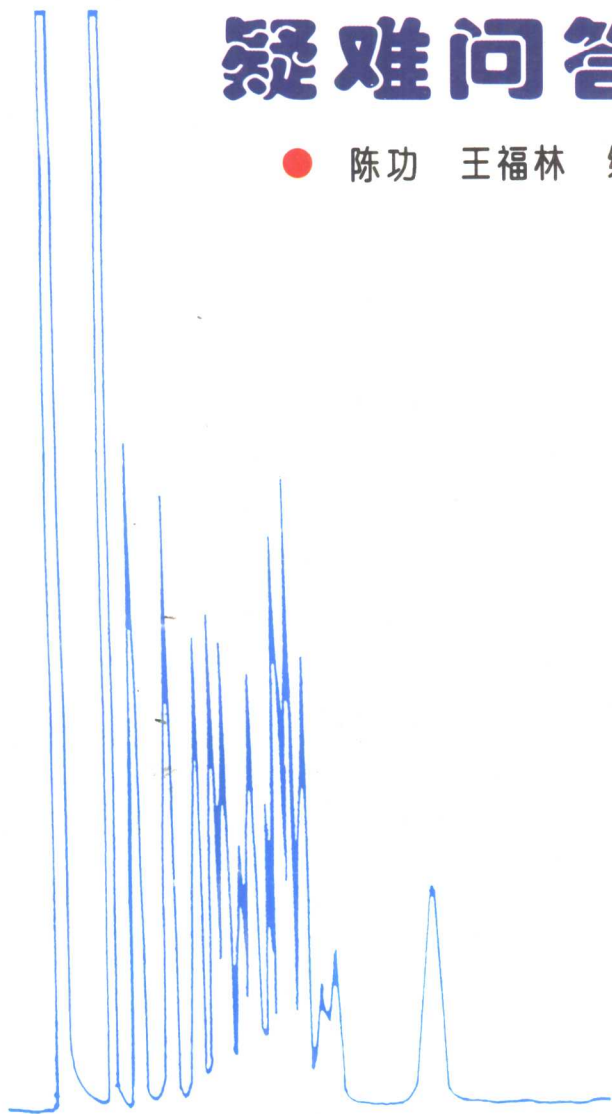


白酒气相色谱分析 疑难问答

● 陈功 王福林 编著



白酒气相色谱分析疑难问答

陈 功 王福林 编著

中国轻工业出版社

67589

图书在版编目 (CIP) 数据

白酒气相色谱分析疑难问答/陈功, 王福林编著, —北京: 中国轻工业出版社, 1996.1 (1998.9 重印)

ISBN 7-5019-1825-2

I. 白… II. ①陈… ②王… III. 白酒-气相色谱-化学分析-问答 N. TS262.3-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 17310 号

责任编辑: 唐是雯

责任终审: 滕炎福 封面设计: 赵小云

版式设计: 赵益东 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京交通印务实业公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 1996 年 1 月第 1 版 1998 年 9 月第 2 次印刷

开 本: 787×1092¹/₃₂ 印张: 9.125

字 数: 219 千字 印数: 4001—6500

书 号: ISBN7-5019-1825-2/TS·1165 定价: 20.00 元

· 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 ·

前 言

随着科学技术的发展,气相色谱作为一种先进的检测手段,在各个领域中发挥着重要的作用。尤其是在白酒剖析方面的应用,揭示了白酒微量芳香组成成分,确定了不同白酒的风格特征。所以白酒气相色谱分析对保证产品质量显得十分重要。

改革开放以来,我国白酒行业发展迅速。经过几番沉浮,特别是在大浪淘沙的市场经济中,人们深刻意识到产品质量是企业存亡的关键,于是气相色谱在各酒厂中逐步普及起来,在白酒分析检测、保证产品质量上起到了积极的作用。然而,对于白酒的气相色谱分析,各酒厂技术力量发展很不平衡,需要这方面技术的厂家不少而且愿望强烈。加上我国专门从事这方面的科技人员不多,而且有关这方面的专著也少。为此,我们举办了多期全国白酒气相色谱分析培训班,但仍满足不了企业的实际需要。鉴于此,笔者把在酒厂色谱分析中常遇到的疑难,结合多年来科研、教学和实践经验,以提问即答的方式编著成《白酒气相色谱分析疑难问答》一书,以供实际需要,这也是编著本书的目的。

本书在编著过程中得到了各方面的指导和帮助,借此深表感激之情,并向关心本书出版的领导和朋友以及参阅资料的作者表示深深谢意。

由于时间仓促,作者水平所限,本书错误之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作 者

目 录

一、什么是色谱分析？它是怎样分类的？	(1)
二、你知道气相色谱分析特点及其最新发展情况 吗？	(4)
三、典型白酒气相色谱分析流程是什么？	(9)
四、何谓色谱流出曲线？它是怎样得到的？	(11)
五、什么是塔板理论？在实际中有何用途？	(13)
六、何谓有效塔板数及塔板高度？如何计算？	(15)
七、什么是速率理论？在实际中有何用途？	(16)
八、柱效与分离度有何关系？如何利用分离度来 确定柱长？	(18)
九、载体如何分类？白酒分析常用载体有哪些？	(20)
十、何谓红色硅藻土担体、白色硅藻土担体？各有 何优缺点？	(22)
十一、白酒分析对担体的要求有哪些？若出现拖 尾，怎样处理？	(23)
十二、何谓担体的酸洗、碱洗？怎样操作？	(24)
十三、什么是担体的硅烷化、釉化？如何操作？	(24)
十四、怎样选择固定液？	(26)
十五、什么是固定液选择中的“最相邻技术”？优选 固定液有哪些？	(28)
十六、分析白酒酸、酯、醇、醛、酮用固定液有哪些？	(29)
十七、如何在实际中测定载气压力和流速？	(30)

- 十八、白酒分析为何普遍采用氮气(N_2)作载气?
能否使用氢气(H_2)?(33)
- 十九、载气、燃气为什么要进行稳压? 其稳压阀结构原理何在? 使用时应注意哪些问题?(34)
- 二十、载气为什么要进行稳压? 稳流阀结构原理何在?(35)
- 二十一、你知道减压阀的减压原理吗? 如何安全使用?(36)
- 二十二、你知道高压钢瓶上的各种颜色所代表的含义吗? 如何安全使用?(38)
- 二十三、载气和辅助气为何要净化? 如何净化?(38)
- 二十四、白酒气相色谱分析柱温、载气流量如何选择?(40)
- 二十五、嫌一个样品分析时间太长,有何措施可缩短分析时间?(42)
- 二十六、白酒气相色谱分析进样温度、进样量、进样速度如何确定?(43)
- 二十七、气相色谱检测器是怎样分类的? 酒分析常用检测器有哪些?(44)
- 二十八、体现检测器的性能指标有哪些? 怎样表达?(46)
- 二十九、定量校正因子与检测器相对响应值有何关系?(48)
- 三十、热导池检测器结构、原理是什么? 能否用于白酒分析?(49)
- 三十一、为什么氢和氦比其他气体更适宜作热导池的载气?(51)

- 三十二、氢火焰离子化检测器(FID)火焰可分为几部分? 火焰形状对灵敏度有何影响?(52)
- 三十三、何谓氢火焰检测器(FID)的热致电离理论和自由基理论?(53)
- 三十四、白酒分析常用氢火焰检测器结构是怎样的? 如何理解其检测过程?(54)
- 三十五、FID喷口直径大小与其灵敏度有何关系? 不同材料的喷口各有何优缺点?(56)
- 三十六、FID收集极与发射极形状、位置和灵敏度有何关系?(57)
- 三十七、极化电压与FID灵敏度有何关系?(59)
- 三十八、何谓FID漏电电极? 在白酒分析中怎样判断? 如何克服?(60)
- 三十九、FID喷口破裂有何现象产生? 如何防止?(61)
- 四十、白酒分析FID条件如何选择?(62)
- 四十一、若FID操作条件选择不当,在图谱上会有何现象产生?(63)
- 四十二、怎样判断FID被污染了? 如何清洗?(64)
- 四十三、FID检测器离子室火焰时隐时现,有时呈蓝色,有时呈红色,这是为什么?(65)
- 四十四、白酒分析作程序升温时,为何采用互补氢火焰检测器?(66)
- 四十五、双氢焰互补方式作程序升温时,为什么始终仍产生基线漂移? 如何尽力克服?(67)
- 四十六、你知道电子捕获检测器的原理和结构吗?(68)
- 四十七、为什么ECD对载气和辅气的要求比一般的检测器更严格?(70)

- 四十八、什么是气相色谱定性分析？白酒分析常用定性方法有哪些？(72)
- 四十九、什么是保留值—沸点变化规律？保留值—碳数变化规律？(73)
- 五十、在酒厂，为什么同一酒样色谱分析几次时，各组分的保留值很难重复？(75)
- 五十一、什么是色谱—质谱联用？色谱—红外光谱联用：在白酒分析中有何用途？(75)
- 五十二、什么是气相色谱定量分析？定量依据是什么？(78)
- 五十三、不对称色谱峰是怎样划分的？(79)
- 五十四、怎样测定峰面积？(80)
- 五十五、未完全分离峰面积、大峰尾部的小峰面积如何测量？(83)
- 五十六、基线漂移时色谱峰面积如何测量？(85)
- 五十七、手工测量峰面积时要注意哪些问题？(88)
- 五十八、如何评价各种峰面积测量方法？(89)
- 五十九、白酒定量分析计算方法有哪些？(91)
- 六十、定量分析误差及常用表示方法有哪些？(93)
- 六十一、怎样取舍分析数据？你知道气相色谱定量分析偏差范围吗？(98)
- 六十二、影响白酒定量分析的准确度有哪些因素？(100)
- 六十三、酒样色谱分析时，其前处理的方法有哪些？(105)
- 六十四、色谱柱是怎样分类的？各有何优缺点？(109)
- 六十五、什么是PEG分析柱？其白酒分析操作条件和图谱如何？(110)

- 六十六、PEG柱白酒分析有何优缺点?(115)
- 六十七、什么是DNP+Tween60(80)混合柱? 其操作条件及白酒分析图谱如何?(115)
- 六十八、DNP+Tween60(80)混合柱分析白酒有何优缺点?(121)
- 六十九、什么是402分析柱? 你知道该柱的色谱条件及图谱吗?(122)
- 七十、402柱在白酒分析中有何优缺点?(123)
- 七十一、对PEG20M、DNP+Tween60(80)混合柱和402柱的白酒分析如何评价?(125)
- 七十二、何谓BDS柱? 你知道其色谱分析条件和图谱吗?(127)
- 七十三、BDS柱苯酯化法分析白酒中酸有何特点?(128)
- 七十四、你知道白酒在Tween-60和Span-60混合柱上的分析条件和图谱吗?(129)
- 七十五、三乙醇胺+18醇混合柱可用于白酒分析吗?(130)
- 七十六、气相色谱如何测定白酒中高沸点醇、酯等成分?(132)
- 七十七、白酒中有机酸分析常用生物酯化法有哪些? 如何衍生化?(137)
- 七十八、通常白酒中有机酸分析,试样如何制备? 怎样求各酸相对校正因子?(138)
- 七十九、有何新方法在DNP+Tween80混合柱上分析白酒及发酵液中的有机酸?(144)
- 八十、直接进样可同时分析白酒中的醇、酯、醛

及有机酸等微量成分吗?	(147)
八十一、气相色谱如何测定白酒中的高级脂肪 酸?	(153)
八十二、什么是白酒2,4-二硝基苯胺气相色谱分 析法?	(157)
八十三、如何测定白酒中的酚类化合物?	(162)
八十四、如何测定白酒中有机氯农药残留量?	(164)
八十五、怎样拉制毛细管柱?	(169)
八十六、毛细管柱壁表面处理技术有哪些?	(173)
八十七、怎样涂渍毛细管柱?	(176)
八十八、什么是毛细管色谱分流系统? 如何测定 分流比?	(182)
八十九、毛细管色谱分析为什么要加尾吹? 如何 控制尾吹气流量? 怎样接口毛细管柱?	(185)
九 十、什么是毛细管柱色谱分析中的不分流进 样?	(188)
九十一、什么是毛细管色谱的冷柱头进样和冷柱 头程序升温汽化进样?	(191)
九十二、毛细管色谱分流进样有何改进?	(193)
九十三、何谓交联毛细管柱? 在白酒分析中有何 用途?	(196)
九十四、怎样制备交联PEG20M玻璃和交联SE- 54石英弹性毛细管柱?	(198)
九十五、什么是大孔径和微孔径交联毛细管柱?	(199)
九十六、填充柱气相色谱仪怎样改装方可作毛细 管分析?	(201)
九十七、如何安装毛细管柱?	(203)

- 九十八、常见毛细管色谱系统故障有哪些?(206)
- 九十九、酒厂里怎样在载体(担体)上涂布固定液?(207)
- 一〇〇、如何制备白酒分析用填充柱?(209)
- 一〇一、DNP混合柱分析白酒,若出现甲醇、乙酸
乙酯混入乙醇峰;乙酸正丁酯和异戊醇等
成分峰不能很好分离,怎样解决?(212)
- 一〇二、特殊填充柱制备方法有哪些?(214)
- 一〇三、气相色谱常见故障检查要注意哪些问题?(216)
- 一〇四、什么是气相色谱数据处理系统? 计算机
处理色谱数据有几种方式?(218)
- 一〇五、对于一台新购置的气相色谱仪如何安装
调试?(222)
- 一〇六、酒厂在安装色谱仪时有否必要使用稳压
器? 使用哪类型稳压器为宜?(227)
- 一〇七、酒厂若购不齐色谱分析标准样品,可否用
分析纯或化学纯试剂代替?(228)
- 一〇八、气相色谱电路有何特点?(230)
- 一〇九、气相色谱常用电子管及其放大电路有哪
些?(232)
- 一一〇、气相色谱常用晶体管及其放大电路有哪
些?(235)
- 一一一、线性集成电路在气相色谱电路中有何用
途?(239)
- 一二二、你知道可控硅及其触发电路在气相色谱
中的应用吗?(242)

附 录

一、气相色谱分析常见故障及其排除方法	(249)
二、不同香型酒中微量成分和高沸点成分的含量	(269)
三、载气的物理特性、记录仪用墨水配方	(273)
四、标准筛目及孔目大小	(275)
五、白酒中微量成分的主要物理性质表	(276)

一、什么是色谱分析？它是怎样分类的？

色谱分析是众多分离技术中的一种分离分析技术。它实际上是一种柱层析分离。它把复杂的样品首先进行分离，然后定性定量。“色谱”一词是1906年俄国植物学家茨维特(Tswett)在研究分离植物色素的过程中而得出的。

茨维特的实验是这样的：他把植物叶子的石油醚抽提液倒入一个装有碳酸钙作为吸附剂的玻璃管中，使其自玻璃柱中流下。此时发现在玻璃管上出现重叠的不同色彩的谱带。然后再用大量石油醚冲洗管柱。因不易被吸附的色素在管中移动得快，故使原来相互重叠的谱带逐渐分离开。结果在管柱上形成了不同颜色的谱带(色层)，“色谱”由此而得名。其实，人们通过实验发现无色物质与有色物质一样，也可以在吸附柱上分离而得到一系列谱带，只不过是人的眼睛看不出来而已。随着科学技术进步，完全可以准确地定性出无色物质在吸附管柱上的位置，如：白酒的色谱分离。所以现在的“色谱”

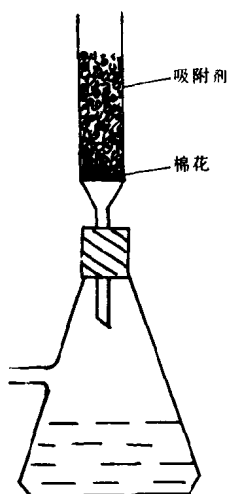


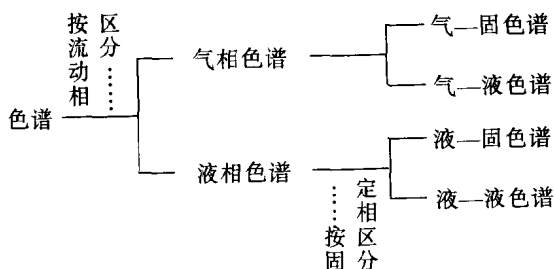
图 1 茨维特实验装置

这个词也就慢慢失去它原来的意义了。茨维特的实验装置如图1。在该实验中,碳酸钙填装在玻璃管柱中固定不动,也就是现代色谱分析中的固定相,而作为冲洗剂使用的自上而下流动的石油醚,就是现代色谱分析中的流动相。液体固定相即为固定液,固定液种类很多,直接用液体固定相很不方便,需要把它涂渍在惰性固体材料或吸附剂上。一般是在惰性固体颗粒表面上涂布上一层很薄的某种高沸点有机化合物的液膜,这种高沸点有机化合物就常称为“固定液”。而承载着固定液的固体颗粒就称为载体或担体。当流动相为某种气体时即为载气。

色谱法实质是利用不同组分在不同的两相中具有不同的分配系数这一性质。因为分配过程反复进行多次,这样就使得那些具有即使是微小差别的分配系数的组分也能够得到完全分离。通过对色谱分离过程的现象及基本机理的研究,从不同角度发出,提出了一些分类方法。一般可归纳为下述4种分类。

1. 根据两相的状态分类

采用液体作为流动相的称为“液相色谱”,采用气体作为流动相的称为“气相色谱”。固定相亦有固体固定相和液体固定相(即:惰性固体颗粒表面上载有的固定液)之分。所以根据这种分类可把色谱分成以下几种:



从上面分类我们可以知道茨维特用石油醚作为冲洗剂(即: 流动相), 故当时的色谱应该称为液相色谱。而他使用的吸附剂是装在玻璃管中的固定颗粒碳酸钙(即: 固定相)。所以, 若进一步划分, 茨维特的色谱应该称为液—固色谱。本书所介绍的是气相色谱。它又可分为气—固色谱和气—液色谱。

气—固色谱中, “气”字指流动相为气体; “固”字指固定相是固体, 例如: 活性炭、硅胶等。

气—液色谱中, “气”字亦指流动相为气体; “液”字指固定相是液体(即: 固定液)。

2. 根据固定相的性质分类

(1) 柱色谱法 这类色谱有一根分离柱用于分离混合物, 它又包括两种类型: 一种是固定相装在一根被称为色谱柱的金属管或玻璃管内, 叫“填充柱色谱”; 另一种是固定相附着在柱管内壁, 而中心是空的, 叫“空心柱色谱”(即: 毛细管色谱)。

(2) 纸色谱法 利用有吸附能力的纸类(如: 滤纸)作为固定相, 使混合物溶液在纸上展开, 以达到分离鉴定的目的。

(3) 薄层色谱法 将吸附剂研成粉末, 在玻璃或瓷板上涂成薄薄一层, 然后利用与纸色谱类似的方法操作。薄层色谱和纸色谱目前广泛地应用于生物化学、医学等方面的复杂有机物分离鉴定, 如: 氨基酸、激素、抗生素、染料等有机化合物的分离和鉴定。

3. 根据分离过程的物理化学特点分类

(1) 吸附色谱法 利用吸附剂(固定相)表面的活性中心对不同组分具有不同的吸附能力而达到分离检测目的。前面提到的气—固色谱和液—固色谱均属于此类。

(2) 分配色谱法 利用不同组分在两相中具有不同的分

配系数,从而使混合组分得以分离及检测。前面的气—液色谱即是。

(3) 其他色谱法 利用离子交换原理的离子交换色谱法;利用化学反应的反应色谱法;利用胶体的电动效应建立的电色谱(纸上电泳)法。但这几种方法一般多用于无机物的分离测定。

4. 根据色谱动力学过程分类

按这种分类可把色谱分为冲洗色谱法、前沿色谱法和置换色谱法。其中以冲洗法应用最广,因为这种方法简单,易于定性定量。书中所有问题所涉及的,均是指该法。前沿法就是直接以试样本身作为载气而流过色谱柱,从而得到分离的方法。该法只能适用于组成简单的常量气体混合物的分离。变通使用前沿法可方便地将色谱过程用于监视工业生产流程,由此而发展起来的有放空色谱法、示差色谱法、核对色谱法等技术。置换法应用得较少,因受置换剂的限制。

上述3种分类区别,只是根据使用载气的方式不同。有的色谱工作者把前沿法称之为不用载气的气相色谱法,还有人在前沿法的基础上发展了真空气相色谱法,不用进样的气相色谱法等。

二、你知道气相色谱分析特点 及其最新发展情况吗?

气相色谱法是用气体作流动相的色谱法。因样品在气相中传递速度快,故样品组分在流动相和固定相之间可以瞬间达到平衡。而可选作固定相的物质很多,所以气相色谱法是一

个分析速度快和分离效率高的分离分析方法。加上采用高灵敏度选择性检测器,使得它又具有分析灵敏度高、应用范围广等优点。

1. 分析速度快

气相色谱法是先分离后测定,所以对于一个多组分的混合物可以同时给出准确、可靠的定性和定量分析结果。一般一个分析周期为几分钟到几十分钟。就目前技术水平,色谱分析可实现秒速分析。色谱分析很容易实现自动化,大大提高了分析速度。

2. 分离效率高

气相色谱高效能突出表现在可分离物理化学性质十分相近的物质或物质对。对同位素、同分异构体、光学活性的对映体有较强的分离能力。如重要化工原料二甲苯有三个同分异构体:邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯。用其他分析方法测定较困难,但用气相色谱法却很容易分离、测定。目前由于手性固定相的发展,可以分离左(-)、右(+)旋的氨基酸等对映体。

一般1~2m长的填充柱,可有几千个理论塔板数,而毛细管柱的理论塔板数可高达 $10^5 \sim 10^6$ 个,从而可以分析极为复杂的混合物。

3. 高灵敏度

气相色谱分析是在气态中进行分离和测定的,所以样品只需很少一点就行了。一般情况下液体样品用量在几微升左右或更少,气体样品用量在1ml左右或更少。

目前,气相色谱法可分析测定 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g的物质质量。在白酒分析中可测定 10^{-6} 级微量成分(高沸点酯类化合物);在半导体工业上用作超纯气体分析;在环境保护中,可直接分析空气中 10^{-9} 级的微量含硫毒物。