

电位滴定法测定白酒总酯的不确定度分析

刘妙芬 邱佩丽 丁 怡 黄秋婷 彭 程

(广州市酒类检测中心, 广东 广州 510160)

摘要: 根据测量不确定度的评定原理和方法, 对电位滴定法测定白酒中总酯含量过程的不确定度分量进行分析, 分析了测量重复性、取样、标准滴定液的标定过程、滴定管和摩尔质量等因素对测量不确定度的影响, 建立了不确定度的数学模型。计算得到总酯的合成标准不确定度为 $u_c=0.00836$ g/L, 扩展不确定度为 $U=0.0167$ g/L $k=2$ 。

关键词: 不确定度; 电位滴定法; 白酒; 总酯

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)02-0039-04

Evaluation of the Uncertainty in the Determination of Total Esters Content in Liquor by Automatic Potentiometric Titration

LIU Miaofen, QIU Peili, DING Yi, HUANG Qiuing and PENG Cheng

(Guizhou Wine Products Detection Center, Guangzhou, Guangdong 510160, China)

Abstract: The uncertainty components in the determination of total esters content in liquor by potentiometric titration were analyzed and quantified according to the evaluation principles of uncertainty. The effects of measurement repeatability, sampling, preparation process of standard solution, burette and molar weight etc on the uncertainty were also investigated to establish the mathematical model of uncertainty. The combined standard measurement uncertainty of total ester content was calculated to be 0.00836 g/L and the expanded uncertainty was 0.0167 g/L ($k=2$).

Key words: uncertainty; potentiometric titration method; liquor; total esters

所谓测量不确定度, 就是表征合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相联系的参数。测量结果的质量是度量测量结果可信程度的最重要依据。实验室评审准则规定: 当不确定度结果的有效性影响到规范限度的符合性时, 检测报告需包括有关不确定度的信息。

酯类是白酒中重要的香味成分, 其含量高低直接影响白酒的质量。总酯是白酒中多种酯的总称, 主要包括乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯、戊酸乙酯等多种成分。总酯分析是白酒中重要的检测项目, 是判定白酒质量等级的重要指标之一, 因此对其进行不确定度评定具有一定的现实意义。

1 仪器与方法

1.1 研究方法

依据《白酒分析方法》(GB/T 10345—2007 8.2), 用碱回流使酯皂化, 按照酸碱滴定的原理, 采用电位滴定仪测定碱消耗量并计算总酯的含量, 对白酒总酯测定过程的不确定度进行评价分析。

1.2 主要仪器设备

瑞士万通电位滴定仪 809Titrando ($U_r=0.02\%$,

$k=2$), 瑞士梅特勒天平 AB265-S (0.1 mg, $U=0.06$ mg, $k=2$), 单标吸管 (50 mL, A 级), 酸式滴定管 (50 mL, A 级)。

1.3 仪器设置参数

EP1: pH=8.70; 动态范围: pH=2.000; 最大加液速度: 10.00 mL/min; 最小加液速度: 25.00 μ L/min。

1.4 环境条件

温度 20 ± 5 $^{\circ}$ C, 湿度 $\leq 80\%$ 。

2 数学模型的建立

建立数学模型如下:

$$X = \frac{c_{\text{硫酸}} \times (V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) \times M_{\text{乙酸乙酯}}}{V_{\text{样}}} \\ = \frac{\frac{m_{\text{碳酸钠}} \times 1000}{(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}}) M_{\text{碳酸钠}}} \times (V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) \times M_{\text{乙酸乙酯}}}{V_{\text{样}}}$$

式中: $m_{\text{碳酸钠}}$ ——标定硫酸溶液时, 所称量的无水碳酸钠的质量, g;

$V_{\text{硫酸}}$ ——标定硫酸溶液时, 硫酸溶液的消耗体积, mL;

$V_{\text{空白}}$ ——标定硫酸溶液时, 空白试验硫酸溶液的消耗体积,

mL;

$M_{\text{碳酸钠}}$ ——无水碳酸钠的摩尔质量, g/mol;

收稿日期: 2011-11-09; 修回日期 2011-12-22

作者简介: 刘妙芬(1983-), 女, 广东揭阳人, 硕士, 从事酒类检测工作, E-mail: liumfsunny@163.com。

$V_{\text{空耗}}$ ——空白试验样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

$V_{\text{样耗}}$ ——样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

$M_{\text{乙酸乙酯}}$ ——乙酸乙酯的摩尔质量数值, g/mol;

$V_{\text{样品}}$ ——吸取样品的体积, mL。

由数学模型可知, 白酒总酯测定过程的不确定度主要来源有: 碳酸钠的质量 $u(m_{\text{碳酸钠}})$ 、标定体积 $u(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}})$ 、碳酸钠的摩尔质量 $u(M_{\text{碳酸钠}})$ 、硫酸滴定溶液标定重复性 $u(\text{rep}_{\text{标定}})$ 、电位滴定仪 $u(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}})$ 、乙酸乙酯的摩尔质量 $u(M_{\text{乙酸乙酯}})$ 、样品体积 $u(V_{\text{样品}})$ 、样品重复性测定 $u(\text{rep}_{\text{测定}})$ 等, 以上各影响参数相互独立, 根据不确定度的传播率计算公式, 合成标准不确定度为:

$$u_c(X) = \sqrt{u^2(m_{\text{碳酸钠}}) + u^2(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}}) + u^2(M_{\text{碳酸钠}}) + u^2(\text{rep}_{\text{标定}}) + u^2(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) + u^2(M_{\text{乙酸乙酯}}) + u^2(V_{\text{样品}}) + u^2(\text{rep}_{\text{测定}})}$$

上式可转换为:

$$u_{c,r}(X) = \sqrt{u^2(m_{\text{碳酸钠}}) + u^2(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}}) + u^2(M_{\text{碳酸钠}}) + u^2(\text{rep}_{\text{标定}}) + u^2(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) + u^2(M_{\text{乙酸乙酯}}) + u^2(V_{\text{样品}}) + u^2(\text{rep}_{\text{测定}})}$$

3 不确定度分量的定量

3.1 无水碳酸钠质量的相对不确定度

其不确定来源主要由两部分组成。

3.1.1 称量无水碳酸钠时引入的相对不确定度

用十万分之一天平重复称量无水碳酸钠 8 次, 碳酸钠质量分别为: 0.20141 g、0.20146 g、0.20142 g、0.20158 g、0.20141 g、0.20139 g、0.20142 g、0.20146 g, 平均值 \bar{m} 为: 0.20144 g。

天平检定证书给出扩展不确定度 $U=0.06$ mg, $k=2$ 。

$$u(m_{\text{称量}}) = \frac{0.00006}{2} = 0.00003 \text{ g}$$

所以:

$$u_r(m_{\text{称量}}) = \frac{u(m_{\text{称量}})}{\bar{m} \times 99.98\%} = \frac{0.00003}{0.20144 \times 99.98\%} = 0.0001490$$

3.1.2 无水碳酸钠(GBW(E)060023d)纯度引入的相对不确定度

供应商提供的证书上给出无水碳酸钠的纯度为 99.98%, 扩展不确定度为 0.02%, $k=2$, 即:

$$u_r(p) = \frac{0.0002}{2 \times 99.98\%} = 0.0001000$$

3.1.3 无水碳酸钠质量引入的相对不确定度

由 3.1.1 和 3.1.2 可知, 无水碳酸钠质量引入的相对不确定度为:

$$u_r(m_{\text{碳酸钠}}) = \sqrt{u_r(m_{\text{称量}})^2 + u_r(p)^2} = \sqrt{0.0001490^2 + 0.0001000^2} = 0.000179$$

3.2 标定硫酸时滴定体积引入的相对不确定度

用 50 mL 酸式滴定管滴定碳酸钠基准物质, 滴定过

程引入的体积不确定度包括校准体积不确定度、重复性 P 、容量允差 R 和温度效应 T 等。

表 1 50 mL 滴定管的相对不确定度

项目	指标
标定体积 $\bar{V}_{\text{标定}}$ (mL)	38.48
最大允许偏差 R (mL)	0.05
重复性 P (mL)	0.0125
实验最大温差 Δt ($^{\circ}\text{C}$)	± 5
温度效应 T (mL)	0.03752
检定 U/k (mL)	0.02/2
u_r 滴定管	0.0009912

通过查阅资料, 结合经验判断, 假定符合均匀分布, 按表 1 分别计算标定硫酸过程使用的滴定管的相对不确定度:

$$u_{r,\text{滴定管}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{U}{k}\right)^2 + \left(\frac{R}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{P}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{T}{\sqrt{3}}\right)^2}}{\bar{V}_{\text{标定}}}$$

其中:

$$T = (2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times \bar{V} \times \Delta t$$

$$P = \frac{R}{4} = \frac{0.05}{4} = 0.0125$$

注: R 和 P 是 JIG 196《常用玻璃量器》标准中列出的最大允许偏差和重复性, U 和 k 是检定证书提供的扩展不确定度和包含因子。

在滴定时, 都要测定试剂空白的消耗体积, 每一次滴定均为独立, 因此在滴定时引入的不确定度为:

$$u_r(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}}) = \sqrt{u_{r,\text{滴定管}}^2 + u_{r,\text{滴定管}}^2} = \sqrt{0.0009912^2 + 0.0009912^2} = 0.00140$$

3.3 Na_2CO_3 摩尔质量的相对不确定度

从 IUPAC 最新版的原子量表中查得 Na_2CO_3 中各元素的原子量和不确定度见表 2。

表 2 各元素的原子量和不确定度

元素	原子量	不确定度	标准不确定度
Na	22.98976928	± 0.00000002	0.00000001155
C	12.0107	± 0.0008	0.0004619
O	15.9994	± 0.0003	0.0001732

对于每一个元素来说, 标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布的极差而计算得到的, 因此相应的标准不确定度等于所查数值除以 $\sqrt{3}$ 。

碳酸钠的摩尔质量为: $M_{\text{碳酸钠}} = 45.97953856 + 12.0107 + 47.9982 = 105.9884$

上式为各独立数值之和, 故标准不确定度 $u(M_{\text{碳酸钠}})$ 就等于各不确定度分量平方和的平方根:

$$u(M_{\text{碳酸钠}}) = \sqrt{(0.00000001155 \times 2)^2 + 0.0004619^2 + (0.0001732 \times 3)^2} = 0.0006952 \text{ g/mol}$$

$$u_r(M_{\text{碳酸钠}}) = \frac{0.0006952}{105.9884} = 0.00000656$$

3.4 硫酸滴定液标定重复性引入的相对不确定度

定共平行标定 8 次, 结果为: 0.09879 mol/L、0.09877 mol/L、0.09890 mol/L、0.09880 mol/L、0.09892 mol/L、0.09889 mol/L、0.09882 mol/L、0.09887 mol/L, 平均值为: 0.0988 mol/L, 其标准偏差:

$$s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} = 0.00005682 \text{ mol/L}$$

$$u_r(\text{rep}_{\text{标定}}) = \frac{s(X)}{(\sqrt{n} \times \bar{X})} = \frac{0.00005682}{(\sqrt{8} \times 0.0988)} = 0.000203$$

3.5 样品滴定体积引入的相对不确定度

该实验用全自动电位滴定仪对白酒的总酯含量进行滴定分析, 故体积引入的不确定度主要是由电位滴定仪电位误差引入的不确定度。经广东省计量所检定得知, 该瑞士万通电位滴定仪(809Titrand)全自动电位滴定仪电位误差扩展不确定度 $U_r=0.02\%$, $k=2$ 。空白滴定和样品滴定过程中仪器引入 2 次误差, 即:

$$u_r(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) = 2 \times U_r / k = \frac{(2 \times 0.02\%)}{2} = 0.000200$$

3.6 乙酸乙酯摩尔质量 $M_{\text{乙酸乙酯}}$ 引入的相对不确定度

乙酸乙酯的摩尔质量引入的不确定度计算原理同

3.3。

从 IUPAC 最新版的原子量表中查得乙酸乙酯 ($C_4H_8O_2$) 中各元素的原子量和不确定度见表 3。

表 3 各元素的原子量和不确定度

元素	原子量	不确定度	标准不确定度
C	12.0107	± 0.0008	0.0004619
H	1.00794	± 0.00007	0.00004042
O	15.9994	± 0.0003	0.0001732

$$M_{\text{乙酸乙酯}} = 48.0428 + 8.06352 + 31.9988 = 88.10512$$

$$u(M_{\text{乙酸乙酯}}) = \sqrt{(0.0004619 \times 2)^2 + (0.00004042 \times 8)^2 + (0.0001732 \times 2)^2} = 0.001907 \text{ g/mol}$$

$$u_r(M_{\text{乙酸乙酯}}) = \frac{0.001907}{88.1051} = 0.0000216$$

3.7 样品体积引入的不确定度

样品体积的不确定度主要由量器引起, 用 50 mL 单标吸管准确吸取 50 mL 样品, 计算同 3.2。量器的不确定度分量和相对不确定度见表 4。

$$u_r(V_{\text{样品}}) = \sqrt{\left(\frac{U}{k}\right)^2 + \left(\frac{R}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{P}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{T}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$T = (2.1 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-5}) \times \bar{V} \times \Delta t$$

表 4 50 mL 单标吸管的相对不确定度

项目	指标	项目	指标
样品体积 V (mL)	50	温度效应 T (mL)	0.04875
最大允许偏差 R (mL)	0.05	检定 U/k (mL)	0.02/2
重复性 P (mL)	0.0125	$U_r(V_{\text{样品}})$	0.000843
实验最大温差 Δt (°C)	± 5		

$$P = \frac{R}{4} = \frac{0.05}{4} = 0.0125$$

3.8 样品重复性测定引入的相对不确定度

本次试验共对白酒中的总酯含量进行了 11 次分析, 结果见表 5。

表 5 白酒中总酯的含量 (g/L)

序号	结果 X_i	序号	结果 X_i	序号	结果 X_i
1	1.303	5	1.328	9	1.320
2	1.315	6	1.320	10	1.303
3	1.327	7	1.333	11	1.307
4	1.313	8	1.299		

$$\bar{X} = 1.315 \quad S(X_i) = 0.01139$$

测定次数 $n=11$,

$$s(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} (X_i - \bar{X})^2}{11-1}} = 0.01139 \text{ g/L}$$

鉴于本实验室平时的测量结果均是采用 2 次重复测量的平均值, 则该平均值的实验标准差为:

$$s(\bar{X}_i) = \frac{s(X_i)}{\sqrt{2}} = \frac{0.01139}{1.4142} = 0.008054 \text{ g/L}$$

$$u_r(\text{rep}_{\text{滴定}}) = \frac{s(\bar{X}_i)}{\bar{X}} = \frac{0.008054}{1.315} = 0.00613$$

4 结果

4.1 合成标准不确定度的评定

实验中的不确定度分量见表 6, 对各分量进行合成, 结果如下:

$$u_{c,r}(X) = \sqrt{u_r^2(m_{\text{碳酸钠}}) + u_r^2(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}}) + u_r^2(M_{\text{碳酸钠}}) + u_r^2(\text{rep}_{\text{标定}}) + u_r^2(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}}) + u_r^2(M_{\text{乙酸乙酯}}) + u_r^2(V_{\text{样品}}) + u_r^2(\text{rep}_{\text{滴定}})}$$

$$= \sqrt{0.000179^2 + 0.00140^2 + 0.00000656^2 + 0.000203^2 + 0.000200^2 + 0.0000216^2 + 0.000843^2 + 0.00613^2} = 0.00636$$

表 6 各不确定度的分量评定

符号	来源	相对标准不确定度	评述
$u_r(m_{\text{碳酸钠}})$	碳酸钠的质量	0.000179	B 类
$u_r(V_{\text{硫酸}} - V_{\text{空白}})$	硫酸标定体积	0.00140	B 类
$u_r(M_{\text{碳酸钠}})$	碳酸钠的摩尔质量	0.00000656	B 类
$\mu(\text{rep}_{\text{标定}})$	硫酸滴定液标定重复性	0.00203	A 类
$u_r(V_{\text{空耗}} - V_{\text{样耗}})$	电位滴定仪	0.000200	B 类
$u_r(M_{\text{乙酸乙酯}})$	乙酸乙酯的摩尔质量	0.0000216	B 类
$u_r(V_{\text{样品}})$	样品体积	0.000843	B 类
$u_r(\text{rep}_{\text{滴定}})$	样品重复性测定	0.00613	A 类

样品测量结果的合成标准不确定度:

$$u_c(X) = u_{c,r}(X) \times \bar{X} = 0.00636 \times 1.315 = 0.00836 \text{ g/L}$$

4.2 扩展不确定度 U

扩展不确定度可由合成标准不确定度乘以包含因子 k, 在 95% 置信水平下, k=2。因此, 白酒中总酯的含量测定结果的扩展不确定度为:

$$U = u_c(X) \times 2 = 0.00836 \times 2 = 0.0167 \text{ g/L}$$

4.3 结果

$$X = 1.315 \pm 0.017 \text{ g/L}, k=2;$$

根据《GB/T 10345—2007 白酒分析方法》中对总酯的要求, 所得结果需保留两位小数, 故: $X = 1.32 \pm 0.02 \text{ g/L}$, k=2, 其不确定度引起的误差为 1.5%, 小于标准对测定白酒中总酯的精密度的要求(2%), 故本实验的不确定度差异在公认的允许误差范围内, 符合标准要求。

5 讨论

通过以上不确定度评定可知, 各分量对不确定度的贡献从大到小依次为: 样品重复性测定 > 硫酸滴定液标

定重复性 > 硫酸标定体积 > 样品体积 > 电位滴定仪引入的不确定度 > 碳酸钠的质量 > 乙酸乙酯和碳酸钠的摩尔质量, 后二者较小, 对结果无显著影响, 可忽略不计。而重复性引起的不确定度最大, 这与测试人员的技术经验和操作水平等有关。此外, 由样品体积和标定硫酸体积所引入的不确定度也较大, 所以在测试中, 应尽量选用准确度较高的吸管和滴定管。

参考文献:

- [1] GB/T 10345—2007, 白酒分析方法[S].
- [2] JJF1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [3] 倪育才. 实用测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [4] 中国实验室认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [5] GB/T15481—2000, 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [6] 邱佩丽, 丁怡, 等. 原子吸收光度法测定酒中锰的不确定度评定[J]. 酿酒科技, 2010(4): 96-98.
- [7] 樊春燕. 直接碘量法测定葡萄酒中总二氧化硫含量的不确定度评定[J]. 酿酒科技, 2011(9): 107-111.

珍酒品牌价值研讨会在筑举行

本刊讯 珍酒品牌价值研讨会于 2012 年 1 月 15 日在贵阳举行。贵州省人大、贵州省政协、贵州省商务厅、遵义市政府、遵义市汇川区委政府的有关领导, 中国食品工业协会副会长张胜明、四川大学教授胡永松、贵州省食品工业协会副会长王遵、贵州省酿酒工业协会秘书长高士敏等出席研讨会, 省内外白酒专家参加了研讨会。

研讨会上, 华泽集团总裁颜涛介绍了“珍及图”商标荣获国家工商总局中国驰名商标的情况, 胡永松教授就珍酒的感官质量做了高度评价。“珍及图”商标是 2011 年“中国驰名商标”评选中唯一的黔酒上榜品牌。这也是贵州省提出“未来十年中国白酒看贵州”白酒振兴战略规划后, 第一个获得“中国驰名商标”的黔酒品牌。

贵州省人大副主任傅传耀讲话指出, 珍酒是唯一的茅台异地试验产品、唯一受到三代国家领导人关心的产品、唯一由国家领导人题名的产品、唯一由中科院与地方组织验收的产品, 珍酒与茅台是“同父异母兄弟”。

据资料显示, 贵州珍酒与茅台酒有割舍不断的渊源。早在 20 世纪 50 年代, 毛泽东与周恩来分别提出了“生产万吨茅台”的想法。珍酒厂的前身, 贵州茅台酒万吨产能扩建试验厂这是在这样的时代背景下建立了起来。为了保证“异地茅台”能做到茅台酒的原汁原味, 珍酒厂管理人员到技术工人, 甚至是生产所用的材料均是由茅台酒厂输出的, 从真正意义上做到了复制纯正的茅台酒。在 1985 年的品质鉴定会上, 来自全国的品酒专家给予了试制酒“质量接近市售茅台酒水平”的评语。时任国务院副总理方毅亲笔题词: “酒中珍品”, 试制酒也因此正式改名为“珍酒”。

2009 年, 华泽集团以 8250 万元资金收购了贵州珍酒厂 100% 的股权, 成功实现了资源重组。两年多来, 华泽集团相继投资 4 亿多元对企业改造。2010 年, 珍酒实现工业总产值 1.12 亿元, 销售收入超过原企业历史最好水平。2011 年珍酒恢复 2000 吨酱酒产能。

研讨会上, 与会领导和专家从历史、文化、市场等不同层面对珍酒的品牌价值做了高度评价, 认为其潜力巨大。

据了解, “十二五”期间, 贵州珍酒酿酒有限公司将投入 10 个亿把珍酒打造成接近茅台、近似茅台的强势全国品牌, 把珍酒厂建设成为贵州集生产、生态、环保、旅游观光为一体的产业基地, 使产能扩大到 5000~5500 吨, 储酒能力达到一万吨以上, 年销售 10 亿元, 实现利税 4 亿元, 人均产值 150 万元, 成为名副其实的“酱酒第二”。(小雨)