

# 白酒气相色谱分析的误差来源及对策

刘炯光

(甘肃省轻工业科学研究所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 气相色谱法分析白酒中的微量香气成分, 一般采用 FID 检测器, 以内标法定量。在实验过程中, 其误差来源包括试剂配制、色谱峰面积测量、色谱柱质量下降、待测样品温度及进样技术等。解决误差的办法: ①校正计量器具, 制备标准溶液及 2% 内标时, 用试剂天平直接称量; ②使用色谱处理机进行仪器测量、自动计算; ③对未完全损伤的柱子, 以老化色谱柱提高柱效, 严重损伤、老化者, 应更换新柱; ④样品待测温度应控制在 15~ 32℃ 之间; ⑤定期清理气化室, 并做平行试验。(单雨)

**关键词:** 白酒; 气相色谱; 分析; 分析误差

**中图分类号:** TS262. 3; Q657. 71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001- 9286(2001) 02- 0071- 02

## Source of Error in Gas Chromatography of Liquor and Its Countermeasures

LIU Jiong-guang

(Gansu Provincial Light Industry Scientific Research Institute, Lanzhou, Gansu 730000, China)

**Abstract:** The analysis of the trace flavouring components in liquor by gas chromatography is usually done by FID detector with quantification by internal standard method. The source of error includes dosing reagent, measure of the area of chromatogram peak, decrease of the quality of chromatogram column, the temperature of the samples for measure and sample introduction techniques etc. And the countermeasures are: 1. Adjustment of the metric apparatus. Agent scale is used for direct weighing when the standard solution and 2% internal standard is prepared. 2. Application of chromatogram manage machine for automatic calculation and apparatus measure. 3. Badly damaged or aged chromatogram column should be substituted by new ones, if not fully damaged, it could be improved by aged chromatogram column. 4. The temperature of the samples for measure should be controlled between 15~ 32℃. 5. The gasification room should be cleaned termly and parallel tests done meanwhile. (Tran. by YUE Yang)

**Key words:** liquor; gas chromatography; analysis error

### 1 试验方法

- 1.1 仪器 配有 FID 检测器的气相色谱仪。
- 1.2 试剂 乙酸正丁酯(色谱纯, 作内标用), 白酒香精(如己酸乙酯、乙酸乙酯、异戊醇等, 色谱纯, 作标样用)。
- 1.3 色谱柱 DNP 柱或白酒分析专用毛细管柱(如 HLZ. LZP-930)。
- 1.4 标准溶液配制<sup>[1]</sup> 分别吸取乙酸正丁酯、己酸乙酯等各 2.0ml 于 100ml 容量瓶中, 以 60% (v/v) 乙醇溶液定容。
- 1.5 标准使用液配制<sup>[1]</sup> 吸取标准溶液 2.0ml 于 100ml 容量瓶中, 以 60% (v/v) 乙醇溶液定容。
- 1.6 2% 内标溶液配制<sup>[1]</sup> 吸取乙酸正丁酯 2.0ml 于 100ml 容量瓶中, 以 60% (v/v) 乙醇溶液定容。
- 1.7 各组分相对重量校正因子 ( $f$ ) 的测定 待色谱仪基线稳定后, 用微量注射器进样。据标样与内标的峰面积, 计算出各组分的相对重量校正因子。
- 1.8 样品中待测组分的测定 吸取酒样 10.0ml, 移入 2% 内标溶液 0.20ml 混匀。在与  $f$  值测定相同条件下进样。以内标法计算出酒样中相应各组分的含量。
- 1.9 计算

式中:  $X$ —酒样中待测组分的含量, g/L;

$f$ —待测组分的相对重量校正因子;

$A_1$ —标样  $f$  值测定时内标的峰面积;

$A_2$ —标样  $f$  值测定时待测组分的峰面积;

$A_3$ —酒样中待测组分的峰面积;

$A_4$ —添加于酒样中内标的峰面积;

$d_1$ —待测组分的比重;

$d_2$ —内标物的比重;

0.352—酒样中添加内标的量, g/L。

### 2 试剂配制可能产生的误差及其控制

2.1 量器误差 主要是移液管、容量瓶的体积误差及操作过程中产生的误差。如移液管、容量瓶的实际体积与标称体积不符(超过允许误差), 移液管之间的相对误差较大等。

2.2 控制量器误差的方法 产生量器误差的原因主要是对量器未做认真的校正。因此, 对量器进行认真的校正十分必要, 并在配制溶液时将校正结果补加到数据中。在此基础上, 利用天平, 也不失为一种可行的办法。

2.2.1 玻璃仪器的校正: 玻璃仪器的校正可按有关检定规程定期进行。其方法是称量一定容积的水, 据该温度时水的密度, 将水的重量换算为容积, 它与仪器标称值的差为该仪器的容积值误差<sup>[2]</sup>。如果这一误差值小于该仪器的允许误差, 则可认为其合格。在

收稿日期: 2000- 11- 17

作者简介: 刘炯光(1963- ), 男, 甘肃兰州人, 工程师, 发表论文多篇。

具体校正时,应当明确移液管属于量出式量器,而容量瓶则属于量入式量器。

2.2.2 利用天平:由于使用内标法定量,在实际计算中,各种组分都要计算出其重量浓度。而在一般实验室,天平的精度是最高的,因此在配制标准溶液及2%内标溶液时,可将试剂用天平直接称量。这样可使量器误差减至最小,且可不必知道每种试剂的比重。在此,应注意白酒中各香气成分都具有较强的挥发性,故应带盖称量,快速操作。

### 3 峰面积的测量误差

色谱峰面积的测量技术大致经历了记录仪、积分仪、色谱数据处理机、色谱工作站等阶段。目前大多数白酒企业使用色谱数据处理机,部分企业使用色谱工作站,个别企业仍使用记录仪。

3.1 记录仪 使用记录仪,由分析人员手工测量色谱峰的面积,其测量误差是显而易见的。

3.2 色谱数据处理机 色谱峰由手工测量到仪器测量、自动计算,这一过程可以说是色谱数据处理的一次飞跃。因为仪器测量色谱峰面积更真实,更准确。但在具体操作过程中,如果对分析参数设置不当,也会产生较大的误差。

3.2.1 “斜率”设置不当,可能造成峰面积测量值比真实值小。如图1所示。

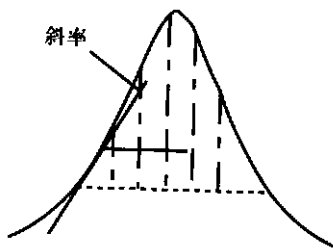


图1 峰面积测量值比真实值小

为此,一般可通过观察数据处理机上峰灯的上升与下降来判断处理机对峰的测量情况。但这种方法并不严密,且分析人员不可能随时观察峰灯。

3.2.2 “漂移”设置不当,导致对重叠峰的分割方式错误,如图2所示。对重叠峰是垂直分割还是谷点分割(基线修正),对定量结果影响很大。某些型号的处理机,在打印结果时对分割方式有说明,分析人员可据此进行重新设置,以求更准确。

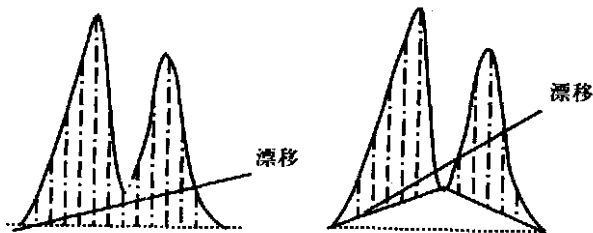


图2 漂移设置不当

3.2.3 “峰宽”、“最小面积”设置不当,导致某些需要的窄峰、小峰被过滤掉。如“峰宽”设置过大,处理机可能对乙醇峰前面的窄峰不做测量和处理。

3.3 色谱工作站 其原理与色谱数据处理机基本相同。但由于

其软件功能更为强大,且比后者更为直观易用,对色谱峰的测量及数据处理更为可信,受到了分析人员的欢迎。

### 4 色谱柱的质量

色谱柱的质量主要表现为对样品中各组分的分离效果。作为分析人员,只有保持色谱柱在最佳状态下工作,才能谈数据的准确性和减小误差的可能性。为此,应对色谱柱的性能非常了解。

4.1 DNP柱 作为填充柱,柱填料的制备及装填对其分离效果影响很大。因此,如果柱子分离效果不好,应在这方面多做工作。而一根好的填充柱被损坏的表现与毛细柱相似。

4.2 毛细管色谱柱 一个好的毛细管柱,应当没有疵点。疵点通过肉眼或放大镜很容易观察到。这些疵点,一般可认为是固定液被置换的结果。此时,柱效下降,柱的使用寿命缩短。

一般来说,柱的寿命与操作温度、载气中氧气和水蒸气含量等参数及载体的性质等有关。对毛细管柱来说,柱的损坏表现为柱效的损失(即色谱峰变宽)、容量比减少(液相流失)、极性的改变(固定液的降解)、谱峰拖尾或噪声以及基线漂移等<sup>[3]</sup>。在大多数情况下,柱的寿命与它的使用温度成反比。

4.3 进样量过大 进样量过大能产生一种冲刷的效应,能把固定液置换出来。能够被强烈吸附的物质如能透过固定液并与玻璃接触就能更强烈地吸着在玻璃上而将固定液置换下来,水和醇正是这样。

4.4 高沸点物质在柱内的沉积 我们知道白酒中的微量香气成分十分复杂,其沸点范围很宽。一般在气相色谱分析中,并非全部流出。沉积在柱内的高沸点物质将使柱的容量比减少,还有可能改变液相的极性。

4.5 解决方案 对于未完全损伤的柱子,可通过老化色谱柱的方式以提高柱效。如果损伤严重,老化也不起作用,则只有更换新柱。

### 5 样品温度引起的误差

样品温度引起误差的原因在此不做讨论,只推荐一个待测样品的温度范围:样品温度不应低于15℃,不要高于32℃。

### 6 其他

6.1 进样技术 当样品在气化室不能同时瞬间气化时,会使组分在柱内的纵向扩散加剧,导致色谱峰宽增大,并且影响峰形。

6.2 气化室 酒样中不挥发物因不被汽化而留在气化室,对气化室造成污染。虽然它们没有挥发性,但对样品中的某些组分有吸附作用,其结果对出峰的影响是双峰、拖尾等。因此应对气化室定期清理。另外,对于毛细管柱,这种污染也可能发生在柱前端,致使柱子被堵塞,此时应将被污染的部分截去。

6.3 平行试验 目前的白酒色谱分析,因柱温低、分析时间短等原因,在一个样品分析结束时,并非所有组分都已从色谱柱中流出,有一部分仍在柱中流动。这样,第二个样品中的某一组分在出峰时,很可能会与以前所进样品中的某些组分同时流出,而导致峰面积偏大。为减少这种偶然误差,应做平行试验。

### 参考文献

- [1] GB10845,白酒试验方法[S].
- [2] 刘珍.化验员读本[M].北京:北京化学工业出版社,1993.148-150.
- [3] (美)WALTER JENNINGS.徐秉玖,官宜文译.玻璃毛细柱气相色谱[M].北京:北京大学出版社,1982.135-140.