

不同修约间隔对于植物油中过氧化值测定不确定度的影响

柳乃奎, 王海宏

(通标标准技术服务(上海)有限公司, 上海 200233)

摘要: 在评定不确定时候应注意修约这一分量导致的不确定度, 其有时甚至是主要分量。在本文的测量中, 当按照 GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法确定的修约间隔 (0.01 g/100g) 来修约时候, 修约引起的不确定度为主要分量; 如果按照 JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示确定的规则不确定度保留一位有效数字, 并以此来修约测量结果时候, 此时修约间隔为 0.001 g/100g, 修约引起的不确定度可以忽略。

关键字: 修约间隔; 有效数字; 不确定度; 过氧化值

文章篇号: 1673-9078(2012)2-246-248

Effect of Rounding Interval on the Measurement Uncertainty in Peroxide Value Determination

LIU Nai-kui, WANG Hai-hong

(SGS-CSTC Standard Technical Service (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 200233, China)

Abstract: When the rounding interval was 0.01 g/100g, the uncertainty from rounding contributed the most to the measurement uncertainty of peroxide value. If the rounding interval for the result was based on the significant figures of the measurement uncertainty, i.e. 0.001 g/100g in the case in this paper, the uncertainty from rounding can be ignored. Attention should be paid to the uncertainty from rounding; sometimes it is the predominant component to the measurement uncertainty of result.

Key words: Rounding interval; significant figure; measurement uncertainty; peroxide value

按照文献 1, 食用植物油的过氧化值的检测结果保留两位有效数字; 按照文献 2 的 8.13 节, 通常 $u_c(y)$ 和 U (以及输入量估计值 x_i 的标准不确定度) 最多为两位有效数字, 即可以保留一位或两位有效数字。前者是按照结果的修约间隔来修约扩展不确定度, 后者是按照扩展不确定度的修约间隔来修约结果。在本次测量中这两个修约间隔是不同的, 前者是 0.01 g/100g, 后者是 0.001 g/100g, 两个不同的修约间隔所引入的不确定度是不同的。下面为不确定度评定过程。

1 实验过程与数学模型

1.1 原理

植物油中过氧化值是指油脂氧化过程中产生过氧化物, 与碘化钾作用, 生成游离碘, 以硫代硫酸钠溶液滴定, 计算含量。

1.2 测量步骤

收稿日期: 2011-11-17

作者简介: 柳乃奎(1976-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品检测的质量控制

称取 2.00~3.00 g 混匀的试样, 置于 250 mL 碘量瓶中, 加 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液, 使样品完全溶解。加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液, 紧密塞好瓶盖, 并轻轻振摇 0.5 min, 然后在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水, 摇匀, 立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定, 至淡黄色, 加 1 mL 淀粉指示液, 继续滴定至蓝色消失为终点, 取相同量三氯化钾-冰乙酸、碘化钾溶液、水, 按同一方法, 做试剂空白试验。

计算结果:

$$X = \frac{(v_1 - v_2) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 = \frac{v \times c \times 12.69}{m}$$

注: X , 试样中过氧化值的, (g/100g); v_1 , 试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL; v_2 , 试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL; c , 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L; 0.1269, 1.0 mL 硫代硫酸钠 (1.000 mol/L) 标准滴定溶液相当的碘的质量, g; m , 试样的质量, g。

2 不确定度来源的分析

重复性导致的标准不确定度 $u_r(X)$; 滴定的系统效

应导致的不确定度 $u(v)$ ；配置硫代硫酸钠标准滴定溶液的系统效应导致的不确定度 $u(c)$ ；样品称重时的系统效应导致的不确定度 $u(m)$ 。

3 各不确定分量的计算

3.1 X 的重复性标准不确定度 $u_r(X)$

重复性标准不确定度 $u_r(X)$ 即 X 的重复性标准偏差 $S_r(X)$ 。重复性条件是指在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备，按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试的条件。重复性标准差是重复性条件下测试结果分布的分散性的度量。在不确定度评定中，重复性反映了由随机效应引入的不确定度分量。

有多种方法来求 X 的重复性标准不确定度 $u_r(X)$ ，一种就是对样品进行一系列测量得到 y_i ，然后利用贝赛尔公式来求 $S_r(X)$ ，另外如果曾多次进行过重复性条件下的重复观测（二次或二次以上），那么可以利用这些历史数据来计算合并样本标准差来得到 $S_r(X)$ 。本文采用对样品进行 6 次测量，得到 6 个观测值，然后计算得到 $S_r(X)$ 的方法。

表 1 实验数据

Table 1 Determination results

序号	样品质量/g	v_1 /mL	v_2 /mL	结果/(g/100g)
1	2.2616	15.48	0.27	0.1727
2	2.2552	14.70	0.27	0.1643
3	2.2898	15.71	0.27	0.1732
4	2.3618	15.56	0.27	0.1663
5	2.2654	15.15	0.27	0.1687
6	2.3167	15.43	0.27	0.1681

计算得到均值 0.1689 g/100g，单次实验结果的标准差 $S_r(X_i)=0.0035\text{g}/100\text{g}$ 。因为结果报均值，因此标准不确定度为 $u_r(X)=S_r(X_i)/\sqrt{6}=0.0014\text{g}/100\text{g}$ 。

3.2 滴定的系统效应导致的不确定度分量 $u(v)$

滴定的系统效应导致的不确定度主要是两个方面，滴定管的最大允许误差（MPE）和温度波动。

滴定使用 25 mL A 级滴定管，最大允许误差是 0.04 mL，假定均匀分布。滴定样品和空白消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积差 $v=v_1-v_2$ ，虽然 v_1 和 v_2 用同一支滴定管，但 v_1 和 v_2 相差很大，因此这两个体积按照不相关来考虑。于是滴定管的最大的最大允许误差引起的 v 的不确定度合成为 $\sqrt{2} \times 0.04/\sqrt{3} \text{ mL}=0.033 \text{ mL}$ 。

设容许的温度为 $(20\pm 4)^\circ\text{C}$ ，玻璃的膨胀系数远比水的膨胀系数为小而忽略。由温度引起得分散性半宽 $a=15\text{mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 4^\circ\text{C}$ ；式中 15 mL 为 v 的近似值， $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 为水的膨胀系数。按照均匀分布得到温度

导致的不确定度 $a/\sqrt{3} \text{ mL}=0.0073\text{mL}$ 。

把 MPE 和温度引起的标准不确定度合成得到 $u(v)=0.033\text{mL}$ 。

3.3 c 分量的不确定度

0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液为购买的标准物质，其浓度为 0.1012 mol/L，相对不确定度为 0.2%（ $K=2, P=95\%$ ），则该标液的相对标准不确定度是 $U_{\text{rel}}(0.1\text{mol/L})=0.2\% \div 2=0.001$ 。

实验滴定溶液的稀释是用 5 mL 的单标线吸管移取 5 mL 0.1012 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液于 250 mL 容量瓶用蒸馏水稀释定容，得到稀释后的浓度是 0.002024 mol/L。

5 mL 的单标线吸管和 250 mL 容量瓶的最大允许差分别是 $\pm 0.015 \text{ mL}$ 和 $\pm 0.15 \text{ mL}$ ，按均匀分布换算成标准偏差为 0.0087 mL 和 0.087 mL。设容许的温度为 $(20\pm 4)^\circ\text{C}$ ，对于 5 mL 的单标线吸管和 250 mL 容量瓶，温度引起的分散性半宽分别为 $5 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 4^\circ\text{C}$ 和 $250 \text{ mL} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 4^\circ\text{C}$ ，按照均匀分布得到温度导致的不确定度分别为 0.0024 mL 和 0.12 mL。对于 5 mL 的单标线吸管和 250 mL 容量瓶，把 MPE 和温度引起的标准不确定度合成，分别得到其标准不确定度为 0.009 mL 和 0.15 mL。于是相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(v_{5\text{mL}})=0.0018$ 和 $u_{\text{rel}}(v_{250\text{mL}})=0.0006$ 。

$$u(c)=0.002024 \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(0.1\text{mol/L})+u_{\text{rel}}^2(v_{5\text{mL}})+u_{\text{rel}}^2(v_{250\text{mL}})}=4.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

3.4 样品的称量不确定度

电子天平的检定分度值 0.001 g，假设均匀分布则 $u(m)=0.001/\sqrt{3}=0.00058\text{g}$ 。

3.5 修约导致的不确定度 $u(\delta x)$

根据有效数字运算规则，根据式（1）计算所得得到 X 最多可以有四位有效数字，六次实验所得均值是 0.1689 g/100g。但是根据文献 1 结果需保留两位有效数字，修约为 0.17 g/100g。其修约间隔 δx 是 0.01 g/100g，根据文献 2 中的 5.9 节，修约引起的标准不确定度等于 $0.29\delta x=0.0029 \text{ g}/100\text{g}$ 。

4 扩展不确定度的评定

表 2 不确定度分量汇总

Table 2 Summary of standard uncertainty components

输入量	x_i	$u(x_i)$	c_i	$u_i(y)$
C(mol/L)	0.002024	4.3E-06	82.15	0.00036
m(g)	2.3618	0.00058	-0.0704	-4.1E-05
v(mL)	15.29	0.033	0.0109	0.00025
修约(g/100g)				0.0029
重复性(g/100g)				0.0014

对式(1)中各输入量求偏导数得到灵敏系数并汇总到表2中, 其中 $u_i(y)=c_i \cdot u(x_i)$ 。

把表2中各不确定度分量按照文献2中(19)式

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y)$$

合成得到合成标准不确定度为 0.0033 g/100g, 包含因子 $k=2$, 得到扩展不确定度 $U=0.0066 \approx 0.01$ g/100g。

5 报告

六次检测结果的均值 0.1689 g/100g, 根据文献1的要求修约到两位有效数字为 0.17 g/100g; $U=0.01$ g/100g; $k=2$ 。

6 分析与讨论

6.1 各分量导致的标准不确定度的比较

各分量导致的不确定度相对大小如图1所示, 可见在过氧化值检测中修约和重复性随机效应对于不确定度的贡献占主导地位, 其它分量导致的不确定度可忽略不计。

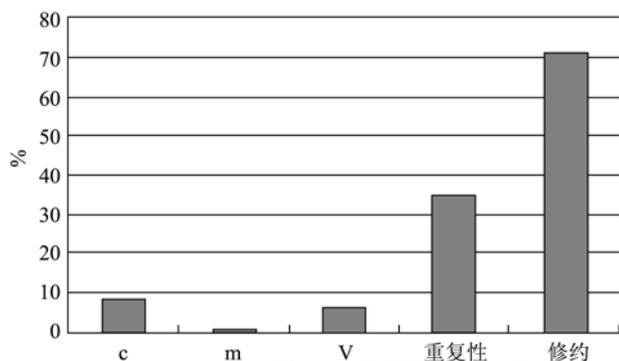


图1 修约间隔是 0.01 g/100g 时各分量 $u_i(y)$ 的比例

Fig.1 Ratio of $u_i(y)$ at rounding interval of 0.01 g/100g

6.2 改变修约间隔对于不确定度的影响

如果按照文献2中8.13节, 先把扩展不确定度修约至一位有效数字, 然后根据扩展不确定度的修约间隔, 来修约结果, 此时修约引入的不确定度可 $u(\delta x)$ 以忽略不计。其原因是假设现在所有分量(除了修约)的合成标准不确定度为 $u_c(y)$, 由 $u_c(y)$ 所确立的修约间隔设为 δx , $u_c(y)$ 在数值上最小也和 δx 一样大, 而修约引起的标准不确定度为 $u(\delta x)=0.29\delta x$ 。于是 $0.29\delta x/u_c(y) \leq 0.29$, 即 $u(\delta x)$ 和 $u_c(y)$ 之比小于等于 0.29。假设其它分量的 $u_c(y)$ (最小) 为 1, 修约导致的 $u(\delta x)$ 为 0.29, $u_c(y)$ 和 $u(\delta x)$ 合成得到 1.04, 可见引入 $u(\delta x)$ 后不确定度增加甚小, 并且由于 $u_c(y)$ 最小为 1, 那么 $u(\delta x)$ 这一分量更加可以忽略不计了。

在忽略修约这一分量后, 把表2中其它分量合成得到 $u_c(y)=0.0015$ g/100g, 取 $k=2$, 得到 $U=0.003$ g/100g 根据 U 把本次六个平行的结果 0.1689 g/100g 修约至小数点后三位数字得到 0.167 g/100g, 此时结果中有三位有效数字。

不同修约间隔对于不确定度的影响的比较总结于表3。

表3 不同修约间隔对于不确定度的影响

Table 3 The effect of different rounding interval on uncertainty

修约间隔/(g/100g)	均值	U	$u(\delta x)$ 可忽略
0.01	0.17	0.01	否
0.001	0.167	0.003	是

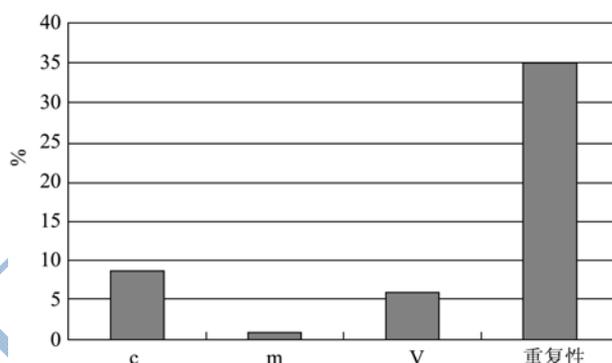


图2 修约间隔是 0.001 g/100g 时各分量 $u_i(y)$ 的比例

Fig.2 Ratio of $u_i(y)$ at rounding interval of 0.001 g/100g

7 结论

不确定度是一个评价测量结果的分散性的数值; 测量结果越分散, 其不确定度越大, 测量质量越差; 测量结果越集中, 其不确定度越小, 测量质量越好。对于如何确定结果的修约间隔, 文献1和2给出了不同的方法, 前者是检测方法直接规定了结果保留几位有效数字(即确定修约间隔), 然后按照结果的修约间隔来修约扩展不确定度, 后者是按照扩展不确定度的修约间隔来修约结果。当前者的修约导致的不确定度不可忽略时候, 两种方法最终的扩展不确定度也会不同。在食品检验方法中, 大部分检测方法都规定了结果保留几位有效数字或者保留到小数点后几位, 在评定不确定时候应注意修约这一分量导致的不确定度, 其有时甚至是主要分量。

参考文献

[1] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S]
 [2] JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]
 [3] GB 2716-2005 食用植物油卫生标准[S]