

# 气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯含量的 不确定度分析

张素娟

(山西省食品质量监督检验中心, 山西 太原 030012)

**摘 要:**通过对气相色谱内标法测定白酒中乙酸乙酯含量的整个测定过程进行研究, 系统分析该法测量结果的不确定度来源, 并对不确定度各个分量进行评估和合成。结果显示, 1mL 分度吸量管不确定度分量是影响乙酸乙酯含量测定不确定度的主要原因, 当乙酸乙酯测定结果为 1.556g/L 时, 扩展不确定度为 0.032g/L。该样品乙酸乙酯测定结果为  $C=(1.556 \pm 0.032)\text{g/L}$ ,  $k=2$ ,  $P=95\%$ 。

**关键词:** 乙酸乙酯; 不确定度; 气相色谱法; 白酒

## Uncertainty Analysis of GC Determination of Ethyl Acetate in Distilled Spirit

ZHANG Su-juan

(Shanxi Provincial Foodstuff Quality Supervision and Inspection Center, Taiyuan 030012, China)

**Abstract:** The whole procedure of GC determination of ethyl acetate in distilled spirit was traced to systematically analyze the source of determination uncertainty and subsequently assess and synthesize each component of uncertainty. Results show that the 1 mL outflow graduated pipette was a major source of determination uncertainty. When the content of ethyl acetate was determined to be 1.556 g/L, the uncertainty was consequently extended to 0.032 g/L. An expression of uncertainty was proposed as  $C = (1.556 \pm 0.032) \text{ g/L}$ ,  $k = 2$ ,  $P = 95\%$ .

**Key words:** ethyl acetate; uncertainty; gas chromatography; distilled spirit

中图分类号: TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)02-0151-03

随着近几年的发展, 不确定度分析在化学领域越来越受到重视<sup>[1-2]</sup>, 并且在 ISO/IEC 17025 — 2005 标准<sup>[3]</sup>中明确规定, 无论是校准实验室还是测试实验室, 都必须建立并实施测量不确定度的评估程序, 以确保测试结果的准确性和可靠性。乙酸乙酯作为清香型白酒的主要香型成分<sup>[4]</sup>, 其含量是评定清香型白酒产品质量的重要指标之一。本研究参照国家标准 GB 10345 — 2007 《白酒分析方法》<sup>[5]</sup>, 并结合对实际操作条件的分析, 采用气相色谱内标法, 对清香型白酒中乙酸乙酯含量的检测结果不确定度进行了评估。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

乙酸乙酯标准品(纯度 99.95%)、乙酸正戊酯标准品(纯度 99.9%) 国家标准物质中心; 其他所用试剂均为分析纯; 超纯水。

GC-2010 型气相色谱仪(带自动进样器、配 FID 检测

器和岛津色谱工作站) 日本岛津公司; AB104-S 型电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.2 标准溶液的配制

乙酸乙酯标准储备液: 称取 0.8g 乙酸乙酯标准品(精确至 0.0001g)用体积分数 60% 乙醇溶液定容到 50mL。

乙酸正戊酯标准储备液: 称取 0.5g 乙酸正戊酯标准品(精确至 0.0001g)用体积分数 60% 乙醇溶液定容到 50mL。

标准混合液: 各取乙酸乙酯、乙酸正戊酯标准储备液 1mL 用体积分数 60% 乙醇溶液定容到 10mL。

加入样液中的乙酸正戊酯标准溶液的配制: 称取 0.05g 乙酸正戊酯标准品(精确至 0.0001g)用体积分数 60% 乙醇溶液定容到 50mL(临用时现配)。

### 1.3 测试过程

取酒样 1mL 加入内标乙酸正戊酯标准溶液 1mL 混匀, 取 0.5  $\mu\text{L}$  直接进样, 以气相色谱分析, 用内标法定量。

收稿日期: 2009-03-17

作者简介: 张素娟(1975 —), 女, 工程师, 硕士, 主要从事食品检验研究。E-mail: zhangsj5961@sina.com

#### 1.4 数学模型的建立

乙酸乙酯含量的检验过程包括标准溶液的制备、取样和气相色谱的测定过程。

酒样中的乙酸乙酯含量按由以下公式计算：

$$y = \frac{C_s A_{si} A_{mi}}{C_{si} A_s A_{V_1}} \quad (1)$$

式中： $y$  为酒样中乙酸乙酯的含量/(g/L)； $C_s$  为标样中乙酸乙酯的质量浓度/(g/L)； $C_{si}$  为标样工作液中乙酸正戊酯的质量浓度/(g/L)； $A_{si}$  为标样工作液中乙酸正戊酯的峰面积； $A$  为酒样中乙酸乙酯的峰面积； $A_s$  为标样工作液中乙酸乙酯的峰面积； $A_i$  为添加于酒样中内标物乙酸正戊酯的峰面积； $m_i$  为酒样中添加内标物乙酸正戊酯的质量/mg； $V_1$  为取酒样的体积，此处为 1.0mL。

## 2 结果与分析

由式(1)可知，试样中乙酸乙酯测量结果不确定度来源主要有以下几个方面：标准工作液中乙酸乙酯、乙酸正戊酯质量浓度引入的不确定度；样液中乙酸正戊酯总量引入的不确定度；试样的量取引入的不确定度；重复性测量引入的不确定度。

气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯时，未经任何处理步骤，因此不会引入处理步骤带来的不确定度。

### 2.1 标准工作液中乙酸乙酯、乙酸正戊酯质量浓度引入的不确定度

标准工作液中乙酸乙酯质量浓度按式(2)计算：

$$C_s \text{ 或 } C_{si} = \frac{m}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \times 10^3 \quad (2)$$

式中： $C_s$ 、 $C_{si}$  分别代表标样中乙酸乙酯、乙酸正戊酯的质量浓度/(g/L)； $m$  为乙酸乙酯或乙酸正戊酯标准物质的质量/g； $V_1$  为 50mL 容量瓶的体积/mL； $V_2$  为 1.0mL 分度吸管的体积/(mL)； $V_3$  为 10mL 容量瓶的体积/mL；标准工作液质量浓度引起的不确定度主要取决于标准品纯度  $P$ ，质量  $m$ 、体积  $V$  (包括标准溶液移取、稀释和定容)的不确定度。

#### 2.1.1 纯度 $P$ 引起的不确定度

标准物质乙酸乙酯、乙酸正戊酯纯度分别为 99.95%、99.9%，按矩形分布处理，则纯度引起的不确定度为：

$$u(P_{\text{ysyz}}) = 0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$$

$$u(P_{\text{yswz}}) = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058$$

计算纯度引起的相对不确定度： $u_{\text{rel}}(P_{\text{ysyz}}) = 0.00029/0.9995 = 0.00029$ ， $u_{\text{rel}}(P_{\text{yswz}}) = 0.00058/0.999 = 0.00058$ 。

#### 2.1.2 质量 $m$ 引起的不确定度

本实验采用分度值为 0.0001g 的天平，根据检定证书，其最大允许差为  $\pm 0.0001\text{g}$ ，按矩形分布，其不确定度为： $u_1(m_{\text{ysyz}}) = u_1(m_{\text{yswz}}) = 0.0001/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-5}(\text{g})$

根据相关标准<sup>[6]</sup>，计算分辨率产生的不确定度： $u_2(m_{\text{ysyz}}) = 0.00001 \times 0.029 = 0.00000029(\text{g})$ ； $u_2(m_{\text{yswz}}) = 0.00001 \times 0.058 = 0.00000058(\text{g})$ 。

由于称量分皮质量和净质量两次，计算合成不确定度： $u(m) = \sqrt{u_1(m)^2 + u_2(m)^2}$ ，即  $u(m_{\text{ysyz}}) = 0.000082$ ， $u(m_{\text{yswz}}) = 0.000082$ 。

计算称量引起的相对不确定度  $u_{\text{rel}}(m) = u(m)/m$ ， $m_{\text{ysyz}} = 0.8457\text{g}$ ， $m_{\text{yswz}} = 0.5840\text{g}$ ，即  $u_{\text{rel}}(m_{\text{ysyz}}) = 0.000097$ ， $u_{\text{rel}}(m_{\text{yswz}}) = 0.00014$ 。

#### 2.1.3 体积 $V$ 引起的不确定度

##### 2.1.3.1 体积 $V_1$ 引起的不确定度

50mL 容量瓶 A 级法定允许差为  $\pm 0.05\text{mL}$ <sup>[7]</sup>，按矩形分布，计算其标准不确定度为：

$$u(V_1) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029(\text{mL})$$

其中温度变大引起的液体膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀，因此，只考虑前者即可。已知水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，容量瓶是在 20 °C 温度校准时为 50.00mL，当标准配制室温度在  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  时引起的不确定度为： $u_{\text{temp}}(V_1) = \frac{50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.030(\text{mL})$ ；合成 50mL 容量瓶的相对不确定度： $u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\sqrt{0.029^2 + 0.030^2}}{50} = 0.00083$ 。

##### 2.1.3.2 体积 $V_2$ (即 1mL A 级分度吸管)引起的不确定度

1mL A 级分度吸管的体积允许差为  $\pm 0.008\text{mL}$ <sup>[7]</sup>，按照 2.1.3.1 节步骤，计算相对不确定度： $u_{\text{rel}}(V_2) = 0.0046$ 。

##### 2.1.3.3 体积 $V_3$ (即 10mL A 级容量瓶)引起的不确定度

10mL 容量瓶 A 级法定允许差为  $\pm 0.020\text{mL}$ <sup>[7]</sup>，按照 2.1.3.1 节步骤，计算相对不确定度： $u_{\text{rel}}(V_3) = 0.0013$ 。

##### 2.1.3.4 合成不确定度

$$u_{\text{rel}}(C_s) \text{ 或 } u_{\text{rel}}(C_{si}) = \frac{\sqrt{u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_3)}}{1}$$

乙酸乙酯、乙酸正戊酯标准工作液引起的相对不确定度分别为  $u_{\text{rel}}(C_s) = 0.00486$ ， $u_{\text{rel}}(C_{si}) = 0.00489$ 。

### 2.2 样液中内标物乙酸正戊酯加入量( $m_i$ )引入的不确定度

$$m_i = \frac{m}{V_1} \times V_2 \times 1000 \quad (3)$$

式中： $m_i$  为样液中乙酸正戊酯加入量/mg； $m$  为称取乙酸正戊酯的质量/g； $V_1$  为 50mL 容量瓶的体积/mL； $V_2$  为 1mL 分度吸管的体积/mL。

根据式(3)可知，样液中乙酸正戊酯加入量的不确

表1 计算重复性不确定度的有关量值

Table 1 Metric values of uncertainty of determination repeatability

| 次数                             | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 平均值   | S <sub>i</sub> |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| A <sub>s</sub> /A <sub>s</sub> | 1.136 | 1.147 | 1.127 | 1.139 | 1.129 | 1.158 | 1.127 | 1.114 | 1.137 | 1.139 | 1.135 | 0.012084       |
| A/A <sub>i</sub>               | 0.930 | 0.935 | 0.937 | 0.925 | 0.938 | 0.930 | 0.930 | 0.922 | 0.933 | 0.932 | 0.931 | 0.005007       |
| C/(g/L)                        | 1.553 | 1.562 | 1.565 | 1.545 | 1.567 | 1.553 | 1.553 | 1.540 | 1.558 | 1.557 | 1.556 | 0.008731       |

定度主要由以下几个方面引入：纯度引起的不确定度，称量引起的不确定度，50mL 容量瓶体积引起的不确定度；1mL 分度吸管引起的不确定度。其中  $m$  引起的相对不确定度： $u_{\text{rel}}(m) = 0.000082/0.0508 = 0.0016(0.0508$  为本实验称取内标物乙酸正戊酯的质量)，其他各分量不确定度与 2.1 节相同，计算得到样液中乙酸正戊酯加入量引起的不确定度： $u_{\text{rel}}(m_i) = 0.00497$ 。

### 2.3 试样的量取( $V_1$ )引入的不确定度

在本实验中，用 1mL A 级分度吸管精确吸取 1.0mL 酒样进行检验，即式(1)中  $V_1$  引起的不确定度，与 2.1.3.2 节中计算相同： $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.0046$ 。

### 2.4 重复性测量引入的不确定度

该确定度分量主要是由人员操作得重复性、进样的重复性、色谱处理软件处理数据的重复性等因素组成，但这些重复性测量不确定度分量主要体现在样液进样的重复性和标样进样的重复性引起的不确定度。由于考虑采用内标法，本实验用自动进样器进样  $0.5\mu\text{L}$ ，重复操作进样 10 次，对标准工作液中乙酸正戊酯峰面积与乙酸乙酯峰面积之比( $A_{\text{si}}/A_{\text{s}}$ )、样液中乙酸正戊酯峰面积与乙酸乙酯峰面积之比( $A/A_{\text{i}}$ )、样品中乙酸乙酯含量( $C$ )及标准差( $S_i$ )进行了计算，结果见表 1。

计算标准工作液重复性测量不确定度： $u(R_1) = S/\sqrt{n} = 0.012084S/\sqrt{n} = 0.0038$ ，计算标准工作液重复性测量相对不确定度： $u_{\text{rel}}(R_1) = 0.0038/1.135 = 0.0033$ ；计算样液重复性测量相对不确定度： $u_{\text{rel}}(R_2) = 0.0018$ 。

合成标准工作液和样液重复性操作引入的不确定度：

$$u_{\text{rel}}(R) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_1) + u_{\text{rel}}^2(R_2)} = 0.0038$$

### 2.5 乙酸乙酯含量的合成相对标准不确定度

上述测定酒样中乙酸乙酯含量的各不确定度分量互不相关，则酒样中乙酸乙酯含量测量结果的相对合成标准不确定度  $u_{\text{rel}}(C)$  为：

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_s) + u_{\text{rel}}^2(C_{\text{si}}) + u_{\text{rel}}^2(m_i) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(R)} = 0.0104$$

计算标准不确定度为： $u(C) = u_{\text{rel}}(C) \times C = 0.0104 \times 1.556 = 0.016(\text{g/L})$ 。

### 2.6 乙酸乙酯含量的扩展不确定度 $U$

取包含因子  $k = 2$ ，置信水平  $P = 95\%$ ，则其扩展不确定度为  $U = k \times u(C) = 2 \times 0.016 = 0.032(\text{g/L})$ 。

### 2.7 乙酸乙酯含量测定结果的表示

该样品乙酸乙酯含量测定结果表示为： $C = (1.556 \pm 0.032)\text{g/L}$ ， $k = 2$ ， $P = 95\%$ 。

## 3 结 论

通过对气相色谱法测定白酒中乙酸乙酯含量的不确定度各个分量的分析与评定，得出该测定方法的扩展不确定度为  $0.032\text{g/L}$ ；同时可以看出，各个不确定度分量对乙酸乙酯含量测量不确定度的影响大致相当，其中在 B 类各个不确定度分量中 1mL 分度吸量管引起的不确定度是影响乙酸乙酯含量测量不确定度的主要因素。因此，通过提高量取工具的精度来降低不确定度。

## 参考文献：

- [1] 崔淑华, 郭庆龙, 刘冰, 等. 液相色谱法测定鸡肉中二氯二甲吡啶酚残留量的测量不确定度评定[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 397-400.
- [2] 刘青峰, 陈英, 谢晓峰, 等. 高效液相色谱法测定茶饮料中苯甲酸、山梨酸的测量不确定度评定[J]. 化工之友, 2007(9): 35-36.
- [3] ISO/IEC 17025 — 2005 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [4] 田栖静, 杜小威, 康健, 等. GB/T 10781.2 — 2006 清香型白酒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 郭新光, 康永璞, 卢中明, 等. GB/T 10345 — 2007 白酒分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [6] 李慎安, 施吕彦, 刘凤, 等. JJF 1059 — 1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [7] 杜书利, 张志清, 谢军燕, 等. JJG 196 — 2006 常用玻璃量器检定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.