

监督管理

滴定法测定油脂中酸价的不确定度评估

李春一 辛晓娟

(阜新市疾病预防控制中心,辽宁 阜新 123000)

摘要:目的 通过油脂中酸价不确定度分析,得出样品中酸价的合成标准不确定度及扩展不确定度。方法 应用滴定法测定油脂中酸价的不确定度,对不确定度进行量化分析。结果 该方法测定油脂中酸价的合成标准不确定度 $\mu_c(x) = 0.023 \text{ mg/kg}$,扩展不确定度 $\mu_c = 0.05 \text{ mg/kg}$ 。结论 样品扣除试剂空白后消耗氢氧化钠标准溶液带来的标准不确定度影响较大。

关键词:滴定分析法;不确定度评估;油类;酸价

Assesment on Uncertainty of Olein Acid Value by Titration

LI Chun-yi, XIN Xiao-juan

(Fuxin Municipal Center for Disease Prevention and Control, Liaoning Fuxin 123000, China)

Abstract: Objective To determine the uncertainty of synthetical standards and the expanded uncertainty of acid value by analyzing the uncertainty of acid value in olein. **Method** The uncertainty of acid value in olein was detected by titration. **Result** The uncertainty of synthetical standards of acid value in olein was ($\mu_c(x) = 0.023 \text{ mg/kg}$) and expanded uncertainty was ($\mu_c = 0.05 \text{ mg/kg}$). **Conclusion** By analyzing the acid value uncertainty in olein, the results show that consumption of NaOH standard solution after deducting the reagent gap results in greater influence on standard uncertainty.

Key word: Titrimetry; Evaluation Uncertainty; Oils; Acid Value

酸价是表示油脂中所含游离脂肪酸的量,当油脂氧化酸败时,酸价会明显增高,酸价是目前油脂检验的重要指标。根据 250/IEC 17025:2005^[1] 和国家标准 GB/T 15841—2000《检测和校准实验室能力的通用要求》^[2],检测实验室应具有并应用测量不确定度的程序,对检测结果的测量不确定度进行评定。本文根据《测量不确定评定与表示》^[3](中华人民共和国计量技术规范 JJF 1059—1999),使用 GB/T 5009.37—2003^[4]《食用植物油卫生标准的分析方法》中的滴定法,对油脂中酸价的测量不确定度进行了分析,以找出影响测量不确定度的因素,为实验室管理及检测结果报告的完整性提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 方法

1.1.1 采用 GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中的滴定法测定。

1.1.2 根据测量原理建立不确定度数学模型

$$X = \frac{V \times C \times 56.11}{m}$$

式中: X —试样中酸价的量,mg/g; C —氢氧化钠的标准滴定溶液的使用浓度,mol/L; V —测定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,ml; M —称取试样的量,g; 56.11—1.0 ml 氢氧化钠标准滴定溶液 [$C_{\text{NaOH}} = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的氢氧化钠的毫克数。

由于各分量因素相互独立,由上式得 X 的相对合成标准不确定度总估算为^[5]:

$$\frac{\mu_c(x)}{x} = \sqrt{\left[\frac{\mu(rep)}{rep}\right]^2 + \left[\frac{\mu(V - V_0)}{V - V_0}\right]^2 + \left[\frac{\mu(C_{\text{NaOH}})}{C_{\text{NaOH}}}\right]^2 + \left[\frac{\mu(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{\mu(V_{100})}{V_{100}}\right]^2 + \left[\frac{\mu(V_{50})}{V_{50}}\right]^2}$$

式中: $\mu_c(x)$: x 的合成标准不确定度,mg/g; $\mu(rep)$: 重复实验的标准不确定度; rep : 测量结果的不确定度分量:重复性; $\mu(V - V_0)$: 试样扣除试剂空白后消耗氢氧化钠标准溶液带来的标准不确定度,ml; $\mu(C_{\text{NaOH}})$: 氢氧化钠浓度的标准不确定度,mol/L;

$\mu(m)$: 试样称量带来的标准不确定度,g; $\mu(V_{100})$: 用 100 ml 容量瓶稀释标准液带来的标准不确定度,ml; $\mu(V_{50})$: 用 50 ml 移液管取标准溶液带来的标准不确定度,ml。

1.1.3 不确定度分量的来源及其量化

重复实验的标准不确定度 重复 6 次检测酸价所引起的不确定度,主要考虑 A 类不确定度。6 次

作者简介:李春一 女 主管检验师



结果分别为 1.20、1.25、1.23、1.15、1.20、1.19 mg/g，平均为 1.20 mg/g，平均消耗体积为 1.30 ml。

$$\mu(\text{rep}) = S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{6 \times (6 - 1)}} = 0.014$$

试样扣除试剂空白消耗氢氧化钠标准溶液带来的标准不确定度 $\mu(V - V_0)$ 。25 ml 滴定管的标准不确定度来源：滴定管的重复性：重复充盈 25 ml 滴定管 10 次并称重，得出标准差为 0.01，即 $\mu(\text{重})$ 为 0.01。滴定管的不确定度，鉴定证书给定为 (25 ± 0.02) ml，按照均匀分布换算成标准不确定度为： $\mu(\text{校}) = 0.02/\sqrt{3} = 0.012$ 。温度引起体积的不确定度：实验室温度波动范围为 ± 5 。由于玻璃器皿的体积随温度的变化永远小于所盛取的溶液体积的变化，因此这里只考虑溶液的体积变化，并以水为代表。水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} 。使用矩形分布，则受温度影响的不确定度 $\mu_{(温)} = 1.30 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5/\sqrt{3} = 7.89 \times 10^{-4}$

$$\text{所以 } \mu(V - V_0) = \sqrt{0.01^2 + 0.012^2 + 0.000789^2} = 0.016$$

氢氧化钠标准溶液带来的标准不确定度 标准物质证书给出氢氧化钠标准物质标准不确定度为 0.0003，($K = 2, P = 95\%$)，所以 $\mu(C_{\text{NaOH}}) = 0.0003/2 = 0.00015$ 。

试样称量带来的标准不确定度 根据检定证书，AEL-160 电子分析天平的不确定度为 0.002 g， $k = 3$ ，则： $\mu_1 = 0.002/3 = 6.7 \times 10^{-4}$ 。

重复性称量误差引起的不确定度 用黄铜砝码在天平上 10 次重复称重，极差 $R = 0.001$ g。

$$\mu_{c, \text{rel}} = \frac{\mu_c(X)}{X} = \sqrt{0.014^2 + 0.012^2 + 0.0003^2 + 0.00022^2 + 0.00086^2 + 0.00086^2} = 0.019$$

合成标准不确定度 $\mu_c(X) = X \cdot \mu_{c, \text{rel}} = 1.2 \times 0.019 = 0.023$ mg/g

扩展不确定度： $\mu_c = 0.023 \times 2 = 0.046$ mg/g (包含因子为 2，置信水平约 95%)

由以上条件得出油脂中酸价为： 1.2 ± 0.05 mg/g ($k = 2$ ，置信水平约 95%)

2.2 讨论 通过以上的分析与计算结果，A 类不确定度来自从称量到滴定的全过程的重复性实验，他由各个重复性分量合并而成。B 类不确定度各分量总和略高于 A 类不确定度。从 B 类不确定度可以看出，试样扣除试剂空白消耗氢氧化钠标准溶液带

$$\text{查表 } C = 2.97, \mu_2 = \frac{R}{\sqrt{n} \times C} = \frac{0.001}{\sqrt{10} \times 2.97} = 1.07 \times 10^{-4}$$

$$\text{所以 } \mu(m) = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} = \sqrt{(6.7 \times 10^{-4})^2 + (1.07 \times 10^{-4})^2} = 6.8 \times 10^{-4}$$

100 ml 容量瓶稀释标准液带来的标准不确定度 100 ml 容量瓶校准 $\mu_1 = 0.10/\sqrt{3} = 0.0578$ ，温度校准 $\mu_2 = 100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 0.061$ ，重复充盈 10 次称重，其标准偏差为 0.02，所以 $\mu(V_{100}) = \sqrt{0.0578^2 + 0.061^2 + 0.02^2} = 0.086$ 。

50 ml 移液管取标准溶液带来的标准不确定度 50 ml 容量瓶校准 $\mu_1 = 0.05/\sqrt{3} = 0.029$ ，温度校准 $\mu_2 = 50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}/\sqrt{3} = 0.0303$ ，重复充盈 10 次称重，其标准偏差为 0.01，所以 $\mu(V_{50}) = \sqrt{0.029^2 + 0.0303^2 + 0.01^2} = 0.043$ 。

2 结果与讨论

2.1 由上述 6 个分量分析结果如表 1。

表 1 计算油脂中酸价的不确定度的有关量值

参数	数值 X	标准不确定度 $\mu(X)$	相对标准不确定度 $\mu(X)/X$
rep	1	0.014	0.014
$V - V_0$	1.30	0.016	0.012
C_{NaOH}	0.0505	0.00015	0.0030
m	3.09	0.00068	0.00022
V_{100}	100	0.086	0.00086
V_{50}	50	0.043	0.00086

根据上表可得：

来的标准不确定度的影响比较大，所以在实验中要注意这方面的影响，使不确定度尽可能降低，从而提高最终数据的可靠性。

参考文献

- [1] 250/IEC 17025:2005[S].
- [2] GB/T 15841—2000. 检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [3] JJF 1059 - 1999. 测量不确定评定与表示[S].
- [4] GB/T 5009 - 2003. 食品卫生检验方法理化部分(一) [S].
- [5] 中国实验室国家认可委员会编. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 2002. 12

[收稿日期：2007 - 10 - 25]