

# 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

樊春燕

(北海出入境检验检疫局,广西 北海 536000)

**摘要:** 根据《化学分析中不确定度的评估指南》通过对直接碘量法测定葡萄酒中总二氧化硫含量的不确定度进行分析。结果表明,由重铬酸钾及二氧化硫摩尔质量引起的不确定度较小,对结果无显著影响,由重复性引起的不确定度最大,测定样品时,碘标准溶液体积的用量引入的不确定度也较大,测定分析得葡萄酒中总二氧化硫含量的最后结果为  $136 \text{ mg/L} \pm 1 \text{ mg/L}$   $k=2$ 。

**关键词:** 不确定度; 直接碘量法; 葡萄酒; 二氧化硫

中图分类号: TS262.6; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)09-0107-02

## Evaluation of the Uncertainty in the Determination of Total Sulfur Dioxide Content in Grape Wine by Direct Iodimetric Analysis

FAN Chunyan

(Beihai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beihai, Guangxi 536000, China)

**Abstract:** According to Evaluation of the Uncertainty in Chemical Analysis Measurement, the uncertainty of total sulfur dioxide content in grape wine by direct iodimetric analysis was analysed, and the factors influencing the determination results were investigated. The results showed that the uncertainty induced by the molar mass of potassium dichromate and sulfur dioxide had no significant effects on determination results, the uncertainty induced by repeatability had greatest effects, and the uncertainty induced by the use level of iodine standard volume had significant effects. Total sulfur dioxide content in grape wine was finally summed up as  $136 \text{ mg/L} \pm 1 \text{ mg/L}$   $k=2$ .

**Key words:** uncertainty; direct iodimetric analysis; grape wine; sulfur dioxide

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数<sup>[1]</sup>。《检测和校准实验室能力的通用要求》(GB/T15481—2000)要求检测实验室必须具备对测量结果的不确定度进行评定的能力<sup>[2]</sup>。葡萄酒中总二氧化硫含量作为葡萄酒检验的主要理化指标,对其进行不确定度评定具有一定的现实意义。本文根据《化学分析中不确定度的评估指南》<sup>[3]</sup>,以直接碘量法测定葡萄酒中总二氧化硫含量的不确定度分析为例,找出影响不确定度的因素,对不确定度进行评定。

### 1 仪器与方法

#### 1.1 研究方法

采用直接碘量法测定葡萄酒中总二氧化硫含量,对其过程的不确定度进行分析。

依据《葡萄酒、果酒通用分析方法》(GB/T15038—

2006)<sup>[4]</sup>4.8.2.2 直接碘量法。碘标准滴定溶液用硫代硫酸钠标准滴定溶液标定。

#### 1.2 所用仪器

梅特勒 AG204(分度值 0.1 mg),滴定管(50 mL A 级、10 mL A 级)、容量瓶(100 mL A 级)、移液管(20 mL A 级、25 mL A 级)。

#### 1.3 数学模型建立

建立的模型如下:

$$X = \frac{m_{k_2Cr_2O_7} \times 1000}{V_{Na_2S_2O_3} \times M_{k_2Cr_2O_7}} \times \frac{V_{Na_2S_2O_3} \times 1000}{V_{I_{20}}} \times \frac{1}{\alpha_{稀释}} \times V_{I_{20}} \times M_{SO_2} \times 1000$$

$V_{样品}$

式中:  $X$  为样品中总二氧化硫含量, mg/L;  $m_{k_2Cr_2O_7}$  为重铬酸钾质量, g;  $V_{Na_2S_2O_3}$  为滴定重铬酸钾时硫代硫酸钠溶液的体积, mL;  $M_{k_2Cr_2O_7}$  为重铬酸钾摩尔质量, g/mol;  $V_{Na_2S_2O_3}$  为标定碘标准滴定溶液时硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;  $V_{I_{20}}$  为标定碘标准滴定溶液

时移取的碘溶液的体积, mL;  $\alpha_{\text{稀释}}$  为稀释碘标准滴定溶液的倍数;  $V_{I_{2(1)}}$  为测定样品时碘标准滴定溶液的体积, mL;  $M_{SO_2}$  为二氧化硫摩尔质量, g/mol;  $V_{\text{样品}}$  为吸取样品的体积, mL。

## 2 结果与分析

### 2.1 不确定度传播率

不确定度的传播率计算公式如下:

$$u_r(X) = \sqrt{\mu_r^2(m_{k_2Cr_2O_7}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_3}) + \mu_r^2(M_{k_2Cr_2O_7}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_3}) + \mu_r^2(V_{I_{2(1)}}) + \mu_r^2(\alpha_{\text{稀释}}) + \mu_r^2(V_{I_{2(2)}}) + \mu_r^2(M_{SO_2}) + \mu_r^2(V_{\text{样品}}) + \mu_r^2(rep)}$$

### 2.2 不确定度分量的定量

#### 2.2.1 重铬酸钾质量的不确定度

其不确定度的主要来源有 2 个部分。

##### 2.2.1.1 重铬酸钾称量的不确定度

天平检定证书给出扩展不确定度  $U=0.18 \text{ mg}$ ,  $k=2$ ,  $u(m_{k_2Cr_2O_7}) = \frac{0.00018}{2} = 0.00009 \text{ g}$ ,  $m_{k_2Cr_2O_7} = 0.1818 \text{ g}$ ,

$$u_r(m_{k_2Cr_2O_7}) = \frac{0.00009}{0.1818} = 0.0005。$$

##### 2.2.1.2 重铬酸钾纯度的不确定度

供应商提供的证书上给出重铬酸钾的纯度在 99.95% ~ 100.05% 之间, 按矩形分布计算,  $u(P) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029 \text{ g}$ ,  $u_r(P) = \frac{0.00029}{1} = 0.00029$ 。

#### 2.2.2 滴定重铬酸钾时硫代硫酸钠溶液体积的不确定度

其不确定度的主要来源有 2 个部分。

##### 2.2.2.1 校准产生的不确定度

根据《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)<sup>[5]</sup>给出, 20 °C 时, 50 mL A 级滴定管的允差为  $\pm 0.05 \text{ mL}$ , 按矩形分布计算,  $\frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$ 。

##### 2.2.2.2 温度产生的不确定度

设温度变化范围为  $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 膨胀系数  $\alpha = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ , 硫代硫酸钠溶液体积约为 36 mL, 按矩形分布计算为:  $36 \times 2.1 \times 10^{-4} \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$ 。

以上两项合成:  $u(V_{Na_2S_2O_3}) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2} = 0.034 \text{ mL}$ ,  $V_{Na_2S_2O_3} = 35.56 \text{ mL}$ ,  $u_r(V_{Na_2S_2O_3}) = \frac{0.034}{35.56} = 0.00096$ 。

#### 2.2.3 重铬酸钾摩尔质量的不确定度

从 IUPAC 最新元素周期表可得各原子量的值及其不确定度, 按矩形分布, 可得:

$$u(M_{k_2Cr_2O_7}) = \sqrt{(2 \times \frac{0.0001}{\sqrt{3}})^2 + (2 \times \frac{0.0006}{\sqrt{3}})^2 + (7 \times \frac{0.0003}{\sqrt{3}})^2} = 0.0014 \text{ g/mol}$$

$$M_{k_2Cr_2O_7} = 2 \times 39.0983 + 2 \times 51.9961 + 7 \times 15.9994 = 294.1846 \text{ g/mol}$$

$$u_r(M_{k_2Cr_2O_7}) = \frac{0.0014}{294.1846} = 0.000048$$

#### 2.2.4 标定碘标准滴定溶液时, 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的不确定度

不确定度计算方法同 2.2.2, 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积约为 40 mL, 其不确定度为:

$$u(V_{Na_2S_2O_3(2)}) = \sqrt{(\frac{0.05}{\sqrt{3}})^2 + (40 \times 2.1 \times 10^{-4} \times \frac{4}{\sqrt{3}})^2} = 0.035 \text{ mL},$$

$$V_{Na_2S_2O_3(2)} = 39.27 \text{ mL}, u_r(V_{Na_2S_2O_3(2)}) = \frac{0.035}{39.27} = 0.00089。$$

#### 2.2.5 标定碘标准滴定溶液时移取的碘溶液体积的不确定度

用 20 mL 移液管分两次吸取 40 mL 碘溶液, 其不确定度来源主要有 2 个部分。

##### 2.2.5.1 校准产生的不确定度

根据《常用玻璃量器检定规程》(JJG 196—2006)给出, 20 °C 时, 20 mL 移液管的允差为  $\pm 0.030 \text{ mL}$ , 按矩形分布计算为:  $\frac{0.030}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$ 。

##### 2.2.5.2 温度产生的不确定度

设温度变化范围为  $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 膨胀系数  $\alpha = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ , 按矩形分布计算为:  $20 \times 2.1 \times 10^{-4} \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 0.0097 \text{ mL}$ 。

以上两项合成:  $u(V_{I_{2(1)}}) = \sqrt{2 \times (0.017^2 + 0.0097^2)} = 0.028 \text{ mL}$ ;  $u_r(V_{I_{2(1)}}) = \frac{0.028}{40.00} = 0.0007$ 。

#### 2.2.6 稀释碘标准滴定溶液产生的不确定度

用移液管吸取 20 mL 碘标准滴定溶液至 100 mL 容量瓶, 稀释至 1/5。其产生的不确定度计算同 2.2.5,  $u_r(V_{20 \text{ mL}}) = 0.00099$ ;  $u_r(V_{100 \text{ mL}}) = 0.00075$ 。

#### 2.2.7 测定样品时碘标准滴定溶液体积的不确定度

用 10 mL 滴定管滴定, 不确定度计算方法同 5.2, 碘标准滴定溶液体积约为 5.5 mL, 其不确定度为:

$$u(V_{I_{2(2)}}) = \sqrt{(\frac{0.025}{\sqrt{3}})^2 + (5.5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times \frac{4}{\sqrt{3}})^2} = 0.015 \text{ mL},$$

$$V_{I_{2(2)}} = 5.20 \text{ mL}, u_r(V_{I_{2(2)}}) = \frac{0.015}{5.2} = 0.0029。$$

#### 2.2.8 二氧化硫摩尔质量的不确定度

不确定度分析方法同 2.2.3, 经计算得  $u_r(M_{SO_2}) = 0.000079$ 。

#### 2.2.9 吸取样品体积的不确定度

用移液管吸取 25 mL 样品, 不确定度计算同 2.2.5, 计算得  $u_r(V_{25 \text{ mL}}) = 0.00085$ 。

#### 2.2.10 重复性引起的不确定度

本次试验共对样品中的总二氧化硫含量进行 8 次测

类和酯类等成分。醇和酯是造成桑椹酒花香和果香的香气物质。其主体香气成分为:苯乙醇、丁内酯、琥珀酸乙酯、乙酸异戊酯、正辛酸乙酯、乙酸乙酯和丁二酸酯,这些物质的共同作用赋予了清汁发酵桑椹酒独特的风味。

陈娟、阚建全<sup>[9]</sup>曾利用 GC-MS 法对不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分进行了研究,得出 4 个品种桑椹发酵蜂蜜桑椹酒中的香气以醇和酯类为主,共同具有的相对含量较高的醇类为:3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、苯乙醇和 4-羟基苯乙醇。而本研究酒样中检测到的含量较高的醇是苯乙醇,这与陈娟、阚建全的研究结果较为吻合。桑椹酒中特有风味感官的形成与香气物质的种类、数量、单个物质的感觉阈值及其之间的相互作用密切相关。

由于目前关于桑椹酒的香气研究报道较少,一些挥发性物质的呈香特征、香气阈值没有确定,致使人们难以确定对桑椹酒香气影响最重要的化合物,因此,可以借鉴国内外葡萄酒等的香气研究结果。其中成分物质含量高并不能代表香气就一定好。桑椹发酵酒是比较有市场前景的酒种,可开发成为一种比较理想的滋补保健型果酒。

参考文献:

- [1] 宁维颖.桑椹的营养及其原果汁的加工[J].山东食品技术,2003(1):3-4.
- [2] 王本祥.现代中药药理学[M].天津:天津科学技术出版社,1997:1394.
- [3] 晓华,李增春.桑椹挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J].内蒙古民族大学学报(自然科学版),2007,1(22):33.
- [4] 史清龙.发酵型桑椹酒香气成分及澄清工艺的研究[D].西安:西北农林科技大学,2006.
- [5] Supachai Samappito, Luchai Butkhup. Effect of skin contact treatments on the aroma profile and chemical components of mulberry (*Morus alba* Linn.) wines[J]. African Journal of Food Science,2010,4(2):52-61.
- [6] 胡博然,李华.不同酿酒葡萄品种浆果香味成分的 GC/MS 分析[J].食品与发酵工业,2005,31(12):89-92.
- [7] 汪正范,杨树民,吴侔天,等.色谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2001:63-120.
- [8] 赵光鳌,尹卓容,张继民,等.葡萄酒酿造学-原理及应用[M].北京:中国轻工业出版社,2001:170-172.
- [9] 全国食品发酵标准化中心发酵部.中国食品工业标准汇编饮料酒卷[M].北京:中国标准出版社,1996.
- [10] 陈娟,阚建全,杜木英,江建军,等.不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2009,30(04):169-173.

(上接第 108 页)

定,结果见表 1。

表 1 样品中总二氧化硫含量 (mg/L)

| 测定序号 |     |     |     |     |     |     |     | 平均值 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1    | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |     |
| 138  | 136 | 136 | 135 | 135 | 134 | 136 | 136 | 136 |

$$\text{测定次数 } n=8, s(X) = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} = 1.2 \text{ mg/L};$$

$$u_r(\text{rep}) = \frac{s(X)}{(\sqrt{n} \times \bar{X})} = \frac{1.2}{(\sqrt{8} \times 136)} = 0.0031。$$

### 2.3 合成标准不确定度

对不确定度进行合成,结果如下:

$$u_r(X) = \sqrt{\mu_r^2(m_{k_2, Cr, O_2}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_{3(1)}}) + \mu_r^2(M_{k_2, Cr, O_2}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_{3(2)}}) + \mu_r^2(V_{I_{2(1)}}) + \mu_r^2(a_{\text{稀释}}) + \mu_r^2(V_{I_{2(2)}}) + \mu_r^2(M_{SO_2}) + \mu_r^2(V_{\text{样品}}) + \mu_r^2(\text{rep})}$$

$$= 0.0048$$

$$u_c(X) = u_r(X) \times \bar{X} = 0.0048 \times 136 = 0.65 \text{ mg/L}。$$

### 2.4 扩展不确定度

取  $k=2, U=ku_c=0.65 \times 2=1 \text{ mg/L}。$

### 2.5 结果

得到葡萄酒中总二氧化硫含量的最后结果为:  $136 \text{ mg/L} \pm 1 \text{ mg/L}; k=2。$

### 3 讨论

通过以上不确定度评定可知,由重铬酸钾及二氧化硫摩尔质量引起的不确定度较小,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,测定样品时,由碘标准溶液体积的用量所引入的不确定度也较大。在实际测试中应尽量选用标称容量与测试值相接近的,且准确度等级较高的滴定管。

参考文献:

- [1] JJF1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
- [2] GB/T15481—2000,检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [3] 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,2006:50-74.
- [4] GB/T15038—2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [5] JJG 196—2006,常用玻璃量器检定规程[S].