

硫酸锌返滴定法测定磷酸二氢钙含量的 测量不确定度评定

邓全道*, 陈晓兰, 欧翔, 莫桂芬

(桂林出入境检验检疫局, 桂林 541004)

摘要: **目的** 对硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量的测量不确定度进行评定, 确保检测结果准确可靠。**方法** 按照测量不确定度评定的通用规则, 建立了数学模型, 分析了方法中的不确定度分量及其来源, 计算了各分量的不确定度, 最后计算出了检测结果的合成标准不确定度和扩展不确定度。**结果** 扩展不确定度为 0.10%, $K=2$ 。**结论** 标准溶液产生的相对标准不确定度及用硫酸锌溶液滴定产生的不确定度是硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量的主要影响因素。

关键词: 返滴定法; 食品添加剂; 磷酸二氢钙; 测量不确定度; 评定

Evaluation of the measurement uncertainty for the determination of calcium dihydrogen phosphate using back titration analysis of zinc sulfate

DENG Quan-Dao*, CHEN Xiao-Lan, OU Xiang, MO Gui-Fen

(Guilin Import and Export Inspection and Quarantine Bureau, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: Objective The uncertainty of the detection results of calcium dihydrogen phosphate using back titration analysis of zinc sulfate has been evaluated, which ensure the detection results accurate and reliable. **Methods** According to general rule of evaluation of the measurement uncertainty, mathematical model was established and the measurement uncertainty for the determination of calcium dihydrogen phosphate using back titration analysis of zinc sulfate was analysed. Finally, combined standard uncertainty and the extended uncertainty of detection results were calculated. **Results** The extended uncertainty was 0.10% ($K=2$). **Conclusion** Relative standard uncertainty caused by standard solution and uncertainty caused by titration analysis of zinc sulfate were the main factors for the determination of calcium dihydrogen phosphate using back titration analysis of zinc sulfate.

KEY WORDS: back titration; food additive; calcium dihydrogen phosphate; measurement uncertainty; evaluation

1 引言

测量不确定度是评定测量水平的指标, 是判定

测量结果质量的依据, 测量结果的可靠性在很大程度上取决于其不确定度的大小^[1], 随着不确定度知识的日益普及, 对不确定度的研究和应用已不再局限

*通讯作者: 邓全道, 高级工程师, 主要研究方向为进出口食品、化妆品、矿产品检测。E-mail: dengquandao@126.com

*Corresponding author: DENG Quan-Dao, Senior Engineer, Guilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.25, Lijiang Road, Guilin China. E-mail: dengquandao@126.com

于建立国家计量基准、计量标准、物质标准、测量方法、科学研究、检测仪器的校准、检定、环境监测及资源测量等方面,在实验室认可体系、质量认证体系、产品检测等方面的研究和应用也日趋广泛。测量不确定度能给出测量结果的置信度和置信区间,对于测量结果的比较、解释和评价具有十分重要的意义。此外,还可以通过对检测方法作不确定度评定发现影响测量结果的主要因素。

食品级磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 是一种有广阔市场前景的大宗磷化工产品,它是一种含有磷、钙两种营养元素的优良食品添加剂,由于其中的磷钙比,与动物骨骼中的磷钙比最为接近,同时又能全部溶解于动物胃酸中,所以容易进入人体并参与新陈代谢,组成肌体所需要的激素、酶和维生素,保持骨骼中的磷钙比,从而防止人体因缺钙所引起的各种疾病,同时促进人体机体快速生长。磷酸二氢钙是一种溶解于水的磷酸盐,容易被人体吸收,其生物效价比不溶于水的磷酸盐(如磷酸氢钙、磷酸钙)要高,在食品工业中,用作膨松剂、面团调节剂、缓冲剂、组织改进剂、固化剂、营养增补剂、螯合剂等。如用作面包、蛋糕、饼干等烘焙制品、糕点膨松剂,面包、饼干的助酵剂、缓冲剂,果胶固化剂(凝胶作用),酵母食料,肉类制品组织改进剂,油炸食品的焙粉发酵剂,酵母养料、钙质的营养增补剂和疏松剂、面团调理剂和缓冲剂。用于酿造,可增进酿化力,提高发酵能力,可以完全取代磷酸氢钙、磷酸钙在食品工业各个领域中的应用,目前市场售价一路攀升,市场需求非常巨大。2010年国家卫生部重新修订了食品添加剂磷酸二氢钙国家标准,并颁布了食品添加剂磷酸二氢钙食品安全国家标准(GB25559-2010)^[2],标准中规定磷酸二氢钙含量的测定方法-硫酸锌返滴定法。关于硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量的测量不确定度评定的研究和应用,尚未见有报道,笔者根据测量不确定度评定的通用规则^[1,3-7],对此进行了研究,建立了该方法的测量不确定度模型,评定了该方法的测量不确定度,明确了该方法中影响测定结果不确定度的主要因素。

2 材料与方 法

2.1 原理

在实验溶液中,加入过量的乙二胺四乙酸二钠,与钙离子络合,以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示液

(KB 混合液)为指示剂,用硫酸锌溶液滴定。

2.2 实验溶液的制备

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.0002 g,置于 100 mL 烧杯中,用少量水湿润,加 5 mL 盐酸溶液,试样全部溶解后转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

2.3 测定

用移液管准确移取 25.00 mL 实验溶液置于 500 mL 锥形瓶中,再用另一支移液管移入 25.00 mL 乙二胺四乙酸二钠,加 50 mL 水、10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,摇匀,放置 5 min,加约 2~3 滴 KB 指示液,用硫酸锌溶液滴定至溶液由蓝色变为蓝紫色,并保持 30 s 内紫色不褪色,即为终点。同时进行空白实验。

3 数学模型

磷酸二氢钙含量以钙(Ca)的质量分数 X 计,数值以%表示,按下列公式计算:

$$X = \frac{[(V_0 - V_1)/1000]CM}{m \times 25/250} \times 100$$

式中:

V_0 ——空白实验所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定实验溶液所消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

C ——硫酸锌标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为 g;

M ——钙的摩尔质量的数值,单位为克摩尔(g/mol)($M=40.078$)。

4 主要不确定来源及因果关系图

按照相关文献^[1-3]的方法分析不确定来源并制作因果关系图,不同因素及其影响见图 1。

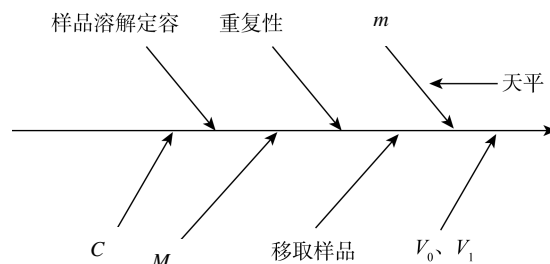


图 1 不确定度来源

Fig.1 Source of uncertainty

5 测量不确定度来源分析

从实验过程和数学模型分析, 测量不确定度主要来源于以下几个方面: (1) 样品称取产生的不确定度; (2) 样品溶解定容体积产生的不确定度; (3) 移取实验溶液产生的不确定度; (4) 测量重复性产生的不确定度; (5) 样品滴定产生的不确定度; (6) 标准滴定溶液浓度产生的不确定度; (7) 测量环境条件和操作人员的影响。

$$\text{平均值 } \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 + X_8 + X_9 + X_{10}}{10} = 17.83\%$$

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.080\%$$

得出 A 类不确定度

$$u_A = s(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.080\%}{\sqrt{10}} = 0.025\% = 0.00025$$

6.2 样品质量的不确定度

(1) 称量 0.5123 g, 采用万分之一数显分析天平称量, 根据说明书上给出天平的线性为 ± 0.0002 g, 服从矩形分布, 即

$$\text{天平的不确定度为: } \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.00012 \text{ g}$$

(2) 称样要求精确至 0.0002 g, ± 0.0002 g 按矩形分布, 即称样精确度引起的不确定度为:

$$\frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.00012 \text{ g}$$

$$\text{所以 } U_m = \sqrt{0.00012^2 + 0.00012^2} = 0.00017 \text{ g}$$

(3) 样品称量共有两次, 一次为空容器, 另一次为容器加样品, 两次称量为线性不相关, 由此得出

样品质量的不确定度为

$$U_l = \sqrt{2 \times 0.00017^2} = 0.00024 \text{ g}$$

$$\text{相对标准不确定度为: } u_l = \frac{0.00024}{0.5123} = 0.00047$$

6.3 定容体积的不确定度

(1) 定容体积 250 mL, 根据 JJG196-2006《常用玻璃仪器检定规程》, A 级 250 mL 的容量瓶准确性范围为 ± 0.15 mL, 为矩形分布, 则

$$\text{标准不确定度 } \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mL}$$

(2) 假设温度波动为 ± 2 °C, 为矩形分布, 水 20

6 测量不确定度的计算

6.1 重复性实验带来的不确定度

该不确定度为 A 类不确定度。

重复性实验 10 次, 测定结果分别为:

$$\begin{aligned} X_1 &= 17.89\%, X_2 = 17.93\%, X_3 = 17.94\%, X_4 = 17.85\%, \\ X_5 &= 17.80\%, \\ X_6 &= 17.87\%, X_7 = 17.78\%, X_8 = 17.81\%, X_9 = 17.70\%, \\ X_{10} &= 17.73\%, \end{aligned}$$

°C 的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 得出温度影响的标准不确定度为 $\frac{250 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.061 \text{ mL}$

$$\text{则标准不确定度为 } \sqrt{0.087^2 + 0.061^2} = 0.106 \text{ mL}$$

$$\text{相对标准不确定度为 } u_2 = \frac{0.106}{250} = 0.00042$$

6.4 移液管引入的不确定度

移取溶液体积 25.00 mL, 根据 JJG196-2006《常用玻璃仪器检定规程》, A 级 25 mL 的移液管准确性范围为 ± 0.030 mL, 为矩形分布, 则标准不确定度

$$\frac{0.030}{\sqrt{3}} = 0.017 \text{ mL}$$

假设温度波动为 ± 2 °C, 为矩形分布, 水 20 °C 的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 得出温度影响的标准不确定度为 $\frac{25 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0061 \text{ mL}$

$$\text{则标准不确定度为 } \sqrt{0.017^2 + 0.0061^2} = 0.018 \text{ mL}$$

$$\text{相对标准不确定度为 } u_3 = \frac{0.018}{25} = 0.00072$$

6.5 标准溶液产生的相对标准不确定度

标准溶液产生的不确定度由两个部分组成, 一部分是标准物质本身引起的不确定度, 另一部分是标准溶液稀释过程引起的不确定度。标准溶液稀释过程引起的不确定度又包括玻璃量具容量误差引起的不确定度、定容时的变动性引起的不确定度以及容器和溶液温度与校正时温度不同引起的不确定度。

6.5.1 标准物质的相对标准不确定度

本实验使用的硫酸锌标准滴定溶液为购买的国家标准物质: 滴定分析用标准溶液-硫酸锌(编号 GF5256), 浓度为 0.0996 ± 0.0002 mol/L, 使用时将其

稀释2倍配制成浓度为0.0498 mol/L的硫酸锌标准滴定溶液使用。

标准物质证书给出其扩展不确定度为0.0002 mol/L,

按均匀分布考虑, 则 $u_{4.1} = \frac{0.0002}{\sqrt{3}} = 0.00012 \text{ mol/L}$,

相对标准不确定度 $u_{4.1r} = \frac{0.00012}{0.0996} = 0.0012$

6.5.2 标准溶液稀释过程引起的标准不确定度

标准溶液的稀释过程如下: 用50 mL移液管吸取50 mL浓度为0.0996 mol/L的硫酸锌标准溶液至100 mL容量瓶中, 得到浓度为0.0498 mol/L的硫酸锌标准滴定溶液。该过程使用了一系列玻璃量具, 按照《常用玻璃仪器检定规程》(JJG 196-2006)的要求, 均有相应的最大容量允差, 假设服从矩形分布(均匀分布), $k = \sqrt{3}$, 以50 mL移液管为例计算如下:

标准不确定度 $\frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$

假设温度波动为 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 为矩形分布, 水 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 得出温度影响的标准不确定度为 $\frac{50 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.012 \text{ mL}$

则标准不确定度为 $\sqrt{0.029^2 + 0.012^2} = 0.031 \text{ mL}$

相对标准不确定度为 $\frac{0.031}{50} = 0.00062$

以此类推, 同样计算使用的各规格刻度吸管和容量瓶标准不确定度分量及相对标准不确定度分量, 如表1。

配制过程中使用50 mL移液管1支、100 mL容量瓶1个, 由表1中的数据计算标准溶液稀释过程引起的相对标准不确定度

$U_{4.2r} = \sqrt{0.00062^2 + 0.00063^2} = 0.00088$

将 $u_{4.1r}$ 、 $u_{4.1r}$ 合成得

$u_4 = \sqrt{0.0012^2 + 0.00088^2} = 0.0015$

6.6 用硫酸锌标准滴定溶液滴定产生的不确定度

滴定消耗的硫酸锌标准滴定溶液的体积 $V =$

4.65 mL。

如不考虑所用指示剂对等量点判定的因素, 其不确定度来源为: 第一, 滴定管体积的不确定度。A级10 mL的滴定管容量允差为 $\pm 0.025 \text{ mL}$, 为三角形分布, 则标准不确定度 $\frac{0.025}{\sqrt{6}} = 0.010 \text{ mL}$; 第二, 假设温度波动为 $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, 为矩形分布, 水的膨胀系数为 2.1×10^{-4} , 得出温度影响的标准不确定度为

$\frac{4.65 \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.0011 \text{ mL}$; 合成

$U_5 = \sqrt{0.010^2 + 0.0011^2} = 0.010 \text{ mL}$

相对标准不确定度 $u_5 = \frac{U_5}{V} = \frac{0.010}{4.65} = 0.0022$

6.7 钙的摩尔质量的标准不确定度

根据原子量表查得, 钙的原子量为40.078, 不确定度为 ± 0.004 , 钙的摩尔质量为 40.078 g/mol , 按矩形分布, 其标准不确定度为: $\frac{0.004}{\sqrt{3}} = 0.0023 \text{ g/mol}$ 。

相对标准不确定度为 $u_6 = \frac{0.0023}{40.078} = 0.000057$

6.8 磷酸二氢钙引入的不确定度

含量以钙(Ca)的质量分数计, 其含量测定不确定度各影响量的相对不确定度见表2。

6.9 合成不确定度

磷酸二氢钙含量测定中7个不确定度分量互不相关, 其合成标准不确定度采用方和根的方法计算, 因 u_6 与其它六个分量相比数值很小, 可以忽略不计, 所以其相对合成标准不确定度为:

$\frac{u}{\bar{X}} = \sqrt{u_A^2 + u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2} = 0.0028$

$u = 0.0028 \times \bar{X} = 0.0028 \times 17.83\% = 0.00050$

式中 \bar{X} 为本次实验中测得的样品中平均磷酸二氢钙值。

6.10 扩展不确定度的计算

扩展不确定度 U 是由合成标准不确定度 u 乘以

表1 标准溶液稀释过程中量具的不确定度

Table 1 Uncertainty of measuring implement used in dilution of standard solution

玻璃量具	最大允差(mL)	标准不确定度(mL)	相对标准不确定度
50 mL 移液管(A级)	± 0.05	0.031	0.00062
100 mL 容量瓶(A级)	± 0.10	0.063	0.00063

表 2 各影响量的相对不确定度
Table 2 The relative measurement uncertainty of factors

影响量符号	影响量名称	影响量数值	影响量的相对不确定度
m	重复性实验	1	$u_A=0.00025$
	样品质量	0.5123	$u_1=0.00047$
V	定容体积	250	$u_2=0.00042$
	移取体积	25.00	$u_3=0.00072$
m	标准溶液	0.0996	$u_4=0.0015$
	滴定	4.65	$u_5=0.0022$
M	摩尔质量	40.078	$u_6=0.000057$

包含因子 K 而得到的, 取包含因子 $K=2$, 对应的置信概率 $P=95\%$, 则

$$U=K \times u=2 \times 0.00050=0.0010=0.10\%$$

7 结论

硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量, 当称样量为 0.5123 g, $K=2$ (95%置信度), 测量结果表述为 $X=(\bar{X} \pm U)=(17.83 \pm 0.10)\%$

8 讨论

从最终评定结果看, 标准溶液产生的相对标准不确定度及用硫酸锌溶液滴定产生的不确定度分量最大, 对合成标准不确定度的贡献也最为显著, 重复性实验、样品质量、定容体积、提取体积引起的不确定度分量对合成标准不确定度也有一定的贡献, 但其引起的不确定度分量数值很小(小一个数量级), 可以忽略不计, 说明称样用的天平, 定容用的容量瓶、移取样品用的移液管允差都很小, 能充分满足整个滴定实验的要求。

标准溶液产生的相对标准不确定度及用硫酸锌标准滴定溶液滴定产生的不确定度分量最大, 所以在滴定分析过程中, 标准溶液的浓度和不确定度对分析结果有很大影响, 本次实验使用的硫酸锌标准滴定溶液为国家标准物质, 其本身有一定的不确定度, 而且其浓度较低, 所以其不确定度对分析结果的不确定度有较大影响, 使用时将硫酸锌标准物质配制成硫酸锌标准滴定溶液, 可以降低标准溶液产生的相对标准不确定度。另外, 本次实验使用 10 mL 的滴定管, 而标准溶液消耗量只有 4.65 mL, 所以不确

定度数值稍微偏大, 如果使用 5 mL 的滴定管, 不确定度的数值会更低一些。总之, 滴定分析引起的不确定度来源于操作人员的检测水平和熟练程度, 只有不断提高操作人员的检测水平和熟练程度, 选用合适浓度的标准溶液和合适容量的滴定管, 才能降低结果的不确定度。

本研究分析了硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量的方法和影响因素, 确定了不确定度的来源, 包括: (1)称样; (2)样品定容体积; (3)测量重复性; (4)样品移取体积; (5)滴定; (6)测量环境条件和操作人员的影响等, 较有代表性, 其他因素如摩尔质量等可忽略不计。通过对各不确定度分量的计算可以看出, 标准溶液产生的相对标准不确定度及用硫酸锌标准滴定溶液滴定产生的不确定度是硫酸锌返滴定法测定食品添加剂磷酸二氢钙含量的主要影响因素。

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, 2005.
National quality technology supervision bureau. Guide to the Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement [M]. Beijing: China Metrology Press, 2005.
- [2] GB25559-2010 食品安全国家标准食品添加剂磷酸二氢钙[S].
GB25559-2010 National Food Safety Standard Food additives calcium dihydrogen phosphate [S].
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—GL06: 2006《化学分析中不确定度的评估指南》[M].
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS—GL06: 2006. Guidance on Evaluating the Uncertainty in Chemical Analysis [M].

- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL05: 2011《测量不确定度要求的实施指南》[M].
China National Accreditation Service for Conformity Assessment. CNAS-GL05: 2011. Guidance on the Application of the Requirements for Measurement Uncertainty [M].
- [5] 国家质量技术监督局. JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示[M]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
National quality technology supervision bureau. JJF1059—1999. valuation and Expression of Uncertainty in Measurement [M]. Beijing: China Metrology Press, 1999.
- [6] 中国金属学会分析测试分会. GSM 01010101-2006《滴定法测量结果不确定度评定规范》[M].
Analyze test branch of a metal society. GSM 01010101-2006. Standard for Evaluating the Uncertainty in titration Analysis [M].
- [7] 中国实验室国家认可委员会. 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.
China laboratory national approval committee. Guidance on Evaluating the Uncertainty in Chemical Analysis [M]. Beijing: China Metrology Press, 2002.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



邓全道, 高级工程师, 主要研究方向为
进出口食品、化妆品、矿产品检测。

E-mail: dengquandao@126.com