

气相色谱内标法测定浓香型白酒四大酯含量不确定度的评定

张志刚,向双全

(甘肃徽县金徽酒业集团公司,甘肃 陇南 742308)

摘要: 按照本公司对浓香型白酒四大酯的气相色谱分析方法,依据 JJF1059—1999^[1]对四大酯气相色谱定量分析过程的不确定度来源进行分析,建立了其测量结果不确定度的数学模型,并分别对四大酯的不确定度进行了评定和合成,最终得到测量结果在 95%置信区间下的扩展不确定度。结果表明,该法对浓香型白酒四大酯的测定结果准确度高,符合 ISO/IEC17025 对检测实验室的要求^[2],达到国家相关标准的规定要求。

关键词: 气相色谱; 浓香型白酒; 四大酯; 不确定度; 评定

中图分类号:TS262.31;TS261.7;O657.7 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2012)02-0103-05

Evaluation on the Uncertainty in Measuring Four Main Esters Content in Luzhou-flavor Liquor by GC Using Internal Standard Method

ZHANG Zhigang and XIANG Shuangquan

(Jinhui Liquor Industry Co.Ltd., Longnan, Gansu 742308, China)

Abstract: GC analytical method by using internal standard method was applied in our company for measuring four main esters content in Luzhou-flavor liquor. The uncertainty source in measuring process was analyzed based on JJF1059-1999 and the mathematical model of the uncertainty of measurement results had been established. Then the evaluation and the synthesis of the uncertainty of four main esters were carried out respectively and the expanded uncertainty at 95% confidence intervals of measurement results was finally obtained. The results suggested that such method had precise measurement results and it met ISO/IEC17025 lab requirements and relative national requirements. (Tran. by YUE Yang)

Key words: GC; Luzhou-flavor liquor; four main esters; uncertainty; evaluation

不确定度是表征被测量物质真值所处的量值范围的评定结果,是对实验测量结果的可信度评定。根据 ISO/IEC 17025,测量不确定度分析成为近年来计量认证和国家实验室认可评审的重点内容之一。随着人们对检验结果可靠性的要求不断提高,测量不确定度的评定日益受到科技工作者的关注和重视,测量不确定度在仪器分析领域也得到了深入的研究和广泛的应用。

浓香型白酒是我国产销量最大的传统白酒酒种,对国民经济有积极的影响。在白酒行业中通常所说的四大酯是指己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯和乙酸乙酯,是白酒中的主要酯香气成分,其含量占浓香型白酒总酯的 90%~95%^[3],己酸乙酯在四大酯中约占 50%^[4],国家标

准^[5]也特别单独对其做了量的要求。因此,对其准确进行定量分析的意义重大,直接关系到酿酒系统生产工艺的调控及成品酒的感官质量,影响白酒生产企业的生产经营活动。本文通过对金徽牌浓香型白酒四大酯的不确定度进行评定,系统地分析了气相色谱内标法测定四大酯不确定度的来源,通过对测定过程中人、机、料、法、环各个环节可能出现不确定度的提取,并形成数学模型,进行了各不确定度分量的计算和总不确定度的合成、评定。为浓香型白酒生产企业的质量控制研究提供参考,同时在实际工作中可采用本法对实验室气相色谱内标法测定浓香型白酒中四大酯含量的结果进行可靠性评价,为实验室得出符合要求的分析结果提供指导。

收稿日期:2011-12-02

作者简介:张志刚(1964-),男,大学本科,上海交大 EMBA,白酒国家评委,高级酿酒师,主要从事白酒酿造、勾调的应用技术研究、产品开发和技术监督工作。1985年师从于五粮液勾兑创始人范玉平、总工程师唐万裕学习白酒酿造和品评技术。历任五粮液技术中心产品开发室主任,车间副主任、主任、书记等职;现任江南大学讲座教授,金徽酒业总工程师;个人多次荣获企业、地区、国家食品行业先进科技工作者称号。

1 材料及方法

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 7890A 气相色谱仪且配 7683 自动进样仪和 FID 检测器;梅特勒 AL204-IC 电子分析天平分辨率 0.0001 g;0.1 mL 与 5 mL 移液管各 1 支;100 mL 容量瓶;己酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯均为色谱纯级试剂;乙醇(色谱纯级);超纯水。

1.2 方法

依据 GB/T10345—2007 白酒分析方法^[6]对四大酯分析的规定,并结合对实际操作条件的分析,采用气相色谱内标法。首先制备四大酯的标准溶液样品以及内标样品,然后配制需要分析的色谱样品,最后色谱进样分析,并出具报告。

1.2.1 标准溶液的配制

四大酯混合标准储备液:称取 0.2342 g 己酸乙酯标准品;0.1206 g 乳酸乙酯标准品;0.0352 g 丁酸乙酯标准品;0.1095 g 乙酸乙酯标准品;用 60 %vol 乙醇溶液定容到 100 mL。

内标溶液乙酸正丁酯标准储备液:称取 0.5 g 乙酸正丁酯标准品(精确至 0.0001 g),用 60 %vol 乙醇溶液定容到 100 mL。

色谱进样标准样品制备:用 0.1 mL 移液管准确吸取 0.1 mL 内标液,再用 5 mL 移液管准确加入 4.9 mL 混标溶液,均匀后进样(0.2 μ L \times 2)分析。

1.2.2 色谱条件

色谱柱 LZP-930 白酒分析专用柱 0.53 mm \times 18 m;进样量 0.2 \times 2 μ L 样品直接进样;柱流量 6.1 mL/min,采用恒流模式,载气为高纯氮气;气化室温度 220 $^{\circ}$ C, FID 温度 230 $^{\circ}$ C;柱箱初始温度 35 $^{\circ}$ C 保持 2.9 min,先以 20 $^{\circ}$ C/min 升到 73 $^{\circ}$ C 保持 1.2 min,再以 25 $^{\circ}$ C/min 升到 150 $^{\circ}$ C 保持 3.8 min 结束,最后直接进样进行 GC 分析。

1.3 数学模型的建立

根据测定原理和过程,酒样中的四大酯含量按以下公式计算:

$$y = \frac{C_s A_{si} A M_i}{C_{si} A_s A_i V_1}$$

式中:y——酒样中每个单独组分的含量(mg/100 mL);

C_s ——标样中每个单独组分的质量浓度(mg/100 mL);

C_{si} ——标样工作液中乙酸正丁酯的质量浓度(mg/100 mL);

A_{si} ——标样工作液中乙酸正丁酯的峰面积;

A ——酒样中每个单独组分的峰面积;

A_s ——标样工作液中每个单独组分的峰面积;

A_i ——添加于酒样中内标物乙酸正丁酯的峰面积;

M_i ——酒样中添加内标物乙酸正丁酯的质量(mg);

V_1 ——取酒样的体积(mL)。

2 不确定度来源分析

根据数学模型分析,不确定度的来源包括标准样品配制过程中产生的不确定度和气相色谱仪的稳定性不确定度两大类。

2.1 标样工作液内标物乙酸丁酯、四大酯质量浓度引入的不确定度

标准工作液中内标物乙酸丁酯、四大酯质量浓度分别按以下式计算:

$$C_{si} = \frac{m_i}{V_2} \times \frac{V_3}{V_4} \times 100; C_s = \frac{m_s}{V_2} \times \frac{V_5}{V_4} \times 100$$

式中: C_{si} ——内标物乙酸正丁酯的质量浓度(mg/100 mL);

C_s ——标样工作液四大酯的质量浓度(mg/100 mL);

m_i ——称取乙酸正丁酯标准物质的质量(mg);

m_s ——分别称取四大酯标准物质的质量(mg);

V_2 ——100 mL 容量瓶的体积;

V_3 ——0.1 mL 分度吸管的体积;

V_4 ——5 mL,所用内标液和四大酯标准液的总体积;

V_5 ——4.9 mL,分度吸管吸取四大酯标准工作液的体积。

标准工作液质量浓度引起的不确定度主要取决于由标准品纯度 P,质量 m、体积 V 以及操作中标准溶液移取、稀释和定容所引起的不确定度。

2.1.1 纯度 p 引起的不确定度

标准物质己酸乙酯 99.9 %、乳酸乙酯 99.0 %、丁酸乙酯 99.9 %、乙酸乙酯 99.95 %、乙酸丁酯 99.95 %,按矩形分布处理^[7],则纯度引起的不确定度见表 1。

表 1 纯度引起的相对不确定度

纯度引起不确定度 u(p)	纯度引起相对不确定度 $u_{rel}(p)$
$u(p_{己}) = 0.001 / \sqrt{3} = 0.00058$	$u_{rel}(p_{己}) = 0.00058 / 0.999 = 0.00058$
$u(p_{乳}) = 0.01 / \sqrt{3} = 0.0058$	$u_{rel}(p_{乳}) = 0.0058 / 0.99 = 0.00586$
$u(p_{丁}) = 0.001 / \sqrt{3} = 0.00058$	$u_{rel}(p_{丁}) = 0.00058 / 0.999 = 0.00058$
$u(p_{乙}) = 0.0005 / \sqrt{3} = 0.00029$	$u_{rel}(p_{乙}) = 0.00029 / 0.9995 = 0.00029$
$u(p_{丁酯}) = 0.0005 / \sqrt{3} = 0.00029$	$u_{rel}(p_{丁酯}) = 0.00029 / 0.9995 = 0.00029$

2.1.2 称取质量 m 引起的不确定度

本实验采用分度值为 0.0001 g 的电子分析天平,根据检定证书,其最大允许误差范围为 ± 0.0001 g,按矩形分布,四大酯和内标物不确定度为:

$$u_1(\text{己}) = u_1(\text{乳}) = u_1(\text{丁}) = u_1(\text{乙}) = u_1(\text{si}) = 0.0001 / \sqrt{3} = 0.0001 / 3 = 5.77 \times 10^{-5} \text{ g}$$

根据相关标准^[1],计算分辨率产生的不确定度:

$$u_2(\text{己}) = u_2(\text{丁}) = 0.00001 \times 0.058 = 0.0000058 \text{ g};$$

$$u_2(\text{乙}) = u_2(\text{si}) = 0.00001 \times 0.029 = 0.0000029 \text{ g};$$

$$u_2(\text{乳}) = 0.00001 \times 0.58 = 0.0000058 \text{ g};$$

由于称量分皮质量和净质量 2 次,计算合成不确定度:

$$u(m) = \sqrt{2u_1(m)^2 + u_2(m)^2}$$

即 $u(m_{己})=u(m_{丁})=0.0000777$; $u(m_{乙})=u(m_{丙})=0.0000775$; $u(m_{乳})=0.0000968$;
 计算称量引起的相对不确定度: $u_{rel}(m)=u(m)/m$;
 $m_{己}=0.2342$ g; $m_{乳}=0.1206$ g; $m_{丁}=0.0352$ g; $m_{乙}=0.1095$ g; $m_{丙}=0.0364$ g;

即 $u_{rel}(m_{己})=0.0003318$; $u_{rel}(m_{乳})=0.0008026$; $u_{rel}(m_{丁})=0.0022074$; $u_{rel}(m_{乙})=0.0007077$; $u_{rel}(m_{丙})=0.0021291$ 。

2.1.3 由体积 V 引起的不确定度 u(V)

主要由 0.1 mL (V_3) 刻度移液管; 5 mL (V_1, V_5) 刻度移液管; 100 mL (V_2) 容量瓶 3 个方面引入。

2.1.3.1 由 0.1 mL (V_3) 刻度移液管引入的不确定度 $u(V_{0.1})$

用 0.1 mL 刻度移液管 (A 级) 精确移取内标储备液时, 对刻度读数引起的不确定因素可以忽略不计, 此时移液管体积引起的不确定度由容量允差和温度两部分组成。20 °C 时 0.1 mL 刻度移液管 (A 级) 允差为 ±0.002 mL^[8], 按矩形分布 ($k=\sqrt{3}$) 计算其不确定度为:

由容积引起的不确定度:

$$u(V_{0.1a})=0.002 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.0011 \text{ mL}$$

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^[9]为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 0.1 mL 刻度移液管 (A 级) 在 20 °C 校准时, 当标准配制室温度在 $20 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时引起的不确定度为:

$$u(V_{0.1T}) = \frac{0.1 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00024 \text{ mL}$$

则合成 0.1 mL 刻度移液管的相对不确定度:

$$u_{rel}(V_{0.1}) = \frac{\sqrt{u(V_{0.1a})^2 + u(V_{0.1T})^2}}{0.1} = 0.011$$

2.1.3.2 由 5 mL (V_5) 刻度移液管引入的不确定度

$$\text{同理 } u_{rel}(V_5) = \frac{\sqrt{u(V_{5a})^2 + u(V_{5T})^2}}{5} = 0.0038$$

2.1.3.3 由 100 mL (V_{100}) 容量瓶引入的不确定度

$$\text{同理 } u_{rel}(V_{100}) = \frac{\sqrt{u(V_{100a})^2 + u(V_{100T})^2}}{100} = 0.0025$$

2.1.3.4 合成质量浓度 C_s, C_{si} 引入的不确定度

$$u_{rel}(C_s) = \sqrt{u_{rel}(p)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(v_5)^2 + u_{rel}(v_{100})^2}$$

$$u_{rel}(C_{si}) = \sqrt{u_{rel}(p)^2 + u_{rel}(m)^2 + u_{rel}(v_{0.1})^2 + u_{rel}(v_{100})^2}$$

$$\text{则: } u_{rel}(C_{己}) = \sqrt{0.00058^2 + 0.0003318^2 + 0.0038^2 + 0.0025^2} = 0.000668$$

$$u_{rel}(C_{乳}) = \sqrt{0.00586^2 + 0.0008026^2 + 0.0038^2 + 0.0025^2} = 0.004619$$

$$u_{rel}(C_{丁}) = \sqrt{0.00058^2 + 0.0022074^2 + 0.0038^2 + 0.0025^2}$$

$$= 0.005089$$

$$u_{rel}(C_{乙}) = \sqrt{0.00029^2 + 0.0007077^2 + 0.0038^2 + 0.0025^2} = 0.004612$$

$$u_{rel}(C_{丙}) = \sqrt{0.00029^2 + 0.0021291^2 + 0.011^2 + 0.0025^2} = 0.011483$$

2.2 气相色谱仪 (GC-FID) 测定分量不确定度 u(A)

在 GC-FID 的测量技术指标中灵敏度 (S) 和检测限 (D) 是评价 FID 检测器的主要技术参数。这些指标中就包含了仪器的流动相稳定性、柱箱温度稳定性、程序升温重复性、基线噪音、基线漂移、重复性、衰减器误差等技术指标, 而色谱的峰面积 A 就综合反应了这些因素, 在前面数学模型中也集中得到体现, 即标样工作液中四大酯峰面积与内标峰面积 (A_{si}/A_s) 以及酒样中四大酯的峰面积与内标峰面积 (A/A_i), 最终体现在四大酯的含量 (y) 上面。此处做了 5 次测定, 平均值 \bar{X} 、标准差 $S =$

$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (A_k - \bar{X}_A)^2}$ 进行了计算, 结果见表 2。

表 2 计算气相色谱仪器不确定度的有关量值

样品类型	比值	次数					平均值 \bar{X}	标准差 S
		1	2	3	4	5		
工 作 标 液	$A_{si}/A_{己}$	0.1395	0.1392	0.1389	0.1388	0.1387	0.1390	0.0003
	$A_{si}/A_{乳}$	0.5331	0.5297	0.5276	0.5279	0.5303	0.5297	0.0038
	$A_{si}/A_{丁}$	1.0628	1.0644	1.0659	1.0668	1.0666	1.0653	0.0019
	$A_{si}/A_{乙}$	0.4680	0.4693	0.4682	0.4669	0.4667	0.4678	0.0011
被 测 酒 样	$A'/A_{己}$	5.2173	5.2193	5.2210	5.2180	5.2122	5.2176	0.0033
	$A'/A_{乳}$	1.2724	1.2770	1.2700	1.2765	1.2761	1.2744	0.0029
	$A'/A_{丁}$	0.4808	0.4816	0.4954	0.4843	0.4876	0.4859	0.0035
酒 样 质 量 浓 度	$A'/A_{乙}$	1.5112	1.5122	1.5172	1.5174	1.5175	1.5151	0.0031
	y _己	173.44	173.57	173.62	173.53	173.33	173.50	0.11
	y _乳	80.70	80.99	80.55	80.96	80.93	80.83	0.19
	y _丁	18.34	18.37	18.89	18.47	18.60	18.53	0.22
	y _乙	80.46	80.51	80.78	80.79	80.80	80.67	0.17

计算标准工作液重复性测量不确定度: $u(R_i) = S / \sqrt{n}$ ($n=5$); 计算标准工作液重复性测量的相对不确定度: $u_{rel}(R_i) = u(R_i) / \bar{X}$; 同理计算酒样的相对不确定度: $u_{rel}(R_s)$; 合成标准工作液和酒样液重复性操作引入的相对不确定度 $u_{rel}(R) = \sqrt{u_{rel}(R_i)^2 + u_{rel}(R_s)^2}$, 计算结果见表 3。

表 3 四大酯标准工作液和酒样重复性测定不确定的合成计算结果

计算项目	$u_{rel}(R_i)$	$u_{rel}(R_s)$	$u_{rel}(R) = \sqrt{u_{rel}(R_i)^2 + u_{rel}(R_s)^2}$
$u_{rel}(R_{己})$	0.0010	0.0003	0.001
$u_{rel}(R_{乳})$	0.0032	0.0010	0.003
$u_{rel}(R_{丁})$	0.0008	0.0032	0.003
$u_{rel}(R_{乙})$	0.0018	0.0009	0.002

2.3 被测物质溶液均匀性的不确定度

均匀性是对标准物质的基本要求之一,所有制备的物质都存在不均匀性的可能,需要检查物质的均匀性^[10]。本实验所涉及物质的不均匀性可能主要取决于添加内标物质与被测物质之间是否摇匀。从本课题组所得的分析结果(见表3)可以看出该实验方法的重复性非常好,因此可按 ISO Guide 35^[11]进行($S_{bb}=\sqrt{\frac{MS_{among}-MS_{within}}{n}}$)计算。从计算公式来看,该均匀性不确定度的计算与样品重复性不确定度的计算重叠,因此酒样的重复性不确定度就反映了样品均匀性不确定度,在合成总的不确定度时就不再计入。

同时,课题组也应该认识到被测溶液的均匀性是工作人员制备出来的而不是测出来的,建议化验室的操作人员在配制被测溶液时应按操作规程反复摇匀所配制的样品。

2.4 四大酯含量的合成相对标准不确定度

上述测定酒样中四大酯含量的各不确定度分量之间互不相关,因此需要对它们产生的不确定度分量进行合成,则酒样中四大酯含量测量结果的相对合成标准不确定度 $u_{rel}(C)$ 为:

$$u_{rel}(y_s) = \sqrt{u_{rel}(C_s)^2 + u_{rel}(C_{si})^2 + u_{rel}(R)^2}$$

$$\text{则: } u_{rel}(y_{\text{己}}) = \sqrt{u_{rel}(C_{\text{己}})^2 + u_{rel}(C_{\text{si}})^2 + u_{rel}(R_{\text{己}})^2} = 0.0115$$

$$u_{rel}(y_{\text{乳}}) = \sqrt{u_{rel}(C_{\text{乳}})^2 + u_{rel}(C_{\text{si}})^2 + u_{rel}(R_{\text{乳}})^2} = 0.0127$$

$$u_{rel}(y_{\text{丁}}) = \sqrt{u_{rel}(C_{\text{丁}})^2 + u_{rel}(C_{\text{si}})^2 + u_{rel}(R_{\text{丁}})^2} = 0.0129$$

$$u_{rel}(y_{\text{乙}}) = \sqrt{u_{rel}(C_{\text{乙}})^2 + u_{rel}(C_{\text{si}})^2 + u_{rel}(R_{\text{乙}})^2} = 0.0125$$

计算四大酯的标准不确定度: $u(y) = u_{rel}(y) \times y$

$$\text{则: } u(y_{\text{己}}) = u_{rel}(y_{\text{己}}) \times \bar{X}_{y_{\text{己}}} = 0.0115 \times 173.5 \\ = 2.00 \text{ mg}/100 \text{ mL}$$

$$u(y_{\text{乳}}) = u_{rel}(y_{\text{乳}}) \times \bar{X}_{y_{\text{乳}}} = 0.0127 \times 80.83 \\ = 1.26 \text{ mg}/100 \text{ mL}$$

$$u(y_{\text{丁}}) = u_{rel}(y_{\text{丁}}) \times \bar{X}_{y_{\text{丁}}} = 0.0129 \times 18.53 \\ = 0.24 \text{ mg}/100 \text{ mL}$$

$$u(y_{\text{乙}}) = u_{rel}(y_{\text{乙}}) \times \bar{X}_{y_{\text{乙}}} = 0.0125 \times 80.67 \\ = 1.01 \text{ mg}/100 \text{ mL}$$

2.5 四大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: $U=k \times u(y)$ 。

$$\text{即 } U_{\text{己}} = 2 \times 2.00 = 4.00 \text{ mg}/100 \text{ mL};$$

$$U_{\text{乳}} = 2 \times 1.26 = 2.52 \text{ mg}/100 \text{ mL};$$

$$U_{\text{丁}} = 2 \times 0.24 = 0.48 \text{ mg}/100 \text{ mL};$$

$$U_{\text{乙}} = 2 \times 1.01 = 2.02 \text{ mg}/100 \text{ mL}。$$

2.6 四大酯含量测定结果的表示

$$C_{\text{己}} = (173.5 \pm 4.00) \text{ mg}/100 \text{ mL}, k=2, P=95\%;$$

$$C_{\text{乳}} = (80.83 \pm 2.52) \text{ mg}/100 \text{ mL}, k=2, P=95\%;$$

$$C_{\text{丁}} = (18.53 \pm 0.48) \text{ mg}/100 \text{ mL}, k=2, P=95\%;$$

$$C_{\text{乙}} = (80.67 \pm 2.02) \text{ mg}/100 \text{ mL}, k=2, P=95\%。$$

3 讨论

3.1 不确定度的结果评定

以己酸乙酯为例评定检测过程中的不确定度以及其贡献率^[12], 结果见表4。

表4 己酸乙酯测定的不确定度评定结果

不确定度分量	相对标准不确定度	不确定度贡献率*(%)
标准工作	己酯纯度 $u_{rel}(p_{\text{己}}) = 0.00058$	0.1187
液中己酯	己酯称量 $u_{rel}(m_{\text{己}}) = 0.00033$	0.0382
不确定度	己酯配制 $u_{rel}(v_{100}) = 0.00250$	2.2089
$U_{\text{己}}(\text{rel})$	己酯配制 $u_{rel}(v_{\text{己}}) = 0.00380$	5.1034
标准工作液中	内标纯度 $u_{rel}(p_{\text{si}}) = 0.00029$	0.0297
内标不确定度	内标称量 $u_{rel}(m_{\text{si}}) = 0.00213$	1.6031
$U_{\text{si}}(\text{rel})$	内标配制 $u_{rel}(v_{0.1}) = 0.01100$	42.7640
酒样不确定度	酒样配制 $u_{rel}(v_{\text{己}}) = 0.00380$	5.1034
$U_{\text{s}}(\text{rel})$	酒样中内标配制 $u_{rel}(v_{0.1}) = 0.0110$	42.7640
气相色谱仪不	工作液 $u_{rel}(R) = 0.0010$	0.3534
确定度 $U(R)$	酒样中 $u_{rel}(R_{\text{己}}) = 0.0003$	0.0318
合成己酯不	$U_{\text{己}}(y) = 0.0115$	100
确定度		

* 不确定度贡献率计算方法: $[\frac{u(y_i)}{y_i}]^2 / \sum_{i=1}^n [\frac{u(y_i)}{y_i}]^2$ 。

分析评估不确定度时,应尽量注意产生不确定度的所有来源,因为合成不确定度的数值几乎完全取决于重要的不确定度分量。从表1的各标准不确定度分量所占比例可以看出,在应用气相内标法对浓香型白酒四大酯含量进行测定的过程中,使用玻璃器具产生的不确定度所占比例最大达90%以上,其中标准工作液的配制及酒样内标溶液的配制为不确定度的主要来源,2次使用0.1 mL 刻度移液管引起的不确定度贡献率为85%以上。同理,乳酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯测量的主要不确定度来源也如此。

3.2 避免引入大的不确定度

本文分析了实验中标准工作液、酒样品溶液配制过程中使用的100 mL 量瓶及0.1 mL、5 mL 移液管在使用过程中所产生的相对不确定度,结果见图1。

从图1中可以看出,0.1 mL 移液管的使用对不确定度的影响最大,约为100 mL 量瓶、5 mL 移液管使用过程中所引入不确定度的2倍。由此可见,在溶液配制过程中减少移液管的使用次数或降低溶液的移取定容配制次数,是降低溶液配制不确定度的主要办法;其次尽量使用容量大的合格玻璃量具也是降低配制过程不确定度的有效方法。同时,应尽量降低实验室操作温度、湿度的偏差,以尽量避免由于溶液膨胀、电子天平使用过程中所引入

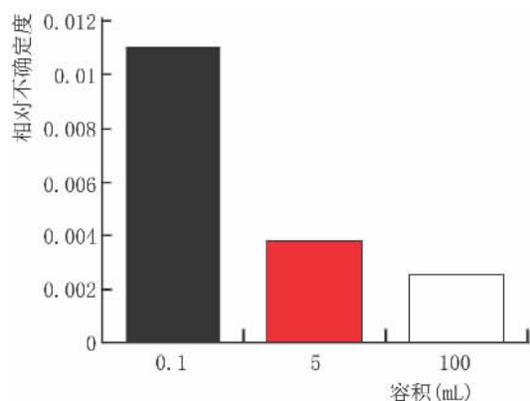


图1 各玻璃量具相对不确定度

较大的不确定度。

4 小结

根据笔者了解,很多酒厂的大部分检测工作者在日常工作中都容易忽略一个大问题,即在溶液浓度计算时,加了内标的工作液和酒样是被内标液稀释了的样品。如一个工作人员吸了 0.1 mL 内标,再加入 5 mL 标准工作液,假设标准工作液的浓度为 300 mg/100 mL,配制内标后的实际浓度应该为 $300 \times 5 \div (5+0.1) = 294.12$ mg/100 mL,在色谱定量时应按该浓度计算,而不是容量瓶里的浓度 300 mg/100 mL,这样会使测量结果因计算而直接偏大约 2%。本实验前面配制时均以加入 4.9 mL 液体与 0.1 mL 内标,总体积 5 mL 单独计算其浓度。

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局计量司组.JJF1059—1999 测量不确定

度的评定与表示[S].北京:中国计量出版社,1999.

- [2] 中国实验室国家认可委员会.ISO/IEC 17025:2005 检测和校准实验室认可准则[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [3] 沈怡方.白酒中四大乙酯在酿造发酵中形成的探讨[J].酿酒科技,2003(5):28-31.
- [4] 孙细珍.CP-wax 毛细管柱在白酒香味组分分析中的应用[D].上海:中国科学院上海冶金研究所.
- [5] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,GB/T 10781.1—2006 浓香型白酒[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [6] 中华人民共和国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.
- [7] Ellison S.L.R., Rosslein M, Williams A, EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement[M]. 2nd ed, Teddington, UK, 2000: 25.
- [8] JJG 196—2006 常用玻璃量器检定规程[S].北京:中国计量出版社,2007.
- [9] 黎志为,朱长缨,等.乙醇-水体系的表面张力和最大气泡法的实验研究[J].广州大学学报,1997(2):53-59.
- [10] 艾承锦,等.标准物质的均匀性评价[J].中国医药导刊,2007(2):155-157.
- [11] ISO Guide 35. Reference materials—general and Statistical principles for certification[S]. ISO, Geneva, Switzerland, 2006.
- [12] HU Ping, LUO Guo-an, ZHAO Zhong-zhen, et al. Study on the evaluating method and the affecting factors of measurement uncertainty for the determination of marker Compounds in Chinese materia medica[J]. Chin J Pharm Anal, 2005, 25 (4): 455.

四川“二名酒”开启整合大幕

本刊讯 据《糖酒快讯-食品资讯》报道 继 2011 年江口醇发布公告寻求整体收购后,1 月 3 日,与之毗邻的又一四川地方名酒——小角楼也发布了挂牌转让 100% 股权的公告,挂牌价格为 4000 万元。

借道改制突破资金瓶颈:“目前困扰企业发展的最大难题是资金”。小角楼酒业总经理牟国忠多次表示,小角楼的品质和品牌都具有一定的竞争力,但由于资金实力不够,令企业在日趋激烈的行业竞争面前步履维艰。牟国忠透露,在此之前,小角楼曾尝试与重庆经纺集团、汉龙集团、联想集团等合作,但由于诸多原因没有达成意向。

而此时小角楼之所以忍痛转让,是由于企业已到了资不抵债的地步。据小角楼财务报表数据显示,2011 年 10 月,公司总资产 2.45 亿元,总负债 3.01 亿元,所有者权益-5532 万元。

与之有着同样困境的还有江口醇。继 2010 年江口醇部分股权转让后,2011 年 4 月,又再次发布整体收购江口醇公告,将其 65% 的民营股权以及 35% 的国有股权,以“全额或部分收购”、“兼并重组”或者“风投”的方式引进投资者。据企业公开数据显示,2010 年,江口醇实现销售收入 2.8 亿元,增长缓慢,且由于盲目投资陷入资金困境,从而促使企业连续两年抛售股权。

期望改制激活企业活力 在江口醇发出整体转让公告后,包括联想集团等资本巨鳄曾实地考察企业,但截至目前,仍没有实质性的进展。业界专家分析认为,这是因为企业对引入战略合作企业设定了诸多门槛,导致不少企业谨慎投资。

江口醇公告显示,投资者需在媒体品牌推广投入、生产基础设施建设、实现原酒本地化生产,以及解决流动资金等方向投资 3 亿元,以加大投入,加速发展,充分发挥知名品牌所应具有的市场效益作用,力争 5 年内销售业绩达 15 亿元。

而小角楼则要求成功受让后,受让方需承诺公司长期存续,且不改变公司注册地,将继续长期从事白酒生产,受让方需要按照发展规划对公司持续投资,受让方承诺公司的纳税地点、基酒基地、成品酒生产线永久性在平昌,两年内年产基酒达到 2000 吨以上,5 年内年产基酒达到 5000 吨以上,10 年内年产基酒达到 10000 吨以上,还需承担原公司的高达 3.01 亿元的全部债权债务。

挂牌转让是改制的重要一步,未来小角楼还将进行战略融资,将这个百年品牌做大做强。省酿酒协会相关负责人认为,改制能够激活企业发展活力,这一点在多家川酒企业身上都有体现。(小小荐)

来源:糖酒快讯-食品资讯 2012-01-17