

啤酒浊度测定不确定度的评定

1. 技术规定

1.1 测量方法:

GBT4928-2008 啤酒分析方法

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

GL06 2006 化学分析中不确定度的评估指南

1.2 方法提要:

按啤酒浊度仪分析使用手册进行操作,将样品进行除气处理恒温后,放入浊度仪读数,以 EBC 表示浊度值。

1.3 分析步骤:

1.3.1 样品处理:

把约 200mL 酒样倒入干净的三角瓶中,置于超声仪上除气约 5min,把除气后样品倒入干净的浊度杯,放入 20℃ 水浴静止 10min。

1.3.2 测定:

从冰箱里拿出标准悬浊液于室温恒温,分别吸取 1.0mL、2.0mL 标准悬浊液各定容至 200mL,摇匀,其对应浊度分别为 0.50、1.00EBC,倒一杯去离子水为 0.00EBC,把配制好的 0.50、1.00EBC 校正液分别倒到浊度杯里,做三点线性校正,把处理好样品取出后,用纯净水冲洗浊度杯外壁,放入浊度仪,稳定 10 秒读数,记录浊度值。

2. 不确定度来源的确定和分析

2.1 试样重复测定时,总重复性引起的不确定度 $u(x_1)$ 。

2.2 标准溶液浓度引起的标准不确定度 $u(x_2)$ 。

2.3 分析仪器引起的标准不确定度 $u(x_3)$ 。

2.4 样品处理引起变化的不确定度 $u(x_4)$ 。

2.5 去离子水零点引起变化的不确定度 $u(x_5)$ 。

根据以上分析,不确定度来源如图 1 的因果图所示。

3. 不确定度来源量化

3.1 不确定度传播律

由于数学模型是非线性模型,采用相对不确定度合成公式:

$$u_{cr}(X) = [u_r^2(x_1) + u_r^2(x_2) + u_r^2(x_3) + u_r^2(x_4) + u_r^2(x_5)]^{1/2}$$

3.2 标准不确定度各分量的评定

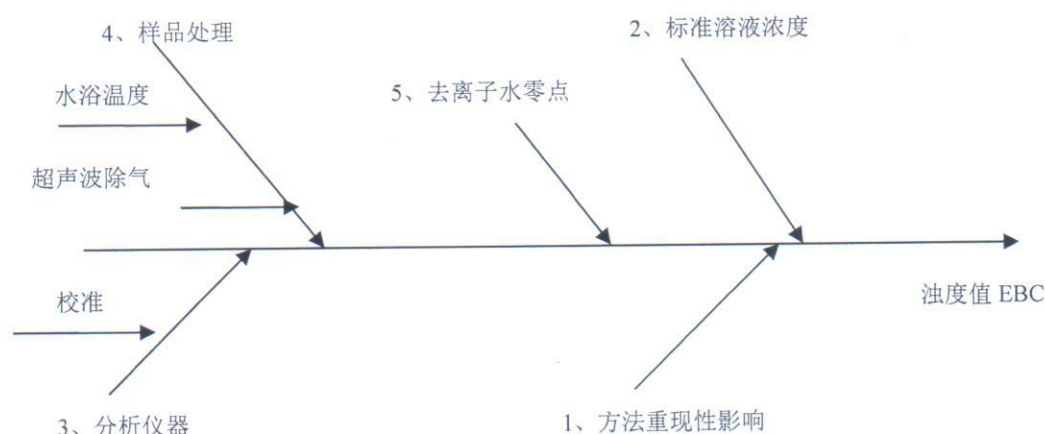


图 1 啤酒中浊度测定的不确定度来源

3.2.1 试样重复测定时，总重复性引起的标准不确定度分量 $u(x_1)$ 。

$u(x_1)$ 包括：人员、环境、仪器重复性等因素引起的不确定度；样品浊度、标准校正液浓度，分析仪器的校准，样品处理，去离子水零点引起的不确定度等。本法按“GBT4928-2008 啤酒分析方法”的要求，通过对同一试样进行实验室内部比对试验，得出一组数据，见表 1。

表 1 啤酒中浊度重复测定 8 次结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
X, EBC	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16
平行 X, EBC	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.007 \text{ EBC}$$

此数值可作为测量重复性的方法确认结果，以后评定可采用此数据。

$$u_r(\text{rep}) = 0.007 \text{ EBC}$$

平均值的标准不确定度评定：

$$u(\mathbf{X}_1) = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.007}{\sqrt{8}} = 0.002$$

3.2.2 标准溶液校准引起的标准不确定度 $u(x_2)$

在环境温度变化不大的情况下，校准液浓度引入的浊度值变化范围在 $\pm 0.01\text{EBC}$ ，

设在区间范围为均匀分布，查表得到 $k = \sqrt{3}$ ，则标准液浓度的标准不确定度为：

$$u(x_2) = 0.01 / \sqrt{3} = 0.006$$

3.2.3 分析仪器引起的标准不确定度 $u(x_3)$

浊度仪检定证书给出的示值误差的扩展不确定度： $U=6.0\%$ ， $k=2$ ，所以：

$$u(x_3) = 0.03\text{EBC}$$

3.2.4 样品处理引起变化的不确定度 $u(x_4)$

通过样品处理，对同一批次啤酒浊度测定 8 次的数据分析，可以估计接近正态分布，可采用极差法近似评定，查表的极差系数 $C=2.85$ ，标准不确定度为：

$$u(x_4) = \frac{R}{C\sqrt{N}} = \frac{0.01}{2.85\sqrt{8}} = 0.001\text{EBC} \quad (R \text{ 为测量的极差})$$

3.2.5 去离子水零点引起变化的不确定度 $u(x_5)$

去离子水浊度值在 $(0.00-0.02)\text{EBC}$ ，半宽度为 0.01EBC ，假设可能值在区间为均匀分布，查表 $k = \sqrt{3}$ ， $u(x_5) = 0.01 / \sqrt{3} = 0.006\text{EBC}$

3.3 合成标准不确定度计算

$$\begin{aligned} u_r(x) &= [u_r^2(x_1) + u_r^2(x_2) + u_r^2(x_3) + u_r^2(x_4) + u_r^2(x_5)]^{1/2} \\ &= [(0.002)^2 + (0.006)^2 + (0.03)^2 + (0.001)^2 + (0.006)^2]^{1/2} \approx 0.03\text{EBC} \end{aligned}$$

4. 扩展不确定度评定

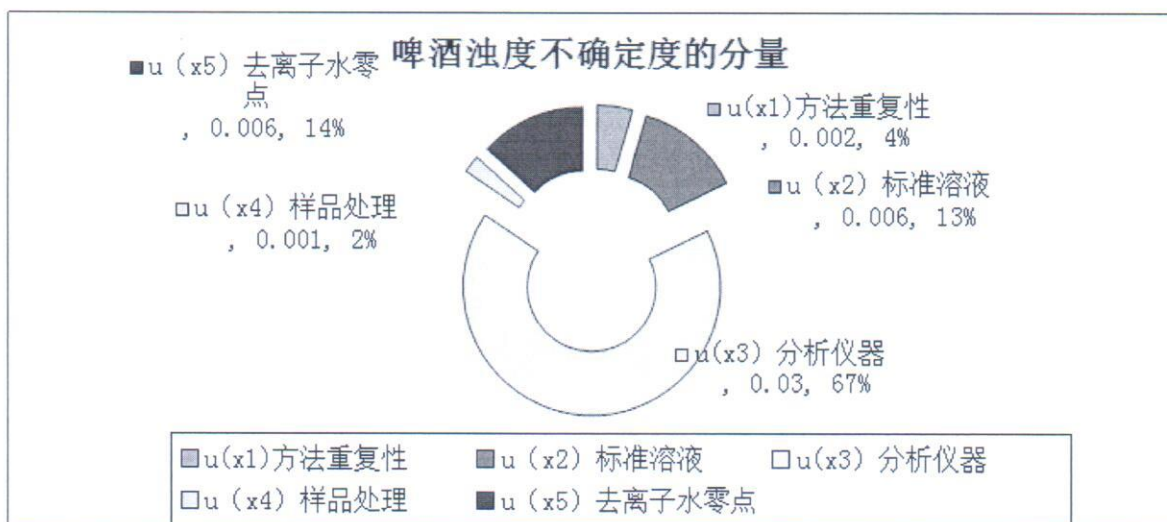
取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度 $U = k \times u_r(x) = 2 \times 0.03 = 0.06\text{EBC}$

5. 测量不确定度的报告与表示

取置信概率 $p=95\%$ 、 $k=2$ 时，啤酒浊度测定含量的结果为：

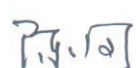
$$A = (0.16 \pm 0.06) \text{EBC};$$

6. 测量不确定度统计饼图



从不确定度分量图可以看出，啤酒中浊度测定的测量不确定度因素中，影响最大的是浊度仪的稳定性，其次是去离子水零点与标准溶液，仪器校准和样品处理而产生的不确定度。因而，要求分析人员要熟练掌握啤酒浊度测定时各项操作技术，定期校准和维护浊度仪，同时还要熟练掌握操作过程中的各项要领，并严格按照规定的检测条件进行测定。

评定者：廖海涛 
2021.8.24 

审核者：陈凤 
2021.8.24