升至 250 °C, 保持 4.17 min
进样口:	分流/不分流, 220 °C, 1 μL, 分流比 20:1
进样针:	5 μL, 尖锥形针尖 (部件号: G4513-80206)
进样口衬管:	带玻璃毛的超高惰性衬管 (部件号: 5190-3165)
气相色谱:	Agilent 7890 系列气相色谱, 配置分流/不分流进样口和 FID
进样器:	Agilent 7693 自动进样器

## 流路备件

样品瓶:	20 mL 平底钳口顶空样品瓶 (100/包, 部件号: 5182-0837)
样品瓶盖:	顶空钳口盖/高性能隔垫 (100/包, 部件号: 5190-3987)
封盖器:	20 mm 电子封盖器 (部件号: 5190-3189)
传输线:	0.53 mm 脱活熔融石英 (5 m, 部件号: 160-2535-5)
接头:	1/6 至 1/32 英寸缩径接头 (部件号 0100-2594)
隔垫:	不粘连流失性与温度优化隔垫 (50/包, 部件号: 5183-4757)
进样口衬管:	1 mm 直单细径锥超高惰性衬管 (部件号: 5190-4047)
分流平板:	带垫圈的进样口分流平板 (10/包, 部件号: 5190-2209)
密封垫圈:	0.5 mm 内径短密封垫圈; 85/15 Vespel/石墨密封垫圈 (10/包, 部件号: 5062-3514)
放大器:	20 倍放大器环 (部件号: 430-1020)

## 样品前处理

与发酵相关的醇、醛、醋酸酯以及有机酸购自西格玛奥德里奇公司（美国密苏里州圣路易斯）。将这些标准品制成 1000  $\mu\text{L/L}$  的乙醇溶液（酒精含量为 100% 的生物学级乙醇购自西格玛奥德里奇公司），以此作为储备液。用 5% 的乙醇/水溶液制备储备酸溶液。溶液稀释使用的均为去离子水。

啤酒样品购自当地零售店。使用爱尔淡啤酒和比尔森啤酒这一类型的淡啤酒进行顶空气质联用分析。分别取 10 mL 样品加入到 20 mL 顶空瓶中用于分析，样品无需稀释。在使用连续移液器吸取啤酒样品前先将样品平衡至室温。为了避免在转移啤酒时产生泡沫，吸液和放液都必须缓慢进行。

## 结果与讨论

图 1 给出了 2  $\mu\text{L/L}$  醛类、杂醇和杂醇乙酸酯混标的总离子流图。在该浓度下，采用扫描 (SCAN) 模式时每种标样的谱图都能与美国国家标准技术研究院 (NIST) 谱库完美匹配。30 m x 0.25 mm x 1.4  $\mu\text{m}$  DB-624UI 色谱柱能够很好地分离各个峰。醛、醇和酯类的峰形尖锐良好，说明该色谱柱惰性极佳。

对混合标样中目标分析物的选择性也非常好。30 m x 0.25 mm, 1.4  $\mu\text{m}$  DB-624UI 色谱柱能够完美地分离位置异构体——异戊醇和活性戊醇，以及它们的酯类。使用 60 m 的色谱柱实现此分离，所需运行时间更长。而本实验可在 32 min 内就完成整个分析。

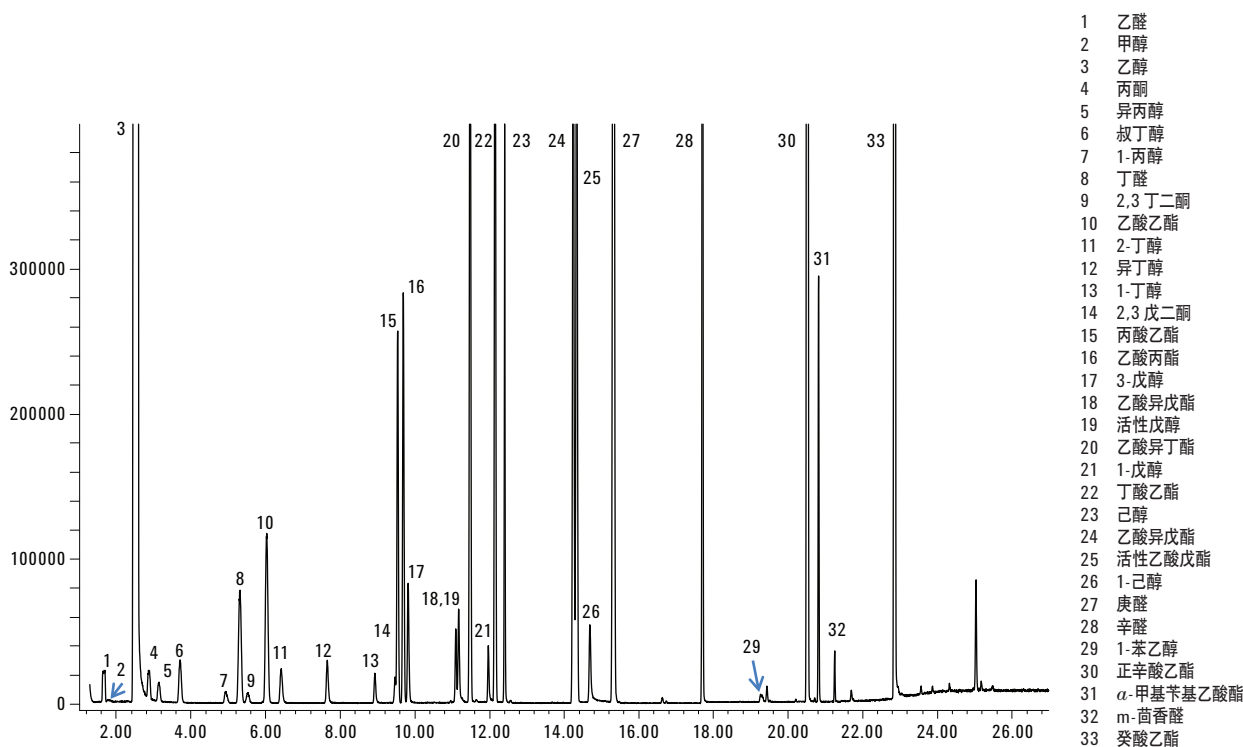


图 1. 醛、杂醇和杂醇乙酸酯混标在 Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.25 mm, 1.4  $\mu\text{m}$  气相色谱柱上的总离子流图

在扫描模式下对 2  $\mu\text{L/L}$  发酵和蒸馏相关的风味成分的浓度筛查过程非常简便。能够解决目标化合物紧随乙醇流出的问题，而且通过与 NIST 谱库匹配可以轻松地鉴定这些化合物。对于那些片段谱图已知、定性离子和定量离子可被确认的明确的目标组分来说，同时采用 SIM/SCAN 模式或者采用选择离子监控 (SIM) 模式可以获得更低的检测限。

爱尔兰啤酒样品的典型总离子流图见图 2。图中给出了混标中的一些组分以及一些其他的谱峰，其中最为突出的是痕量的己酸乙酯、1-苯乙醇、正辛酸乙酯、辛酸和癸酸乙酯。本实验中并未发生在分析醛和有机酸等反应性化合物时经常出现的峰拖尾现象。

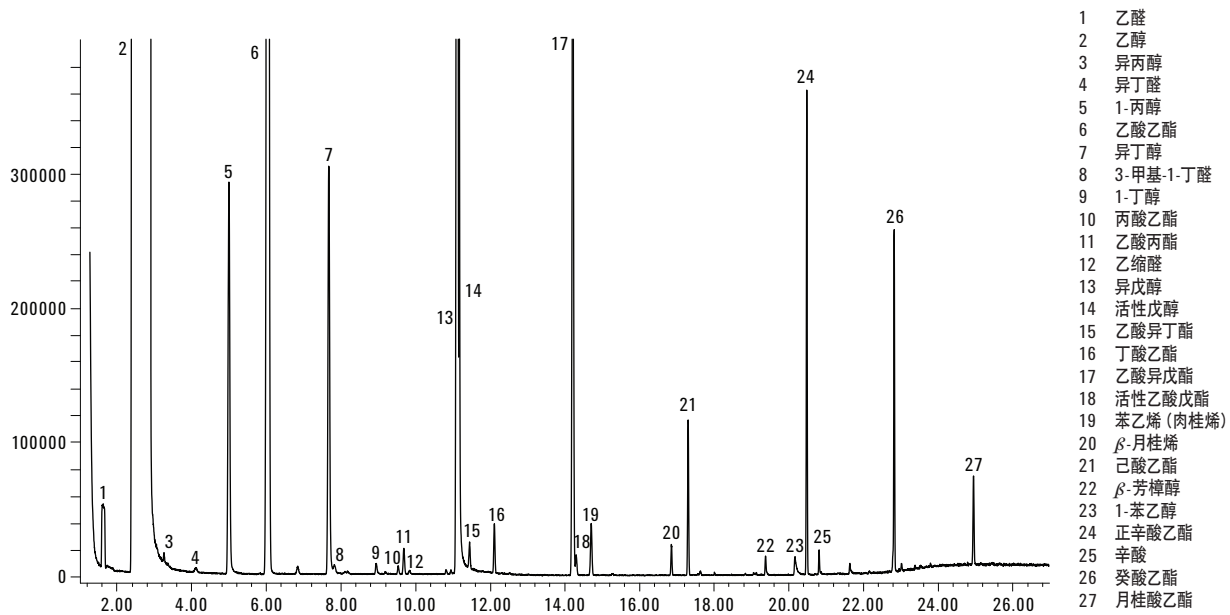


图 2. 顶空样品瓶中 10 mL 纯爱尔兰啤酒样品在 Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.25 mm, 1.4  $\mu\text{m}$  气相色谱柱上的总离子流图

图 3 给出的贮藏啤酒的总离子流图表明这种烈酒的筛选谱图非常成功，该谱图与爱尔淡啤酒的谱图（图 2）明显不同。贮藏啤酒中的痕量化合物没有爱尔淡啤酒的复杂。在两种啤酒样品中都发现了乙醛、乙酸乙酯、异戊醇、活性戊醇、乙酸异戊酯、活性乙酸戊酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、正辛酸乙酯和辛酸。

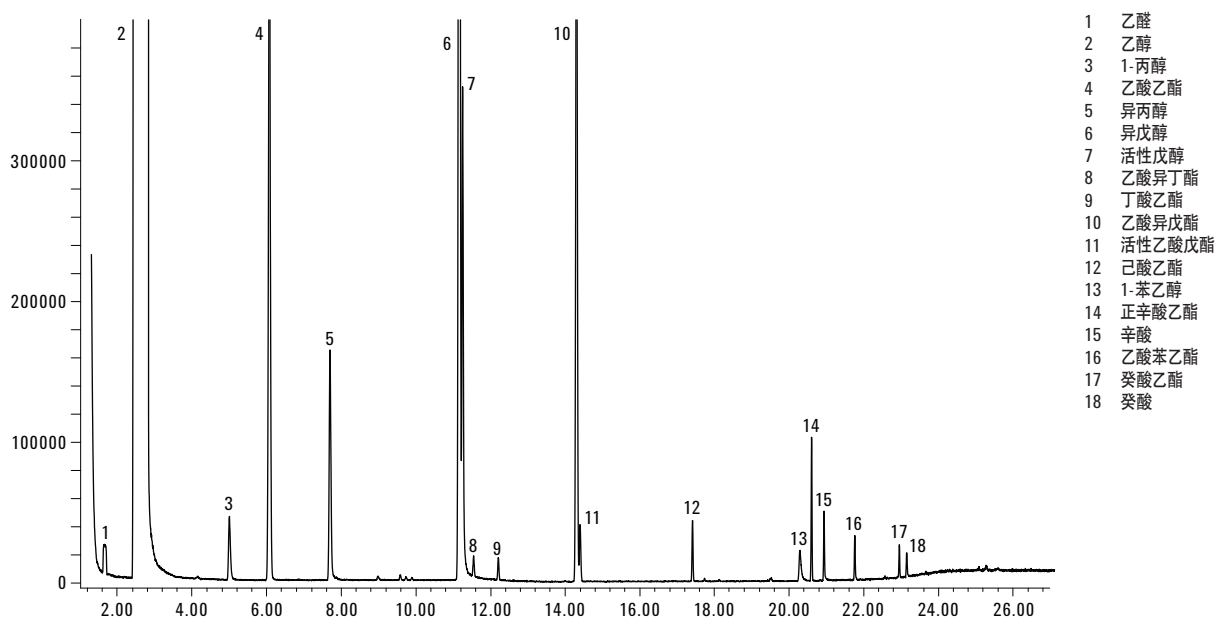


图 3. 20 mL 顶空样品瓶中纯贮藏啤酒样品在 Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.25 mm, 1.4  $\mu$ m 气相色谱柱上的总离子流图

有机酸不能很好地转化成气相。大多数的有机酸仍保留在水相中。我们进行了液体进样上样实验，该进样方式在所研究范围内得到的结果很一致，每种有机酸柱上样品量为 0.125-1 ng。上样进样的 FID 痕量物质叠加谱图见图 4。

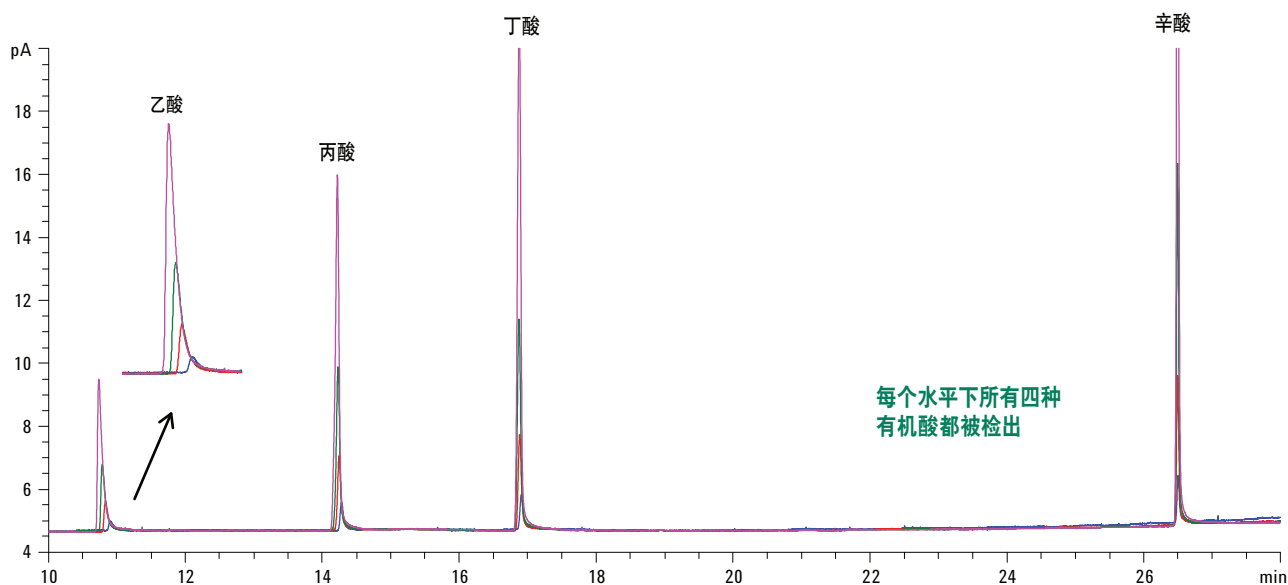


图 4. Agilent J&W DB-624UI, 30 m × 0.32 mm, 1.8 μm 气相色谱柱在有机酸上样实验中的 FID 痕量物质叠加谱图

对于 6% 氰丙基苯基固定相来说，有机酸的回收率和峰形一直是个难题。图 5 对比了 DB-624UI 气相色谱柱和竞争厂商的高价位 624 常规色谱柱。值得注意的是，对于所研究的 4 种有机酸，竞争厂商的色谱柱在上样量高达 1 ng 柱上样品量的情况下只检测出了其中的 3 种样品。与竞争厂商的产品相比，DB-624UI 色谱柱极大地改善了 4 种有机酸的峰形。

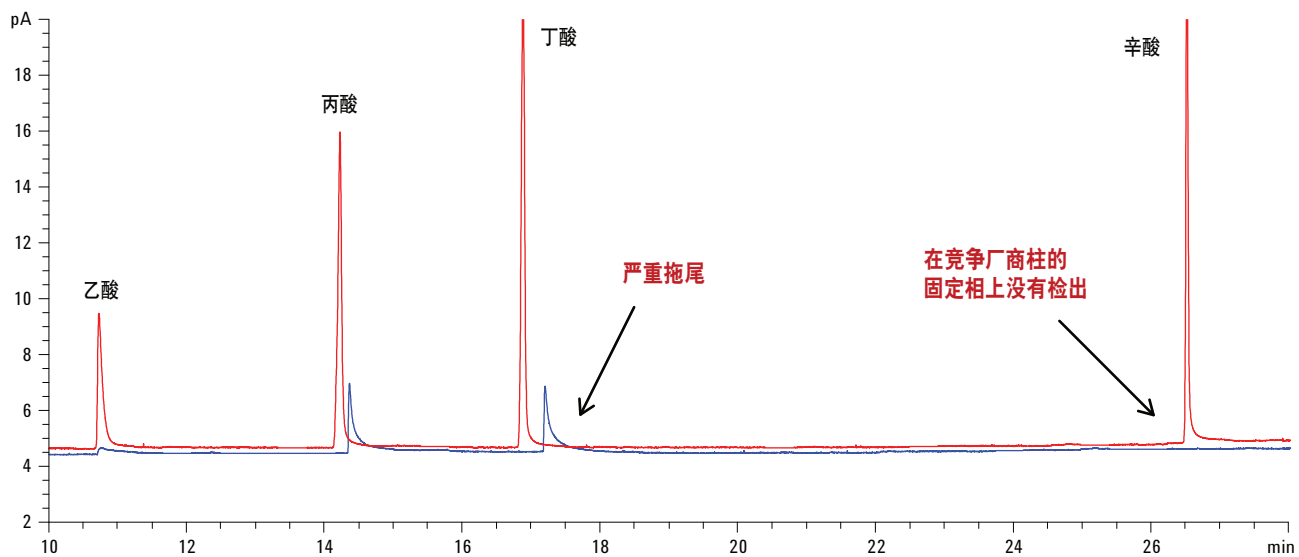


图 5. 每种柱上样品量为 1 ng 的有机酸在 Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.32 mm, 1.8  $\mu$ m 色谱柱以及竞争厂商的常规 624 固定相上的 FID 痕量物质谱图

每种柱上样品量为 0.125 ng 的有机酸的谱图见图 6。值得注意的是在该水平下 4 种有机酸都可以被检出，这个水平比图 5 中 FID 痕量物质低 8 倍，而竞争厂商的高价位常规 624 色谱柱只检出了 4 种酸中的 3 种，并且出现了严重的拖尾峰。图 6 中有机酸的峰都很尖锐而且近乎对称。

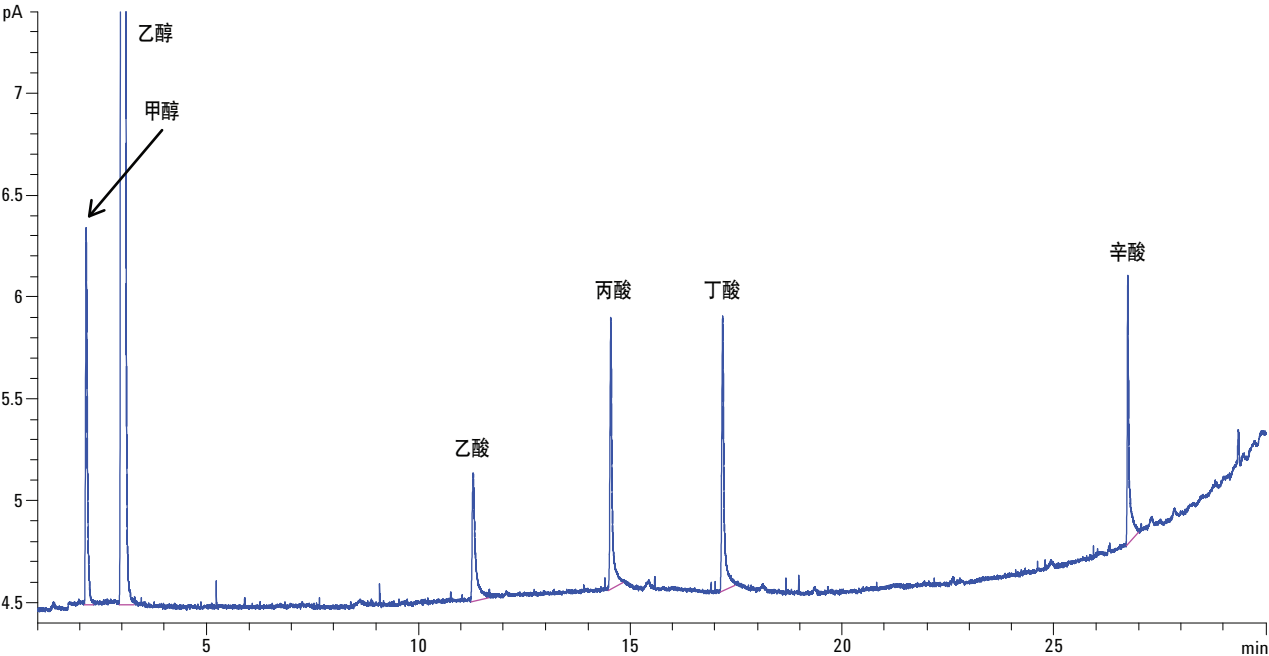


图 6. 每种柱上样品量为 0.125 ng 的有机酸在 Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.32 mm, 1.8 μm 气相色谱柱具有突出的有机酸分析性能。即使是在这样低的水平下峰形也很尖锐



## 结论

在分析复杂啤酒基质中与发酵相关的分析物时，Agilent J&W DB-624UI, 30 m x 0.25 mm, 1.4  $\mu$ m 和 30 m x 0.32 mm, 1.8  $\mu$ m 气相色谱柱表现出了良好的惰性和选择性。在分析 2  $\mu$ L/L 标样中的醛类和醇类物质以及啤酒样品中的有机酸成分时，色谱柱获得了尖锐的对称峰，清楚地证明该柱具有良好的惰性。

J&W DB-624UI 色谱柱的有机酸分析性能优于竞争厂商的高价位常规 624 色谱柱。J&W DB-624UI 色谱柱是您使用选择性 624 固定相测定有机酸的明智选择。

## 参考文献

1. Brewers Association. Boulder, CO, USA.  
<http://www.brewersassociation.org/pages/business-tools/craft-brewing-statistics/facts>
2. Ted Goldammer. *The Complete Book to Brewing Beer*, Second Ed. Apex Publishers, Centreville, VA, USA (2008)
3. S. Bickham. *Brewing Techniques* 5 (1997)

## 更多信息

这些数据仅代表典型结果。如需了解有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦公司对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的直接或间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012  
2012 年 10 月 8 日，中国印制  
5991-1136CHCN



**Agilent Technologies**