

# 葡萄酒中总酸测量的不确定度评定

张雪琰<sup>1\*</sup>, 胡炜<sup>2</sup>, 程刚<sup>1</sup>, 赵峰<sup>1</sup>, 王宇<sup>1</sup>, 崔淑华<sup>1</sup>, 崔伟佳<sup>1</sup>

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266003, 2. 青岛检验检疫局, 青岛 266012)

**摘要:** **目的** 评定酸碱滴定法测定葡萄酒中总酸的不确定度。**方法** 依据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》, 分析总酸含量测定过程中的不确定度来源, 通过建立数学模型量化不确定度分量, 计算合成不确定度及扩展不确定度。**结果** 该方法检测葡萄酒中总酸的合成不确定度为 0.063 g/L, 扩展不确定度为 0.13 g/L。本实验测定的葡萄酒中总酸含量结果为(5.53±0.13) g/L ( $k=2$ , 置信区间  $P$  为 95%)。**结论** 本方法的不确定度主要由重复性、标准溶液滴定体积、取样体积等引入。

**关键词:** 葡萄酒; 总酸; 不确定度评定

## Uncertainty evaluation of determination of total acid in wine

ZHANG Xue-Yan<sup>1\*</sup>, HU Wei<sup>2</sup>, CHENG Gang<sup>1</sup>, ZHAO Feng<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>,  
CUI Shu-Hua<sup>1</sup>, CUI Wei-Jia<sup>1</sup>

(1. Technical Center for Inspection and Quarantine of Shandong, Qingdao 266003, China;  
2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266012, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate the uncertainty in determination of total acid in wine by acid base titration. **Methods** According to the JJF 1059.12-2012 *Evaluation and expression of uncertainty in measurement*, the sources of uncertainty in determination of total acid were analyzed. Furthermore, the combined uncertainty and expanded uncertainty were calculated based on the established mathematic models. **Results** The combined uncertainty of the whole experiment process was 0.063 g/L, and the expanded uncertainty was 0.13 g/L. The content of total acid in wine was (5.53±0.13) g/L ( $k=2$ ,  $P=95%$ ). **Conclusion** The uncertainty of this method is mainly caused by repeatability, titration volume of standard solution and sampling volume.

**KEY WORDS:** wine; total acid; uncertainty evaluation

## 1 引言

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。一般用来定量评价实验检测数据的准确度, 而且还能反映检测过程中各因素对结果不确定度的影响程度<sup>[1-3]</sup>。国际标准 ISO/IEC 17025《测试和校准实验室能力的通用要求》<sup>[4]</sup>以及中国实验室国家认可委员会 (China National Accreditation Board for Laboratories,

CNAL)要求<sup>[5]</sup>, 认可的检测实验室必须建立测定不确定度的评定程序, 并有能力对每项检测结果进行不确定度评定<sup>[6]</sup>。

本次实验根据 JJF 1059.1-2012《测定不确定度的评定与表示》<sup>[7]</sup>和 GB/T 15038-2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》<sup>[8]</sup>中总酸含量的酸碱滴定测定方法<sup>[9]</sup>, 建立葡萄酒中总酸测量的不确定度的数学模型, 计算葡萄酒中总酸的不确定度。

\*通讯作者: 张雪琰, 高级工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: xueyanzhang0905@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Xue-Yan, Senior Engineer, Technology Center for Inspection and Quarantine of Shandong, Qingdao 266003, China. E-mail: xueyanzhang0905@163.com

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

BSA-224S-CW 分析天平(精确至 0.0001 g, 德国 Sartorius 公司); 邻苯二甲酸氢钾(99.96%, 中国计量科学研究院); 氢氧化钠(优级纯, 国药集团)。

### 2.2 实验步骤

根据 GB/T 603-2002<sup>[10]</sup>用邻苯二甲酸氢钾(potassium biphthalate, KHP)标定 NaOH 标准滴定溶液<sup>[11]</sup>, 移液管吸取样品 2 mL(液温 20 °C), 置于 250 mL 三角瓶中, 加入 50 mL 水, 同时加入 2 滴酚酞指示液, 摇匀后, 立即用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至终点, 并保持 30 s 内不变色, 记下消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

整合 NaOH 标准溶液标定公式与滴定公式最终得到葡萄酒中总酸含量公式:

$$X = \frac{1000 \times P \times m \times V_1 \times 75}{V \times M \times V_2}$$

式中:  $X$ ——葡萄酒、果酒中总酸的含量(以酒石酸计), g/L;

$P$ ——KHP 的纯度, %;

$m$ ——KHP 质量的准确数值, g;

$V_1$ ——样品滴定时消耗 NaOH 标准滴定溶液的体积, mL;

75——酒石酸的摩尔质量的数值, g/mol;

$V$ ——滴定 KHP 是消耗的 NaOH 溶液的体积数值, mL;

$M$ ——KHP 的摩尔质量的数值, g/mol;

$V_2$ ——吸取样品的体积, mL。

## 3 结果与分析

### 3.1 不确定度来源

根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[7]</sup>, 从标准滴定溶液的制备标定、样品处理滴定到测量数学模型分析, 葡萄酒中总酸测定结果的不确定度来源主要包括: 基准物质本身的不确定度、样品的量取及实验过程中所使用的玻璃仪器<sup>[12,13]</sup>、定量重复性、环境温度等带来的不确定度等。

### 3.2 不确定度评定

#### 3.2.1 不确定度传播率

不确定度传播率计算公式如下:

$$u_r(X) = \frac{\sqrt{u_r^2(P) + u_r^2(m) + u_r^2(V_1) + u_r^2(75) + u_r^2(V) + u_r^2(M) + u_r^2(V_2)}}{X}$$

#### 3.2.2 不确定度分量的评估

(1) KHP 纯度的相对标准不确定度  $u_r(P)$

供应商的证书中标注 KHP 的纯度为 99.96%~100.04%之间。因此  $P$  等于  $1.0000 \pm 0.0004$ , 按矩形分布计算, 纯度  $P$  的标准不确定度为:  $u(P) = \frac{0.0004}{\sqrt{3}} = 0.00023$ ,

$$u_r(P) = \frac{0.00023}{1} = 0.00023。$$

(2) KHP 摩尔质量的相对标准不确定度  $u_r(M)$

KHP( $C_8H_5O_4K$ )中各元素的标准不确定度:  $C_8=0.0037$ ;  $H_5=0.00020$ ;  $O_4=0.00068$ ;  $K=0.000058$ 。

则  $u(M) = \sqrt{0.0037^2 + 0.0002^2 + 0.00068^2 + 0.000058^2} = 0.0038$  g/mol,

$$u_r(M) = \frac{0.0038}{204.2212} = 0.000019。$$

(3) KHP 称量的相对标准不确定度  $u_r(m)$

KHP 质量不确定度主要由天平引入, 天平检定证书给出扩展不确定度  $U=0.15$  mg,  $k=2$ 。则  $u(m) = \frac{0.15}{2} = 0.075$  mg=0.000075 g,  $m=0.2022$  g。

$$u_r(m) = \frac{0.000075}{0.2022} = 0.00037。$$

(4) KHP 耗用 NaOH 溶液体积的相对标准不确定度

$u_r(V)$

a. 滴定体积的重复性产生的不确定度  $u_r(V_{rep})$

本次试验共对 NaOH 溶液进行 8 次标定, 耗用体积分别为: 24.55、24.70、24.62、24.30、24.28、24.64、24.36、24.60 mL。  $S(V)=0.17$ ,  $u_r(V_{rep}) = \frac{0.17}{\sqrt{8}} = 0.0601$ 。

b. 校准产生的不确定度

根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[14]</sup>给出, 20 °C 时, A 级 25 mL 滴定管的允差为  $\pm 0.05$  mL。按矩形分布计算, 标准不确定度为:  $\frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$  mL。

c. 温度产生的不确定度

由于对温度缺乏精确控制而产生的不确定度按温度的波动范围为  $\pm 3$  °C, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>, 耗用 NaOH 体积为 24.51 mL, 置信水平为 95%, 其标准不确定度为:

$$\frac{24.51 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.0079 \text{ mL}。$$

d. 体积  $V$  的标准不确定度

合并各不确定度分量得到体积  $V$  的标准不确定度:

$u(V) = \sqrt{0.0601^2 + 0.029^2 + 0.0079^2} = 0.0672$  mL; 其相对标准不确定度:

$$u_r(V) = \frac{0.030}{24.51} = 0.0027。$$

(5) 酒石酸的摩尔质量产生的不确定度  $u_r(75)$

酒石酸的分子式:  $C_4H_6O_6$ , 式中各元素的标准不确定度:  $C_4=0.0018$ ;  $H_6=0.00024$ ;  $O_6=0.00102$ 。

则  $u(75) = \sqrt{0.0018^2 + 0.00024^2 + 0.00102^2} = 0.0021$  g/mol;

$$u_r(75) = \frac{0.0021 \times 2}{150.087} = 0.000028。$$

(6) 吸取葡萄酒体积产生的相对标准不确定度  $u_r(V_2)$

a. 吸取体积的重复性产生的不确定度

因每次吸取相同体积, 此次重复性产生的不确定度可忽略。

b. 校准产生的不确定度

根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[14]</sup>给出, 20 °C时, 对于 A 级 5 mL 移液管的允差为 $\pm 0.015$  mL。按矩形分布计算, 标准不确定度为:  $\frac{0.015}{\sqrt{3}}=0.0087$  mL。

c. 温度产生的不确定度

由于对温度缺乏精确控制而产生的不确定度按温度的波动范围为 $\pm 3$  °C, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>, 每次移取体积为 2.00 mL, 置信水平为 95%, 其标准不确定度为:

$$\frac{2.0 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.0006 \text{ mL}。$$

合并各不确定度分量得到体积  $V$  的不确定度:

$$u(V_2) = \sqrt{0.0087^2 + 0.0006^2} = 0.0087 \text{ mL}; u_r(V_2) = \frac{0.0087}{2.00}$$

=0.0044。

(7) 滴定葡萄酒消耗 NaOH 标准滴定溶液的体积产生的不确定度  $u(V_1)$

a. 校准产生的不确定度

根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[14]</sup>给出, 20 °C时, A 级 25 mL 滴定管的允差为 $\pm 0.05$  mL。按矩形分布计算, 标准不确定度为:  $\frac{0.05}{\sqrt{3}}=0.029$  mL。

b. 温度产生的不确定度

由于对温度缺乏精确控制而产生的不确定度按温度的波动范围为 $\pm 3$  °C, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>, 耗用 NaOH 体积为 3.19 mL, 置信水平为 95%, 其标准不确定度为:

$$\frac{3.19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.0010 \text{ mL}。$$

合并各不确定度分量得到体积  $V$  的不确定度:

$$u(V) = \sqrt{0.029^2 + 0.0010^2} = 0.029 \text{ mL}; u_r(V) = \frac{0.029}{3.19} =$$

0.0092。

(8) 重复性引起的不确定度  $u_r(\text{rep})$

本次试验共对葡萄酒样品中的总酸含量进行了 6 次测定, 结果分别为 5.41、5.55、5.54、5.56、5.55、5.59 g/L; 6 次平均值为 5.53 g/L; 测定次数  $n=6$ ,  $s_{(x)}=0.061$ , 则  $u_r(\text{rep})$

$$= \frac{0.061}{\sqrt{6} \times 5.53} = 0.0045。$$

### 3.3 合成标准不确定度

各参数的数值、标准不确定度和相对标准不确定度在表 1 中列出。由表 1 可知葡萄酒中总酸的测量不确定度主要由重复性测定、滴定体积、取样体积等引入。

对不确定度进行合成, 结果如下:  $u_c(X) = X \times u_r(X) =$

$$5.53 \times \sqrt{0.0045^2 + 0.00037^2 + 0.00023^2 + 0.000019^2 + 0.0027^2 + 0.000028^2 + 0.0092^2 + 0.0044^2} = 5.53 \times 0.0115 = 0.063 \text{ g/L}。$$

### 3.4 扩展不确定度

取  $k=2$ , 对于正态分布, 对应的包含概率为 95%, 则扩展不确定度为  $U = k \times u_c = 2 \times 0.063 = 0.13 \text{ g/L}。$

### 3.5 不确定度报告

按照 JJF 1059.1-2012《测定不确定度的评定与表示》<sup>[7]</sup>和 GB/T 15038-2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》<sup>[8]</sup>规定的实验步骤, 被测葡萄酒中总酸含量的含量为:  $(5.53 \pm 0.13) \text{ g/L}$ ,  $k=2$ 。

## 4 结论

通过对葡萄酒中总酸含量测定结果的不确定度评定, 发现分析过程中滴定体积、移取体积对不确定的影响最大。因此, 在今后的滴定分析过程中应根据样品被测组分含量的情况, 选择合适的量器以提高分析结果的准确性。

表 1 各参数的数值、标准不确定度和相对标准不确定度

Table 1 Relative uncertainty of each component in the determination of total acid

	名称	数值	标准不确定度	相对标准不确定度
rep	重复性	5.53	0.0249	0.0045
$m$	KHP 的质量	0.2022 g	0.000075 g	0.00037
$P$	KHP 的纯度	1	0.00023	0.00023
$M$	KHP 的摩尔质量	204.2212 g/mol	0.0038 g/mol	0.000019
$V$	滴定 KHP 耗用 NaOH 的体积	24.51 mL	0.0672 mL	0.0027
75	酒石酸的摩尔质量	75.044	0.0021	0.000028
$V_1$	滴定葡萄酒耗用 NaOH 的体积	3.19 mL	0.029 mL	0.0092
$V_2$	移取葡萄酒的体积	2.00 mL	0.0087 mL	0.0044

## 参考文献

- [1] Arrow KJ, Lind RC. Uncertainty and the evaluation of public investment decisions [J]. *J Nat Resour Policy Res*, 2014, 6(1): 29–44.
- [2] 沈蕊, 陈曦, 毕焯, 等. 高效液相色谱法测定参类食品中人参皂苷的不确定度评定[J]. *卫生研究*, 2015, 44(2): 288–293.  
Shen S, Chen X, Bi Y, *et al.* Uncertainty evaluation for determining ginsenosides in ginseng food by HPLC [J]. *J Hyg Res*, 2015, 44(2): 288–293.
- [3] 李静娜, 伍雅婷, 革丽亚, 等. 高效液相色谱法测定玉米粉中黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> 含量的不确定度评定[J]. *公共卫生与预防医学*, 2015, 26(3): 22–25.  
Li JN, Wu YT, Ge LY, *et al.* Evaluation of the aflatoxin B<sub>1</sub> content uncertainty in corn flour by HPLC [J]. *J Public Prev Med*, 2015, 26(3): 22–25.
- [4] ISO/IEC 17025-2005 检测和校准实验室认可准则[S].  
ISO/IEC 17025-2005 Accreditation criteria for testing and calibration laboratories [S].
- [5] CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南 [S].  
CNAS-GL06 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [6] 程家丽, 刘婷婷, 马彦宁, 等. 液相色谱法测定保健食品中番茄红素的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4653–4658.  
Cheng JL, Liu TT, Ma YN, *et al.* Uncertainty evaluation of the determination of lycopene in health food by high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(11): 4653–4658.
- [7] JJF 1059.1-2012 测定不确定度的评定与表示[S].  
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [8] GB/T 15038-2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].  
GB/T 15038-2006 Analytical methods of wine and fruit wine [S].
- [9] 梁文君, 保亚茹, 旦有民, 等. 白酒中总酸测定不确定度的评估研究[J]. *食品科学*, 2003, 11(24): 115–117.  
Liang WJ, Bao YH, Dan YM, *et al.* The evaluation of uncertainty in measurement of total acid in Chinese spirits [J]. *Food Sci*, 2003, 11(24): 115–117.
- [10] GB/T 603-2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备[S].  
GB/T 601-2002 Chemical reagent-Preparations of reagent solutions for use in test methods [S].
- [11] 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].
- [12] JJG 646-2006 移液器检定规程[S].  
JJG 646-2006 Verification regulation of locomotive pipette [S].
- [13] 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].
- [14] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程 [S].  
JJG 196-2006 Verification procedures of common glass container [S].

(责任编辑: 姜 珊)

## 作者简介



张雪琰, 硕士, 高级工程师, 主要从事  
食品检测研究。  
E-mail: xueyanzhang0905@163.com