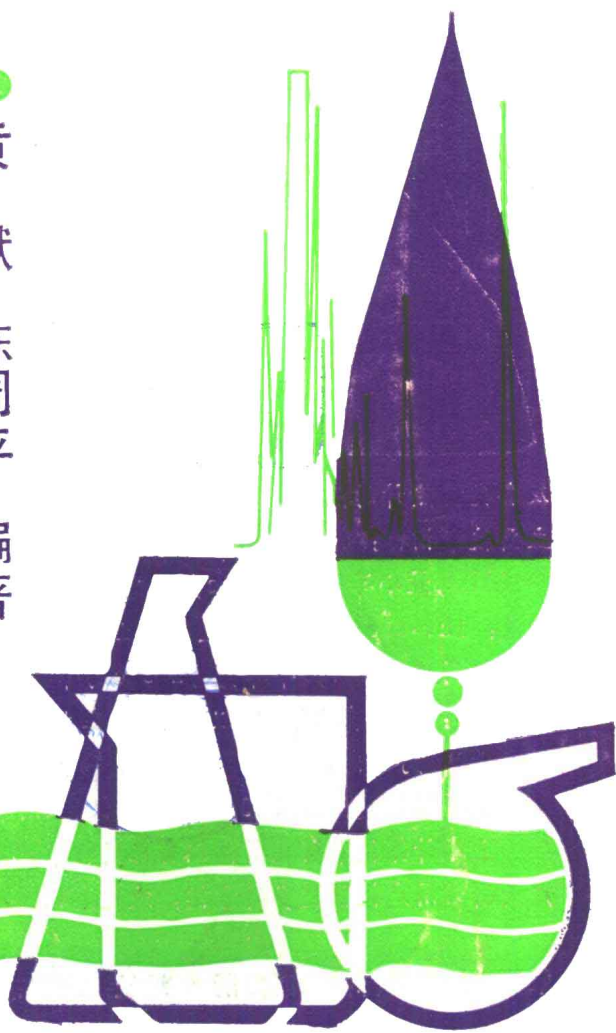


气相色谱法与白酒分析

● 贡献
陈周平 编著



四川科学技术出版社

气相色谱法与白酒分析

贡 献 陈周平 编著

四川科学技术出版社

1989年·成都

责任编辑：李世勋

封面设计：邵小明

技术设计：李世勋

气相色谱法与白酒分析

贡献 陈周平 编著

四川科学技术出版社出版发行

（成都盐道街三号）

四川省泸州市印刷厂印刷

ISBN 7—5364—1479—X/TS·82

1989年11月第一版 开本787×1092 1/32

1989年11月第一次印刷 字数250 千

印数1—3000册 印张11.625

定价：3.70元

序 言

在酿酒工业的范围内，有年轻的科学工作者起来占领科学阵地，一面参加现场生产，一面进行科学研究，并将其成熟经验编写成册，著书立说，勇于写作，这是我国酿酒科学兴旺发达的基础，也是我国酿酒科学兴旺发达的象征。

在《气相色谱法与白酒分析》一书的内容编写的框架方面，以气相色谱法为手段，名优白酒组份分析为主题，详细介绍其发展情况及应用结果，并对各种成份加所说明，尤其是各个组份与白酒质量的关系，说得明白、确切，扼要；从这点，也可看出作者的理论基础好，实际经验丰富，所有说明都是中肯的，可信的，所以这是一本好书，教学意义大，参考价值亦大。因此采用色谱、质谱、光谱等现代化检测仪器，建立一整套分析方法，剖析名优白酒的物质成份，不仅弄清楚有哪些物质组份，还要弄明白各种物质组份与名优白酒质量的关系，哪些是产香物质，哪些是呈味物质，这些物质是哪些菌株产生的？或者是哪些发酵作用所产生的？为了解决这些问题，学习或参考这本专著，是会有收获的。

壮志“四化”求大业，为伍“长征”耗心血，耗心血，多方作出新成绩；新成绩，恰似瑞年雪！

秦含章

1989.11.2

EAC03/08

前 言

气相色谱法是现代高效、快速、灵敏的分离分析技术，目前在白酒工业中，对白酒生产的分析检测、产品质量控制以及白酒产品开发的科学研究，都起着极其重要的作用。

为了普及推广气相色谱仪的使用，不断提高气相色谱法的分析使用水平，并早日引入计算机技术在色谱分析中的应用，根据广大酒厂的要求编写了此书。

在编写过程中，得到四川仪表九厂、泸州曲酒厂、宜宾地区质检所、上海计算技术研究所等单位的支持，在此表示感谢。四川泸州老窖酿酒科研所高级工程师黄祥瑛所长、上海科大张天龙高级工程师均为本书审阅，著名白酒专家秦含章教授为本书撰写序言，付出了很大的劳动。四川仪表九厂吴光复高级工程师对本书给予了大力支持与帮助，泸州碱厂兰伟同志为本书绘制了插图。在此一并表示由衷的谢意。

由于编者水平有限，错误难免，请广大读者给予批评指正。

编 者

目 录

§ 1 气相色谱法的产生与发展	(1)
§ 2 气相色谱法的基本原理	(11)
§ 3 气相色谱仪	(31)
§ 4 气相色谱分离柱	(62)
§ 5 气相色谱检测器	(94)
§ 6 定性定量分析	(106)
§ 7 白酒成分的气相色谱分析	(134)
§ 8 白酒的主要成分和微量成分	(207)
§ 9 气相色谱仪的维修	(228)
§ 10 色谱数据处理机及其在气相色谱对白酒分析中的 应用	(256)
§ 11 分析实验记录和数据处理	(320)

主要参考书目

附录 I 不同温度时的饱和水蒸汽压力	(345)
附录 II 不同进出口压力时的压力校正值 j	(346)
附录 III 常用气相色谱检测器性能一览表	(348)
附录 IV 常用吸附剂的活化方法	(349)
附录 V 减轻担体吸附性的方法	(351)
附录 VI 色谱分离条件的选择	(354)
附录 VII 几种备品备件的使用	(358)
附录 VIII 四川省气相色谱法测试同一酒样 (醇、酯) 调查统计表	(367)

§1 气相色谱法的产生与发展

色谱分析法又叫色层法、层析法，是现代分析化学中发展很快的一种分离分析技术，在本世纪30年代后才逐渐获得较广泛地应用。至今已成为分析化学、生物化学和制备化学中极为重要的新分析方法。色谱分析法与其它分析法相比较，具有分离效能高、分析速度快、适应范围广、样品用量少、定性定量准确、易于实现自动化等优点，故在近代科学技术中占有举足轻重的地位。

色谱分析法起源于毛细分析。早在19世纪中叶，毛细现象就引起许多科学家的注意。1861年，发现臭氧的瑞士化学家申拜恩，在对臭氧的定性试验中发现：若将一滴无机盐混合溶液滴在滤纸上，那么各种盐分会以不同的速度向四周扩散，并且形成层，水走在最前面。如果把滤纸悬挂起来，将纸的下端浸在混合溶液中，则各组分以不同的速度慢慢上升。这是科学家首次发现水溶液在滤纸上的毛细分层现象。

申拜恩去世后，他的学生、瑞士化学家高贝尔斯莱德继续申拜恩的研究，对溶液中各种不同的组分在滤纸上的吸收高度进行分析，并且对染料、油类、饮用水、牛奶、盐的混合物等进行了反复分析试验。经过近40余年的努力，1901年发表了《混合物溶液各组分在滤纸上扩散速度不同所形成的

色层》的论文，提出可以定性分析混合物溶液成分的结论。与此同时，还有一些科学家发现，把石油简单地通过碳酸钙细粉柱时，就会分成不同的几部分。这些研究的成果，为层析法的创立奠定了基础。

俄国植物学家茨维特1906年在研究植物色素的过程中，创立了简易的层析分析法，为色谱分析法的发展作出了贡献。

自本世纪初开始，茨维特主要从事对植物叶绿素的分析研究，同时也研究在蛋白质上的颜色吸附问题。由于这个原因，使他对一般的吸附现象感兴趣。1901年，茨维特在实验时发现，用石油醚抽取绿叶，再用滤纸过滤，在纸上可见许多有色的圆圈，这是他首次注意到纸张因吸附力不同而呈现的分离现象，也证实了申拜恩和高贝尔斯莱德的发现。1903年，茨维特发表了有关吸附力分析的论文。1906年，茨维特把经过石油醚萃取的植物色素，倒入一根装有碳酸钙吸附剂的竖直玻璃管中，然后用纯石油醚冲洗，样品在柱管中移动并展开，最上面是叶绿素b，绿色层下面是几种黄色的叶黄素层，之后再是叶绿素a层，最下面一层是黄色的胡萝卜素，成为有几种颜色的色谱带。然后用小刀将各层切开，置于溶液中，即得到各成分的纯溶液，再用化学分析法进行定量。用此吸附分离方法，确定了叶绿素分为两种成分，称之为 α 叶绿素酸和 β 叶绿素酸，“色谱”名称由此而得名。但因色谱分析法得不到重视，使得此技术长期处于停滞状态。

1911年，奥地利化学家理查德·库恩，在研究胡萝卜素和维生素时，为了摸清胡萝卜素的结构，使用19世纪发展起来的重量分析法和容量分析法，发现远远不能满足需要。他

从查阅文献中发现俄国植物学家茨维特1910年出版的《动植物界的色素》专著和1906年发表的色谱分离分析的论文，启发极大。于是准备用于分析维生素和胡萝卜素，他采用纤维状氧化铝和碳酸钙作色谱柱固定相，分离胡萝卜素，成功地分离出 α 胡萝卜素和 β 胡萝卜素两种成分，并确定出 β 胡萝卜素是由碳、氢两种元素组成，分子式为 $C_{40}H_{56}O$ ；随后又扩大了吸附法的应用，库恩从牛乳、动物卵黄和肝脏中分离出一种黄色物质，称之为核黄素，是人体内不可缺少的一种辅酶。库恩应用色谱分析法所取得的一系列研究成果，得到广泛地重视，从而有力地推动了色谱分离技术的发展。

1935年，美国化学家亚当斯和霍尔姆斯，第一次合成了具有离子交换性质的合成有机树脂，对离子交换技术的地位发生了巨大变化。这是一种酚磺酸与甲醛的缩合物，可以分离稀有金属，使色谱分析法的应用进了一个新的阶段，引起许多科学家对离子机理和交换平衡的理论研究。到40年代末50年代初，离子交换色谱分析法可以达到高效能地分离单个稀土元素，使这种技术对无机化学的研究作出了巨大贡献。

茨维特当时并未注意到吸附剂的重要性，而库恩在重新进行色谱分析时，就论述了吸附剂组成、制备及处理的密切关系，大大推动了色谱分析法在实践中的广泛应用。1938年，英国化学家文特斯汀开始将色谱分析技术用于无色物质的分离，“色谱”一词便失去了原有的意义，但由于引用已久，也就无人变更而使用至今。

英国化学家马丁、辛格，由于研究毛织物的染色，需要对化合物进行分离和提纯工作，他们用色谱分离法，在库恩应用成功的基础上，又反复进行悉心的研究改进。1941年，

他们在实验时，把硅胶先吸附相当于自身重量50%的水，装成柱体，再把氨基酸混合物溶液加到柱体上，然后用含少量丁醇的氯仿溶液进行色谱分析，就可以使氨基酸混合物得到分离。这是因为溶解度是由组分在流动相和固定相之间的平衡分配系数来表示的，并利用溶解度不同，达到色谱分离和分析目的，这就是他们创立的所谓分配色谱法。分配色谱法的发明，使复杂的有机化合物，特别是生物化学成分的分析得到实现，使色谱分析法在实用化的道路上又向前迈进一步。

1944年，马丁和英国另一化学家康斯顿又发明了纸色谱分析法。所谓纸色谱法是分配色谱法中的一个重要分支，它是用纸作支柱，纸上所吸附的水作固定相，与水不相混的有机溶剂作为流动相，这种分析方法非常简便，而且只需要一滴原料便足够作分析了，这是分析方法上的新发展，从而促进了分析化学的前进。

马丁和辛格还将两个电极插在硅胶柱体两端，并施加200伏左右的电压，对肽类进行分离，取得良好的结果，发展了电泳色谱分析法。1950年英国化学家高尔登又在琼脂凝胶平板上，进行了高分子量的蛋白质电泳色谱分析，也获得满意的结果。这时还发明了纸上电泳色谱分析法，可分析血清球蛋白、氨基酸、肽类等，对生物化学、免疫学的发展都起了重要作用。

由于色谱分析法不断地创新和发展，不仅可以分离出许多新的物质，而且也有助于更好地研究生物体内的代谢路线。英国著名生物学家桑格就利用纸色谱分析法，成功地测定了复杂的胰岛素分子结构。此外，对糖类、肽类、各种抗

菌素及几乎所有无机物、有机物都可分析，所以很快发展成为化学领域中一项十分重要的实验方法和生产技术。

早在1941年，马丁、辛格和英国的工程师詹姆斯，由于志趣相投，共同对色谱分析法有浓厚的兴趣，在其共同经过大量地反复试验后，提出了气相色谱法的设想。这就是将一直沿用的冲洗载液换成气体，称之为载气。1952年，马丁、辛格、詹姆斯，他们将色谱柱在加热条件下，使被分离物质变成蒸气，用惰注气体作为冲洗剂，根据分配或吸附的原理，将被分离物质冲洗出来，然后使之转化为电信号予以记录，并同时创立了气相色谱塔板理论，正式提出了气相色谱法。这种以气体为流动相的色谱分析法统称之为气相色谱法。

随后马丁、詹姆斯将实验室中的各个散乱的零、部件和器具放入一个完整的壳体内，从而组装成仪器，制成世界上第一台带有热导检测器的气相色谱仪，成功地用于分析脂肪酸、脂肪胺等混合物。同时对气相色谱法的理论和实践都作了精辟的论述，并在1957年开始大批量生产气相色谱仪投放市场，为普及推广色谱技术开辟了广阔的前景。

20世纪50年代初，由于石油化工的飞速发展，迫切需要一种分析多种混合物的分析手段，以解决复杂的石油产品的成分分析，从而促进了气相色谱技术的不断发展和完善。1956年在英国伦敦召开了第一届国际蒸气气相色谱分析技术讨论会，当时马丁在会上的讲演中对气相色谱柱作出这样的预言：“在不久的将来，处理的样品量就会从 mg 级降到 μg 级。因此，色谱柱内径或许也会相应减小，说不定还要用内径 0.2mm 的柱管，这样做也许带来新的益处……。”这实际

是对毛细管柱出现的预见。同年，荷兰化学家范第姆特提出了填充柱速率理论，进一步充实了气相色谱法的分离理论。

1957年，就在气相色谱仪成批投入市场后，英国化学家戈雷从理论上考察了填充柱性能之后，提出了毛细管柱分离方法。毛细管是一种长的开口管，直径很小，毛细管柱的效率高，样品容量低，压降小，很快被作为实用分析法而用于石油化工与香料化学工业。1959年在金属毛细管柱应用的基础上，德斯蒂等人发明了玻璃毛细管柱，它弥补了金属毛细管柱的不足，引起了人们极大的注意，并在60年代中期得到大量的普及应用。到70年代后期，又研制了理论塔板数可达几十万的熔融石英毛细管柱，因此，高分离效能气相色谱法在全世界得到广泛应用，同时也揭开了气相色谱仪器不断创新的新时期。1958年，美国科学家哈利、赖斯等人，发明一种专用于分析有机化合物的氢火焰离子化检测器，为色谱仪增加了新的检测手段，同时也开辟了更广泛地应用对象。这时的气相色谱仪器已从灵敏度不高、比较简单、不够完善的商品仪器，逐渐发展为功能较全、性能较稳定的产品，使气相色谱仪更为各学科各部门所需要，已被有机、药物、环保、航天、材料科学等领域普及使用，进行各种化学成分的快速分析和方法的研究。

气相色谱仪与以前相比，显著不同的地方是柱恒温箱的温度范围大为扩大。这是科学技术不断进步的结果，特别是将电子线路改进为半导体器件或集成电路的电子路线，使电子部件体积小、性能稳定、控制功能齐全，有的色谱仪可在 $-100\sim+500^{\circ}\text{C}$ 范围内的柱温下操作。在进样系统上，新

的设计使汽化效率大大提高，使注入该系统的样品多种组分能得到完全汽化，从而提高了分离效能。此外，流速控制器、进样隔离片等方面都有新的改进，使操作人员使用仪器更为简便。仪器的改进推动了柱材料、固定相及柱制备方法的发展，从而又扩大了气相色谱分析技术的应用范围。

到60年代，气相色谱法作为一门独立学科，从仪器、方法到基本理论都已十分成熟，各种检测器已发展到50多种，并开始试验将气相色谱与质谱、气相色谱与光谱等不同的分析方法联用，取得了可喜的突破，极大地扩展了检测分析范围。

气相色谱仪的创始人之一马丁1971年曾在一次讲演时说过：“色谱法的发展速度远远超出了辛格起先所预想的速度，其中很大的因素，是样品质量问题。我们在开始研究氨基酸的分析时，需要500g蛋白质，时间要6个月，而使用硅胶分配柱时，需要样品量为几毫克，纸上层析需要几 μg (10^{-6}g)，气相色谱法只需 ng (10^{-9}g)的数量级。由此可见，在目前，这种分析方法是各种分析方法中灵敏度最高的一种，在这30年中样品减少的数量级达 10^{12} 。”从中可看出气相色谱法所取得的迅猛发展和科学技术的进步。

在气相色谱得到高度发展的同时，也暴露出气相色谱法的不足之处，这主要是气相色谱必须要将待分析物质转化为气态后才能加以分析，由于各方面技术的限制，使气相色谱仪分离柱能承受的最高温度，只能在 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 以下。因此，沸点太高的物质无法用气相色谱法分析。此外，对于热不稳定性物质、加热后易产生裂解、变质的物质以及具有生理活性的物质，也都不能使用升温汽化的方法来分析。1969

年以后，开始又重新使用液体色谱法来进行分析，希望以此来弥补气相色谱法的不足，高速液相色谱仪、薄层色谱仪、高速液相离子色谱仪、凝胶色谱仪等象雨后春笋，处于方兴未艾的景象。

1971年美国英特尔公司的4位微处理机4004诞生后，揭开了微型计算机发展的帷幕。仅仅隔了一年，即将微型计算机技术引用到气相色谱仪器中，极大地提高了色谱仪器的控制功能和自动化程度。由于计算机技术以惊人的速度发展，从而有力地促进了色谱仪器的更新换代。到80年代，各种配有微型计算机的气相、液相色谱仪竞相争妍。所谓电子计算机色谱仪就是使用键盘来代替以往的旋钮或开关，通过键盘给定分析条件并控制一切操作，可自行给出温度、流速等最佳操作条件，自动显示、打印出分析数据，并可进行人机对话；同时仪器还带有自诊断系统，可使用户判断和修复已损坏的电子元件或部件，继而进行修理恢复正常使用。此外，自动进样系统，机内操作条件数据库、多柱自动切换等新功能，促进了仪器分析过程的高度自动化。

这期间，特别是气相色谱仪发展的速度更为惊人。目前有些仪器中计算机控制键盘，已采用新型的触摸键盘、接近键盘代替按键键盘。这类新型气相色谱仪，不仅价格低廉，性能却能达到过去只有高档仪器才能达到的水平。例如美国惠普公司的HP5890A型气相色谱仪，除用一根毛细管柱、具有分流/无分流进样器、单氢焰检测器等这些突出优点外，还有流量传感、单柱补偿、双向数字传递、断电保护、内装维修诊断、多种检测能力等更是全部具备。再如美国铂金——埃尔默公司的PE8300型气相色谱仪，除有一般气相

色谱仪的许多特点外，仪器上还装有自动泄漏补偿、色谱图实时显示和可选集成数据处理装置等特点。特别是视频显示单元，不但可提供复杂的屏幕图象，而且通过一个带有 8 个“软键”的简单键盘来进行控制。此外仪器还具有多种检测、分流/无分流、填充/毛细管、柱上进样等性能。而价格却只有高档仪器的 $1/5 \sim 1/10$ 。其它象英国PYE公司的PU4500、日本岛津公司的GC—Mini 3 仪器等，这类仪器的出现，为普及和推广应用气相色谱仪技术发挥了巨大的作用。

当前，世界范围的新技术革命正蓬勃兴起，新技术革命的一个重要标志就是信息技术将获得突飞猛进的发展。而色谱仪将在信息技术中，对信息量的测量与控制起着巨大作用，可方便地解决信息量的获取和执行控制问题。美国科学家达浦伊斯、迪克斯特拉等人，借助信息论研究了气相色谱分析中固定相与信息量之间的关系。指出气相色谱分析可以看作为一门研究如何获取并处理信息的科学方法，定性、定量分析均可用信息论的观点评价，并提出保留指数的定义及分离度——柱效——分离因子关系式：

$$\Delta I = I_j - I_i = 100 \ln S_f / \ln [t'_{R(z+1)} / t'_{R(z)}] \quad (1-1)$$

$$\Delta I = 100 \ln \left(1 - \frac{4R}{\sqrt{n_{eff}}} \right) / \ln [t'_{R(z)} / t'_{R(z+1)}] \quad (1-2)$$

式中： ΔI —保留指数的变化量，

I_j, I_i —欲分离组分的保留指数

S_f —分离因子，

$t'_{R(z+1)}, t'_{R(z)}$ —分别为碳数 $Z+1$ 与 Z 的

正构烷烃的调整保留时间,

R —为分离度,

n —有效塔板数。

这表明,信息论为人们提供了一种较客观地评价固定液的方法,从而证实了信息理论是设计气相色谱仪检索程序的基础,为气相色谱分析理论注入了新的血液。在现代色谱技术中,将借助各种运筹学方法进行优化试验时,信息量是最直接反映分析方法效果的目标函数之一,信息理论必将指导色谱技术进一步深入发展的基石,成为色谱分析法不可分割的一部分。

总之,目前色谱分析法早已改变了昔日的面貌,它将以电子计算机、信息科学作为基础,以新姿出现在新技术革命的前列,而且必将在世界新技术革命的浪潮中作出杰出的贡献。

§2 气相色谱法的基本原理

§2.1 气相色谱法的特点

气相色谱分析是采用气体作流动相的一种层析方法，近20多年来发展极为迅速，目前已成为层析法中一个很重要的独立分支。

在气相色谱中，由于以气体为流动相，物质在气相中传递速度快，气态样品中各组分与固定相相互作用次数多（ $10^3 \sim 10^6$ 次）而且可以作为固定相的物质种类广，因而混合物通过气相色谱可以得到良好的分离，再通过检测装置进行鉴定，即可给出定性定量结果，因此气相色谱有如下特点：

1. 高效能

是指一般填充柱都有几千理论塔板，毛细管柱可达 $10^5 \sim 10^6$ 理论塔板，因而可以分析沸点十分相近的组分，和极为复杂的多组分混合物，例如用毛细管柱一次可分析酒中近100个组分。

2. 高选择性

指固定相对性质极为相似的物质，如同位素，烃类异构体等有较强的分离能力，主要是通过高选择性的固定液，使各组分间分配系数有较大差别而实现分离。