

“

为最大限度地降低色谱分析误差,提高色谱分析数据的准确性,除保证气相色谱仪的稳定性和合理选用色谱柱之外,还要根据分析需要选择合适的定量分析方法,并严格操作,控制各种人为因素及外界因素的影响。

”

减小气相色谱法 在白酒定量分析中误差的方法

文 / 侯智德 王 勇

己酸乙酯含量是国家浓香型白酒标准控制的指标之一,国家推荐性检验标准要求,用气相色谱分析己酸乙酯含量时,对同一样品两次测定值之差不得超过5%。在实际分析过程中,应最大限度地减小各种分析误差。色谱分析误差除受谱仪和色谱柱本身的特性决定之外,还受各种操作条件、温度设置、载气流量及其他外界因素的影响。

无论是毛细管色谱还是填充柱色谱,只要涉及到定量计算就存在着一定的误差,怎样才能把误差减少到最低限度以及正确评价定量误差?因此,讨论气相色谱法的定量分析中减少误差的方法十分必要。下面笔者根据内标法定量谈谈实践体会。

1. 取样的代表性。现在大多数产品是中低度酒,由于酒中组分物化特性的影响,致使酒中许多微量成分将分布于不同层次或界面,因此应从酒库取样到色谱室分析的全过程考虑取

混匀后的酒样,如果不注意取样的方式方法,将会给定量工作造成误差。

2. 定量响应因子的准确性。在实际定量工作中,往往引入相对响应因子进行计算,而定量响应因子的准确与否,直接关系到分析结果的可靠程度。若需求得有效的 f 值,原则上以组份含量相当为依据:一方面,将待测纯组份与纯标准物配成一定比例的混合试样;另一方面以标准样品、混标,专著文献 f 值等为实际应用 f 值,必要时可做部分组份的回收实验加以验证后方可使用。

3. 注射器针外壁的清洁。对毛细管柱头进样来说,在进样

的过程中沉积在壁上的物质在高温汽化下瞬间发生转移,从而造成定量分析结果的某些偏差,所以在分析不同类型酒时应严格注意注射器针外壁



的清洁。将注射器针浸入溶剂方可达到有效的清洁,也可定期进行清洗。

4. 进样技术的影响。定量分析的精密性与准确度依赖于进样的重复性和操作技术。针对不同规格毛细管柱及特殊的进样方式(柱上进样、分流/不分流进样),对插针的快慢、位置、深度和操作人员的熟练程度以及刻度读数的准确度都有一定的要求,对于大口径柱止进卷毛细管柱,进入柱子的样品量有很好的重现性。对于中口径、细口径分流/不分流进样毛细管柱,当分析的样品组份浓度范围较宽、沸点范围也宽时易产生分流失真,浓度低和沸点高的组份样品回收率低,精密性也差。白酒色谱分析一般采用微量注射器定量体积进样,每次进样前,应先用溶剂清洗数次,然后吸取被测样品同化抽洗数次至少3次,并注意避免吸入气泡,吸入气泡应排掉气泡;为避免进样时被测样品的损失,吸取被测样品时应先大于进样体积,后将其推至所需进样体积刻度时,应严格控制液面读数,以眼睛与液面刻度平视为准,然后用滤纸拭去进样器针头尖端附着液滴,再将其退后至针头内的测定液退入微量进样器,再进样,每次进样退后位置应相同。总之,任何一种进样方法都不能适应所有类型的样品分析,这需要色谱工作者在实际工作中加以选择优化。

5. 应定期检查更换汽化室的硅胶垫。硅胶垫的使用频率一般以进样次数作比较,当硅胶垫使用15至20次以上时,应注意及时更换。橡胶垫使用一段时间后,容易漏气,特别是在开机、起始时,更容易产生漏气现象,一旦出现色谱峰异常或峰高突然降低,应检查漏气。色谱仪长期使用后,橡胶垫脱落的碎屑会积聚在色谱柱头或衬管内,影响载气的正常通过。

6. 进样量的大小。白酒色谱定量使用的内标法,虽然进样量的大小对计算结果无明显影响,但对现行使用的毛细管柱色谱却影响很大。首先,进

样量的大小直接影响着分离与定性;第二,进样量的大小直接影响着出峰保留值的变化,造成部分峰保留时间的错位现象,从而影响定量结果。尤其在工作量大、样品较多时更不适宜,对于普通填充柱色谱进样量的大、小影响不是太大,但进样量不当也会造成合峰出现,对于毛细管柱来说,这里所谈的进样量与分流比类同。

7. 标样的定期校正。为确保检测数据的可靠性,应定期进行仪器间的相互校正及标样的校验等,从而进一步了解整个色谱系统的运行情况。

8. 载气气体须过滤净化。载气中的水分能对色谱柱特别是毛细管柱造成较大损害,氢气、氧气中的水分及烃类等杂质易引起基流增大,噪声增大,降低灵敏度。一般使用分子筛、硅胶、活性炭等作干燥净化剂。

9. 合理调整氢气流速。每一载气流速下都有一最佳氢气流速,而低于或高于最佳氢气流速,都会使峰高降低,影响氢焰离子化检测器的灵敏度,导致误差升高。

10. 严格控制色谱仪点火条件。为防止冷凝,影响氢焰离子化检测器的灵敏度,在检测器点火前,应保证其温度在100℃以上。接通氢气后,应及时点火,防止氢气大量积聚检测室后发生爆鸣现象。

11. 准确获取校正因子。为了保证分析结果的准确性,色谱仪经加热稳定之后,在采用外标法或内标法进

行分析之前,应首先准确分析标准样,以求校正因子。

12. 掌握适当进样速度。汽化室温度一般比柱温高几十度,以保证所有组分瞬间汽化。试样进入色谱柱后仅占柱端的一小段,即以“塞子”的形式通过色谱柱,如果进样速度太慢,试样起始宽度增加,出峰时导致色谱峰严重扩张,反之,如果进样速度太快,导致色谱峰过窄,都会影响相邻组分峰的分离。一般要求进样在1s内完成。

13. 合理调节色谱仪输出信号的衰减。保证各组分在色谱图上都有一个适当的峰高,便于观察色谱峰是否正常,必要时,可以根据峰高适当调整进样量。

14. 定期老化色谱柱。长期使用的色谱柱,容易产生高沸点组分在色谱柱内的残留,导致检测器噪声变大,这时可对色谱柱进行适当的老化:通以载气,高于使用柱温20℃,但要低于最高使用温度条件下保持恒温适当的时间,以使残留高沸点组分流出色。

15. 标准样及内标物的正确配制和使用。色谱分析用标准样及内标物要严格按照程序配制,确保含量的准确性,使用时严格控制容量。配制的标准样及内标物应在低温环境下保存,经过一定时期后,应重新配制,防止因挥发造成微量成分含量的变化。

(作者单位:新疆塔城地区质量与计量检测所)

