

## 气相色谱分析法模块之 任务 7：市售白酒的品质的检测与方法验证

### 教学任务

- 查阅资料，讨论、设计并确定市售白酒品质的测定方案
- 实施测定方案并优化测定方案
- 完成市售白酒品质的检测，按国家标准对其品质进行判断

### 教学方法

- 引探法、讲练结合、独立设计操作规程

### 学时

- 每 20 人为一个学习组，2 人一台气相色谱仪，整个任务需 16 学时。

### 教学设计

任务：如何用气相色谱法检测市售白酒的品质？

↓  
学生分组讨论，通过查阅资料提出分析方案

↓  
分组汇报所设计的检测方案，相互交流评价

↓  
教师确定检测方案并讲解相关基础知识

↓  
学生运用已掌握的操作技能，按方案完成白酒品质的检测，并按国家标准评价其品质

↓  
学生讨论测试结果、教师引导学生对方法进行验证

↓  
学生完成线性、精密度等指标的测定，评价测定方法

↓  
教师针对所得结果进行总结并讲解科技论文的撰写

↓  
学生撰写论文

### 课程引入

- 问题：如何用气相色谱法检测市售白酒的品质？  
(上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料)

市售高档白酒中一般除主要含有水与乙醇外，还含有少量乙醛、甲醇、乙酸乙酯、正丙醇、仲丁醇、乙缩醛、异丁醇、正丁醇、丁酸乙酯、异戊醇、戊酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯。用气相色谱法检测市售白酒的含量，最大的问题在于组分多，沸点范围宽，顾此失彼，而且难以完全分离。请大家思考一下，我们用普通的填充柱能否很好地解决这个问题？本项目分析测定的难度主要在什么地方？

□ 学生根据所查资料提出解决方案并进行现场讨论以决定各解决方案的优劣。

（教师可在上次课结束前，将每个教学单元分成几个小组，每个小组重点负责一种解决方案，通过小组各成员能力合作，查阅相关资料准备相关检测方案，并制作成电子文档（word 或 powerpoint）。在进行本次课程教学时让各小组推荐一名同学上台讲解。

本项目的检测难度主要是最大的问题在于组分多，沸点范围宽，顾此失彼，而且难以完全分离。采用填充柱很难完成任务，可尝试采用毛细管柱气相色谱法）

□ 最后教师引出本次课程的教学内容：“程序升温毛细管气相色谱法检测白酒的品质”。

### 教师确定检测方案

（本过程要求学生通过查阅资料设计分析方案，选择合适的色谱柱、设置合适色谱操作条件，并独立完成实训过程与数据处理，下面是指导教师预先设计的一个分析方案）

□ 方案的设计框架：根据项目查阅资料→设计实验方案→优化实验方案→选择合适的仪器→组建实验仪器及设备→正确规范操作→准确记录数据→正确处理数据→准确表述分析结果

□ 资料的查阅（同学们可以在图书馆查阅资料，并做好记录；也可以在电子阅览室上网查阅相关资料并 copy 或记录，查阅好的资料需经小组各成员一同整理后，设计出相关分析检测方案和色谱操作条件）

➤ 工具书，如图书馆藏书分析化学手册（气相色谱手册）、现代柱色谱分析（史坚编，上海科学技术文献出版社，1988年7月）、色谱学导论（达世禄编武汉大学出版社，1988年10月）、气相色谱新技术（周良模等编著，科学出版社，1994年11月）、色谱理论基础（卢佩章等科学出版社，1989年第一版，1997年第二版）、色谱技术丛书（任惠敏主编，化学工业出版社，一套13本，如色谱分析概论、离子色谱方法及应用、色谱定性和定量、毛细管电泳技术及应用、气相色谱检测方法、色谱分析样品处理、液相色谱检测方法、色谱联用技术、气相色谱方法及应用、色谱柱技术、高效液相色谱方法及应用、色谱仪器维护与故障排除、平面色谱方法及应用）、CRC 物理化学手册等。

➤ 杂志，如色谱科学杂志（Chromatography Science，1963年创刊，主要发表气相、液相原始论文和总结性文章和色谱标准图谱）、色谱杂志（Chromatography，1958年创刊，含气相、液相色谱，薄层色谱，纸色谱，离子交换色谱等，刊登各种原始论文及讲座性文章，并附有定性、定量数据及色谱文摘，文章以英文、法文或德文发表，从1993年起分A、B卷发行，每年还有Review专辑）、色层法（Chromatographia，1968年创刊，多科性国际杂志，亦称色谱快报，文章以英文、法文、或德文发表，并附有三种文字的摘要）、液相色谱杂志（Liquid Chromatography，1978年创刊，主要发表HPLC的研究报告）、高分离色谱与色谱

通讯 (High Resolution Chromatography and Chromatography Communication、1978 年创刊)、色谱 (1984 年创刊, 双月刊, 大连化学物理研究所主办, 刊登各种原始论文和综述, 刊登色谱文章和评论性文章的还有各种分析化学相关的杂志)、分析化学等。

- 学术会议文集。每年都有不同组织者组织召开的国际国内各种分析界的学术报告会, 会议的文集也是一种很好的参考文献, 值得收集阅读。全国色谱学术报告会和浙江省色谱学术报告会均每两年举办一次, 全国会议每次能征集到论文 500 篇以上, 省会议也能征集到 60 篇以上。
- 数据库资源, 如万方数据库 ([www.wanfangdata.com.cn](http://www.wanfangdata.com.cn))、中国期刊网 (<http://www.cnki.net/index.htm>)、超星数字图书馆 (<http://www.ssreader.com>)、中国专利信息网 (<http://www.standards.cn/bzsearch/bzsearch.asp>)、中国色谱网站 (<http://www.sepu.com>)、色谱网站 (<http://www.54pc.com>) 常用搜索引擎如百度 (<http://www.baidu.com>)、google (<http://www.google.com>)、北京大学 (<http://www.pku.edu.cn/>) 等。

#### □ 参数的设置

项目	市售白酒品质的检测
载气种类	N <sub>2</sub>
载气流量	约 30mL/min
空气	300mL/min
H <sub>2</sub>	作燃气, 约 30ml/min
检测器	氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID)
检测灵敏度设置	Range: 1/10/100/1000 (灵敏度设置为 1)
色谱柱	PEG-20M, 30m×0.25mm 或 PEG-20M, 2m*3mm (100~120 目)
柱温	160℃ (暂定)
气化室温度	250℃
检测器温度	230℃
定性方法	如选择标准对照法进行定性
定量方法	如选择内标法, 内标物为醋酸正丁酯

- 学生完成实训 (本过程要求学生可根据实际分离情况设置多个柱温, 确定最佳柱温)
- 测定过程问题的提出、讨论与解决
  - 温度设置过低, 前面的色谱峰能完全分离, 峰形较好, 但后面的峰峰形宽, 分析时间长; 若温度设置过高, 则前面的色谱峰挤在一起, 无法完全分离;
  - 用填充柱分析速度相对较快, 但分离效果不好; 用毛细管柱分析速度能接受, 但找不到满意的最佳条件。

#### 程序升温方式

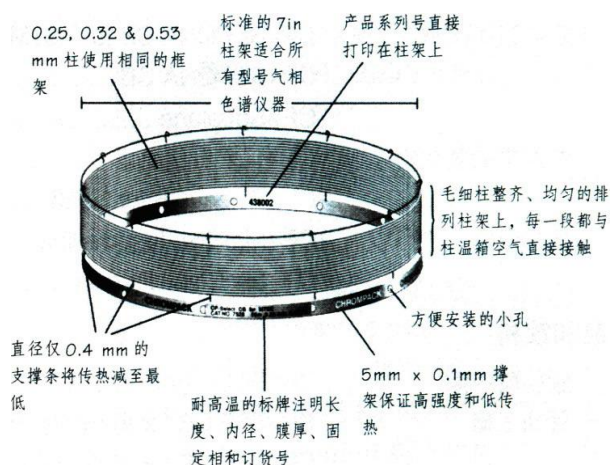
- 当被分析组分的沸点范围很宽时, 用同一柱温往往造成低沸点组分分离不好, 而高沸点组分峰形扁平, 此时采用程序升温的办法就能使高沸点及低沸点组分都能获得满意结果。
- 所谓程序升温就是指在一个分析周期里, 色谱柱的温度连续的随分析时间的增加从低温升到

高温，升温速率可为 1~30°C/min。

- 采用程序升温的方式可改善宽沸程样品的分离度并缩短分析时间。
- 程序升温方式操作训练（在 GC9790J 型气相色谱仪上练习程序升温方式的基本操作训练）
- 程序升温温度梯度的设置方法

### 毛细管柱气相色谱法

- 毛细管柱：毛细管柱又称空心柱。分离效率高，可解决复杂的、填充柱难于解决的分析问题。常用的毛细管柱为涂壁空心柱（WCOT），多孔性空心柱（PLOT）为内壁上有多孔层（吸附剂）的空心柱。WCOT 可进一步分为微径柱、常规柱和大口径柱。
  - 毛细管柱结构。
  - 毛细管柱的特点：它比填充柱在分离效率有很大的提高，可解决复杂的、填充柱难于解决的分析问题。（与填充柱作比较）



参数		柱长 /m	内径 /mm	柱效 N/m	进样量 /ng	液膜厚度 / $\mu$ m	相对压力	主要用途
填充柱	经典	1~5	2~4	500~1000	10~10 <sup>6</sup>	10	高	分析样品
	微型		$\leq 1$					分析样品
	制备		$> 4$					制备纯化合物
WCOT	微径柱	1~10	$\leq 0.1$	4000~8000	10~1000	0.1~1	低	快速 GC
	常规柱	10~60	0.2~0.32	3000~5000				常规分析
	大口径柱	10~50	0.53~0.75	1000~2000				定量分析

- 毛细柱常用术语。
  - 隔垫吹扫：在进样时，由于硅橡胶中不可避免地含有一些残留溶剂或低分子齐聚物，且硅橡胶在气化室高温的影响下还会发生部分降解。当这些残留溶剂和降解产物进入色谱柱，就可能出现“鬼峰”（即不是样品本身的峰），从而影响分析。在气相色谱仪中的隔垫吹扫装置就是用来消除这一现象的。
  - 分流进样或分流比：由于毛细管柱样品容量在 nL 级，直接导入如此微量样品很困难，因此通常采用分流进样器，其结构如图 5-52B 所示。进入气化室的载气与样品混合后只有一小部分进入毛细管柱，大部分从分流气出口排出，分流比可通过调节分流气出口流量来确定，常规毛细管柱的分流比在 1：50~1：500。
  - 尾吹：使用毛细管柱分流进样时，由于毛细管柱内载气的流量较小，因此需要加载尾吹气。尾吹气是从色谱柱出口处直接进入检测器的一路气体，又叫补充气或辅助气。其作用一是保证检测器在最佳载气流量条件下工作，二是消除检测器死体积的柱外效应。
- 毛细管柱气相色谱法

- 毛细管柱气相色谱仪与普通气相色谱仪没有什么大的差别，只是色谱柱不同于填充柱，因此其连接方式也不一样。部分气相色谱仪可以直接连接毛细管色谱柱（如上海天美 GC7890F），部分气相色谱仪需另配制设备方可连接毛细管色谱柱（如浙江温岭福立 GC9790）。

### 学生运用已掌握的操作技能，按方案完成白酒品质的检测

- 学生重新设计分析方案，设置新的色谱操作条件，并完成项目的检测。

项目	市售白酒品质的检测
载气种类	N <sub>2</sub> , 约 30mL/min
空气	300mL/min
H <sub>2</sub>	作燃气, 约 30ml/min
检测器	氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID)
检测灵敏度设置	Range: 1/10/100/1000 (灵敏度设置为 1)
色谱柱	PEG-20M, 30m×0.25mm
柱温	50°C (6min) $\xrightarrow{4^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220°C (10min)
气化室温度	250°C
检测器温度	230°C
分流比	1: 50
隔膜清洗	2mL/min
尾吹	30mL/min
定性方法	如选择标准对照法进行定性
定量方法	如选择内标法, 内标物为醋酸正丁酯

- 学生优化所设置条件。
- 学生在最佳条件下测定白酒中各主要组分的质量百分数。
- 学生按国家标准 GB/T 10345—2007 对测试白酒的品质进行综合评价。

### 学生讨论测试结果、教师引导学生对方法进行验证

(本过程教师可以“讲授”的方式给学生介绍各评价指标, 并指明其意义)

- 基线噪声 N。在没有样品进入检测器的情况下, 仅由于检测仪器本身及其它操作条件 (如柱内固定液流失, 橡胶隔垫流失、载气、温度、电压的波动、漏气等因素) 使基线在短时间内容发生起伏的信号。

- 灵敏度: 工作曲线的斜率  $S = \frac{dA}{dC}$  或  $S = \frac{dA}{dm}$ 。

➤ FID 检测器灵敏度计算公式:  $S = \frac{A}{\rho V}$  (其中, A 峰面积,  $\rho$  样品质量浓度, V 进样体积)

➤ TCD 检测器灵敏度计算公式:  $S = \frac{\Delta R}{\Delta Q} = \frac{AF_0}{\rho V} \times \frac{T_{\text{检}}}{T_{\text{室}}}$  (其中, A—峰面积, F<sub>0</sub>—载气流量,

T—温度,  $\rho$ —样品质量浓度, V—进样体积)

□ 检测限：能给出 2 倍噪声的峰面积所对应的待测样品的浓度， $D = \frac{2N}{S}$ 。

➤ FID 检测器检测限的计算公式： $D = \frac{2N\rho V}{A}$ （其中，A 为峰面积， $\rho$  为样品质量浓度，V

为进样体积，N 为基线噪声）

➤ TCD 检测器灵敏度计算公式： $D = \frac{2N}{S} = \frac{2N\rho V}{AF_0} \times \frac{T_{室}}{T_{检}}$ （其中，A—峰面积， $F_0$ —载气流量，

T—温度， $\rho$ —样品质量浓度，V—进样体积，N 为基线噪声）

□ 精密度：用于评价方法的精确性，常用相对标准偏差表示：

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}}$$

□ 回收率：用于评价方法的准确度。

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标测定值} - \text{未加标测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%，方法越准确。

□ 线性与线性范围：检测器的线性是指检测器内载气中组分浓度与响应信号成正比的关系。

线性范围是指被测物质的量与检测器响应信号成线性关系的范围，以最大允许进样量与最小允许进样量的比值表示。良好的检测器其线性接近于 1。检测器的线性范围越宽越好。

### 学生完成线性、精密度等指标的测定，评价测定方法

□ 学生设计方案完成本检测方法线性范围、精密度、检测限等指标的测定，并按标准对方法进行评价。

### 实验结果集中展示

□ 每组选出一名代表介绍本组的实验设计，实验结果，实验验证的情况。其他组同学对他们的实验提出问题，进行评价，由组内成员解答。

□ 讨论总结实验的成功与不足，找出原因，提出解决方法。（教师参与讨论）

□ 撰写方法验证的小论文（[小论文格式可以查阅相关期刊](#)）

### 并行学习：设计苯系物的分析检测方案

□ 已知某样品，溶剂是正己烷，其中含有微量苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯与正丙苯，请设计一合理分析方案和合适色谱操作条件检测该样品微量的苯系物，并利用课余时间仪器上完成相关操作与数据处理。