

密度瓶法测定糯米酒中酒精度的不确定度评定

符郁馥, 刘冬妮, 周玉玲, 林志藩*

(海南省食品检验检测中心, 海口 570311)

摘 要: **目的** 评定密度瓶法测定糯米酒中酒精度的不确定度。**方法** 分析测定过程中不确定度的来源; 通过统计方法从测量重复性、温度计读数偏移、密度瓶校准、容量瓶的容量允差和天平校准等方面计算各分量的标准不确定度; 最后计算合成不确定度和扩展不确定度。**结果** 当糯米酒的酒精度为 13.65 %vol 时, 扩展不确定度 $U=0.11$ %vol ($k=2$)。**结论** 密度瓶法测定糯米酒中酒精度过程中, 密度瓶校准的不确定度分量所带来的影响最大, 是该方法不确定度的主要来源; 其次是测量重复性; 读数偏移、容量允差、天平称量的误差等对其测定不确定度的影响较小。

关键词: 密度瓶法; 酒精度; 不确定度; 评定

Uncertainty evaluation for determination of alcohol degree in glutinous rice wine by pycnometer method

FU Yu-Fu, LIU Dong-Ni, ZHOU Yu-Ling, LIN Zhi-Fan*

(Hainan Institute For Food Control, Haikou 570311, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the uncertainty for determination of alcohol degree in glutinous rice wine by pycnometer method. **Methods** The sources of uncertainty were determined by analyzing the measurement process. The standard uncertainty of each component was calculated from the aspects of measuring repeatability, thermometer reading deviation, density bottle calibration, volumetric flask capacity tolerance and balance calibration. Finally, the synthetic uncertainty and the extended uncertainty were calculated. **Results** When the alcohol of glutinous rice wine was 13.65 %vol, the expansion uncertainty $U=0.11$ %vol ($k=2$). **Conclusion** During the determination of alcohol degree in glutinous rice wine by pycnometer method, the uncertainty component of pycnometer calibration has the greatest influence and is the main source of uncertainty. The second is measurement repeatability. The influences of reading deviation, capacity tolerance and balance calibration on the measurement uncertainty are small.

KEY WORDS: pycnometer method; alcohol degree; uncertainty; evaluation

1 引 言

不确定度是表示测量误差可能存在的范围, 表征结果的可信赖程度, 是一个完整的测量结果不可缺少的一部分。测量的目的是确定被测量的值或获取测量结果。测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征, 测量结果的可用性很大程度上取决于其不确定度的大小。所以, 测量结

果必须附有不确定度说明才是完整并有意义的^[1]。ISO/IEC 17025:2017^[2]于 2017 年 11 月 30 日正式发布, 新版本中要求检测实验室应评定测量不确定度, 这实际上对检测实验室测量不确定度的评定能力提出了更高的要求。

本文选取糯米酒作为样品, 根据 DB46/T 120-2008《糯米酒》中规定, 酒精度是糯米酒质量检验中的主要项目之一^[3]。根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》

*通讯作者: 林志藩, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 53866926@qq.com

*Corresponding author: LIN Zhi-Fan, Senior Engineer, Hainan Institute For Food Control, Haikou 570311, China. E-mail: 53866926@qq.com

[4], 从统计学、计量学角度分析糯米酒中酒精度检测过程中产生的测量不确定度, 建立密度瓶法测定糯米酒中酒精度的不确定度分析方法, 用以评定测定结果的质量, 找出主要影响因素, 为实验室管理及评价报告提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 实验仪器

50 mL 附温比重瓶(上海市崇明建设玻璃仪器厂); XS204 分析天平(感量 0.0001 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司); TC120-R2 智能恒温水浴锅(英国 Grant 公司)。

2.2 测定原理

依据标准 GB 5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》[5]中第一法密度瓶(另称附温比重瓶)法, 以蒸馏法去除样品中的不挥发性物质, 用密度瓶法测出试样 20 °C 时的密度, 查附录 A 酒精水溶液密度与酒精度(乙醇含量)对照表, 求得在 20 °C 时乙醇含量的体积分数, 即为酒精度。

2.3 测定过程

(1) 准确量取样品(液温 20 °C)至 100 mL 容量瓶中, 用 50 mL 水分 3 次冲洗容量瓶, 洗液并入 500 mL 蒸馏瓶中, 加 3 颗玻璃珠, 连接蛇形冷凝管, 以取样用的原 100 mL 容量瓶作接收瓶(外加冰浴), 开启冷却循环水, 缓慢加热蒸馏, 收集馏出液。当馏出液接近刻度时, 取下容量瓶, 盖塞, 于 20 °C 水浴中保温 30 min, 再补加水至刻度, 混匀, 备用。

(2) 实验前将密度瓶洗净并干燥, 带温度计和侧孔罩称量。重复干燥和称重, 直至恒重 m , 前后质量差不超过 2 mg 视为恒重。

(3) 将煮沸冷却至 15 °C 的水注满已恒重的密度瓶中,

插上带温度计的瓶塞(瓶中不得有气泡), 立即将密度瓶浸入 20.0 °C±0.1 °C 的恒温水浴中, 待试液温度达 20 °C 并保持 15 min 不变后, 用滤纸快速吸去侧管溢出的液体, 使侧管的液面和侧管管口齐平, 立即盖好侧孔罩, 取出密度瓶, 用滤纸擦干瓶外壁上的水液, 立即称量 m_1 。

(4) 将水倒出, 先用无水乙醇, 再用乙醚冲洗密度瓶, 吹干, 用馏出液反复冲洗密度瓶 3 次, 按照 2.2.3 操作, 称量 m_2 。计算公式如下:

$$\rho_{20}^{20} = \rho_0 \times \frac{m_2 - m + A}{m_1 - m + A} \quad (1)$$

$$A = \rho_u \times \frac{m_1 - m}{997.0} \quad (2)$$

式中: ρ_{20}^{20} : 样品在 20 °C 时的密度; ρ_0 : 20 °C 时蒸馏水的密度(998.20 g/L); A: 空气浮力校正值; ρ_u : 干燥空气在 20 °C、1013.25 hPa 时的密度(≈1.2 g/L); 997.0: 在 20 °C 时蒸馏水与干燥空气密度值之差。

根据试样的密度 ρ_{20}^{20} , 查 GB 5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》[5]附录 A 得酒精度。

3 结果与分析

3.1 测量不确定度的识别分析及量化

3.1.1 不确定度的来源分析

不确定度评定的过程首先由测定原理和测定过程入手, 其次确立数学模型, 根据测定过程及数学模型分析获得各个不确定度分量来源, 进行各分量不确定度的计算, 最后进行标准不确定度的合成与扩展[6-15]。本文密度瓶法测量不确定度主要来源如图 1 所示。

3.1.2 测量重复性的标准不确定度 $u(x)$

测量重复性因子由重复性测定实验得到。对同一糯米酒样重复测定 10 次酒精度结果。表 1 为样品 $n=10$ 次重复测量的结果, 按 A 类评定。

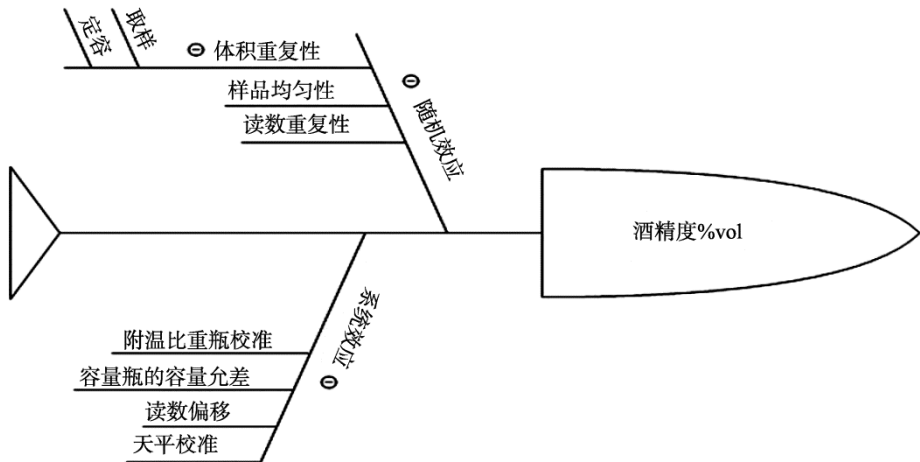


图 1 不确定度来源因果分析图

Fig.1 The causal relationship graph of the uncertainty for determination of alcohol degree

表 1 酒精度的测量数据
Table 1 Determination results of alcohol degree (%vol)

编号	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	平均值
测量结果%vol	13.71	13.53	13.68	13.62	13.60	13.70	13.62	13.70	13.64	13.67	13.65

单 次 测 量 结 果 的 标 准 偏 差 :

$$S(x)=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n(x_i-\bar{x})^2}=0.0564\%vol$$
，该分量的标准不确

定度： $u(x)=\frac{s_1}{\sqrt{n}}=\frac{0.0564}{\sqrt{10}}=0.0178\%vol$ ，相对标准不确定

度： $u_{rel}(x)=\frac{u(x)}{\bar{x}}=\frac{0.0178}{13.65}=1.30\times10^{-3}$ 。

此项分量综合体现了样品均匀性、定容、取样、读数重复性等各方面的随机影响，因此，在其它分量评定时不再重复考虑其随机影响。

3.1.3 温度计读数偏移所引入的不确定度 $u(R)$

此项不确定度主要由 2 项子分量组成：(1)样品取样时样液的温度引入的不确定度；(2)样品称量时样液的温度引入的不确定度。样液温度为 20.0℃，假设温度波动为矩形分布。上述 2 项次分量相似且彼此独立，因此温度计读数偏移所引入的不确定度由 2 项次分量合并而成。

密度瓶温度计的读数最小分度值为 0.05℃，即读数偏移的最大可能值的半宽区间 $a=0.05\div2=0.025$ ℃，取矩形分布，按 JJF 1059.1-2012 中第 4.3.3 条^[4]，以 B 类评定。

次 分 量 标 准 不 确 定 度： $u(R_i)=\frac{U(R_i)}{k}=\frac{0.025}{\sqrt{3}}$
 $=0.0144^{\circ}C, i=2$ ；次分量相对标准不确定度： $u_{rel}(R_i)=\frac{u(R_i)}{20.0}=\frac{0.0144}{20.0}=7.22\times10^{-4}, i=2$ ；则合成温度计读数偏移引入的相对校准不确定度 $u_{rel}(R)=\sqrt{u_{rel}^2(R_1)+u_{rel}^2(R_2)}=1.02\times10^{-3}$ 。

3.1.4 密度瓶校准的标准不确定度 $u(T)$

密度瓶不确定度可有其校准证书给出，本实验使用的密度瓶修正值测量结果的扩展不确定度 $U=0.15$ ℃， $k=2$ ，则以 B 类评定。

标准不确定度： $u(T)=\frac{U(T)}{k}=\frac{0.15}{2}=0.075^{\circ}C$ ，相对标准不确定度：

$$u_{rel}(T)=\frac{u(T)}{20.0}=\frac{0.075}{20.0}=3.75\times10^{-3}$$
。

3.1.5 容量瓶的容量允差的标准不确定度 $u(V)$

此项不确定度主要由 2 项子分量组成：(1)取样时的取样体积引入的不确定度；(2)试样蒸馏液定容时的定容体积引入的不确定度。样液体积为 100 mL。上述 2 项次分量相似且彼此独立，因此容量瓶的容量允差所引入的不确定度由 2 项次分量合并而成。

根据 GB 5009.225-2016 方法规定，样品用 100 mL 的 A 级容量瓶量取 100 mL 试样体积，主要的不确定度来源是由容量瓶带来的体积误差。根据玻璃仪器检定规程 JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》^[7]中 6.2 条容量允差规定，100 mL 的 A 级容量瓶最大容量允许误差为 ±0.10 mL，即扩展不确定度 $U(V)=0.03$ mL，按三角分布考虑， $k=\sqrt{6}$ ，以 B 类评定。

次 分 量 定 容 体 积 标 准 不 确 定 度： $u(V_i)=\frac{U(V_i)}{k}=\frac{0.03}{\sqrt{6}}=0.0122$ mL， $i=2$ ，次分量相对标准不确定度：

$u_{rel}(V_i)=\frac{u(V_i)}{100}=\frac{0.0122}{100}=1.22\times10^{-4}, i=2$ ；则合成容量允差引入的相对校准不确定度 $u_{rel}(V)=\sqrt{u_{rel}^2(V_1)+u_{rel}^2(V_2)}=1.72\times10^{-4}$ 。

3.1.6 天平校准的标准不确定度 $u(W)$

此项不确定度主要由 3 项子分量组成：(1)密度瓶空瓶重引入的不确定度；(2)密度瓶瓶重加蒸馏水重量引入的不确定度；(3)密度瓶瓶重加样液重量引入的不确定度。上述 3 项次分量相似且彼此独立，因此天平误差所引入的不确定度由 3 项次分量合并而成。

天平不确定度可有其校准证书给出，本实验使用的天平测量结果的扩展不确定度 $U=0.3$ mg， $k=2$ ，则以 B 类评定。

次 分 量 标 准 不 确 定 度： $u(W_i)=\frac{U(W_i)}{k}=\frac{0.3}{2}=0.15$ mg， $i=2$ ，假设某次测量的瓶重+酒重量的算术平均值 80.5285 g，次分量相对标准不确定度： $u_{rel}(W_i)=\frac{u(W_i)}{80.5285}=\frac{0.00015}{80.5285}=1.86\times10^{-6}$ ，则合成容量瓶引入的相对校准不确定度 $u_{rel}(W)=\sqrt{u_{rel}^2(W_1)+u_{rel}^2(W_2)}=2.63\times10^{-6}$ 。

3.2 合成标准不确定度评定

3.2.1 不确定度分量一览表

各不确定度分量值见表 2。由表 2 不确定度分量表可知，在此法测定糯米酒的酒精度过程中，密度瓶校准的不确定度分量所带来的影响最大，是该方法不确定度的主要来源；其次影响因素是测量重复性；其他如读数偏移、容量允差、天平称量的误差等是对其测定不确定度的影响是较小的。

3.2.2 合成标准不确定度

$$u_{rel}=\sqrt{u_{rel}^2(x)+u_{rel}^2(V)+u_{rel}^2(T)+u_{rel}^2(R)+u_{rel}^2(W)}=4.10\times10^{-3}$$
。

表 2 不确定度分量表
Table 2 Components of relative standard uncertainty

分量类别	来源	评定方法	量值	u_{rel}	备注
$u(x)$	测量重复性	A 类	0.0178 %vol	1.30×10^{-3}	
$u(R)$	读数偏移	B 类	0.144 °C	1.02×10^{-3}	
$u(T)$	密度瓶校准	B 类	0.075 °C	3.75×10^{-3}	
$u(V)$	容量允差	B 类	0.0122 mL	1.72×10^{-4}	
$u(W)$	天平的误差	B 类	0.15 mg	2.63×10^{-6}	忽略不计

3.3 扩展不确定度

根据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》，在一般情况下取 $k=2$ ，相当于 $P=95\%$ 则扩展不确定度：

$$U_{rel} = k \times u_{rel} = 2 \times 0.00410 = 0.00820 ;$$
$$U = U_{rel} \times \bar{x} = 0.00820 \times 13.65 \approx 0.11 \%vol.$$

4 结 论

依据标准 GB 5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》^[5]中第一法密度瓶法，测得糯米酒中酒精度： $X=\bar{x} \pm U=(13.65 \pm 0.11) \%vol$ ； $k=2$ ； $P=95\%$ 。

综上，我们在今后的密度瓶法测定酒精度过程中，主要注意密度瓶的校准参数，以及平行样品测定所引入的不确定度，控制好样液以及测试环境温度。

参考文献

[1] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京：中国计量出版社，2000.
National bureau of quality and technical supervision metrology division . Measurement Uncertainty Evaluation and Representation Guide [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2000.

[2] ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories [S].

[3] DB46/T 120-2008 海南省地方标准 糯米酒[S].
DB46/T 120-2008 Hainan provincial local standard-Glutinous rice wine [S].

[4] JJF 1059.1-2012 中华人民共和国国家计量技术规范 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059.1-2012 National measurement technology specification of the People's Republic of China-Evaluation and expression of measurement uncertainty [S].

[5] GB 5009.226-2016 食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定[S].
GB 5009.226-2016 National food safety standard-Determination of ethanol concentration in wine [S].

[6] CNAS-GL 06 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL 06 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].

[7] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].

[8] 师源，郭佳琪，朱天钧，等. 氢化物发生原子荧光光谱法测定绿豆中砷的测量不确定度评定[J]. 分析仪器，2018，11(6)：112–116.
Shi Y, Guo JQ, Zhu TJ, *et al.* Evaluation of measurement uncertainty for determination of arsenic in mung bean by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Instrum, 2018, 11(6): 112–116.

[9] 赵美荣. 饮料酒中酒精度测量不确定度评定[J]. 轻工科技，2014，8(189)：143–145.
Zhao MR. Evaluation of uncertainty in alcohol measurement in beverages [J]. Light Ind Sci Technol, 2014, 8(189): 143–145.

[10] 谢琳. 比重计法测定黄酒中酒精度的不确定度评定[J]. 计量与测试技术，2016，33(5)：35–36.
Xie L. The uncertainty evaluation for the determination of ethanol with gravimeter in Chinese rice wine [J]. Metrol Measur Tech, 2016, 33(5): 35–36.

[11] 李小那，巫景铭，曾玩娴. 白酒中酒精度测量的不确定度评定[J]. 酿酒，2009，36(2)：45–47.
Li XN, Wu JM, Zeng WX. Uncertainty evaluation of alcohol measurement in liquor [J]. Liquor Mak, 2009, 36(2): 45–47.

[12] 易晓敏. 酒精计测量白酒酒精度的不确定度评定[J]. 食品研究与开发，2008，29(10)：100–102.
Yi XM. Uncertainty evaluation for the determination of alcohol content in liquor by alcoholmeter [J]. Food Res Dev, 2008, 29(10): 100–102.

[13] 管彬彬，杨俊，程晓宏，等. 气相色谱质谱联用技术测定大米中溴虫腈的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报，2019，10(4)：854–858.
Guan BB, Yang J, Cheng XH, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of chlorfenapyr in rice by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(4): 854–858.

[14] 李小那. 葡萄酒中酒精度测量的不确定度评定[J]. 酿酒，2011，38(4)：76–78.
Li XN. The evaluation of uncertainty in measurement of alcoholin wines [J]. Liquor Mak, 2011, 38(4): 76–78.

[15] 辜忠春，李光荣，李军章，等. 原子荧光光谱法测定香菇中砷的不确定度评定[J]. 食品研究与开发，2017，38(19)：107–111.
Gu ZC, Li GR, Li JZ, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of arsenic in lentinus edodes by atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Res Dev, 2017, 38(19): 107–111.

(责任编辑：武英华)

作者简介



符郁馥，工程师，主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 27111351@qq.com



林志藩，高级工程师，主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 53866926@qq.com