

直接沉淀滴定法检测鱿鱼丝中氯化钠的不确定度评定

严卓彦*

(舟山市普陀区公共检验检测创新服务中心, 舟山 316000)

摘要: **目的** 对直接沉淀滴定法测定鱿鱼丝中氯化钠的含量进行不确定度评定。**方法** 对氯化钠含量测定过程中各影响因素包括称量、样品溶液定容、测定试液体积、标准滴定溶液浓度、滴定过程等进行分析评定。**结果** 鱿鱼丝中氯化钠检测的不确定度主要由标准滴定溶液浓度的不确定度分量和重复性试验误差引入, 而标准滴定溶液浓度的不确定度分量贡献最大。通过对标准溶液浓度的不确定度评定, 发现其主要不确定度由称量过程中的不确定度引入。该方法检测鱿鱼丝中氯化钠的扩展不确定度为 0.043%。本实验测定的氯化钠含量结果为 $(2.49 \pm 0.043)\%$ ($P=95\%$, $k=2$)。**结论** 本方法可为评定食品中氯化钠含量的测量结果和方法的可靠性提供科学依据。**关键词:** 直接沉淀滴定法; 不确定度评定; 氯化钠

Uncertainty evaluation for determination of sodium chloride in squid shreds by direct precipitation titrating method

YAN Zhuo-Yan*

(The public Detection and Innovation Service Center of Putuo District, Zhoushan 316000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty of determination of sodium chloride in squid shreds by direct precipitation titrating method. **Methods** The uncertainty caused by various factors in the whole process of determination was analyzed, including weighing, solution preparation, solution delivery, standard titration solution concentration and titration process, etc. **Results** The uncertainty of the method was mainly caused by the uncertainty of concentration of titrating solution and repetitive error, especially the uncertainty of concentration of titrating solution derived from weighing process. The expanded uncertainty was 0.043%. The content of sodium chloride in squid shreds was $(2.49 \pm 0.043)\%$ ($P=95\%$, $k=2$). **Conclusion** The established method can provide basis for evaluation of the reliability of the measurement method and results of sodium chloride in food.

KEY WORDS: direct precipitation titrating method; uncertainty evaluation; sodium chloride

1 引言

(测量)不确定度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^[1]。任何测量都不可避免地引入

一定的不确定度^[2], 而检测方法的不确定度大小表征了实验室的测量水平^[3]。对检测方法进行不确定度评估既是国家计量技术规范中的规定, 也是确定测量结果科学、有效性的保证^[4-6]。

基金项目: 海洋产品精加工检测能力提升 (201502015)

Fund: Supported by the Project of Detectability Enhancement for Fashioning Marine Product (201502015)

*通讯作者: 严卓彦, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: lane.yan789@163.com

*Corresponding author: YAN Zhuo-Yan, Engineer, The Public Detection and Innovation Service Center of Putuo District, Zhoushan 316000, China. E-mail: lane.yan789@163.com

氯化钠存在于各种食品中,它对食品的保存时限及食品内部性状改变等特征都具有重要的意义。不少食品的产品标准中对氯化钠的含量做了明确规定。GB/T 12457-2008《食品中氯化钠的测定》^[7]中规定了测定食品中氯化钠的方法,直接沉淀滴定法是其中一种。为保证测定的科学、有效性,本实验对该法测定鱿鱼丝中氯化钠含量进行不确定度评定。

2 材料与方 法

2.1 材料、仪器和试剂

烤鱿鱼丝购自本地超市,经研磨后呈均匀的粉末状。

组织捣碎机 DS-1(上海标本模型厂);可调式电炉(上海锦凯科学仪器有限公司);电子天平 BS224S(北京赛多利斯仪器有限公司)。

亚铁氰化钾(分析纯,天津市博迪化工有限公司);乙酸锌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸银(基准试剂,天津市标准科技有限公司)。

2.2 样品前处理

称取约 20 g 研磨均匀的试样于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 约 70 °C 的热水,煮沸 15 min 并不断摇动。冷却至室温,依次加入 4 mL 沉淀剂亚铁氰化钾溶液和乙酸锌溶液。室温静置 30 min 后将内容物全部转移至 200 mL 容量瓶并用定容。用滤纸过滤。用 25 mL 移液管取一定量的试样溶液 V 于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水和 1 mL 5% 铬酸钾溶液,剧烈摇动时用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液滴定至红黄色,保持 1 min 不褪色。记录消耗硝酸银标准溶液的体积值 V_1 。同时做空白试验,用 50 mL 水代替试液,记录消耗硝酸银标准溶液的体积值 V_0 。

2.3 结果计算的数学模型

$$X = \frac{0.05844 \times c \times (V_1 - V_0)}{m \times \frac{V_2}{V_3}} \times 100$$

X ——样品中盐分含量, %;

0.05844——与 1.00 mL 硝酸银标准溶液(1.0 mol/L)相当的氯化钠的质量数值, g;

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值, mol/L;

m ——样品质量, g;

V_1 ——滴定试液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值, mL;

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积数值, mL;

V_2 ——测定用吸取的滤液体积, mL;

V_3 ——样品最终定容体积, mL。

3 不确定度来源分析

按检验步骤,氯化钠含量测定的不确定度主要来源如下:

(1) 样品制备过程中引入的不确定度,主要包括: 样品称量过程中引入的不确定度 $u(m)$; 样品定容过程中引入的不确定度 $u(V_3)$; 移取测定用试液体积引入的不确定度 $u(V_2)$ 。

(2) 标准滴定溶液浓度引入的不确定度 $u(c)$ 。

(3) 滴定中引入的不确定度 $u(V_1)$ 和 $u(V_0)$ 。

(4) 测量重复性引入的不确定度 $u(rep)$ 。

4 不确定度的评定

4.1 试样质量 m 的不确定度 $u(m)$

根据《滴定法测量结果不确定度评定规范》^[8], 试样质量 m 的不确定度分量包括天平称量误差的不确定度分量和天平称量重复性的不确定度分量。天平称量重复性的不确定度分量已经包括在测量重复性分量中, 因此只考虑天平称量误差引入的不确定度分量。

所使用电子天平校准证书上允许最大偏差为 ± 0.5 mg, 按天平引起的不确定度呈均匀分布, 计算其标准不确定度为: $\frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289$ mg。

样品质量是由两次称量(去皮和称样)所得, 因此由天平引入的不确定度为: $u(m) = \sqrt{2 \times (0.289)^2} = 0.41$ mg

称取 20 g 样品, 其相对标准不确定度为: $u_{rel}(m) = \frac{0.00041}{20} = 0.0000205$

4.2 样品试液定容体积 V_3 引入的不确定度 $u(V_3)$

(1) 容量允差引入的不确定度

20 °C 时, 200 mL A 级容量瓶允差为 ± 0.15 mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为:

$$u_1(V_3) = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.0866 \text{ mL}$$

(2) 温度引入的不确定度

水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 由于实验室通过空调调节温度, 故可设温度变化在 ± 3 °C 以内。在此温度变化范围内, 可忽略容量瓶的膨胀系数, 仅考虑液体体积变化引起的不确定度。200 mL 容量瓶引起的体积变化, 按均匀分布计算得:

$$u_2(V_3) = \frac{200 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.0727 \text{ mL}$$

测试溶液定容过程中引入的合成标准不确定度为:

$$u(V_3) = \sqrt{u_1(V_3)^2 + u_2(V_3)^2} = \sqrt{0.0866^2 + 0.0727^2} = 0.113 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_3) = \frac{0.113}{200} = 0.000565$

4.3 移取测定用试液体积 V_2 引入的不确定度 $u(V_2)$

(1) 移液管允差引入的不确定度

20 °C 时, 25 mL A 级单标线移液管的允差值为 ± 0.03 mL, 按均匀分布计算, 由此引入的不确定度为:

$$u(V_{21}) = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 0.0173 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_{21}) = \frac{0.0173}{25} = 0.000692$

(2) 溶液温度变化引入的不确定度

移取 25 mL 试液, 温度引起液体体积变化的不确定度为:

$$u(V_{22}) = \frac{25 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.00909 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_{22}) = \frac{0.00909}{25} = 0.000364$

将两个量合成, 则相对合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \sqrt{0.000692^2 + 0.000364^2} = 0.000782$$

4.4 硝酸银标准滴定溶液浓度的不确定度 $u(c)$

硝酸银标准溶液的浓度通过标定得到, 因此其不确定度应由其标定过程中引入的不确定度分量合成得出。

4.4.1 硝酸银标准溶液标定方法

称取工作基准试剂氯化钠 0.05~0.10 g, 溶于 70 mL 水中, 加 1 mL 15% 的铬酸钾溶液。剧烈摇动时, 用配制好的硝酸银标准溶液滴定至红黄色(保持 1 min 不变色)。记录消耗硝酸银标准溶液的体积数值。

4.4.2 计算公式、数学模型和不确定度来源分析

计算公式:

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{m}{V \times M}$$

m ——氯化钠的质量, g

V ——滴定消耗硝酸银溶液的体积数, mL

M ——与 1.00 mL 硝酸银标准溶液(1.000 mol/L)相当的氯化钠的质量的数值, g, [$M=0.5844$]

硝酸银标准滴定溶液标定过程中测量不确定度评估的数学模型为:

$$u[c(\text{AgNO}_3)] = f\{M(\text{NaCl}), m(\text{NaCl}), P(\text{NaCl}), V, \text{rep}\}$$

其不确定度主要来源于(1)氯化钠的摩尔质量 $M(\text{NaCl})$ 的不确定度 $u[M(\text{NaCl})]$; (2)氯化钠的称量不确定度 $u[m(\text{NaCl})]$; (3)氯化钠基准试剂的纯度的不确定度 $u[P(\text{NaCl})]$; (4)用硝酸银标准滴定溶液滴定氯化钠所消耗体积的不确定度 $u(V)$; (5)重复性试验偏差 $u(\text{rep})$ 。

4.4.3 不确定度评定

4.4.3.1 氯化钠的摩尔质量 $M(\text{NaCl})$ 的不确定度 $u[M(\text{NaCl})]$ 的评定

IUPAC 于 1997 年发布的元素相对原子质量见表 1。

表 1 元素钠和元素氯的相对原子质量
Table 1 Relative atomic mass of sodium and chloride

元素	相对原子质量	不确定度	标准不确定度
Na	22.98976928	± 0.00000002	0.0000000115
Cl	35.432	± 0.002	0.00115

氯化钠摩尔质量 M 及其不确定度分别为:

$$[M(\text{NaCl})] = (22.9898 + 35.432) \text{ g/mol} = 58.4218 \text{ g/mol}$$

$$u[M(\text{NaCl})] = \sqrt{(0.0000000115)^2 + (0.00115)^2} = 0.00115 \text{ g/mol}$$

其相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}[M(\text{NaCl})] = \frac{0.00115}{58.4218} = 1.97 \times 10^{-5}$

4.4.3.2 氯化钠的称量不确定度 $u[m(\text{NaCl})]$ 的评定

标定 0.1 mol/L 的硝酸银溶液, 所称取的氯化钠质量为 0.05 g 左右。

按照所使用电子天平校准证书上允许最大偏差为 ± 0.5 mg, 其标准不确定度为: $\frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg}$

线性分量应该重复计算两次, 一次是空盘, 一次是毛重, 产生的不确定度为:

$$u[m(\text{NaCl})] = \sqrt{2 \times (0.289)^2} = 0.41 \text{ mg}$$

其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}[m(\text{NaCl})] = \frac{0.00041}{0.05} = 0.0082$

4.4.3.3 氯化钠纯度的不确定度 $u[P(\text{NaCl})]$ 的评定

所采用的基准级氯化钠试剂标签所给纯度为 $100.00 \pm 0.05\%$, 按均匀分布计算其标准不确定度为:

$$u[P(\text{NaCl})] = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029$$

其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}[P(\text{NaCl})] = 0.00029/1 = 0.00029$

4.4.3.4 用硝酸银标准滴定溶液滴定氯化钠所消耗体积的不确定度 $u(V)$

(1) 滴定管允差引入的不确定度

20 °C, 25 mL 滴定管允差为 ± 0.04 mL, 近似于矩形分布: $\frac{0.04}{\sqrt{3}} = 0.0231 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_1) =$

$$\frac{0.0231}{25} = 0.000924$$

(2) 溶液温度变化引入的不确定度

滴定体积约 9 mL。温度变化的范围为 ± 3 °C, 液体体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。近似于矩形分布: $\frac{9 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}}$

$= 0.00327 \text{ mL}$, 其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.00327}{9} = 0.000363$$

其相对合成标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V) =$

$$\sqrt{0.000924^2 + 0.000363^2} = 0.000993$$

4.4.3.5 重复性试验引入的不确定度

用基准氯化钠标定硝酸银标准溶液, 8次重复试验结果见表2。

$$\text{其标准不确定度为 } u(\bar{x}) = \frac{0.0000557}{\sqrt{8}} = 0.0000197(\text{mol/L})$$

$$\text{其相对标准不确定度为 } u_{\text{rel}}(\bar{x}) = \frac{0.0000197}{0.09931} = 0.000198$$

4.4.4 硝酸银标准溶液浓度的相对标准不确定度为各分量的合成:

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{\frac{(0.0000197)^2 + (0.0082)^2 + (0.00029)^2}{(0.000993)^2 + (0.000198)^2}} = 0.00827$$

4.5 滴定消耗硝酸银溶液体积 V_1 和 V_0 引入的不确定度

通常空白值 V_0 接近于零, 评定的 $u(V_0)$ 比 $u(V_1)$ 小很多, 可忽略 $u(V_0)$ 的计算^[8]。 $u(V_1)$ 由以下几项合成:

(1) 滴定管允差引入的不确定度

25 mL 滴定管允差为 ± 0.04 mL, 近似于矩形分布:

$$\frac{0.04}{\sqrt{3}} = 0.0231(\text{mL}), \text{ 其相对标准不确定度为: } u_{\text{rel}}(V_{11}) =$$

$$\frac{0.0231}{25} = 0.000924$$

(2) 溶液温度变化引入的不确定度

滴定消耗体积约 11 mL。温度变化的范围为 ± 3 °C, 近

似于矩形分布: $\frac{11 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{\sqrt{3}} = 0.00400$ mL, 其相对标

准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_{12}) = \frac{0.004 \text{ mL}}{11 \text{ mL}} = 0.000364$$

(3) 滴定体积读数重复性的不确定度已包括在测量重复性偏差中, 不再重复评定。

因此, 滴定消耗硝酸银溶液体积的相对合成标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \sqrt{0.000924^2 + 0.000364^2} = 0.000993$$

4.6 重复性试验引入的不确定度

取 8 份样品测定其氯化钠含量, 检测结果见表 3。

其标准不确定度为 $u(\bar{x}) = \frac{0.0144}{\sqrt{8}} = 0.00509(\%)$

其相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(\bar{x}) = \frac{0.00509}{2.49} = 0.00204$

5 不确定度分量汇总

氯化钠测定的各个不确定度分量汇总见表 4。

表 2 硝酸银标准溶液标定记录

Table 2 Calibration record of silver nitrate standard solution

基准氯化钠质量(g)	消耗硝酸银溶液体积(mL)	标定溶液浓度(mol/L)	平均浓度(mol/L)	标准偏差(mol/L)	相对标准偏差RSD(%)
1	0.0499	8.60	0.099287		
2	0.0572	9.85	0.099369		
3	0.0506	8.72	0.099294		
4	0.0508	8.75	0.099345		
5	0.0534	9.20	0.099321	0.09931	0.0000557
6	0.0551	9.50	0.099247		
7	0.0517	8.90	0.099401		
8	0.0522	9.00	0.099247		

表 3 8 份鱿鱼丝样品的氯化钠检测结果

Table 3 Determination results of sodium chloride in eight portions of squid shreds

编号	样品质量 $m(\text{g})$	测定用样液体积 $V(\text{mL})$	硝酸银标准溶液浓度(mol/L)	消耗硝酸银标准溶液体积 $V_1(\text{mL})$	空白消耗硝酸银标准溶液体积 $V_0(\text{mL})$	样品中盐分含量(%)	平均值(%)	标准偏差 $s(\%)$
1	20.1306	25.0	0.09931	10.95	0.05	2.514		
2	20.0122	25.0	0.09931	10.70	0.05	2.471		
3	20.1052	25.0	0.09931	10.85	0.05	2.494		
4	20.0862	25.0	0.09931	10.80	0.05	2.485		
5	20.1151	25.0	0.09931	10.90	0.05	2.504	2.49	0.0144
6	20.1089	25.0	0.09931	10.90	0.05	2.505		
7	20.0272	25.0	0.09931	10.75	0.05	2.481		
8	20.0845	25.0	0.09931	10.80	0.05	2.485		

表 4 不确定度分量汇总
Table 4 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	20 g	0.00041 g	0.0000205
硝酸银标准溶液浓度 c	0.09931 mol/L	0.000821 mol/L	0.00827
测定移取试液体积 V_2	25 mL	0.01955 mL	0.000782
样品定容体积 V_3	200 mL	0.113 mL	0.000565
试液消耗硝酸银标准溶液体积 V_1	11 mL	0.0109 mL	0.000993
重复性试验 rep		0.00509%	0.00204

因此, 整个实验的相对合成标准不确定度为:

$$u_{rel}(x) = \sqrt{\frac{(0.0000205)^2 + (0.00827)^2 + (0.000782)^2}{(0.000565)^2 + (0.000993)^2 + (0.00204)^2}} = 0.00863$$

6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 鱿鱼丝中氯化钠的含量为 2.49%, 其扩展不确定度为:

$$U[X] = 2 \times 0.00863 \times 2.49\% = 0.043\%$$

采用直接沉淀滴定法测定鱿鱼丝中氯化钠的含量为:

$$X = (2.49 \pm 0.043)\% (k=2, \text{置信区间: } 95\%)$$

7 讨论

由不确定度分量汇总表可知, 鱿鱼丝中氯化钠检测的主要不确定度由硝酸银标准溶液浓度的不确定度分量和重复性试验误差引入, 其中硝酸银标准溶液浓度的不确定度分量贡献最大。通过对硝酸银标准溶液浓度的不确定度评定可知, 其主要不确定度由标定过程中的称量不确定度引入。

参考文献

- [1] 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].
- [2] 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. Guide to the evaluation of uncertainty in chemical analysis [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2002.
- [3] 董喆, 李梦怡, 张会亮. 原子吸收法测定泡菜中铅含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1011-1017.

Dong Z, Li MY, Zhang HL, et al. Uncertainty evaluation for determination of lead in pickled vegetables by atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 7(3): 1011-1017.

- [4] 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].
- [5] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 CANS-GL06 [Z]. China National Accreditation Service for Conformity Assessment. Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis CNAS-GL06 [Z].
- [6] 沙定国. 误差分析与测量不确定度评定[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003. Sha DG Error analysis and uncertainty evaluation of measurement [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2003.
- [7] GB/T 12457-2008 食品中氯化钠的测定[S]. GB/T 12457-2008 Determination of sodium chloride in foods [S].
- [8] 中国金属学会推荐技术和方法. 滴定法测量结果不确定度评定规范 CSM 01 01 01-2006 [Z]. The technique and method recommended by Chinese Metals Society. Specification on evaluating the uncertainty in titrating process CSM 01 01 01-2006 [Z].

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



严卓彦, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: lane.yan789@163.com