

白酒中己酸乙酯测定的不确定度评定

张新乔

(邵阳市计量测试检定所,湖南 邵阳 422000)

摘要: 参照国家标准 GB/T 10345—2007 采用气相色谱内标法测定白酒己酸乙酯含量,对整个测量过程的不确定度来源进行了分析,并用 Excel 表格对不确定度各个分量进行了评定和合成。

关键词: 己酸乙酯; 气相色谱; 测量不确定度

中图分类号:TS261.7;O657.71

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)09-0103-04

Evaluation of Uncertainty in the Determination of Ethyl Caproate in Liquor

ZHANG Xinqiao

(Shaoyang Institute of Measurement and Testing, Shaoyang, Hu'nan 422000, China)

Abstract: Base on national standards GB/T 103452007, gas chromatography internal standard method was applied to measure ethyl caproate content in liquor. The uncertainty source in the whole measurement process was analyzed and each component of the uncertainty was evaluated and combined by Excel.

Key words: ethyl caproate; gas chromatography; measurement of uncertainty

20 世纪 80 年代以来,不确定度研究分析结果已在许多实验室和计量机构中广泛使用。当检测结果处于产品质量标准的临界值,有可能判定被检产品不合格时,应该给出测量结果的不确定度。随着国际贸易的不断发展,市场竞争日益激烈,不确定度应用在实验室的质量管理和质量保证中越来越重要。笔者以白酒中己酸乙酯测定为例给出气相色谱法测定样品中醇、酯类含量的测量结果的不确定度分析评定方法,同时编制了 Excel 电子表格,实现了不确定度评定与样品数据处理的同步进行,使测定结果的不确定度评定简单化,让普通检验人员都能对自己的检验数据给出可靠的测量结果的不确定度。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪:Agilent 6890N 型,附带氢火焰检测器,7683 自动进样器,美国安捷伦公司。己酸乙酯(色谱纯,99.5 %)、乙酸正丁酯(色谱纯,99.5 %)、无水乙醇(分析纯,99.7 %)。60 %乙醇溶液:在 500 mL 容量瓶中加入 300 mL 无水乙醇,用重蒸馏水定容至刻度,混匀,用色谱仪检查无杂质峰。

己酸乙酯标准储备液:精密称取己酸乙酯 1.8074 g 于容量瓶中,添加 60 %乙醇溶液至刻度,混匀,得 18.074 mg/mL 的己酸乙酯标准储备液。

乙酸正丁酯内标溶液:精密称取乙酸正丁酯 1.7648

g 于容量瓶中,添加 60 %乙醇溶液至刻度,混匀,得 17.648 mg/mL 的乙酸正丁酯内标溶液。

1.2 分析条件

色谱柱:HP-INNOWax 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm);载气:氮气;柱前压:52 kPa;恒流:线速度 30 cm/s;载气流速:1.8 mL/min;分流比:20:1;分流流速:36 mL/min;进样口温度:200 °C;柱温:初始温度 35 °C,保持 4 min,以 3.5 °C/min 升温至 70 °C,保持 1 min;以 20 °C/min 升温至 180 °C,以 20 °C/min 降温至 35 °C;检测器温度:250 °C;氢气流速:30 mL/min;空气流速:300 mL/min;尾吹气流速:30 mL/min;进样量:1 μL。

2 结果与分析

2.1 数学模型

取己酸乙酯标准储备液,用 60 %乙醇溶液配制成 0.1807 mg/mL、0.3615 mg/mL、0.9037 mg/mL、1.8074 mg/mL、3.6148 mg/mL 的标准溶液。吸取标准溶液各 5.0 mL 于具塞试管中,分别加入内标溶液 0.2 mL。混匀后,在上述色谱条件下,每个浓度标样分别进行 5 次平行测定,建立校准曲线的回归方程。校准曲线的回归方程为: $y = bx + a$ 。酒样中己酸乙酯的浓度为 $x = (y - a) / b$,式中 y 为己酸乙酯峰面积与内标峰面积的比值 (A_s/A_i), x 为质量浓度 (ρ , mg/mL), b 为斜率, a 为截距。

2.2 酒样中己酸乙酯测定值

收稿日期:2011-03-25; 修回日期 2011-05-19

作者简介:张新乔(1966-),男,湖南人,高级工程师,从事仪器分析方法研究。

吸取白酒样品 5.0 mL 于具塞试管中,加入内标溶液 0.1 mL,混匀后,进样测定。测定过程采用不少于 5 次进样的方式,取平均值为测量结果。

2.3 确定和分析不确定度来源

由于测定结果是通过测量内标及被测组分的峰面积的相对值来进行计算的,因此,在一定程度上消除了操作条件等的变化而引起的误差,所以忽略了进样量的不确定度。己酸乙酯测定过程相关不确定度的来源见图 1。

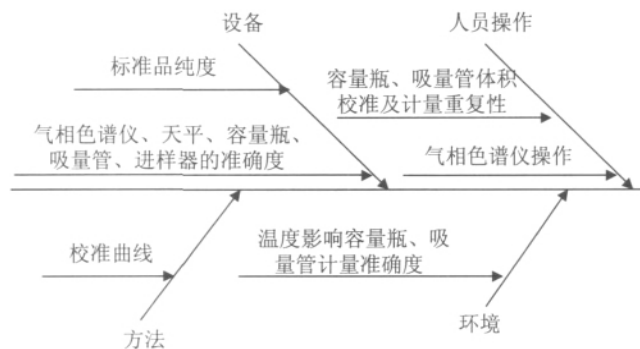


图 1 己酸乙酯测定相关不确定度来源因果图

2.4 不确定度分量的计算

不确定度分量可分为 A 类和 B 类。A 类不确定度分量是由统计确定的标准不确定度分量,以平均值的实验标准偏差表征。B 类不确定度分量是用非统计方法确定的标准不确定度分量。

2.4.1 A 类不确定度

取一种浓度己酸乙酯标准溶液进行 n 次测定结果的标准差为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.02$$

由于每次测定采用不少于 5 次进样测定白酒样品的方式,其平均值的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(x) = S/\sqrt{5} \rho = 5.50 \times 10^{-3}$$

2.4.2 B 类不确定度

2.4.2.1 标准溶液浓度的不确定度

标准溶液浓度 p 的不确定度取决于纯度 P 、质量 m 、体积 V 的不确定度。

① 纯度 P 产生的不确定度

色谱纯己酸乙酯含量为 99.5%, $U(P)=0.5\%$, 假设为矩形分布, 则其标准不确定度为:

$$u_{rel}(P) = U(P)/\sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-3}$$

② 称量产生的不确定度

天平检定证书中实际分度值为 $U(m_1)=0.1$ mg, 按均匀分布计算, 其标准不确定度:

$$u(m_1) = U(m_1)/2\sqrt{3} = 2.89 \times 10^{-5} \text{ g}$$

天平称量误差为 0.2 mg, 按正态分布计算, 其标准不确定度为:

$$u(m_2) = U(m_2)/3 = 6.67 \times 10^{-5} \text{ g}$$

天平 n 次重复性实验标准差为 $S(m)=0.2$ mg, 其标准不确定度可直接引用:

$$u(m_3) = S(m) = 2.00 \times 10^{-4} \text{ g}$$

天平的合成标准不确定度及相对合成标准不确定度分别为:

$$u(m) = \sqrt{u(m_1)^2 + u(m_2)^2 + u(m_3)^2}$$

$$u_{rel}(x) = u(m)/m = 1.18 \times 10^{-5}$$

③ 容量瓶产生的不确定度

100 mL 容量瓶检定实际容量为 100.04 mL, $U(V_p)=0.04$ mL, 按矩形分布, 其容量误差的标准不确定度为:

$$u(V_{p1}) = U(V_p)/\sqrt{3} = 2.31 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

温度变化引起的液体体积变化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 $\beta=2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 100 mL 容量瓶是在 20°C 下校准的, 实验室温度在 $20 \pm \Delta t$ $^\circ\text{C}$ 之间波动, 按矩形分布计算的标准不确定度为:

$$u(V_{p2}) = 100 \times \Delta t \beta / \sqrt{3} = 2.42 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

容量瓶容量 n 次重复性实验标准偏差为 $S(V_p)=0.01$ mL, 其标准不确定度可直接引用:

$$u(V_{p3}) = S(V_p) = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

容量瓶合成标准不确定度及相对合成标准不确定度分别为:

$$u(V_p) = \sqrt{u(V_{p1})^2 + u(V_{p2})^2 + u(V_{p3})^2}$$

$$u_{rel}(V_p) = u(V_p)/100 = 3.94 \times 10^{-4}$$

④ 稀释标准溶液用吸量管产生的不确定度

10 mL 吸量管检定实际容量为 10.01 mL, $U(V_g)=0.01$ mL, 按矩形分布, 其容量误差的标准不确定度为:

$$u(V_{g1}) = U(V_g)/\sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

温度变化引起不确定度为:

$$u(V_{g2}) = 10 \times \Delta t \beta / \sqrt{3} = 2.42 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

吸量管 n 次重复性实验标准偏差为 $S(V_g)=0.005$ mL, 其标准不确定度可直接引用:

$$u(V_{g3}) = S(V_g) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

吸量管合成标准不确定度及相对合成标准不确定度分别为:

$$u(V_g) = \sqrt{u(V_{g1})^2 + u(V_{g2})^2 + u(V_{g3})^2}$$

$$u_{rel}(V_g) = u(V_g)/10 = 8.01 \times 10^{-4}$$

2.4.2.2 取样量器产生的不确定度

① 取酒样用吸量管产生的不确定度

5 mL 吸量管检定实际容量为 5.003 mL, $U(V_g)=0.003$ mL, 按矩形分布, 其容量误差的标准不确定度为:

表 3 标准不确定度汇总表

标准不确定度分量		不确定度来源		标准不确定度		ν_i	
$u_{rel}(P)$		色谱纯度引起的不确定度分量		2.89E-03		50	
$u_{rel}(x)$		测量重复性的不确定度		5.50E-03		50	
$u_{rel}(GC)$		气相色谱准确度		6.67E-03		50	
$u_{rel}(m)$	$u(m_1)$	称量引起的标准不确定	天平分度值	2.89E-05		50	
	$u(m_2)$	度分量	称量误差	1.18E-04	6.67E-05	63	50
	$u(m_3)$		重复性	2.00E-04		50	
$u_{rel}(Vp)$	$u(Vp_1)$	容量瓶引起的标准不确定	容量误差	2.31E-02		50	
	$u(Vp_2)$	度分量	温度变化	3.49E-04	2.42E-02	117	50
	$u(Vp_3)$		重复性	1.00E-02		50	
$u_{rel}(Vg)$	$u(Vg_1)$	10 mL 吸量管引起的标准	容量误差	5.77E-03		50	
	$u(Vg_2)$	不确定度分量	温度变化	8.01E-04	2.42E-03	116	50
	$u(Vg_3)$		重复性	5.00E-03		50	
$u_{rel}(Vq)$	$u(Vq_1)$	5 mL 吸量管引起的标准	容量误差	1.73E-03		50	
	$u(Vq_2)$	不确定度分量	温度变化	2.65E-03	1.21E-02	69	50
	$u(Vq_3)$		重复性	5.00E-03		50	
$u_{rel}(Vy)$		100 μ L 移液器引起的标准不确定度分量		1.20E-03		50	
$u_{rel}(x)$		校准曲线引起的标准不确定度分量		2.90E-03		50	
$u_{rel}(\rho)$		己酸乙酯测定的相对合成不确定度		0.0100		165	

定度来源进行分析,并对其不确定度分量进行评定,得出该分析方法的测量不确定度;同时可以看出,人员的操作水平、气相色谱仪和标准品纯度等对气相色谱法测量不确定度影响较大。因此,在测试样品时,必须严格操作规范,并且使用合格的计量器具。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,GB/T 10345—2007 白酒分析方法[S].北京:中国标准出版社,2007.

[2] 国家质量技术监督局.JJF 1059—1999 中华人民共和国国家计量技术规范 测量不确定度评定与表示[S].北京:中国计量出版社,1999.

(上接第 102 页)

续表 1 发酵型茶酒主要香气成分与相对含量

保留时间(min)		香气组分	分子式	相对面积(%)	相似度(%)
67.2149	油酸腈		C ₃₁ H ₅₃ N	0.0863	91
67.5583	正十八烷		C ₁₈ H ₃₈	0.0532	97
67.7034	十七腈		C ₁₇ H ₃₃ N	0.0278	96
68.0758	十九烷		C ₁₉ H ₄₀	0.0196	93
68.1967	(z, z 表示)-9, 12 -十八碳二烯酸		C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.0285	95
68.7046	9, 12 -十八碳二烯酸乙酯		C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.0551	95
69.2318	硬脂酸乙酯		C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.03	99
70.0105	二十三烷		C ₂₃ H ₄₈	0.1646	91
70.4119	1-二十六烷		C ₂₆ H ₅₄	0.1124	95
71.1664	二十八烷		C ₂₈ H ₅₈	0.3946	96
71.6453	油酸酰胺		C ₁₈ H ₃₅ NO	0.1581	98
72.2111	角鲨烯		C ₃₀ H ₅₀	0.7788	98
73.0672	二十烷		C ₂₀ H ₄₂	0.2586	99
73.3526	正-14-二十九烷		C ₂₉ H ₆₀	0.0227	93
74.9874	二十九烷		C ₂₉ H ₆₀	0.1666	89

[6] 邱新平,李立祥,蒋其忠,等.发酵型茶酒酿造工艺参数研究[J].食品科学,2010(6):300-304.

[7] 张巧珍,杨志言,肖冬光.荔枝酒香味成分初探[J].酿酒,2008,166(4):49-51.

[8] 彭帮柱,岳田利,袁亚宏,等.气相色谱-质谱联用法分析苹果酒香气成分的研究[J].西北农林科技大学学报,2006,34(1):71-74.

[9] 杨红亚,吴少华,王兴红,等.气质联用分析青梅发酵酒和浸泡酒的香气成分[J].酿酒科技,2005(9):80-83.

[10] 汪立平.苹果酒酿造中香气物质的研究[D].无锡:江南大学,2004.

[11] 马立志,王瑞,蔡竹,等.刺梨干酒香气成分的 GC/MS 分析[J].酿酒科技,2008(2):114-115.

[12] 王贞强,马波,迟建,等.荔枝酒香气成分的 GC/MS 分析[J].食品科学,2006,22(8):135-138.

[13] 龙明华.以浓缩苹果汁酿造的苹果酒挥发性香气成分分析[J].酿酒科技,2006(6):94-95.

[14] 薛洁,涂正顺,常伟,等.中国特有野生水果欧李香气成分的 GC-MS 分析[J].中国食品学报,2008,8(1):125-129.