

# 白兰地中酒精度测量的不确定度评定

秦楚君\*, 孙文佳, 汪廷彩, 杨中花, 黎欣欣

(广东省食品检验所, 广州 510435)

**摘要:** **目的** 分析白兰地酒精度测试过程中由系统效应和随机效应产生的不确定度来源。**方法** 根据 GB 5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》中密度瓶法测定白兰地的酒精度, 并按照 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》评定, 测得白兰地酒精度的不确定度。**结果** 在 95% 的置信区间下, 当酒精度为 40.61%vol 时, 扩展不确定度为 0.33%vol( $k=2$ )。**结论** 本方法的不确定度主要来源为样品重复测定时引入的随机效应。

**关键词:** 白兰地; 密度瓶法; 酒精度; 不确定度; 评定

## Evaluation of uncertainty of measurement of alcohol content in brandy

QIN Chu-Jun\*, SUN Wen-Jia, WANG Ting-Cai, YANG Zhong-Hua, LI Xin-Xin

(Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

**ABSTRACT: Objective** To analyze the sources of uncertainty caused by system effect and random effect in brandy accuracy test. **Methods** According to GB 5009.225-2016 *Determination of ethanol concentration in national standard for food safety*, the alcohol content of brandy was determined by density bottle method, and according to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*, the uncertainty of brandy alcohol content was measured. **Results** Under the 95% confidence interval, when the alcohol content was 40.61%vol, the expanded uncertainty was 0.33%vol ( $k=2$ ). **Conclusion** The uncertainty of this method mainly comes from the introduction of random effect in sample repeated determination.

**KEY WORDS:** brandy; density bottle method; alcohol; uncertainty; evaluation

## 1 引言

白兰地是以葡萄为原料, 经发酵、蒸馏、橡木桶贮存、陈酿、调配而成的蒸馏酒, 酒精含量为 40%。监督抽检酒精度是白兰地质量检验中的主要项目之一, 也是监督抽检中较常出现的不合格指标<sup>[1]</sup>。国家标准 GB 5009.225 2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》<sup>[2]</sup>中第一法密度瓶法测量, 方法简单、方便、易操作, 结果准确可靠。根据 GB 5009.225-2016 第一法规定, 测量蒸馏酒时在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过 0.5%vol, 但操作过程会受到系统效应和随机效应的影响。因此研究操作过程中的不确定度, 避免产生较大误差具有重要意义。

目前关于蒸馏酒中酒精度测量不确定度有相关研究<sup>[3,4]</sup>, 但未具体到白兰地的酒精度测量不确定度评定。本研究按照 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》<sup>[5]</sup>, 对白兰地酒精度测量时产生的测量不确定度进行综合分析和研究, 建立数学模型, 以标准的方法、严密的考虑和科学的计算, 分析确定白兰地在使用密度瓶法测量时产生的不确定度, 为提高测定结果的准确性和可靠性提供参考依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂、仪器与材料

无水乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙

\*通讯作者: 秦楚君, 主要研究方向为食品科学与工程。E-mail: 757455826@qq.com

\*Corresponding author: QIN Chu-Jun, Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510435, China. E-mail: 757455826@qq.com

醚(化学纯, 北京百奥莱博科技有限公司); 实验用水为自制蒸馏水。

MP-50C 制冷和加热循环槽(控温精度 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ , 上海一恒科学仪器有限公司); ATY224 电子天平(精确至 $0.0001\text{g}$ , 日本 Shimadzu 公司); Millipore 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

白兰地样品来自监督抽查。

## 2.2 试验方法

按照 GB5009.225-2016《食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定》<sup>[2]</sup>, 重复 20 次测定。

## 2.3 数学模型

$$X = \bar{X} + \Delta X$$

$X$ -修正后样品酒精度的测定结果, %vol;

$\bar{X}$ -同一样品重复测定结果的算术平均值, %vol;

$\Delta X$ -修正值, %vol。

## 3 结果与分析

### 3.1 不确定度来源分析

测试过程引入的不确定度主要有<sup>[6,7]</sup>, 随机效应引入的不确定度和系统效应引入的不确定度。

#### 3.1.1 随机效应引入的不确定度

从测试过程中可看出影响白兰地中酒精度随机效应引入的不确定度的分量有: 测量重复性和试样均匀性等。由于测试样品的制备严格按照 GB 5009.225-2016 第一法密度瓶法的规定, 经充分混匀后随机取样, 可以认为样品是均匀的。故随机效应导致的误差来源为重复测量, 由试样均匀性导致的误差忽略不计。

#### 3.1.2 系统效应引入的不确定度

系统效应引入的不确定度有: 体积(包括取样体积和定容体积)、密度瓶检定结果的修正值、温度计检定结果的修正值。其中, 按照 JJF 1059.1-2012 4.1.2 中对不确定度来源的描述, 对密度瓶的温度计读数存在人为偏移。这种偏移既有随机性也有系统性, 所以, 我们将此读数偏移均考虑入测量重复性内<sup>[8,9]</sup>。

综合考虑不确定度来源见图 1。

### 3.2 不确定度分量计算

#### 3.2.1 定容体积引入的不确定度

JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》<sup>[10]</sup>检定规程规定,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时  $100\text{ mL}$  A 级单标线容量瓶的容量允差为 $\pm 0.10\text{ mL}$ 。按照取样、定容要求, 使用密度瓶取样、定容时要在相同温度环境中进行。根据 JJF 1059.1-2012 容量瓶取样定容时取矩形分布, 按 JJF 1059.1-2012 中 4.3 节中 B 类评定。

定容体积相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.0577\text{ mL}}{100\text{ mL}} = 5.77 \times 10^{-4}$$

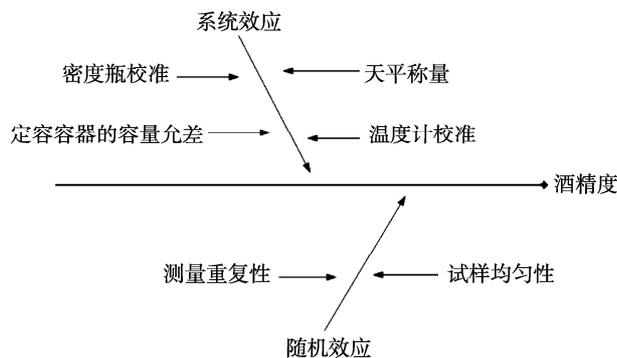


图 1 酒精度测量不确定度分量来源

Fig.1 Source of uncertainty component in alcohol measurement

由于本实验取样、定容均是在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  进行, 由于温度造成的体积差异较小, 此处引起的不确定度忽略不计。

#### 3.2.2 密度瓶及温度计校准引入的不确定度

使用密度瓶法测量酒精度, 借助于对酒蒸馏液定容后的水溶液进行密度测定, 然后查相关标准附录的酒精度与密度的对照表, 求得相应酒在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  时乙醇的体积分数(酒精度)<sup>[11]</sup>。故使用附温密度瓶时, 温度计的校准对酒精度的测量也有一定影响<sup>[12]</sup>。本实验使用密度瓶不确定度由检定证书给出, 密度瓶修正值测量结果的扩展不确定度:  $U(V_2)=0.03\text{ mL}$ ,  $k=2$ , 按 B 类评定,

则密度瓶的标准不确定度为:

$$u(V_2) = \frac{U(V_2)}{k} = \frac{0.03\text{ mL}}{2} = 0.015\text{ mL};$$

密度瓶的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.015\text{ mL}}{25\text{ mL}} = 6.00 \times 10^{-4}$$

密度瓶温度计修正值测量结果的扩展不确定度:  $U(T)=0.15\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $k=2$ , 按 B 类评定,

密度瓶温度计的标准不确定度:

$$u(T) = \frac{U(T)}{k} = \frac{0.15\text{ }^\circ\text{C}}{2} = 0.075\text{ }^\circ\text{C};$$

密度瓶温度计的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(T) = \frac{0.075\text{ }^\circ\text{C}}{20\text{ }^\circ\text{C}} = 3.75 \times 10^{-3}$$

#### 3.2.3 电子天平校准引入的不确定度

实验使用 Shimadzu 生产 ATY224 型号电子天平, 规格为最大量程  $220\text{ g}$ , 精度  $0.0001\text{ g}$ 。

电子天平不确定度由检定证书给出, 本实验用电子天平修正值测量结果的扩展不确定度:  $U(M)=0.0002\text{ g}$ ,  $k=2$ 。实验用酒样 20 平行( $n=20$ )的测试。根据 GB 5009.225-2016 规定, 测得密度瓶质量及密度瓶和蒸馏水质量如表 1。

根据 GB 5009.225-2016 中密度瓶测量公式, 进行 20 平行测试样品及密度瓶质量, 并换算得到酒样  $20\text{ }^\circ\text{C}$  酒精度结果见表 2。根据电子天平不确定度类别, 按 B 类评定, 则电子天平的标准不确定度为<sup>[13,14]</sup>:

$$u(M) = \frac{U(M)}{k} = \frac{0.0002 \text{ g}}{2} = 0.0001 \text{ g};$$

电子天平的相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(M) = \frac{0.0001 \text{ g}}{48.8606 \text{ g}} = 2.05 \times 10^{-6}。$$

表 1 密度瓶及密度瓶和水质量的测量结果

Table 1 Measurement results of density bottles and density bottles with water quality

测量次数	密度瓶质量/g	密度瓶和蒸馏水质量/g
1	25.7457	50.0532
2	25.7456	50.0532
3	25.7457	50.0533
平均值	25.7457	50.0532

表 2 样品酒精度的测量结果

Table 2 Measurement result of alcohol content of sample

编号	称量质量/g	白兰地/%vol
X <sub>1</sub>	48.8446	40.38
X <sub>2</sub>	48.8381	40.55
X <sub>3</sub>	48.8394	40.51
X <sub>4</sub>	48.8404	40.48
X <sub>5</sub>	48.8376	40.55
X <sub>6</sub>	48.842	40.45
X <sub>7</sub>	48.8538	40.15
X <sub>8</sub>	48.8561	40.09
X <sub>9</sub>	48.8351	40.62
X <sub>10</sub>	48.8255	40.86
X <sub>11</sub>	48.8819	40.71
X <sub>12</sub>	48.8733	40.92
X <sub>13</sub>	48.8738	40.91
X <sub>14</sub>	48.875	40.88
X <sub>15</sub>	48.8778	40.81
X <sub>16</sub>	48.8788	40.79
X <sub>17</sub>	48.8788	40.79
X <sub>18</sub>	48.8836	40.66
X <sub>19</sub>	48.8899	40.51
X <sub>20</sub>	48.8859	40.61
平均值 $\bar{X}$	48.8606	40.61

### 3.2.4 随机效应导致的的不确定度

实验用酒样 20 平行( $n=20$ )的测试结果见表 2。根据同一样品 20 平行测试结果, 计算由于实验过程中的随机效

应导致的不确定度。按照 JJF1059.1-2012 4.1.2 要求, 随机效应导致的不确定度按照 A 类评定:

单次测量结果的标准差为:

$$S(X) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 0.2343\% \text{vol};$$

标准不确定度为:

$$u(X) = \frac{S(X)}{\sqrt{n}} = \frac{0.2343\% \text{vol}}{\sqrt{20}} = 0.0524\% \text{vol};$$

相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(X) = \frac{u(X)}{\bar{X}} = \frac{0.0524\% \text{vol}}{40.61\% \text{vol}} = 1.29 \times 10^{-3}。$$

### 3.3 合成标准不确定度及扩展不确定度的计算

综合分析实验过程中, 酒精度测量的不确定度来源为试样定容、试样称量、试样均匀性、密度瓶校准、温度计校准、测量重复性等 6 个方面。由于取同一样品进行蒸馏, 可以忽略由试样均匀性带来的不确定度。综合考虑以上结果, 可以得到测量不确定度分量如表 3 所示。

表 3 不确定度分量列表

Table 3 Uncertainty component list

来源	量值	标准不确定度分量 $u$	相对标准不确定度分量 $u_{\text{rel}}$
白兰地	40.61%vol	$5.24 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-3}$
定容体积误差	100 mL	$5.77 \times 10^{-2}$	$5.77 \times 10^{-4}$
密度瓶校准误差	25 mL	$1.50 \times 10^{-2}$	$6.00 \times 10^{-4}$
温度计校准误差	20.00 °C	$7.50 \times 10^{-2}$	$3.75 \times 10^{-3}$
电子天平误差	0.0001 g	$1.00 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-6}$

合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{crel}} = \sqrt{\frac{u_{\text{rel}}(V_1)^2 + u_{\text{rel}}(V_2)^2 + u_{\text{rel}}(T)^2}{u_{\text{rel}}(M)^2 + u_{\text{rel}}(X)^2}} = 0.00405;$$

$$u_c = u_{\text{crel}} \times \bar{X} = 0.00405 \times 40.61 = 0.1645\% \text{vol};$$

按 95% 置信水平计算测量结果的扩展不确定度, 取扩展因子  $k=2$ , 则扩展不确定度为:

$$u = \Delta X = k \times u_c = 2 \times 0.1645 = 0.33\% \text{vol}。$$

### 3.4 测量不确定度结果计算

按 GB 5009.225-2016 密度瓶法平行测试白兰地中酒精度结果值为:

$$X = \bar{X} \pm \Delta X = (40.61 \pm 0.33)\% \text{vol}, k=2。$$

## 4 结论

本研究从试样定容、试样称量、试样均匀性、密度瓶校准、温度计校准、测量重复性 6 个方面对不确定分析量化<sup>[15]</sup>, 结果表明依据 GB 5009.225-2016 密度瓶法测定白兰

地中的酒精度时, 不确定度的主要来源是重复测定时随机效应引入的不确定度, 其次是由于温度计校准带来的不确定, 如天平称量误差原因等不是关键因素。在使用密度瓶法测量白兰地的酒精度过程中要特别注意, 提高测量重复性, 以提高酒精度测量的准确度。

### 参考文献

- [1] 我国白兰地产业发展水平仍处于起始阶段[J]. 质量与监督, 2004, (12): 12-13.  
The development level of brandy industry in China is still in its infancy [J]. Qual Superv, 2004, (12): 12-13.
- [2] GB 5009.225-2016 食品安全国家标准 酒中乙醇浓度的测定[S].  
GB 5009.225-2016 National food safety standard-Determination of ethanol concentration [S].
- [3] 席静, 张思群, 李荀. 蒸馏酒与配制酒中酒精度测定结果的不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2009, (1): 19.  
Xi J, Zhang SQ, Li X. Uncertainty assessment of alcohol content in distilled and prepared liquors [J]. Adv Meas Lab Manag, 2009, (1): 19.
- [4] Ou CR, Tang HQ, Yin JY, *et al.* Rapid test of alcoholicity in alcoholic beverages by near infrared spectroscopy [J]. Mod Food Sci Technol, 2014, 30(1): 180-184.
- [5] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].  
JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [6] 周心如, 杨俊佼, 柯以侃. 化验员读本上册化学分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.  
Zhou XR, Yang JJ, Ke YK. Chemistry analysis of laboratory reader volume 1 [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2016.
- [7] Barwick VJ, Ellison SLR. Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery? [J]. The Analyst, 1999, 124(7): 981-990.
- [8] 时玉英, 吴宏萍, 薛锡佳, 等. 白酒中酒精度测量不确定度的评定[J]. 酿酒, 2018, 45(2): 105-107.  
Shi YY, Wu HP, Xue JX, *et al.* Evaluation of uncertainty in measurement of alcohol content in liquor [J]. Liquor Mak, 2018, 45(2): 105-107.
- [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):

143-145.

Zhao MR. Uncertainty evaluation of alcohol measurement in beverage and wine [J]. Light Ind Sci Technol, 2014, (8): 143-145.

- [10] JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].  
JJG 196-2006 Verification regulation of working glass container [S].
- [11] 李兴华, 陈大舟, 徐彦发. 新编酒精密度浓度和温度常用数据表[M]. 北京: 中国计量出版社, 2008.  
Li XH, Chen DZ, Xu YF. New data table for alcohol density, concentration and temperature [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2008.
- [12] 杨建江. 国标白兰地、威士忌及伏特加中问题的剖析[J]. 酿酒科技, 2015, (1): 65-72.  
Yang JJ. Problems in national standards of brandy, whisky and vodka [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2015, (1): 65-72.
- [13] JJG 1036 - 2008 电子天平[S].  
JJG 1036 - 2008 Electronic balance [S].
- [14] 付欣艳, 莫义华. 电子天平测量值不确定度分析及评定[J]. 计量与测试技术, 2017, 44(9): 34-35.  
Fu XY, Mo YH. Analysis and evaluation of uncertainty in measurement value of electronic balance [J]. Metrol Meas Tech, 2017, 44(9): 34-35.
- [15] 王开宇, 张露月, 都芸, 等. 密度瓶法测量白酒中酒精度的不确定度评定[J/OL]. 2019. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20190403.1031.007.html>.  
Wang KY, Zhang LY, Du Y, *et al.* Evaluation of uncertainty in measurement of alcohol content in liquor by density bottle method [J/OL]. 2019. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20190403.1031.007.html>.

(责任编辑: 韩晓红)

### 作者简介



秦楚君, 主要研究方向为食品科学与工程。

E-mail: 757455826@qq.com