

白酒中总酯测定的不确定度评定

李茂春,廖勤俭,雷 雨

(宜宾五粮液集团有限公司技术中心,四川 宜宾 644007)

摘 要: 按国家标准 GB/T 10345—2007^[1] 采用容量法测定白酒中总酯含量,对整个测量过程的不确定度来源进行分析评定,影响样品总酯测量结果的不确定度来源主要有硫酸标准滴定溶液的浓度、样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积、吸取样品的体积和测量结果重复性等引入的不确定度,经计算得总酯的合成不确定度为 $u_c(X)=0.0319$ g/L,测量结果及不确定度表示 $X=(4.42\pm0.06)$ g/L $k=2$ 。

关键词: 容量法; 总酯; 测量不确定度

中图分类号:TS262.3;TS261.7

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2012)03-0059-04

Evaluation on the Uncertainty in the Measurement of Total Esters Content in Liquor

LI Maochun, NIAO Qinjian and LEI Yu

(Technical Center of Yibin Wuliangye Group Co.Ltd., Yibin, Sichuan 644007, China)

Abstract: According to the national standards GB/T 10345-2007, volumetric method was applied to measure total esters content in liquor, and the uncertainty source in the whole measurement process was analyzed. The uncertainty source mainly included the concentration of sulfuric acid standard titrate solution, the volume of sulfuric acid standard titrate solution consumed by the samples, the volume of absorbed samples, and the repeatability of measured results. Through the calculation, the synthetic uncertainty of total esters content was $u_c(X)=0.0319$ g/L, and the measured results and the uncertainty expressed as $X=4.42\pm0.06$ g/L and $k=2$.

Key words: volumetric method; total esters; uncertainty in the measurement

总酯是白酒的重要质量指标之一,在各种香型的白酒标准^[2]中都有规定。因此,研究白酒中总酯测量不确定度具有重要的现实意义。本文参照 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》^[3]、JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》^[4]、CNAS—GL06:2006《化学分析中不确定度的评估指南》^[5]、CNAS—GL05:2011《测量不确定度要求的实施指南》^[6],按 GB/T 10345—2007《白酒分析方法》^[1],采用其中容量法,选择在环境室温 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 62 %条件下测定白酒中总酯含量,对整个测量过程的不确定度来源进行了分析评定。

1 仪器与方法

1.1 仪器

50 mL 滴定管,示值误差为 0.05 mL,经检定合格;50 mL 移液管最大允许误差 0.10 mL,经检定合格;梅特勒-托利多 AL204 电子天平,最大量程 210 g,最大允许误差 0.0015 g,重复性 0.0015 g,经检定合格。

1.2 测定方法

吸取样品 50 mL 于 250 mL 回流瓶中,加入酚酞指

示剂 2 滴,以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色,即为终点。记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的毫升数,再准确加入氢氧化钠标准滴定溶液 25.00 mL,摇匀,放入几粒沸石,装上冷凝管于沸水浴上回流 30 min,取下,冷却。然后用硫酸标准滴定溶液进行滴定,以微红色刚好消失为其终点,记录消耗硫酸标准滴定溶液的体积。同时吸取乙醇(无酯)溶液 50 mL,按上述方法同样操作做空白试验,记录消耗硫酸标准滴定溶液的体积。

测量结果计算公式:

$$X = \frac{C \times (V_0 - V_1) \times 88}{50.0}$$

式中: X ——样品中总酯的质量浓度, g/L;

C ——硫酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_0 ——空白试验样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

88——乙酸乙酯的摩尔质量, g/mol;

50.0——吸取样品的体积, mL。

2 不确定度来源的识别

2.1 天平称量

①天平称量最大允许误差;②称量重复性;③浮力影响。其中浮力影响可忽略。

2.2 量器体积

①量器校准;②体积重复性;③测量时室温变化与容器校准时温度差异带来的不确定度。

2.3 测量重复性

由测量结果的重复性表示,包括前面两项中提到的天平称量重复性、移液管移液体积及滴定管滴定体积的重复性。

另外,不确定度来源的识别还包括基准试剂的纯度和基准试剂摩尔质量两个因素。

3 不确定度分量的量化

3.1 测量结果重复性引入的标准不确定度(A类评定)

抽取同一酒样,按照同样测量程序进行重复测定8次,结果见表1。

表1 样品酒总酯重复测定结果

项目	测量次数(i)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
单测值 x_i (g/L)	4.41	4.42	4.43	4.42	4.42	4.42	4.43	4.42

注:平均值 $\bar{x}=4.42$ g/L。

测量结果重复性引入的标准不确定度由8次测量结果的标准差表示:

$$u(\text{rep}) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} = 0.00641 \text{ g/L}$$

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = \frac{u(\text{rep})}{\bar{x}} = 0.00145$$

3.2 硫酸标准滴定溶液的实际浓度c不确定度评定(B类评定)

称取于270~300℃高温炉中灼烧至恒重的工作基准试剂无水碳酸钠0.2 g,溶于50 mL水中,加10滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用配制好的硫酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸2 min,冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色。同时做空白试验。

$$\text{数学模型: } c = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M}$$

式中: m——无水碳酸钠的质量, g;

V_1 ——硫酸溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验硫酸溶液的体积, mL;

M——无水碳酸钠的摩尔质量, g/mol。

3.2.1 硫酸溶液的体积

①容器量具的校准不确定度:所用到的50 mL滴定管根据国家计量检定规程JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》的规定进行了校准,符合A级要求,其示值误

差为0.05 mL,假定为三角形分布,则标准不确定度为

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204 \text{ mL}。$$

②温度效应引入的不确定度:实验室的温度在20℃±4℃范围内变化,近似为矩形分布,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,硫酸溶液的体积为38.22 mL,则标准不确定度为

$$\frac{38.22 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0185 \text{ mL}。$$

③体积重复性产生的不确定度:该项不确定度已通过实验合成重复性考虑了。

通过合成得到 V_1 相对标准不确定度:

$$u(V_1) = \sqrt{0.0204^2 + 0.0185^2} = 0.0275 \text{ mL}$$

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_1) = u(V_1)/38.22 = 0.00072$$

3.2.2 空白试验硫酸溶液的体积

①容器量具的校准不确定度:所用到的50 mL滴定管根据国家计量检定规程JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[7]的规定进行了校准,符合A级要求,其示值误差为0.05 mL。假定为三角形分布,则标准不确定度为

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204 \text{ mL}。$$

②温度效应引入的不确定度:实验室的温度在20℃±4℃范围内变化,近似为矩形分布,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,空白试验硫酸溶液的体积为1.65 mL,则标准不确定度为

$$\frac{1.65 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.000800 \text{ mL}。$$

③体积重复性产生的不确定度:该项不确定度已通过实验合成重复性考虑了。

通过合成得到 V_2 相对标准不确定度:

$$u(V_2) = \sqrt{0.0204^2 + 0.000800^2} = 0.0204 \text{ mL}$$

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_2) = u(V_2)/1.65 = 0.0124$$

3.2.3 无水碳酸钠的质量

天平检定证书标明其称量的最大允许误差为1.5 mg,假定为矩形分布,换算成标准不确定度

$$\frac{1.5}{\sqrt{3}} = 0.866 \text{ mg}$$

=0.000866 g。净重由2次称量操作所得,每次称重为独立观测结果,故计算2次。称取0.2 g样品所引入的标准不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{2 \times 0.000866^2} = 0.00122 \text{ g}$$

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{u(m)}{m} = 0.00610$$

3.2.4 无水碳酸钠的摩尔质量

无水碳酸钠各组成元素的相对原子质量和不确定度见表2。把IUPAC相对原子质量标表中给出的不确定度作为矩形分布,将其除以 $\sqrt{3}$ 得到每个元素相对原子质

量的标准不确定度。

表2 无水碳酸钠各组成元素及其不确定度

元素	相对原子质量	不确定度	标准不确定度
Na	22.98976928	± 0.00000002	—
C	12.0107	± 0.0008	0.00046
O	15.9994	± 0.0003	0.00017

无水碳酸钠的摩尔质量和标准不确定度为:

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 22.98976928 \times 2 + 12.0107 + 15.9994 \times 3 \\ = 52.994 \text{ g/mol}$$

$$u(M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) = \sqrt{(1 \times 0.00046)^2 + (3 \times 0.00017)^2} \\ = 0.000686 \text{ g/mol}$$

$$u_{\text{rel}}(M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) = \frac{u(M_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 0.0000129$$

3.2.5 无水碳酸钠的纯度 P_{NAC}

由相关证书可知无水碳酸钠的纯度 $P=100\% \pm 0.1\%$ 。假定为矩形分布,则标准不确定度为:

$$u(P_{\text{NAC}}) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.000577$$

$$u_{\text{rel}}(P_{\text{NAC}}) = \frac{0.000577}{1} = 0.000577$$

$$\text{故 } u(V_1 - V_2) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2)} = 0.0342 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1 - V_2) = \frac{u(V_1 - V_2)}{V_1 - V_2} = 0.000935$$

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V_1 - V_2) + u_{\text{rel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(P)} \\ = 0.00620$$

3.3 空白试验样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积 V_0 不确定度评定(B类评定)

3.3.1 滴定管校准引入的不确定度

空白试验样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积约为 26.580 mL,采用 50 mL 滴定管,其示值误差为 0.05 mL。假定为三角形分布,则标准不确定度为:

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204 \text{ mL}。$$

3.3.2 温度变化引入的不确定度

实验室的温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内变化,近似为矩形分布,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,则标准不确定度为 $\frac{26.58 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0129 \text{ mL}。$

3.3.3 体积重复性引入的不确定度

该项不确定度已通过实验合成重复性考虑了。

通过合成得到 V_0 相对标准不确定度:

$$u(V_0) = \sqrt{0.0204^2 + 0.0129^2} = 0.0241 \text{ mL}$$

$$\text{则 } u_{\text{rel}}(V_0) = u(V_0)/26.58 = 0.000907$$

3.4 样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积 V_1 不确定度评

定

3.4.1 滴定管校准引入的不确定度

消耗硫酸标准滴定溶液的体积约为 12.50 mL,采用 50 mL 滴定管,其校准误差为 0.05 mL。假定为三角形分布,则标准不确定度为 $\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204 \text{ mL}。$

3.4.2 温度变化引入的不确定度

实验室的温度在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内变化,近似为矩形分布,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积为 12.50 mL,则标准不确定度为 $\frac{12.50 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00606 \text{ mL}。$

3.4.3 由终点判断误差引入的不确定度

没有迹象表明判定终点会与等当点不一致。因此,终点判定偏差及其不确定度可予以忽略。

3.4.4 体积读数偏差引入的不确定度

该项不确定度已通过实验合成重复性考虑了。

通过合成得到 V_1 相对标准不确定度:

$$u(V_1) = \sqrt{0.0204^2 + 0.00606^2} = 0.0213 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = u(V_1)/12.5 = 0.00170$$

3.5 吸取样品的体积 V_{50} 不确定度评定(B类评定)

3.5.1 容器量具的校准不确定度

实验所用 50 mL 移液管根据国家计量检定规程 JJG196—2006《常用玻璃量器检定规程》^[7] 的规定进行了校准,符合 A 级要求。假定为矩形分布,其校准的标准不确定度为 $\frac{0.10}{\sqrt{3}} \text{ mL}$,即 0.0577 mL。

3.5.2 温度效应引入的不确定度

实验室温控在 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$,有机液体膨胀系数为 $1.0 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。假定温度变化为矩形分布,则其标准不确定度为 $\frac{50 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.1155 \text{ mL}。$

3.5.3 体积重复性产生的不确定度

该项不确定度已通过实验合成重复性考虑了。

通过合成得到 V_{50} 相对标准不确定度:

$$u(V_{50}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1155^2} = 0.1291 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{50}) = u(V_{50})/50 = 0.00258$$

4 合成标准不确定度及其后续计算

测量过程中的数值与不确定度分量结果见表 3。

$$u(V_0 - V_1) = \sqrt{u^2(V_0) + u^2(V_1)} = 0.0322 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_0 - V_1) = \frac{u(V_0 - V_1)}{V_0 - V_1} = 0.00229$$

合成不确定度:

表 3 分析结果数据汇总

符号	说明	数值	标准不 确定度	相对标准 不确定
f_{rep}	测量重复性	1.000	0.00145	0.00145
c	硫酸标准滴定溶液 的实际浓度	0.1032 mol/L	0.000637	0.00620
V_0	空白试验样品消耗 硫酸标准滴定溶液 的体积	26.580 mL	0.0241	0.000907
V_1	样品消耗硫酸标准 滴定溶液的体积	12.5 mL	0.0213	0.00170
V_{50}	吸取样品的体积	50.0 mL	0.129	0.00258

$$u_{rel}(X)=\sqrt{u_{rel}^2(rep)+u_{rel}^2(c)+u_{rel}^2(V_0-V_1)+u_{rel}^2(V_{50})}$$
$$=\sqrt{0.00145^2+0.00620^2+0.00229^2+0.00258^2}$$
$$=0.00724$$

合成标准不确定度:

$$u_c(X)=4.42\times0.00722=0.0319\text{ g/L}$$

包含因子及扩展不确定度的计算:

95 %置信概率下取包含因子 $k=2$, 将合成标准不确定度乘以包含因子, 计算得到测量结果的扩展不确定度为: $U(X)=k u_c(X)=2\times0.0319=0.0638\text{ g/L}$ 。

测量结果及不确定度表达:

样品中总酯的质量浓度为: $X=4.42\text{ g/L}\pm0.06\text{ g/L}$, $k=2$ 。

5 结果讨论

各分量引入相对标准不确定度比较结果见图 1。

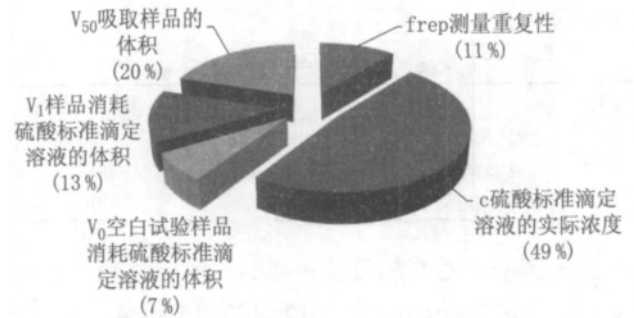


图 1 各分量不确定度饼图

由图 1 可知, 采用容量法测定影响样品白酒总酯测量结果的不确定度来源主要有硫酸标准滴定溶液的浓度、吸取样品的体积和样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积及测量结果重复性等, 空白试验样品消耗硫酸标准滴定溶液的体积影响较小。

参考文献:

- [1] GB/T 10345—2007, 白酒分析方法[S].
- [2] GB/T 10781.1—2006, 浓香型白酒[S].
- [3] GB/T 10781—2, 清香型白酒[S].
- [4] GB/T 14867—2007, 凤香型白酒[S].
- [5] GB/T 23547—2009, 浓酱兼香型白酒[S].
- [6] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
- [7] JJF 1135—2005, 化学分析测量不确定度评定[S].
- [8] CNAS—GL06:2006, 化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [9] CNAS—GL05:2011, 测量不确定度要求的实施指南[S].
- [10] JJG 196—2006, 常用玻璃量器检定规程[S].

(上接第 58 页)

表 2 55 %vol 白酒体积随温度变化规律

序 号	温度 (℃)	酒精度 (%vol)	密度 (g/mL)	质量 (g)	体积 (mL)	温度变 化(℃)	体积变化 量(mL)	序 号	温度 (℃)	酒精度 (%vol)	密度 (g/mL)	质量 (g)	体积 (mL)	温度变化 (℃)	体积变化量 (mL)
1	17.0	53.9	0.92230	4599.8	4987.31	-3.0	-12.7	8	20.5	55.2	0.91957	4599.8	5002.1	0.5	2.1
2	17.5	54.1	0.92191	4599.8	4989.4	-2.5	-10.6	9	21.0	55.4	0.91918	4599.8	5004.2	1.0	4.2
3	18	54.3	0.92152	4599.8	4991.5	-2.0	-8.5	10	21.5	55.6	0.91879	4599.8	5006.4	1.5	6.4
4	18.5	54.4	0.92113	4599.8	4993.6	-1.5	-6.4	11	22.0	55.7	0.91839	4599.8	5008.6	2.0	8.6
5	19.0	54.6	0.92074	4599.8	4995.8	-1.0	-4.2	12	22.5	55.9	0.91800	4599.8	5010.7	2.5	10.7
6	19.5	54.8	0.92035	4599.8	4997.9	-0.5	-2.1	13	23	56.1	0.91761	4599.8	5012.8	3.0	12.8
7	20	55.0	0.91996	4599.8	5000.0	0	0								

注: 标准条件是指 20 ℃ 条件。

度下消费者及技术监督部门的监督抽查。经验证, 此方法是准确可靠的。结果表明, 对于大包装白酒净含量的测量, 称重法应该是最好的选择, 但公司也只处于摸索阶段, 希望各位同仁提出宝贵意见, 共同探讨。

参考文献:

- [1] 赖登辉, 范威, 丁志贤. 瓶装白酒净含量在不同温度下变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2005(6): 48-50.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. JJF1070—2005 定量包装商品净含量计量检验规则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.