

“

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。色谱分析误差除受色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。

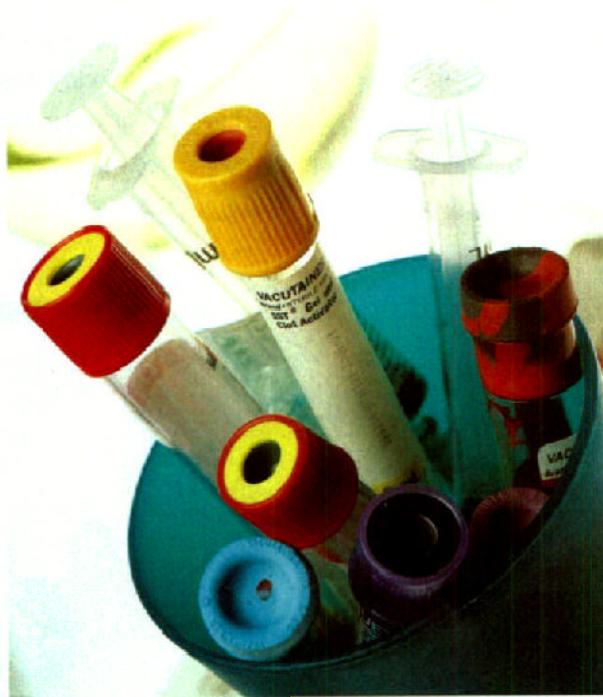
1. 取样的代表性。现在大多数产品是中低度酒，由于酒中组分物化性的影响，致使酒中许多微量成分将分布于不同层次或界面，因此应从酒库取样到色谱室分析的全过程考虑取

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。定量分析的精密度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，对于大口径柱止进倦毛细管柱，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，精密度也差。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：通常以载气，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。

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）

