气相色谱法测定白酒中的杂醇

PB07206298 龚智良

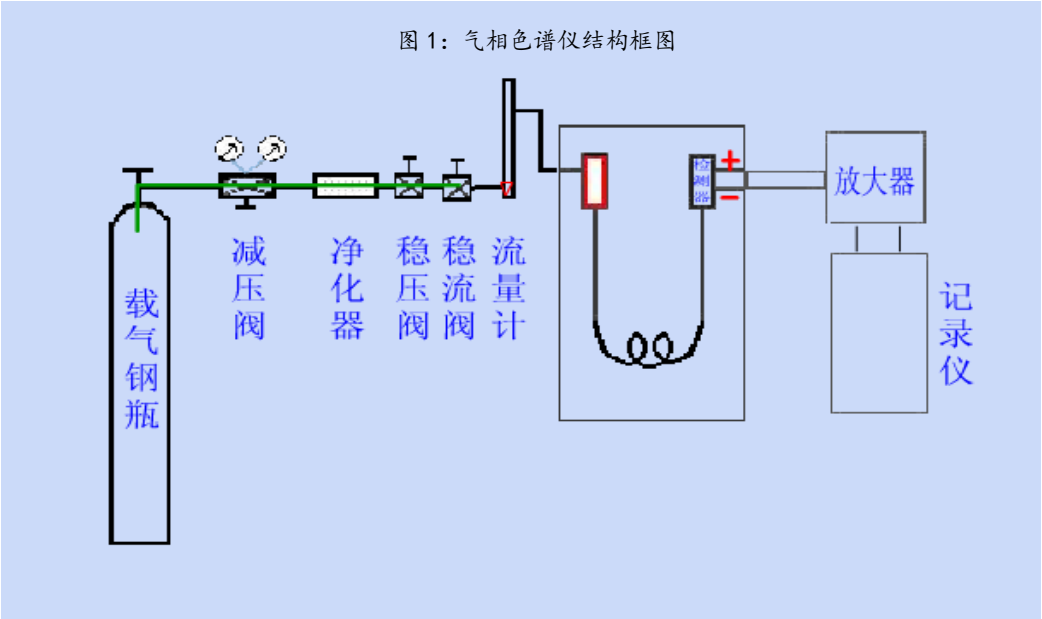
实验目的

1. 了解气相色谱分离的基本原理；
2. 了解气相色谱法常用的定性定量方法；
3. 了解 Agilent 6890N 气相色谱仪的构造及操作。

实验原理

气相色谱分离机理：气相色谱法是以气体作为流动相的一种色谱分析方法，待分析的样品在气化后被载气带入色谱柱，由于样品中各组分的沸点、极性或吸附性能不同，每种组分都倾向于在流动相和固定相之间形成分配平衡，经过多次的分配平衡之后，在载气中分配浓度大的组分先流出色谱柱。

图 1：气相色谱仪结构框图



色谱定性方法：有比较保留值定性，利用保留值经验规律定性，峰高加入法，双柱定性法，与其他定性的分析仪器联用定性，利用经验规律定性法等方法。

本实验定性方法采用比较保留值定性法，即在相同的色谱条件下，相同组分的保留值是一样的。比较保留值法比较简单，因此对于简单的样品，常常通过与标准物质对照来定性，比较保留时间即可确定哪个峰是要分析的组分。

利用保留值经验规律定性有碳数规律：一定温度下，同系物保留值的对数值与其分子中碳原子数成正比，即

$$\lg t_{R'} = A_1 n + C_1$$

还有沸点规律：在一定色谱条件下，同族具有相同碳数的碳链异构体，其保留值的对数与其沸点成正比，即

$$\lg t_{R'} = A_2 T_b + C_2$$

色谱定量方法：色谱分析中，在某些条件限定下，色谱峰的峰高或峰面积（检测器的响应值）与所测组分的数量（或浓度）成正比 。校正因子分为相对校正因子和绝对校正因子。

定量分析的方法有归一化法、外标法、内标法等。下面介绍归一化法：所谓归一化法就是以样品中被测组分经校正过的峰面积（或峰高）占样品中各组分经校正过的峰面积（或峰高）的总和的比例来表示样品中各组分含量的定量方法。其计算公式为

$$w(i) = \frac{m_i}{m} \times 100\% = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_n} \times 100\% = \frac{f_i' \cdot A_i}{\sum f_i' \cdot A_i} \times 100\%$$

仪器结构

气相色谱系统包括载气系统、进样系统、柱系统、检测系统和工作站五个主要部分。

实验步骤、现象及讨论

开机。

编辑完整仪器方法：老师事先已经编辑好了，因此不必再进行编辑。主要要注意的是载气流速要选择好，使得各个峰能够分开，而又尽可能减少测量时间。

测量： 测量正丙醇、正丁醇、异丁醇、甲醇四个样品，并测量混合样品和一种酒样品。每次进样前要先用甲醇洗涤注射器，再用样品洗涤注射器，各十到十五次。测量过程中，注意进样进样前确保仪器已经准备好下一个测量，而进样前要 prerun，之后确定可以进样之后再进样：取样 2μL，取样后一手持注射器（防止气化室的高气压将针芯吹出），另一只手保护针尖（防止插入隔垫时弯曲）。先小心地将注射针头穿过隔垫，随即快速将注射器插到底，并将样品轻轻注入气化室（注意不要用力过猛使得针芯弯曲）同时按下 start 键，拔出注射器，注射样品所用时间及注射器在气室中停留的时间越短越好。

除掉一个杂质峰之后，得到的四个纯样品的保留时间数据列在表 1 中。

表格 1：四个纯样品的保留时间

样品	正丙醇	正丁醇	异丁醇	甲醇
保留时间/min	5.294	5.462	5.581	5.165

家酒样品：得到的家酒样品的气相色谱图上能够看到一个很高大的 5.151 的峰，这应该是乙醇的峰。但是这个乙醇的峰保留时间比甲醇的还小，理论上应该要大一些，很难理解。估计是由于加样品的人不同，加样时的习惯不同，如加样速度，时间等等，造成保留时间与理论上产生偏差。另外一个可能的原因是一起本身在测量过程中出现的一些变化，导致侧脸数据差距很大。但是这个偏差还是太大，需要进一步进行实验探究才能弄明白。此外，家酒的谱图上有一个 6.229min 的峰，与之前标准样品的峰都没有重合，判断应该是一个新的物质，或者是四个标准物质中的一个，只是实验过程中产生了较大的误差，导致这个峰无法归属。

不过可以肯定的是，家酒样品中乙醇含量占绝大多数，而别的醇的含量非常小。

混合样品：混合样品五个峰的峰面积、保留时间和归属以及校正因子列在表 2 中（注意略去了一个含量很小的峰）。从表 2 可以看出来，这几个峰同样存在家酒样品测量过程中存在的问题。而且这里的乙醇峰与家酒样品的乙醇峰保留时间差距也是相当大。其原因有待进一步探究。由表 2 的校正因子，可以算出混合样品中几种纯的质量百分含量，同样列在表 2 中。

表格 2：混合样品测试数据及数据处理结果

保留时间/min	4.935	5.073	5.399	5.555	5.847
峰面积(pA*s)	238.99536	299.56720	587.57495	930.75275	721.16766
归属	甲醇	乙醇	正丙醇	异丁醇	正丁醇
校正因子	1.62	1.65	1.05	0.89	0.87
质量百分数	26.6%	27.1%	17.3%	14.6%	14.3%

实验中出现的保留时间重复性很不好的现象有待进一步的探究。

思考题

1. 色谱定性方法有哪几种？本实验使用的是什么方法？

答：色谱定性方法有比较保留值定性，利用保留值经验规律定性，峰高加入法，双柱定性法，与其他定性的分析仪器联用定性，利用经验规律定性法等方法。本实验使用的是比较保留值定性法。

2. 色谱定量方法有哪几种？归一化法有什么优缺点？

答：定量分析的方法有归一化法、外标法、内标法等。归一化法的优点在于其简便，进样量的多少与测定结果无关，操作条件（如流速，柱温）的变化对定量结果的影响较小。其缺点在于校正因子的测定较为麻烦，并且要求所有组分都能产生可测量的色谱峰。

3. 可以通过哪些途径实现色谱分离条件的优化？

答：改变载气流速可以直接影响到峰的保留时间，如使流速在整个过程中程序加快或减慢，可以达到用较短时间得到分辨率较高的谱图的目的。此外，还可以改变检测器的相关检测参数，如紫外-可见荧光光谱仪

的检测波长等。还可以改变流动相和进样量的比例，以得到大小合适的峰。

4. 讨论极性条件下不同化合物的出峰顺序。

答：一般来说，极性越强的化合物，与色谱柱作用越强，保留时间越长；而极性越弱的化合物，则保留时间越短，出峰越快。

5. 建议或意见？

答：希望能够给学生自动调节一些参数的自由，比如流速控制以及柱温等。