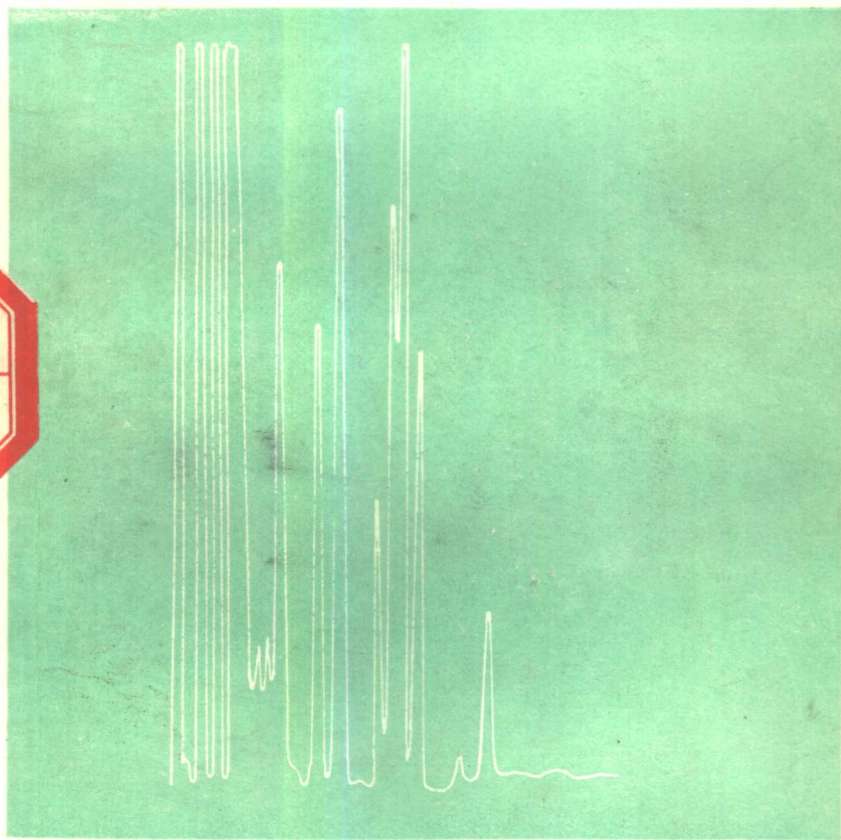


白酒气相色谱分析

沈尧绅 曾祖训 编著 / 轻工业出版社



白酒气相色谱分析

沈尧绅 曾祖训 编著

轻工业出版社

内 容 简 介

本书分二部分，第一部分为气相色谱的基本知识，简要地介绍一些初学气相色谱分析技术时所必须掌握的基本原理和方法。第二部分重点介绍应用气相色谱技术分析白酒中各种成分的有关方法和实践经验，并对各种类型白酒的风味与其芳香组分间的关系进行初步的探讨。

本书可供食品、发酵以及卫生防疫等专业的技术人员和化验员阅读，也可供高、中等轻工业院校的师生参考。

白酒气相色谱分析

沈尧坤 曾祖训 编著

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

顺义振华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米¹/_{s₂}印张: 6⁸/_{s₂} 字数: 133千字

1986年12月 第一版第一次印刷

印数: 1—5,000 定价: 1.35元

统一书号: 15042·2071

前 言

我国的白酒是一种有着悠久历史的民族特产，芳香浓郁，驰名中外。解放以后，白酒工业迅速发展，产量、质量都有很大的提高。为加强技术管理、改进生产工艺，进一步提高产品质量，在白酒工业中已逐步开展分析检验工作，并对白酒中特有的芳香成分进行了研究。六十年代初曾用纸层析等技术剖析了茅台酒、泸州特曲、汾酒等名酒，确定了其主体香气成分分别为己酸乙酯、乙酸乙酯等。1965年内蒙轻工研究所开始试用气相色谱法分析了泸州大曲、汾酒、广西三花酒等五种酒中高沸点酯类^[1]，并作了初步定量。

气相色谱法是一种较新的高效、快速、灵敏的分离分析技术，它已日益广泛地应用于工农业生产和科研，以及医学、卫生、环保等各方面。在食品和发酵工业中它的应用也得到迅速发展。近年来，江西、辽宁、黑龙江、四川、内蒙等省的科研单位，相继开展了用气相色谱法研究各种白酒中芳香成分的工作，取得了不少的科研成果，使人们对白酒的风味及其组分间的关系有了进一步的认识。在白酒行业中，应用气相色谱技术的单位越来越多，它已成为白酒科学研究和生产监测的一种重要手段。这对我国白酒的工艺改进和质量提高起了一定的作用。

为了广泛推广应用气相色谱新技术，为白酒工业现代化培训骨干力量，以进一步提高白酒生产的科学技术水平，1979年轻工业部食品局委托内蒙轻工科研所在江苏洋河酒厂开办了第一期全国白酒气相色谱分析技术培训班。为讲课的

需要，我们收集有关资料，编辑了《白酒的气相色谱分析》讲稿，供从事白酒气相色谱工作的同志参考。本书是在该讲稿的基础上修订而成的。前半部分是气相色谱的基本知识部分，主要从实用角度扼要地介绍一些从事气相色谱工作所必须掌握的基本原理、仪器构造和使用、分析的基本方法等。后半部分则重点介绍近年来国内外应用气相色谱法研究酒中香味组分的有关资料和内蒙轻工科研所分析室在白酒剖析方面的一些研究成果和实践经验，并对各种类型白酒的风味与其芳香组分间的关系进行初步的探讨。有机氯农药残留物是近年来食品污染监测的一个重要课题，用气相色谱法测定白酒中有机氯农药残留量比薄层层析法更为灵敏可靠，很多单位正着手进行这方面的工作，为此本书对有机氯农药残留量的测定也作了概括的介绍。书后还附有“各种类型白酒（127种）中芳香组分的含量”表，引用的数据主要是近年来内蒙轻工科研所分析室的分析结果，部分酒样系在洋河酒厂举办的培训班上测定的。

由于我们水平不高，资料收集不太全面，书中疏漏和错误之处，在所难免，请读者批评指正。

目 录

第一章 气相色谱法的基本原理	(1)
一、概述.....	(1)
二、气相色谱的过程和流出曲线.....	(4)
三、色谱柱效率和分离度.....	(7)
第二章 气相色谱仪	(10)
一、色谱仪主要结构和分析流程.....	(10)
二、气路系统.....	(12)
三、进样系统.....	(13)
四、温度控制系统.....	(14)
五、记录仪.....	(16)
第三章 色谱柱	(19)
一、色谱柱.....	(19)
二、固定相.....	(20)
三、色谱柱的制备.....	(27)
第四章 检测器	(29)
一、热导池检测器 (TCD)	(29)
二、氢火焰离子化检测器 (FID)	(33)
三、其他检测器.....	(36)
四、检测器的性能指标.....	(38)
第五章 气相色谱的定性和定量	(43)
一、定性分析.....	(43)
二、定量分析.....	(48)
三、影响定量准确度的各种因素.....	(54)

第六章 醇、酯等主要成分的分析	(57)
一、预处理法	(59)
二、直接进样法	(65)
第七章 游离酸的分析	(83)
一、酸直接进样法	(83)
二、酸的衍生物法	(85)
三、苯酯化法	(86)
四、高级脂肪酸的测定	(93)
第八章 羰基化合物的分析	(100)
一、概况	(100)
二、2,4-二硝基苯胺的气相色谱法	(102)
第九章 高沸点成分的分析	(111)
一、概况	(111)
二、分析方法	(112)
三、毛细管色谱的应用	(119)
第十章 其他芳香组分的分析	(126)
一、缩醛类	(126)
二、碱性化合物	(127)
三、酚类化合物	(129)
四、多元醇	(134)
第十一章 有机氯农药残留量的测定	(137)
一、概述	(137)
二、分析方法	(138)
第十二章 白酒芳香成分的初步探讨	(147)
一、酸类	(150)
二、酯类	(153)
三、醇类	(156)

四、羰基化合物.....	(157)
五、小结.....	(159)
附录.....	(161)
附表1 不同类型酒中各种醇的含量.....	(161)
附表2 不同类型酒中各种酯和主要醛的含量.....	(169)
附表3 不同类型酒中各种酸的含量.....	(177)
附表4 不同类型酒中各种羰基化合物的含量.....	(184)
参考资料.....	(188)

第一章 气相色谱法的基本原理

一、概 述

色谱是一种分离技术，这种分离技术应用于分析化学领域中，就是色谱分析。它的分离原理是使混合物中各组成在两相间进行分配，其中一相是不动的，组成固定床，叫做固定相；另一相则是推动混合物流过此固定相的流体，叫做流动相。当流动相中所含有的混合物经过固定相时，就会与固定相发生相互作用。由于各组分在性质和结构上的不同，相互作用的大小、强弱也有差异，因此在同一推动力作用下，不同组分在固定相中的滞留时间有长有短，从而按先后不同的次序从固定床中流出。这种借两相间分配原理而使混合物中各组分获得分离的技术，称为色谱分离技术或色谱法。

色谱技术的历史不长，1906年茨维特首先将绿色植物叶子的石油醚提取物，通过一根垂直的装有粉状碳酸钙的玻璃柱管，在玻管上部出现不同色彩的谱带。用石油醚不断地冲洗柱管，谱带随着溶剂的加入以不同的速度向下移动，因而相互重叠的不同组分便得到了分离，形成了不同的有色谱带，称之为“色谱”。这种分离分析方法就称之为“色谱法”。从此，这个名词被沿用下来，尽管这个方法后来被应用于大量无色物质的分离，但因这个名词已用得很普遍，也无法再更改了。

在茨维特的实验里，碳酸钙称为固定相，其作用为吸附，液体的石油醚就称为流动相，其作用为解吸。这是液固

色谱的一个范例。按分离原理它属于吸附色谱。还有一种是利用不同组分在两相间的分配系数的差别进行分离，称为分配色谱。例如用含水的硅酸装成一根色谱柱来分离甲酸、乙酸和丙酸的混合物，由于三种酸在固定相（硅酸中的水）和流动相（冲洗剂，丁醇氯仿混合液）间有不同的分配系数而得以分离，由于这是在两个液相间的分配可称为液液色谱。普通常用的纸色谱，也叫纸层析，就是利用滤纸作固定相，把试样点在滤纸上，用溶剂将其展开。它的原理也是利用滤纸上的水为固定相，不同的物质在水与溶剂间有不同的分配，所以它也可算是液液色谱的一种。这种液液分配色谱后来广泛应用于生物学和医药研究上，它的创立者马丁和辛格因为此项成就而获得诺贝尔奖金。

将吸附色谱应用于气体混合物的分离，在四十年代就已经开始了。这是以活性炭或硅胶为吸附剂-固定相，以气体为流动相，所以可称为气固色谱。由于吸附剂的种类较少，使这类气体色谱分析法的用途受到限制。直到1952年杰姆斯和马丁首次提出了气液色谱法的论文，一种新的分离方法问世以后，固定相可以用各种不同性质的固定液制成，从而被分析的物质种类的范围大为扩大，几乎沸点高达 350°C 的挥发性化合物都能用此法来分离、鉴定和定量。加上这种技术有很多优点：灵敏、快速、操作简便，引起了人们广泛的兴趣。三十多年来气相色谱这种分析方法得到了飞速的发展，它已成为分析化学的一个重要分支，目前已普及到石油化学、农业、生物化学、医学、化工、食品工业、环境卫生和劳动保护等各部门，成了必不可少的分析工具。

与常规的化学方法比较，气相色谱法有很多优点，主要有以下几个方面：

(1) 高效能：一般填充色谱柱都有几千块理论板，毛细管柱可达 $10^5 \sim 10^6$ 块理论板。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。例如用毛细管柱可以将酒中高沸点化合物分离得到一百多个峰。

(2) 高选择性：对性质极为相似的组分可以通过选用高选择性的固定液，使各组分的分配系数有较大的差别而实现分离。

(3) 高灵敏度：目前使用的高灵敏度检测器可以检测到 10^{-11} 克甚至更少的物质。例如在农药残留量的分析中可以测出农副产品、食品、水质中ppm~ppb级的卤、硫、磷化物。

(4) 分析速度快：对多组分混合物可同时得到每一组分的定性定量结果，一般分析一次的时间在几分钟到几十分钟。配合积分仪，更使计算速度大为加快。

(5) 应用范围广：气相色谱法可以分析气体、液体和固体。不仅是有机物，也可以分析无机物，分析的范围还在日益扩大。例如不挥发易分解的物质可用化学转化法，生成挥发性的稳定的衍生物后再分析。无机物可转化成金属卤化物，无机酸如砷酸、磷酸等可与硅酯化试剂反应，生成硅酯衍生物而分析。高分子可用裂解色谱法，分析其裂解产物。制备色谱已用于制备99.99%的超纯试剂。此外，工业色谱广泛用于自动化工厂的控制，超小型自动色谱仪用于空间飞行器等。

正因为气相色谱有这么多的优点，所以它是当前分析化学中发展最快的方法之一。但是也应指出，它不是万能的，在很多情况下，它必须与其他仪器配合，才能解决问题。因此要根据具体分析对象，选择合理的分析方法。

气相色谱法的一个主要缺点就是色谱峰并不能直接给出定性的结果，必须依靠已知的纯物质作对照，才能确定该色谱峰所相应的物质。当没有纯物质作对照时，定性就很困难。这时就需要借助质谱、红外光谱或化学分析等方法给以配合。近年来，色谱-质谱仪，色谱-红外光谱仪已陆续投入生产，使分离和定性同时进行，实际上也就是把质谱仪和红外光谱仪作为气相色谱仪的一个定性检测器。这类新型仪器在分析含有大量未知组分的复杂混合物时，发挥了巨大的威力，它已是食品科学研究中必不可少的分析手段。气相色谱法的另一个局限性就是要求试样具有一定挥发性，因此对难挥发和热不稳定性物质，气相色谱法就不适用。近年来又发展了新型的高压液体色谱技术来弥补气相色谱的这一不足。

二、气相色谱的过程和流出曲线

气液色谱是在色谱柱中装入一种具有一定粒度的化学惰性的多孔性固体物质（称为担体或载体），其表面涂有一层很薄的不易挥发的高沸点有机化合物的液膜（固定液），当载气把被分析的气体混合物带入色谱柱后，由于各气体组分在载气和固定液膜的气液两相中的分配系数不同，所以在载气向前流动时，样品各组分从固定液中挥发的能力也就不同。当挥发出来的组分随着载气往前移动的时候，又再次溶解在前面的固定液中，这样反复地溶解—挥发—溶解—挥发，多次地进行分配，有时可达上百万次。各组分由于分配系数的差异，移动速度就有了快慢之分，在固定液中溶解度越小的，组分移动速度越快；反之，溶解度越大的，则移动

速度越慢，这样在色谱柱出口就可将各组分分离开来，而对它们分别测定。

气固色谱则是以一种具有多孔性及大表面积的固体吸附剂(如硅胶)作为固定相，以惰性气体(如氢、氮、氦等)作为流动相，依靠吸附剂对各组分的吸附能力不同使各组分得以分离。

样品中的组分经色谱柱分离后，随着载气逐步流出柱管，在不同的时间，流出物中的组分和浓度是不同的。一般采用记录器将流出物中各个组分及其浓度变化作为纵坐标，以流出时间作为横坐标作图，作出的曲线称为色谱流出曲线。现以一种组分的流出曲线图(图1-1)说明如下：

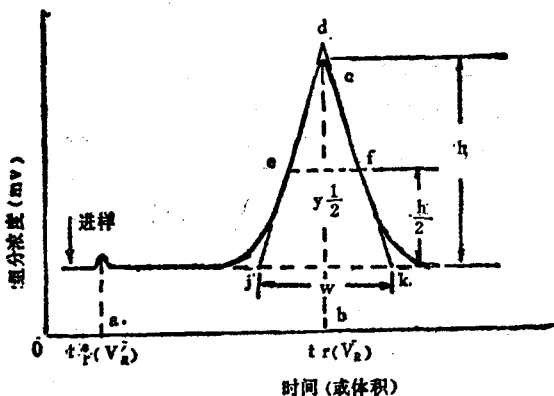


图1-1 色谱流出曲线

由图中可见，从进样开始(以此作为零点)，随着时间的推移，组分的浓度在不断地发生变化，当组分浓度达到极大时，则曲线上出现高峰，称为该组分的色谱峰。每一个组分在流出曲线上，都有一个相应的色谱峰。

如横坐标以时间(t)表示，那么从进样开始到柱后出现

某组分的浓度极大值(即ob段)所需的时间,称为保留时间(t_r)。

当没有被分析的样品进入检测器时,在实验条件下,反映检测器噪声随时间变化的线称为基线。稳定的基线是一条直线。

ab段称为校正保留时间(t_r') $t_r' = t_r - t_r^0$; t_r^0 称为死时间,即不被固定相吸附或溶解的气体(如空气)进入色谱柱,在柱后检测器里出现浓度极大点的时间,如图中oa所示。

如横坐标以体积(V)表示,则色谱峰最高处(b点)所对应的体积称为保留体积(以 V_R 表示),相应的oa段称为死体积(V_R^0),ab段称为校正保留体积(以 V_R')表示。

$$V_R' = V_R - V_R^0$$

$$V_R = F_c^0 \cdot t_r, \text{ 同样 } V_R^0 = F_c^0 t_r^0$$

$$V_R' = F_c^0 (t_r - t_r^0)$$

式中: F_c^0 ——色谱柱内载气的平均流速,即每分钟载气流过体积的平均值(ml/min)

在一定的实验条件下,保留体积或保留时间为某一组分的特性。

色谱流出曲线是色谱分析的主要根据。利用它可以解决以下几个问题:

(1) 色谱峰的位置决定于物质的性质,据此可作色谱定性。

(2) 色谱峰的高度或面积是组分浓度或含量的量度,据此可作色谱定量。

(3) 利用色谱峰的位置与其宽度,可以对色谱柱分离情况进行评价。

前两个问题将在第五章作进一步讨论。

三、 色谱柱效率和分离度

(一) 色谱柱效率

在气相色谱法中有一种半经验性的“塔板”理论，即把色谱柱比做一个分馏塔，在每个塔板高度间隔内，被测组分在气液两相达成分配平衡。这个塔板高度间隔称为理论塔板高度，以H表示。假设在柱中各段的H都是一样的，并设色谱柱的长度为L，则该色谱柱的塔板数目为：

$$n = \frac{L}{H} \quad \text{或} \quad H = \frac{L}{n}$$

式中n称为理论塔板数。塔板数越多，表明色谱柱效率越高。

实验证明，理论塔板数和色谱峰的峰宽有关，其关系式如下式所示：

$$n = 5.54 \left(\frac{t_r}{y_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \quad \text{或} \quad n = 16 \left(\frac{t_r}{w} \right)^2$$

式中： t_r ——保留时间；

$y_{\frac{1}{2}}$ ——半宽度（即峰高一半处色谱峰的宽度，图1-1中ef）；

w——表示峰宽（即峰两侧拐点处切线与基线交点间的距离，图1-1中jk）。

从上式可以看出，色谱峰越窄（ $y_{\frac{1}{2}}$ 越小），峰越集中，塔板数n就越大，塔板高度H就越小，色谱柱效率也就越高。

但是因为这里没有考虑死时间（ t_0 ）或死体积（ V_R^0 ）

的存在带来的影响，所以有时计算出来的 n 尽管很大， H 很小，但是色谱柱表现出来的实际分离效能并不好，特别是对于流出色谱柱较早的那些组分。因此，进一步提出了有效塔板数 ($n_{\text{有效}}$) 和有效塔板高度 ($H_{\text{有效}}$) 的概念，作为衡量柱效率的指标。其计算方法为：

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t_r'}{y_{\frac{1}{2}}} \right)^2$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}}$$

从分析角度来说，人们要求在最短时间内能得到最佳的分离结果，这就需要使用具有最小 $H_{\text{有效}}$ 值和较大的 $n_{\text{有效}}$ 值的色谱柱。如要比较色谱柱的效率，必须把操作条件固定下来，用同一物质通入不同的色谱柱，从所得到的色谱峰计算出塔板数 n ， n 大的，柱效率高。

(二) 分离度

只用柱效率来判断色谱柱的好坏还不完全，因为色谱柱的作用在于把混合物分离成单个组分。所以组分分离的好坏就成为判断色谱柱好坏的另一个尺度，可用分离度 (R) 来表示。 R 定义为：相邻二峰的保留时间之差与二峰宽的和之半的比值。

$$R = \frac{tr_2 - tr_1}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2(tr_2 - tr_1)}{w_1 + w_2}$$

由于峰宽 w 的测定比较困难，特别是峰形不对称或相邻两峰间有交叠时更难测定，所以近似地用半峰宽来代替。

$$R' = \frac{tr_2 - tr_1}{y_{\frac{1}{2}(1)} + y_{\frac{1}{2}(2)}}$$

很明显，分离度 R 越大，就意味着相邻两组分分离得越

好。从图 1-2 可看出，当 R 等于 1 时，两个组分的峰梢有重叠， R 等于 1.5 时，二组分可完全分开。当需要收集纯度高的组分时，要求 R 值越大越好。当需要定量分析一个组分时， R 值等于 1 或略小于 1 也就可以计算了。

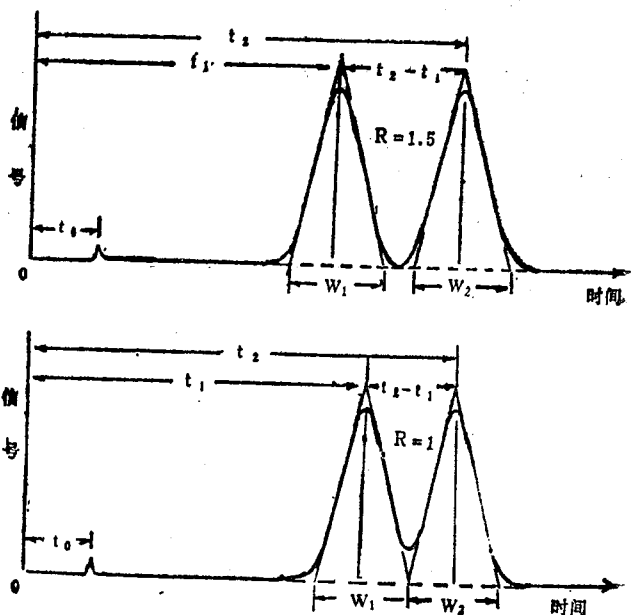


图1-2 色谱分离度

要求分离效率高（即 R 大），首先要求两个组分保留值差别大，这取决于色谱柱选择性的高低，所以要根据所分离的对象选用最合适的固定相。其次要求色谱峰要窄（即 w 要小），这主要反映色谱柱效率，也就是要选择最佳操作条件。因此，分离度反映的是柱效率和固定液选择性影响的总和，故可将其作为色谱柱的总分离效能的指标。