

电位滴定法测定槟榔中游离碱度的不确定度评定

陈雄¹, 方宣启¹, 胡勇辉¹, 刘小文^{2*}

(1. 湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410111; 2. 湖南科技学院化学与生物工程学院, 永州 425199)

摘要: **目的** 对电位滴定法测定槟榔中游离碱度含量进行不确定度评定。**方法** 建立影响槟榔中游离碱度测量结果的数学模型, 并对电位滴定法测量槟榔中游离碱度的测量结果进行不确定度评定。**结果** 样品槟榔中游离碱度含量为 6.5 mg/g 时, 测定结果的合成标准不确定度为 0.065 mg/g, 扩展不确定度为 0.13 mg/g。**结论** DB43/132-2004《食用槟榔》标准方法测定槟榔中游离碱度不确定度的最主要来源是盐酸标准滴定溶液体积引入的不确定度, 因此在实验过程中应该严格控制滴定终点, 确保实验结果准确可靠。

关键词: 电位滴定法; 槟榔; 游离碱度; 不确定度

Uncertainty evaluation for determination of free alkalinity in edible betelnut by potentiometric titration

CHEN Xiong¹, FANG Xuan-Qi¹, HU Yong-Hui¹, LIU Xiao-Wen^{2*}

(1. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410111, China;
2. Department of Biochemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of free alkalinity in edible betelnut by potentiometric titration. **Methods** A mathematical model for affecting factors of the results of free alkalinity in edible betelnut was established, and the uncertainty evaluation of free alkalinity in edible betelnut by potentiometric titration was estimated. **Results** The results showed that the combined standard uncertainty was 0.065 mg/g and the expanded uncertainty was 0.13 mg/g when the free alkalinity was 6.5 mg/g in the edible betelnut sample. **Conclusion** The main source of the standard method for determination of free alkalinity in edible betelnut by DB43/132-2004 *Edible betelnut* is the uncertainty of the volume of hydrochloric acid standard titration solution, so we should strictly control the titration end in the experimental process so as to ensure accurate and reliable results.

KEY WORDS: potentiometric titration; betelnut; free alkalinity; uncertainty

1 引言

近年来, 食用槟榔越来越受到大家的喜爱, 而随着产业的发展, 食用槟榔的质量安全问题也逐渐暴露, 如食用槟榔中微生物超标、游离碱度超标等问题。食用槟榔游离碱度超标不仅会影响槟榔的口感, 长期食用还会灼伤口腔, 影响口腔健康, 诱发口腔黏膜病变以及心血管系统病变等问题^[1,2]。湖南省地方标准 DB 43/132-2004《食用槟榔》

^[3]中对槟榔的游离碱度含量作出了明确的规定, 槟榔中游离碱度的含量不得超过 8 mg/g, 这样槟榔不仅不会烧口, 而且可以保证槟榔的口味。槟榔中游离碱度的测定最常用的方法是电位滴定法, 该方法快速准确且终点辨别灵敏。

一切测量结果都不可避免地具有不确定度^[4], 不确定度是指根据用到的信息, 表征赋予被测量值分散性的非负参数^[5]。测量不确定度的大小反映着测量水平的高低, 评定测量不确定度就是评价测量结果的质量。CNAS-CL07

*通讯作者: 刘小文, 博士, 副教授, 主要研究方向为植物保护与食品安全。E-mail: lxw1110@126.com

*Corresponding author: LIU Xiao-Wen, Ph.D, Associate Professor, Department of Biochemistry, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425199, China. E-mail: lxw1110@126.com

《测量不确定度的要求》^[6]规定,检测实验室应制定与检测工作特点相适应的测量不确定度评估程序,并将其用于不同类型的检测工作,对实验的测量结果进行不确定度评定也是中国实验室认可委员会对实验室的基本要求^[7,8],本实验对DB 43/132-2004中游离碱度的测定方法进行系统研究,建立数学模型确定实验过程中产生的不确定度变量,以期为今后该项目的准确测定提供理论参考。

2 材料与方法

2.1 材料、试剂和仪器

检测用食用槟榔(以槟榔干果加工而成)样品为市场随机抽查样本;盐酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);盐酸标准滴定溶液(0.1 mol/L,按照GB/T 601-2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》^[9]进行标准溶液的配制和标定。

电子分析天平BSA 224S(北京赛多利斯科学仪器有限公司);酸度计PB-10(北京赛多利斯科学仪器有限公司);磁力搅拌器SH23-2(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)。

2.2 样品前处理

准确称取样品10 g分别放入250 mL锥形瓶中,加入约100 mL蒸馏水,放入60 °C的恒温水浴振荡60 min,取出冷却至室温,过滤,定容至250 mL,准确吸取滤液50 mL,在酸度计上用0.1 mol/L盐酸标准滴定溶液滴定至PH 7.0即为终点。

2.3 数学模型的建立

游离碱度计算公式:

$$X = \frac{C \times (V_1 - V_2) \times 40}{m \times \frac{50}{250}}$$

X : 为样品中游离碱度的含量(mg/g);

V_1 : 为滴定样品时消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

V_2 : 为滴定空白时消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

C : 为盐酸标准溶液的浓度(mol/L);

m : 为样品的质量(g)。

3 不确定度来源分析

从实验过程和数学模型分析,槟榔中游离碱度含量测定的不确定度主要来源于盐酸标准溶液、滴定体积、样品质量等方面,具体分量如图1表示。

4 不确定度分量计算

4.1 盐酸标准溶液引入的不确定度

4.1.1 称量基准物质引入的不确定度

根据天平检定证书,最大称量的示值误差为0.5 mg,按均匀分布处理,标准不确定度为:

$$u(m_{\text{标}}) = 0.5 / \sqrt{3} = 0.29 \text{ mg}$$

称取基准物质0.0782 g,相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_{\text{标}}) = 0.00029 / 0.0782 = 0.0037$$

4.1.2 滴定管校准引入的不确定度

根据玻璃仪器检定规程^[10],使用的滴定管为25 mL A级滴定管,其容量允差为 ± 0.04 mL,按三角分布考虑,则不确定度为: $u(v) = 0.04 / \sqrt{6} = 0.016$ mL。25 mL滴定管的最小分辨率为0.1 mL,估读最大误差为0.05 mL,按三角分布,计算不确定度为: $u(v') = 0.05 / \sqrt{6} = 0.020$ mL,合成标准不确定度为 $u(v'') = \sqrt{u^2(v) + u^2(v')} = 0.0256$ mL,滴定体积 $V = 13.55$ mL,因此由滴定管引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(v) = 0.0256 / 13.55 = 0.002$ 。

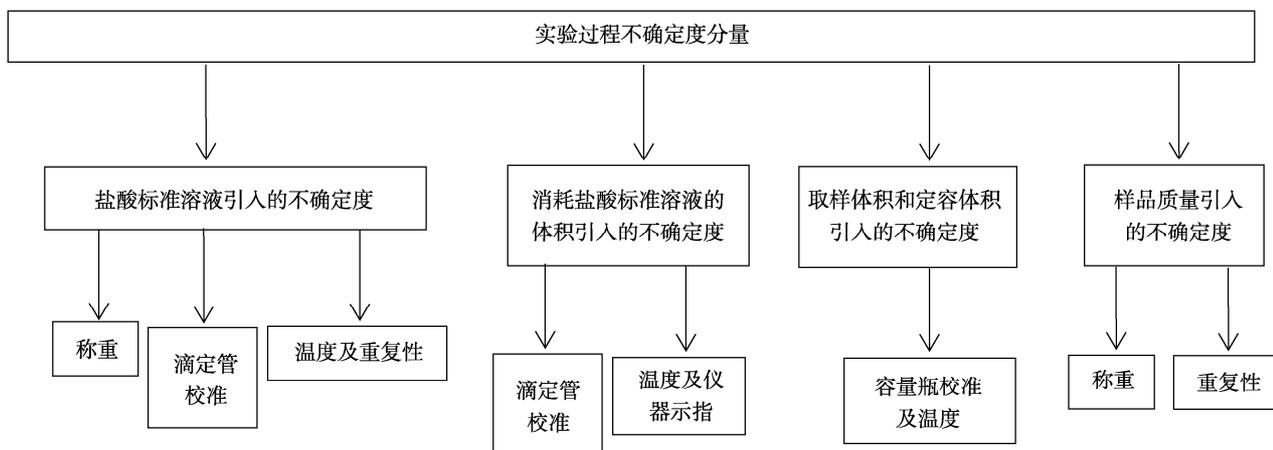


图1 实验过程中不确定度的具体分量

Fig. 1 Components of uncertainty during the experiment

4.1.3 由温度变化引入的不确定度

实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 纯水的膨胀系数为 2.08×10^{-4} , 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 滴定体积 $V = 13.55 \text{ mL}$, $u(v_{\text{HCl}}) = 2.08 \times 10^{-4} \times 5 \times 13.55 / \sqrt{3} = 0.008136 \text{ mL}$, $u(v'_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.0256^2 + 0.008136^2} = 0.0269 \text{ mL}$, $u_{\text{rel}}(v_{\text{HCl}}) = 0.0269 / 13.55 = 0.002$ 。

4.1.4 由测量重复性引入的不确定度

标定盐酸标准滴定溶液按 GB/T 601-2002^[9]要求采用 2 人 4 平行进行, 8 次平行标定, 如表 1 所示。

表 1 盐酸标准滴定溶液的标定
Table 1 Calibration of standard titration solution of hydrochloric acid

序号	m(g)	V(mL)	X(mol/L)
1	0.0758	13.09	0.10955
2	0.0786	13.68	0.10867
3	0.0764	13.20	0.10944
4	0.0760	13.20	0.10892
5	0.0833	14.45	0.10902
6	0.0811	14.02	0.10933
7	0.0760	13.20	0.10882
8	0.0784	13.58	0.10917
平均值	0.0782	13.55	0.1091

滴定消耗标准溶液平均体积为 13.55 mL , 盐酸标准溶液平均浓度为 0.1091 mol/L , 标准偏差 $S = 3.1 \times 10^{-4}$, 标准不确定度为 $u(\bar{x}) = 3.1 \times 10^{-4} / \sqrt{8} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(\bar{x}) = 1.1 \times 10^{-4} / 0.1091 = 0.001$ 。

4.1.5 盐酸标准滴定溶液配制过程中引入的相对标准不确定度

盐酸标准滴定溶液配制过程中的相对标准不确定度主要受基准物质称量、滴定管校准, 实验温度及测量重复性影响, 则相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.002^2 + 0.002^2 + 0.001^2} = 0.005。$$

4.2 消耗盐酸标准溶液的体积引入的不确定度

4.2.1 滴定管校准引入的不确定度

使用的滴定管为 25 mL A 级滴定管, 其容量允差为 $\pm 0.04 \text{ mL}$, 按三角分布考虑, $k = \sqrt{6}$, 则不确定度为: $u(v) = 0.04 / \sqrt{6} = 0.016 \text{ mL}$, 估读最大误差为 0.05 mL , 按三角分布, $k = \sqrt{6}$, 计算不确定度为: $u(v') = 0.05 / \sqrt{6} = 0.020 \text{ mL}$, 合成标准不确定度为 $u(v'') = \sqrt{u^2(v) + u^2(v')} = 0.0256 \text{ mL}$, 样品测量中消耗盐酸标准滴定溶液的体积为 3.00 mL , 则由滴定管引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(v) = 0.0256 / 3.00 = 0.0085$ 。

4.2.2 由温度变化引入的不确定度

实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 纯水的膨胀系数为 2.08×10^{-4} , 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 标准溶液消耗体积 $V = 3.00 \text{ mL}$, 则 $u(v_{\text{HCl}}) = 3.00 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.0018 \text{ mL}$, $u(v'_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.0256^2 + 0.0018^2} = 0.0257 \text{ mL}$, $u_{\text{rel}}(v_{\text{HCl}}) = 0.0257 / 3.00 = 0.0086$ 。

4.2.3 酸度计示值引入的不确定度

本实验室采用 PB-10 型酸度计测定, 其示值精密度为 $\pm 0.01 \text{ pH}$, 滴定允许误差为 $\pm 0.05 \text{ pH}$, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 不确定度为: $0.05 / \sqrt{3} = 0.03 \text{ pH}$, 标准要求滴定终点为 $\text{pH} = 7.0$, 每个样品的测定过程中, 其相对不确定度 $u_{\text{rel}}(\text{pH}) = \sqrt{(0.03 / 7.0)^2} = 0.0043$ 。

4.2.4 消耗盐酸标准滴定溶液的体积引入的不确定度

实验中消耗盐酸标准溶液体积的相对合成标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0.0085^2 + 0.0086^2 + 0.0043^2} = 0.0128$ 。

4.3 取样体积和定容体积引入的不确定度

实验中取样体积和定容体积引入的不确定度主要受容量瓶的校准和实验温度影响, 实验中使用 250 mL A 级容量瓶定容, 其允许误差为 $\pm 0.15 \text{ mL}$, 按三角分布, 不确定度为: $u_1 = 0.15 / \sqrt{6} = 0.06 \text{ mL}$, 其相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.06 / 250 = 0.0002$, 实验中使用 50 mL A 级容量瓶移取试样体积, 其允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$, 按三角分布, 不确定度为: $u_2 = 0.05 / \sqrt{6} = 0.02 \text{ mL}$, 其相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V_2) = 0.02 / 50 = 0.0004$, 合成相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(v) = \sqrt{0.0002^2 + 0.0004^2} = 0.0004$ 。

实验室温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 纯水的膨胀系数为 2.08×10^{-4} , 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 定容体积为 250 mL , 取样体积为 50.0 mL , $u(v_1) = 50.0 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.03 \text{ mL}$, $u(v_2) = 250 \times 2.08 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.15 \text{ mL}$, $u_{\text{rel}}(v_1) = 0.03 / 50.0 = 0.0006$, $u_{\text{rel}}(v_2) = 0.15 / 250 = 0.0006$, $u_{\text{rel}}(v_3) = \sqrt{0.0006^2 + 0.0006^2} = 0.0008$, 实验中由取样体积和定容体积引入的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(v_i) = \sqrt{0.0004^2 + 0.0008^2} = 0.0009$ 。

4.4 样品质量称量引入的不确定度

实验称取样品质量 10 g , 根据称量使用电子天平检定证书, 其最大称量的示值误差为 0.5 mg , 按均匀分布处理, 标准不确定度为 $u(m_{\text{样品}}) = 0.5 / \sqrt{3} = 0.29 \text{ mg}$, 相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(m_{\text{样品}}) = 0.00029 / 10 = 0.00003$ 。

4.5 合成标准不确定度及扩展不确定度的计算

实验中游离碱度测定的各个不确定度分量汇总见表 2

表2 不确定度分量汇总
Table 2 Summary of the uncertainty components

各分量名称	数值	标准不确定度	相对标准不确定度
试样质量 m	10 g	0.00029 g	0.00003
盐酸标准溶液浓度 C	0.1091 mol/L	0.00011 mol/L	0.005
取样和定容体积 V	50 mL、250 mL	/	0.0009
试液消耗盐酸标准溶液体积 V_i	3.00 mL	/	0.0128

根据实验过程,合成标准不确定度 $u_{rel}(x) = \sqrt{0.005^2 + 0.0128^2 + 0.0009^2 + 0.00003^2} = 0.01$, 实验中检测槟榔中游离碱度的含量为 6.5 mg/g, 测量结果的合成标准不确定度为 $u(x) = 6.5 \times 0.01 = 0.065$ mg/g, 取包含因子 $k=2$, 测量结果扩展不确定度为 0.13 mg/g, 则测定结果可表示为 (6.5 ± 0.13) mg/g, $k=2$ 。

5 结论

通过对电位滴定法测定槟榔中游离碱度的不确定度分量的分析可知,盐酸标准滴定溶液的体积引入的不确定度对实验结果的影响最大,因此在实验过程中应该严格控制滴定终点,准确读取滴定体积,用校准合格的滴定管进行实验操作,保证实验结果的准确可靠。

参考文献

- [1] 高义军, 凌天翥, 尹晓敏, 等. 槟榔碱诱导口腔角质形成细胞凋亡研究[J]. 口腔医学研究, 2007, 23(6): 624-627.
Gao YJ, Ling TY, Yin XM, et al. Arecoline induced apoptosis research oral cutin formation [J]. J Oral Sci Res, 2007, 23(6): 624-627.
- [2] 周剑彪, 熊伟, 陈文, 等. 灌喂槟榔提取液对大鼠心肌形态学的影响[J]. 心脏杂志, 2008, 20(2): 203.
Zhou JB, Xiong W, Chen W, et al. Filling and feeding betel nut extract effect on rat myocardial morphology [J]. Chin Heart J, 2008, 20(2): 203.
- [3] DB43/132-2004 食用槟榔 [S].
DB43/132-2004 Edible betelnut [S].
- [4] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059-1999 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].

- [5] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].
JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement [S].
- [6] CNAS-CL07:2011 测量不确定度的要求[S].
CNAS-CL07:2011 Requirements for measurement uncertainty [S].
- [7] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示指南 [S].
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [8] CNAS-GL06:2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL06:2006 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [9] GB/T 601-2002 化学试剂标准滴定溶液的制备 [S].
GB/T 601-2002 Chemical reagent preparations of standard volumetric solutions [S].
- [10] GB 12806-1991 实验室玻璃仪器单标线容量瓶[S].
GB 12806-1991 Laboratory glassware-one-mark volumetric flasks [S].

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



陈 雄, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测、理化检测。
E-mail: chenxiong Baba@126.com



刘小文, 博士, 副教授, 主要研究方向为植物保护与食品安全。
E-mail: lxw1110@126.com