

110660

第五次全国色谱学术报告会 文 集

(下 册)

一种新的白酒分析方法：在线预柱浓缩气相色谱分析

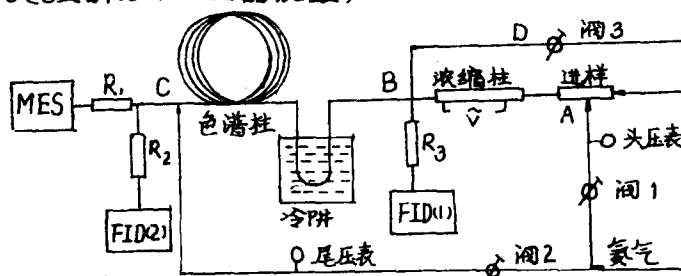
赵文元 曹克慰 俞惟东

中国科学院 兰州化学物理研究所

白酒的成份分析是一个许多人关注的研究项目，应用毛细管柱进行气相色谱分析，对于分析组成复杂的白酒是有利的。但是，由于白酒中存在大量的水和乙醇，如果采用直接进样气相色谱分析，无论是定性还是定量分析，都会受到水和乙醇的干扰。为此，我们采用了一种新的在线预柱浓缩法。以有机吸附剂 Tenax-GC 做为浓缩柱中的填料，采用无阀切换和热脱附方法，除去大部分水和乙醇，进行浓缩分析。并且用微波等离子体发射光谱仪(MES)为检测器。基本可以达到快速、连续、准确、简便分析白酒的目的。

实验部分：仪器装置，

操作过程，



* R 为气阻。

** 色谱柱为 SE-52 石英毛细管柱，30m×0.315mm。

(2) 当 FID(1) 示出乙醇和水大部流出，调节阀 1 和 2，关阀 3。这时的气压为 $A > C$ ，载气流向为 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 。升高浓缩柱温度，柱中组份在高温下脱附进入冷阱收集。(3) 当 FID(1) 示出脱附完成时，取出冷却剂，按分析要求的载气流速，用 SE-52 柱分离，由 MES 或 FID(2) 检测。

结果和讨论：1. 选用 Tenax-GC 作为吸附剂，在选定的吸附温度下(50-60℃)可以吸附白酒中大多数有机组份，对水和乙醇的吸附性小。利用吸附性的差别，可以达到浓缩的目的。Tenax-GC 可耐 300℃ 以上的高温，可以采用较高的脱附温度，提高高沸点组份的回收率。2. 采用无阀切换和冷阱收集，简化了气路，也提高了系统的耐高温性能。测定结果表明，加入浓缩系统之后，毛细管柱的柱效没有大的变化，以正丙醇为测试化合物，柱效约下降 3.45%。本方法对正丁醇以后出峰的组份，回收率高于 85%，定量重复性标准偏差小于 5%。通过对五种白酒的测定，证明可以用于白酒的定性和定量分析。

气相色谱法分析白酒的 非挥发性酚类化合物

付玉军 胡国栋 龚书宝
轻工业部食品发酵工业科学研究所 北京

蒸馏酒中除含有挥发酚外，尚含有一定数量的酚醛和酚醚。我组在一九八〇年进行的试验工作中，曾对白酒中的挥发性酚类化合物进行过分析，从茅台酒中首次析出34种挥发性酚类组分，本试验仍以茅台酒为主要对象，研究白酒中非挥发性酚类化合物的测定方法。

酒样先在旋转式真空蒸发器中浓缩至干，蒸发器使用PH3-4的5%酒精水溶液洗涤，然后流经事先已装好的水不溶性聚乙炔吡啶酮吸附柱，用10毫升蒸馏水洗涤，以洗去非酚类组分，最后用1%的二甲基甲酰胺水溶液洗脱，收集洗脱液，在旋转式蒸发器上减压浓缩至干，于残渣中加入衍生能力较强、且在鉴定时由板上沉积二氧化硅易去的BSTFA将酚类化合物转化为挥发性TMS衍生物，再以SE-30毛细管柱作气相色谱分析，根据各组分的保留时间与标样比较后加以定性，组分的鉴定主要依靠色质联用分析。

採用本法首次从茅台酒中析出34种非挥发性酚类化合物：对羟基苯甲醛，间羟基苯乙酮，水杨醛，香草醛，邻羟基苯乙醛，邻羟基苯丙醛，对羟基苯甲醚，对羟基苯乙醚，对羟基苯丙醚，香草醚，4-羟基-3-甲氧基苯丙醚。其中邻羟基苯乙醛、邻羟基苯丙醚、4-羟基-3-甲氧基苯丙醚尚未在国外的酒类香味成分文献中见过报导。4-羟基-3-甲氧基苯丙醚可看作是阿魏醚的加氢产物，来自谷物基料的阿魏醚在发酵与蒸馏过程中已消耗殆尽而不再在白酒中存在，但由其衍生的降解产物，如香草醚、香草醛、4-乙基苯酚、愈疮木酚等均可从白酒中析出，4-羟基-3-甲氧基苯丙醚的析出有助于证实上述衍生途径的推断。

应用增量法估测，茅台酒中香草醛、对羟基苯甲醚和香草醚的含量分别为30, 11, 8 ppb。再根据组分峰的面积估测，茅台酒中其余非挥发性酚类化合物的含量约在ppb至数十ppb的范围，其数值低于啤酒和葡萄酒的含量，也低于国外经橡木桶貯存的蒸馏酒，这与白酒未经橡木桶貯存的工艺有关。至于这一族化合物与茅台酒香味之间的关系，尚待进一步研究。

气相色谱分析蔗渣半纤维素的糖组成

楊精干 张宏书

(中国科学院广州化学研究所)

采用5%XE-60和5%OS-138分别涂于酸洗80/100目102担体上作固定相,依次填入色谱柱,用其作鼠李糖、岩藻糖、来苏糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖等糖腈乙酯的分析;以4,4'-二异丙基联苯作内标,研究不同反应条件对制备糖腈乙酯的影响;测定了用不同碱浓度抽提蔗渣综纤维素所得各级份半纤维素三氧乙酸水解产物的糖组成。

实验部分

一. 仪器: 一台装有氢焰离子化检测器SIGMA 2B气相色谱仪, 一台056日立双笔毫伏记录器。

二. 气相色谱分析

用6N盐酸浸渍102担体(80-100目)6小时, 抽滤去浸渍液, 用水洗涤至中性且没有氯离子, 110℃烘干。一根2米×4毫米的不锈钢色谱柱, 前段装入5%XE-60/102担体6.4克, 后段装入5%OS-138/102担体3.2克, 安装于色谱仪上, 以30毫升分通入氮气, 在220℃下老化24小时。分析时, 汽化温度250℃, 柱温205℃, 检测器230℃, 载气量不变。

结果和讨论

一. 色谱柱的分离效能

上述色谱柱分析制得的糖腈乙酯, 得到如图-1的色谱图。图-1表示, 该色谱柱在半小时内可使这些单糖的糖腈乙酯得到较好的分离。曾用XE-60和OS-138单独对糖腈乙酯分析, 其分离次序相同, 前者对五碳糖分离较好, 后者对六碳糖, 尤其是葡萄糖和半乳糖有很好的分离效果。本实验分段填装柱, 适宜于含有五碳糖和六碳糖的天然多糖水解产物的分析。

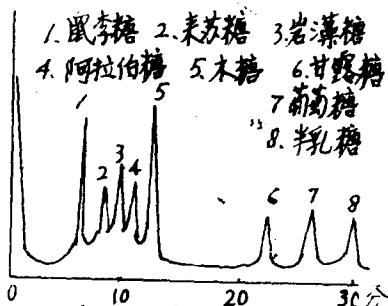


图-1在XE-60/102担体+OS-138/102担体上糖腈乙酯色谱图

二. 反应条件对制备糖腈乙酯的影响

用4,4'-二异丙基联苯作内标, 配制成含糖和盐酸羟胺约5%的吡啶溶液, 脎化30分钟。在脎化时, 均取两个样品, 使其中一个吡啶液含水10%。乙酰化反应时, 加入与吡啶同体积的酞酐。在80°, 90°和100℃反应温度下(脎化与乙酰化温度相同), 考察含水与否和乙酰化反应时间对制备糖腈乙酯

的影响。

糖腈乙酯的制备效果，用单糖对内标的相对响应值 S' 来表示， S' 越大，说明反应生成的糖腈乙酯越多。用阿拉伯糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖作试验，其反应规律基本相同，在各个反应温度下，含水试样的 S' 值略高于相应的无水试样。图-2表示木糖在 80°C 温度下 S' 值的变化曲线。这些反应中，少量水的存在，水解反应并不显著且可能有抑制其它副反应的作用。有水试样反应产物的颜色均较无水试样浅淡；反应温度 100°C 的 S' 值比 80°C 和 90°C 时为低，且30分钟后 S' 值不再升高，如图-3所示。反应温度高时，产物颜色较深，同一反应温度下，产物颜色随反应时间增长而加深，说明制备单糖的糖腈乙酯的反应过程是复杂的。糖腈乙酯的制备以较缓和的反应条件，较短的反应时间为宜。

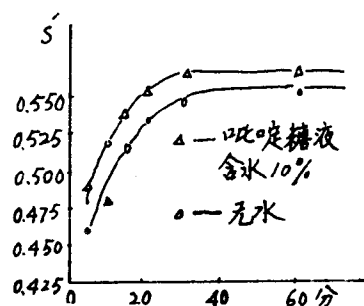


图2 80°C 下吡啶糖液含水对木糖乙酯化的影响

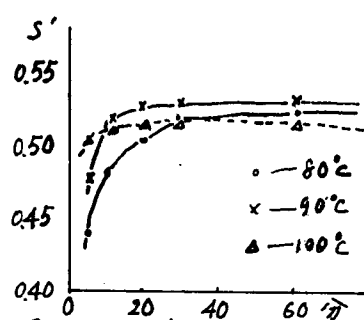


图3 不同温度下阿拉伯糖乙酯化时间与 S' 值关系

三、蔗渣半纤维素组成的分析

用浓度不同的碱液，分级抽提含糖134蔗渣综纤维素的半纤维素，得到各级份半纤维素，用三氯乙酸法水解成单糖。水解产物制备成糖腈乙酯，脲化和乙酰化都用 90°C ，反应30分钟。色谱分析结果如表-1所示。

表-1 蔗渣综纤维素分级碱抽提的半纤维素相对含量及其单糖的组成

分级碱抽提半纤维素	综纤维素%	半纤维素单糖组成				
		阿拉伯糖	木糖	甘露糖	葡萄糖	半乳糖
水	14.3	8.2	89.4	<0.1	1.2	1.0
1% KOH	29.4	10.5	88.2	0.2	0.8	—
3% KOH	18.2	5.0	94.3	—	0.7	—
5% KOH	6.2	4.6	95.4	—	—	—
17.5% KOH	22.1	2.6	96.0	—	1.4	—
24% KOH	4.6	3.4	91.7	0.7	3.1	0.8
17.5% KOH + 4% 吡啶	5.0	—	11.0	11.1	76.5	—

表中数据表明，蔗渣半纤维素主要为阿拉伯木聚糖。在水抽提级分中，半乳糖含量较其它级份的高得多，说明其含有少量水溶性阿拉伯半乳聚糖。最后抽出级份中，木糖含量大大减少，甘露糖和葡萄糖明显增加，表明这一级份是以葡萄糖甘露糖为主。

玉冰烧酒香气成份的研究

(江苏省日化所) 金佩璋等

实践证明：斋酒是玉冰烧酒的基础香，浸肉则形成其特殊风味的豉香，二种香气组成份融合一体构成了玉冰烧酒的风格。本文首先研究斋酒香味成份，阐明其不同于其它类型白酒的特征所在，进而研究由浸肉形成的新组分。

试验条件：(1)102G 色谱仪，填充柱直接进样，分析低沸点酸，醇，酯。(2)日本岛津 LC-2 型高效液相色谱仪，用 20cm YWGCH-18 反相柱分析 β -苯乙醇。(3)美国 Packard-430 型色谱仪，OV-101 柔性毛细管柱分析高沸点中性组分。(4)有疑问的峰在日本 JMS D-300 色-质联用仪上进行扫描。

结果与讨论：(1)斋酒的香味组成：白酒通常是以酯肪酸乙酯为主体香，每 100ml 中总量变高达数百毫克，而且含有相当量乳酸乙酯（约 100 mg/100ml）。典型的米香型酒桂林三花酒，其乙酸乙酯和乳酸乙酯分别为 40 和 80 mg/100ml 左右，并含有较多量 β -苯乙醇（约 3mg/100ml）。然而在斋酒中总酯仅几个毫克。乙酸乙酯和乳酸乙酯分别为 20 和 10 mg/100ml。相反一般白酒中含量较少的杂醇油（指正丙醇、异丁醇、异戊醇）却大于 100mg/100ml 而占首位。这是液体发酵工艺形成的，其组成很象威士忌，白兰地原酒，而不同于其它类型的白酒。在斋酒中 β -苯乙醇高达 7 mg/100ml，体现了大米制低度酒特色。以上组成浸肉前后基本不变。(2)浸肉形成的特异成份；通过生产查定，取不同浸肉条件的样品分析结果，确认四部成分 ($1_1, 1_2, 1_3, 1_4$) 的增长与浸肉直接有关，根据色谱出峰位置与质谱扫描判断，它们均不是日本烧酒中的油类物质（壬二酸乙酯半醛）。鉴于不饱和脂肪酸氧化最终产物为壬二酸，根据酒中酸酯平衡反应机理，合成了壬二酸二乙酯，其色谱位置与质谱图和 1_4 完全相符。并验证了 1_4 受电子轰击失去乙氧基 ($m/e 45$)。出现 $M^+ - 45 = 199 m/e$ 大峰，而无分子离子峰的规律。 1_3 为 1_4 的 $n-1$ 同系物即辛二酸二乙酯， 1_1 和 1_2 是同系物都具有二酯基团，有待进一步研究。此外还检出三个缩醛（辛、壬、癸醛）在浸肉过程中有不同程度的增加。

总甜菊甙的衍生气相色谱分析研究

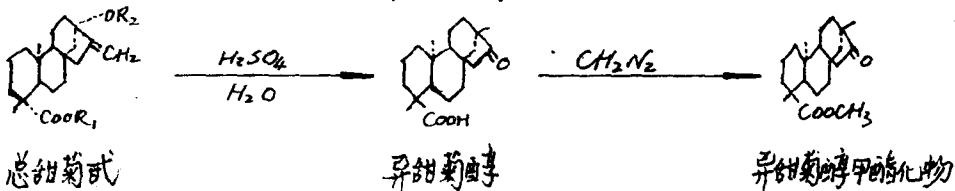
詹益兴、周敏、张红艳、周继红、谢国定

(长沙化工研究所)

甜叶菊属菊科宿根多年生草本植物，学名 *Stevia Rebaudiana Bertoni*，原产南美洲，数百年来，当地居民将其叶子直接作甜味调料使用。由于其叶、茎提取物不但甜度高，味质好，而且还具有人工合成的糖精等甜味剂所莫及的特点，例如：安全无毒，对某些疾病有一定疗效等，因此，甜叶菊甜料的开发研究工作已成很受重视的课题。

总甜菊甙系指甜叶菊中所含甜味组分之总称。因总甜菊甙各组分的分子量较大，故需制成适宜的衍生物以后才能进行气相色谱分析。

本工作建立了简便可行的衍生气相色谱测定总甜菊甙的方法。在硫酸存在的条件下，把总甜菊甙水解为异甜菊醇，然后，用几乎可获理论产量的甲酰化试剂——重氮甲烷使异甜菊醇中的羧基甲酰化，该衍生过程如下：



註：R₁可为氢或葡萄糖基，R₂可为鼠李糖或葡萄糖基。

所得的酯化衍生物以角鲨烷为内标，在以5% SE-30涂于60目上试101为色酸洗载体上为柱填料长1米内径3毫米的气相色谱柱上进行分析。测定结果表明，本方法是量的变异系数小于2%，t-检验的实测值小于t_{0.05}之规定值，也即其精密度和准确度均能达到定量分析要求。

此外，本工作还对含砷量作了测定，柳州生物研究所和长沙市化工研究所的试样中，其含砷量均小于0.1ppm，低于日本白水通商株式会社所规定的含砷量指标(小于2ppm)。

(全文见《色谱增刊》1985年)

参考文献

- [1] 三桥博，上野纯子，佐田哲也，药学杂志，95(1)，127(1975)
- [2] 坂本征则，神田博史，村上国子，田中治，药学杂志，95(12)，1507(1975)
- [3] 中岛肇，广门雅子，宇佐美博幸，清入茂，远藤美美，东京工研年报，30(1)，153(1979)
- [4] A.D. Kinghorn, N.P.D. Nanayakkara, D.D. Soejarto and P.J. Medon; *Journal of chromatography*, 237, 478 (1982).

顶空色谱法测定食品添加剂中的残留溶剂

俞燕君

(北京市化工研究院)

食品添加剂中残留的微量溶剂乙酸乙酯的测定用顶空色谱法(HSGC)是最灵敏和最有效的。^[1]本方法所使用的仪口是改装的北分厂SP-2305毛细管柱色谱仪, C-RIB微处理器, FID检测器, 选择色谱分离条件时, 需考虑乙酸乙酯峰不能和样品中的乙醇、溶剂THF以及THF中所带有的杂质峰重叠。我们选用了自制的OV-17SCOT毛细管柱分离(总柱效为101500理论塔板数), 分流比65:1, 柱温100°C。固体样品溶于THF-H₂O混合溶剂中, 放入一个硅橡胶片密封的100mL玻璃瓶内于43°C平衡, 医用注射器取样, 进样2mL, 峰面积增大的内加法定量。用溶剂THF中的一个与乙酸乙酯相邻的杂质峰作参比标准与乙酸乙酯求出相对峰面积比进行定量计算。本方法的精密度良好, 乙酸乙酯含量在0.004%-0.01%范围内, 相对偏差2.25%, 符合色谱的一般要求。用回归分析作定量数据处理,^[5]求出回归方程 $y=2.443x-0.099$, 相关系数 $r=0.999$, 标准剩余差 $S=0.034$, 说明了乙酸乙酯的含量与相对峰面积比之间的线性是高度显著的, 精确度也很好。我们对比了以峰面积计算与以相对峰面积比计算的精密度与准确度, 以及各种操作条件变化对两种计算法的影响, 实验证明以相对峰面积计算不仅精密度与准确度高而且操作条件可在较大范围内变化, 例: 取样量可在1.4-2.4mL变动, 平衡温度可在±4°C范围内波动, 平衡瓶内压力的较大变化都不影响定量的准确度。还对溶剂直接进样与HSGC法作了对比, 其定量结果完全一致。HSGC法定量要得一个满意的定量结果常需要专门的仪口设备,^{[3][4]}本文叙述了用简单的仪口设备和简便的操作条件及操作技术作HSGC分析, 可以得到比较满意的定量分析结果。

参考文献:

- [1] H. Hachenberg and A. p. Schmidt, "Gas Chromatographic Headspace Analysis" (1977)
- [2] B. V. Ioffe & A. G. Vitenberg, "Headspace analysis and related methods in Gas Chromatograph." (1984)
- [3] B. Kolb, J. chromatogr. 122; 553 (1976)
- [4] Pauschmann, H., Chromatographia, 3, 376 (1970)
- [5] 中国科学院数学研究所 回归分析方法 129页.

毛细柱GC/FT-IR鉴定香烟烟气化学成分

王永华 周文敏 冯惠华 江罗兰
 北京大学地理系 中国环境监测总站 中国环境科学研究院

1966年, Low首次报道了GC/FT-IR的实验, 1969年, 计算机控制的FT-IR光谱仪研制成功。70年代中, MCT检测器和涂金硼硅酸盐玻璃光管的问世, 开创了毛细柱GC/FT-IR的新时期。目前CGC/FT-IR灵敏度已达 $10\sim 100$ 纳克, 并且每秒钟可测量20个光谱。这一研究成果使CGC/FT-IR得到应有的信誉。

本文作者将GC-9A毛细柱色谱与带毛细柱接口的170SX付立叶变换红外光谱联机, 在国内首次应用于香烟烟气化学成分鉴定, 得到比较满意的结果。

实验部分

样品处理 采用溶剂吸收法收集香烟主流烟气。使用GC-9A气相色谱仪, FID检测器, PEG-20M 65米长玻璃毛细柱, 分流进样2微升, 程序升温 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 初温 42°C , 终温 180°C , 分析时间150分钟, 汽化室和检测室温度 250°C , 结果见图1。CGC/FT-IR联机条件, GC-9A气相色谱仪, 170SX付立叶变换红外光谱仪, 带毛细柱接口附件, FT-IR系统装有KBr分束器, 液氮冷却的MCT检测器, 检测范围 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$, 光管直径2毫米, 长42厘米, KBr晶体窗口, 自制毛细柱与FT-IR传输线联接部件, 联机色谱柱程序升温 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 初温 50°C , 终温 200°C , 汽化室 250°C , 传输线及光管 220°C , CGC/FT-IR联机流程见图2。

结果与讨论

从图1看到, 香烟主流烟气中化学成分很多, 但该CGC/FT-IR联机系统灵敏度只达到 5×10^{-8} 克, 因此, 从图1中只得到33个红外重建色谱峰见图3。从中鉴定出17个组分, 表1 CGC/FT-IR鉴定的香烟主流烟气中的化学成分

结果见表1。辛酮异构体的IR见图4。与GC/MS比较, 鉴别异构体是它的突出优点。由于CGC/FT-IR能提供完整的分子结构信息, 故它是定性分析不可缺少的手段。

组分名称	组分名称	组分名称
己烯-1	环戊酮	4,2-环氧+四烷
丁醛	乙酸	2,4,6-三甲基苯乙酮
甲苯	糠醛	4-异丙基环己烯-1
辛酮-4	氯代丙酮	环戊烯-1-酮-3
辛酮-13	2,5-二甲基呋喃	5-乙基糠醛-2
辛酮-2		3-甲基环戊烯-2-酮-1

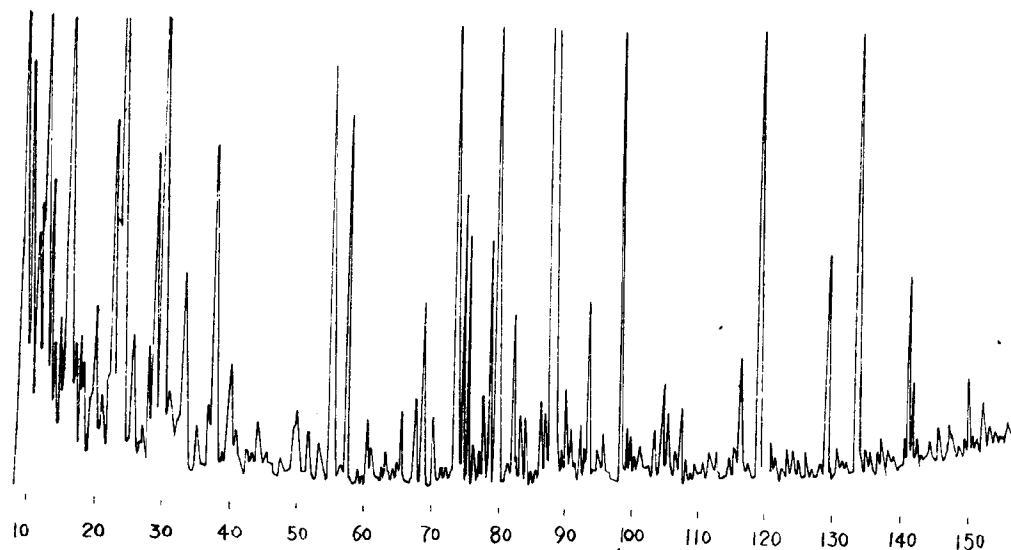


图1 香烟主流烟气毛细柱色谱图

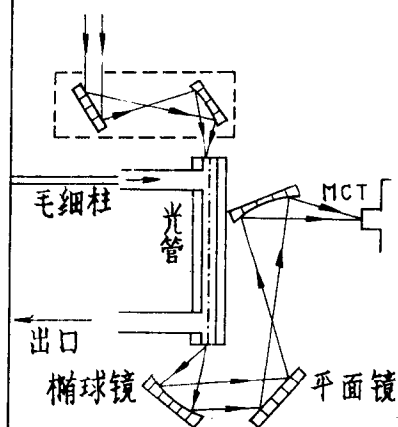


图2 CGC/FT-IR流程图

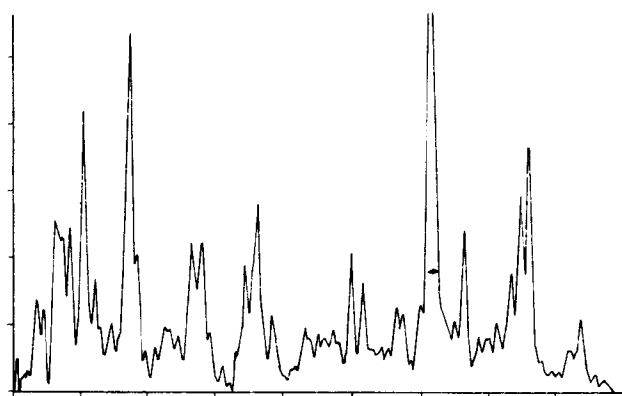
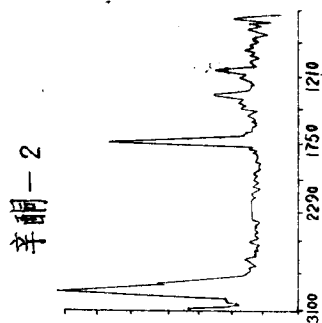
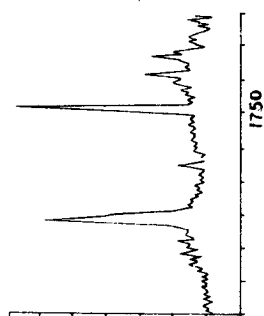


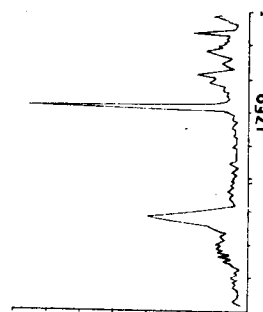
图3 CGC/FT-IR 重建色谱图



辛酮-2



辛酮-3



辛酮-4

图4 辛酮异构体IR光谱

气相色谱法分析纸品乳液中残余单体含量

罗传秋 蒋硕健 马斌 孙高

(北京大学化学系) (北京东方化工厂研究所)

聚合反应产物中残余单体的消除和分析是很重要的,这直接关系到产品的质量和用户使用人员的健康。为此研究了丙烯酸酯类纸品乳液中检测残余单体的气相色谱法。

实 验 条 件

本实验用 102-GD 型气相色谱仪, $\phi 3 \times 2000$ 不锈钢柱, FID 检测器, 聚丙烯二醇己二酸酯固定液, 60-80 目 6201 担体, (王水处理后过筛), 柱温 130°C , N_2 为载气, 内标定量分析法。

实验中着重解决了以下问题:

1、检测器的选择: 丙烯酸酯类纸品乳液是水包油型。大量的水在色谱分析中是首先要考虑的问题。用 FID 检测器可以排除水出峰对组份的干扰, 并且大大提高了检测灵敏度。

2、标准溶液的配制: 乳液分析的准确性关键是要配制好标准溶液, 由于丙烯酸酯类纸品乳液中残余单体, 主要有丙烯酸丁酯 (BA), 苯乙烯 (st), 丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHA) 油溶性有机物, 因此, 选用溶剂来配制标准溶液, 这种方法所得标准曲线的线性好, 其相关系数分别为 0.99962 (BA), 0.99997 (st), 0.99998 (2-EHA)。

3、内标物及其添加方法: 由于被分析对象在乳液的“油相”中, 所以选择的内标物正丁基苯 (n-BS) 亦是油溶性的。在被分析的乳液中添加 n-BS 时, 必须先将 n-BS 充分混匀后再用水稀释, 否则会引起误差。

4、样品的稀释: 丙烯酸酯类纸品乳液是相当粘稠的。因此需加入分散剂一水, 稀释后再打入 GC 分析。加入水的量要以样品的稠度而定, 加入水后须充分摇匀, 使新加入的水充分乳化, 否则亦会引起误差。

结果与讨论

我们用 GC 法分析了深度聚合法和 Co-60 , γ -射线辐照法两种方法, 在不同条件下消除过的系列样品, 下各举一例列表如下: 见下页

由表 1、图 1、可见, 乳液中残余单体的含量随引发剂的增加而下降, 当加入过量引发剂的量为 0.2%, 就可达到要求的指标, 即残余单体的总含量在 1000 ppm 以下, 再增加引发剂的量, 残余单体量下降不明了。

表1 加入过量引发剂深度聚合法

编号	0	1	2	3	4	5	6	7
引发剂量(%)	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50
BA(ppm)	1200	600	>225	225	50	~0	~0	~0
St(ppm)	150	100	50	50	~0	~0	~0	~0
2-EHA(ppm)	2500	1675	1025	850	750	675	500	475
W_{Σ} (ppm)	3850	2375	>1800	1125	800	675	500	475

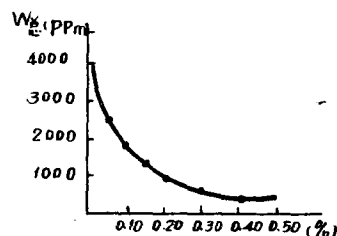


图 1

表2 用Co-60 γ -射线辐照法

编号	0	1	2	3	4	5	6
剂量率 rad/s	0	40	40	40	40	40	40
时间(hr)	0	0.5	1	4	8	10	14
W_{BA} (ppm)	>650	650	300	50	~0	~0	~0
W_{St} (ppm)	225	125	50	25	~0	~0	~0
W_{2-EHA} (ppm)	1350	1200	900	250	150	100	~0
W_{Σ} (ppm)	>2075	1975	1250	325	150	100	~0

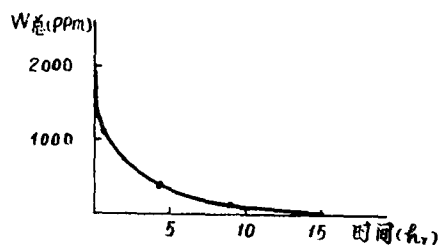


图 2

由表2、图2可见乳液中残余单体的含量随辐照时间的增加而下降；当辐照时间为1.2小时即可达到要求的指标。

由表、图、对照可见，辐照法消除残余单体的效果较深度聚合为好，尤其是对2-EHA的消除是理想的。这与文献中报导的结果是一致的^(a)。

总之，GC法对于丙烯酸酯类多元共聚乳化液这种较难分析的体系的分析结果是可行的。我们已将其用于生产中。

皮革鱼油加脂剂中腥臭味成份的气相色谱法的研究

朱昌明 叶辉 朱建军

(浙江工学院, 杭州)

本文应用顶空气相色谱法, 在所选择的色谱操作条件下, 通过针筒反应对皮革鱼油加脂剂的气相组成进行了分类, 然后用茚三酮反应与测定保固值相结合的方法, 确定了三甲胺系皮革鱼油加脂剂中腥臭味成份之一, 并论述了它是氧化三甲胺在细菌作用下分解产物。

实验条件

仪器: SP-2305E 型气相色谱仪(氢焰离子化检测器)。色谱柱: GDX-102, (60~80目)。不锈钢柱 3M × 4mm(内径)。载气: N_2 30ml/min。柱温: 180°C。样品: 丰满鱼油加脂剂(浙江普陀皮革厂25)。

实验与讨论

(一) 气样的气相色谱分离:

将样品置入如图1的圆底烧瓶中, 抽除上部空气, 关闭两通活塞, 放入 50°C 恒温水浴槽中, 待气泡平衡后, 从取样孔抽取 5ml 气样进行色谱分离, 得图2气样色谱分离图。

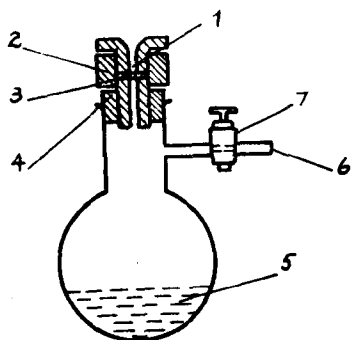


图1 顶空气抽样装置图

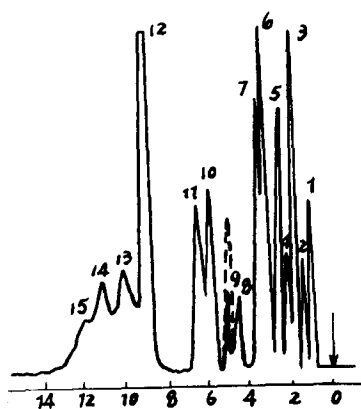


图2 皮革鱼油加脂剂顶空气油样色谱图

(二) 针筒反应实验:

用注射器从取样孔抽取 10ml 气样, 每次分别为事先放入针筒的钠皂, 浓 H_2SO_4 等反应, 再取 5ml 反应后的气样进行色谱实验, 结果如表1。

根据文献^[2], 由表1的结果可知图2色谱峰分别为: 1. 烷烃 3. 醛, 4. 15 烷烃, 5. 6. 10 醛或醇, 7. 11 芳烃, 8. 醇或酮, 9. 碱性化合物, 12 芳烃或烷烃, 2, 13 14 尚不能判断属何类物质。

(三) 9号峰的定性实验:

上述实验结果中, 9号峰为碱性化合物。文献^{[3][4]}指出: 鱼和动物

表1 针筒反应实验

消除剂	反应结果	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
钠片		F	F	A	F	A	C	E	A	F	A	E	F	F	C	C
浓 H_2SO_4		C	F	A	F	A	A	E	A	A	A	E	C	A	E	E
浓 $H_2SO_4:H_2O$ =7:3		F	F	C	F	C	A	F	A	A	A	F	F	A	C	F
2ml 90~95% 磷酸+KI加剂		E	F	A	F	C	A	E	F	A	A	F	F	E	E	F
$KMnO_4$ 饱和溶液		C	C	C	E	C	C	F	A	A	A	F	F	A	C	F
5ml 乙醇+ 2滴浓硫酸		F	E	C	E	C	A	C	A	/	/	/	/	A	A	A
2.5克NaOH溶于 5ml水中		E	E	C	E	C	C	C	F	F	C	E	F	F	C	E

体内存在有氧化三甲胺。氧化三甲胺在空气中的细菌作用下会分解出三甲胺,即 $(CH_3)_3NO$ 细菌 $(CH_3)_3N + HCHO$ 。三甲胺既为碱性化合物,又有腥臭气味^[5],据此进行如下实验:(1)将已知纯三甲胺气体混入样气中进行色谱实验,结果9号峰明显增高(见图2虚线色谱峰)。(2)分别测定已知纯三甲胺气体与9号峰的保留时间,结果均为56s,

二者完全一致。(3) $(CH_3)_3N + HCl \rightarrow (CH_3)_3NHCl$ ^[6]。将样气与1:1 HCl进行柱前反应,再对反应后的气体进行色谱实验,结果9号峰消失。(4) $(CH_3)_3NHCl + NaOH \rightarrow NaCl + (CH_3)_3N + H_2O$ ^[6]。在实验(3)反应后留下的液体中,再加入NaOH至体系呈碱性,再抽取反应后的气体进行色谱实验,结果9号峰重新出现。由上述实验结果断定9号峰为三甲胺。

(四) 氧化三甲胺的分解实验:将新合成的氧化三甲胺放置于烧杯中,盖上表面皿,放置十多天后,有明显腥臭气味,放置时间越长,腥臭气味越重,且与皮革鱼油加脂剂中的气味完全一样。对氧化三甲胺放置后的分解产物进行气相色谱实验,结果为三甲胺与甲醛。此实验现象,笔者认为生产中腥臭味回发的原因之一,应为氧化三甲胺的不断分解。

结论:

1. 上述实验结果表明,应用顶空气相色谱法研究皮革鱼油加脂剂的腥臭味成分是可行的。
2. 三甲胺是皮革鱼油加脂剂的腥臭味成分之一,且为氧化三甲胺的分解产物。
3. 醛、酮、羧酸、烯炔类化合物,也可能有腥臭气味,关于这方面的研究工作有待进一步进行。

参考文献:

- (1) A. E. Bailey. Industrial oil and Fat products (1951)
- (2) 中国科学院化学研究所色谱组编《气相色谱法手册》科学出版社(1971)
- (3) 《汉译海氏有机化合物辞典》科学出版社 895页(1966)
- (4) T. D. STEWART AND SHERWIN MAESER. J. Am. Chem. Soc. 46, 2585 (1924)
- (5) 大连理工大学微细所, 华东石油学院有机化学教研室编《有机化学》人民教育出版社(1980)

聚丙烯酸酯胶乳中残余单体的测定

李淑华 莫正烈 周承德

(中国科学院成都有机化学研究所)

一. 前言

皮革填充修饰上,常采用丙烯酸酯为主体的共聚物,其主要原料是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。该共聚物系经乳液聚合而得,测定胶乳中残余单体含量,对于聚合反应中原有酯类的转化率、环境保护、聚合物的稳定性及物理机械性能都有重要意义。我们选用正庚烷萃取胶乳中残余单体,用GC仪对这些残余单体进行定性、定量分析。分析结果表明,GC法准确度高,于化学法,为产品的快速、准确的分析控制提供了有效的手段。

二. 设备及条件

仪器: 102 GC气相色谱仪(上海)。固定相: 1,2-丙二醇己二酸聚酯: 102白担(60-80目)=10:100。色谱柱: 2Mx中4mm螺旋柱(不锈钢)。柱温: 140°C; 气化温度 120°C。载气: N_2 25ml/min; H_2 25ml/min; Air 400ml/min。析知: 氨焰, 进样量: 0.2ml。

三. 问题的提出

用化学法测定丙烯酸酯共聚物中的残余单体,操作时间长过程繁琐,且样品溶液中产生聚合物,给终点判定造成一定困难,使测定结果误差偏大。用GC仪对残余单体进行定性、定量分析,其分离效率高,测定误差小,是一种较为理想的分析方法。为此,我们对一些关键条件及可能的问题进行了初步探讨。1. 萃取溶剂的选择。选择适宜的溶剂萃取胶乳中的残余单体,对于萃取率具有直接影响。我们选择了无水乙醇、无水乙醚、正庚烷和丙酮等作为萃取剂,对样品的分离效率进行了考察。结果发现,用无水乙醇、正庚烷,分离效率较高。但无水乙醇沸点太低,给分析结果带来明显误差,而正庚烷沸点较高(98°C),且分离效率也较高。是作为胶乳中残余单体理想的萃取剂。2. 固定相的选择。我们选用以下几种作为色谱柱的固定相: ① PEG(聚乙二醇) ② DNP(二苯基苯二胺) ③ 1,2-丙二醇己二酸聚酯。结果发现,用1,2-丙二醇己二酸聚酯作固定相,分离效率高,峰形对称,保留时间恰当,是作为分离丙烯酸酯类共聚物中残余单体的理想固定相。3. 胶乳/正庚烷比值与残余单体萃取率的关系。我们在胶乳量一定的情况下,改变正庚烷的比例,考察了胶乳与正庚烷的比例选择对残余单体萃取率的影响,结果见图1。由图1可见,虽然胶乳/正庚烷比值在不同情况下都能萃取残余单体,但随着正庚烷用量的增加,所得峰面积A(CM²)却不断下降。我们选择了胶乳/正庚烷=1:0.2(体积比)。在此条件下,残余单体萃取率高,峰面积都基本上保持在最高值,较能真实地反映出胶乳中的残余单体含量。4. 萃取时间和温度对结果的影响。我们在最佳萃取比例基础上又考察了萃取时间和温度对结果的影响(见图2,图3)。我们用萃取时间和温度各对峰面积作图,结果发现,萃取时间10分钟左右, A达最大值。萃取温度60°C左右, A亦为最大值。故选择了萃取时间10分钟,温度为60°C作为萃取胶乳中残余

单体的条件。从上述试验可以看出,萃取条件的选择,将会直接影响到实验结果的准确性。5. 定量方法。将试样丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯各在万分之一天平上称重,配成3%以下正庚烷溶液,准确取样0.2ml注入GC仪,从所呈谱图标出其峰面积A。这既是标样浓度和标样峰面积。用带塞口的10ml广式量筒,按脱乳/正庚烷=1:0.2取样(体积比),经上述条件处理后,吸上层清液,准确取样0.2ml进行分析测定,标出峰面积A,以上两项测定我们均重复进样10次,求得S小于3%。残余单体含量由下式计算: 残余单体(MA, EA, BA)% = 样品峰面积 × 标样浓度 / 标样峰面积 (式中MA-丙烯酸甲酯, EA-丙烯酸乙酯, BA-丙烯酸丁酯), 面积采用峰高乘以半峰宽计标。部分样品化学法与色谱法分析结果对比如下:(见左表)。6. 为验证GC法测试结果的准确性,我们特意在万分之一

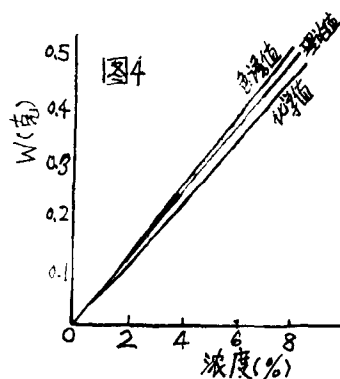
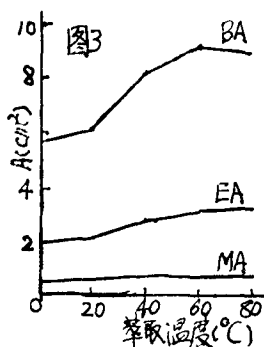
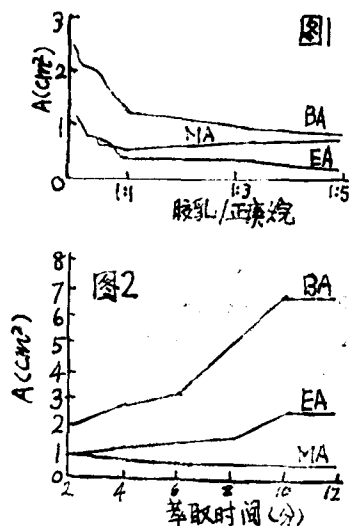
样品 No.	化学法%	色谱法%
Scc-T ₂	1.234	1.043
Scc-T ₄	0.744	0.477
LF-79	1.462	1.000
LF-80	1.680	0.454
LF-81	1.014	0.651
LF-82	2.331	1.876

和上面配制不同浓度的标准溶液,然后将此标准溶液分别用化学法和色谱法析验,结果如坐标图4所示。从图4可以看出,用色谱法测定丙烯酸酯类单体,其结果较化学法更为优越。表明用GC仪测定聚丙烯酸酯乳中残余单体含量,是一种理想的分析手段。我们认为造成化学法结果偏高,是因为萃取而产生聚合物,被聚合物吸附的溴不能迅速

放出,造成终点判定上的误差。其反应过程如下: $KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3Br_2$, $3CH_2=CH-COOR + 3Br_2 \rightarrow 3CH_2Br-CHBr-COOR$, $Br_2 + 2KI \rightarrow 2KBr + I_2$, $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$ 。

四. 结束语

用GC仪测定丙烯酸酯类为主体的共聚物中的残余单体,是一种快速有效的分析方法,它能夠测定从PPM级到30%以上丙烯酸酯类共聚乳中的残余单体。适用于工厂实验室的一般常规分析,是一种值得应用的分析方法。参考文献: 1. J. Dandory, J. Chromatography, 56, 126 (1972)。2. 化学分析, Vol. 23, 678 (1974)。3. 依田, "3. n 世", Vol. 46 [10], 79 (1978)。4. 脱乳丙烯酸酯类共聚物中残余单体和溶剂的测定 1972, Bb I II 18, 92-92。5. 皮革与塑料生产的化学分析析验。



毛细管超临界流体色谱

林文瑛 楊明教

(石油化工科学研究院)

随着色谱分离技术的不断发展,在色谱领域中,不断地出现新技术和新方法。近来,引起人们注意的新的领域是超临界流体色谱。由于超临界流体具有粘度和溶质扩散系数接近于低压气体,而溶剂力却与液体相似的独特的性质,因而超临界流体色谱可以分离气相色谱不能分离的高分子量化合物,聚合物,热稳定性差以及挥发度低的化合物,并且单位时间内移动的线速和分离效率都可以超过液体色谱。

早在六十年代初,填充柱超临界流体色谱的工作就有报道,当时由于高效液体色谱的发展,大多数样品的分离都可以在液体色谱中完成,再加上超临界流体色谱的实验技术比较困难,因此填充柱超临界流体色谱并没有显示很大的优越性,致使超临界流体色谱的发展速度一直很慢。八十年代初,毛细管超临界流体色谱问世,由于毛细管色谱柱的低压降和高渗透性大大地提高了分析速度和分离效率,因此毛细管超临界流体色谱显示了一些超过气体色谱和液体色谱的优先,短短的几年中,毛细管超临界流体色谱这个领域获得了迅速的发展。

图1 毛细管超临界流体色谱流程图

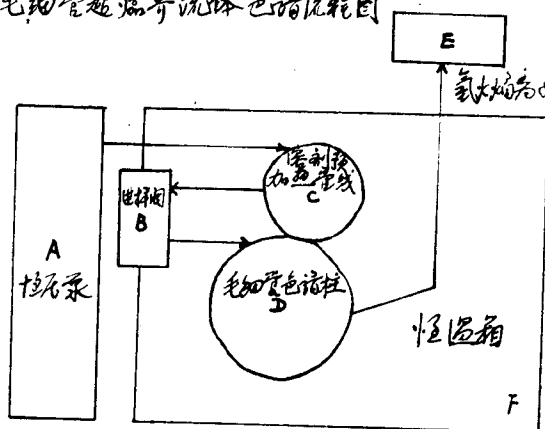
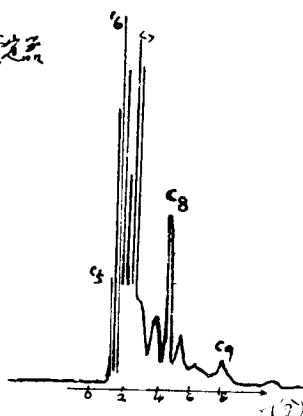


图2 直馏汽油超临界流体色谱图



为了探索超临界流体色谱在石油化工工业中的应用,着手细装了一台用氢火焰离子化检测器进行检测的毛细管超临界流体色谱仪。毛细管超临界流体色谱仪的主要部件和流程图如图1所示。

细装的毛细管超临界流体色谱和氢火焰离子化检测器联用的仪口上,用盛装交联的 SE-54 固定液的弹性石英毛细管柱,二氧乙烷作为移动相,首先分离了汽油。直馏汽油的超临界流体色谱图如图2所示。这一可喜的面头,为开展今后的工作增加了信心。