

聚乙烯膜在 65%乙醇浸泡液中蒸发残渣测量不确定度的评定

郭风, 慕春玲, 郝丹

(国家包装产品质量监督检验中心(济南)山东省产品质量监督检验研究院, 济南 250103)

摘要: 采用市场上常见的液体包装用聚乙烯乳白单膜, 实现了以 65%乙醇为浸泡液, 蒸发残渣测量不确定度的评定。通过实验与不确定度的影响因素分析, 建立了蒸发残渣不确定度的数学模型, 计算了各不确定度分量。

实验结果表明: 扩展不确定度为 1.22 mg/L($k=2$), 蒸发残渣的测定结果为 (7.0 ± 1.22) mg/L。

关键词: 乙醇; 蒸发残渣; 不确定度

中图分类号: TS206.4; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)15-0029-04

Uncertainty Evaluation of Evaporation Residue Measurement of Polyethylene Film in 65% Ethanol Soaking Liquid

GUO Feng, MU Chun-ling, XI Dan

(State Supervision and Inspection Center for Packaging Product Quality(Jinan), Shandong Supervision and Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250103, China)

Abstract: The uncertainty of evaporation residue determination was evaluated using polyethylene white film for packaging of liquids on the market and 65% alcohol as soaking solution. Influencing factors of uncertainty were analyzed by experimental methods. Mathematical model of uncertainty of evaporation residue was established and all sorts of uncertainty components were calculated. The experimental results showed that the expanded uncertainty was 1.22 mg/L($k=2$) and the result of determination of evaporation residue was (7.0 ± 1.22) mg/L.

Key words: ethanol; evaporation residue; uncertainty

蒸发残渣是指样品经用各种浸泡液浸泡后, 在不同浸泡液中的溶出量, 浸泡液分别为蒸馏水、4%(体积分数, 全文同)乙酸、65%乙醇、正己烷, 分别模拟水、酸、酒、油等不同的食品^[1]。实验过程中产生的一系列测量结果, 都不可避免地产生误差^[2]。当报告测量结果时, 必须对其质量给出定量的说明, 以确定测量结果的可信程度。在市场竞争激烈的今天, 测量不确定度受到了国际组织和各国计量部门的高度重视。对于蒸发残渣测量的不确定度评定, 也引起了国内相关研究人员的关注^[3-5]。

笔者采用液体食品包装用聚乙烯乳白单膜(材质为 PE-LD/PE-LLD)为研究对象, 对体积分数为 65%的乙醇浸泡液蒸发残渣的测量不确定度进行评定。

1 实验

1.1 试剂与仪器

乙醇, 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 电子分析天平, AE-240, 梅特勒仪器(上海)有限公司; 送风定温干燥箱, WFO-700W, 上海爱朗仪器公司; 电热恒温水浴锅, DZKW-S-8, 北京永光明医疗仪器厂。

1.2 方法

按照 GB/T 5009.60—2003 的分析方法, 将乳白单膜裁成 5 cm×11 cm 的长方形 10 份, 根据平行实验的要求, 每 2 份为一组, 分 5 次浸泡, 按接触面积每 1 cm² 加浸泡液 2 mL, 每 2 份浸泡液共 440 mL。取浸泡液 200 mL, 分次置于预先在温度 (100 ± 5) °C 干

收稿日期: 2012-05-10

作者简介: 郭风(1975—), 女, 山东人, 硕士, 山东省产品质量监督检验研究院工程师, 主要研究方向为日用塑料包装材料及安全性能评价。

燥至恒重的玻璃蒸发皿中,在 94.0~95.5℃水浴锅上加热蒸发至干,置于(100±5)℃恒温干燥箱 2 h,在干燥器中冷却 0.5 h 后称量,再置于(100±5)℃恒温干燥箱 1 h,取出,在干燥器中冷却 0.5 h,称量至恒重,同时进行空白对照试验^[6]。根据实验方法确定的数学模型^[7]为:

$$X = \frac{(m_4 - m_3) - (m_2 - m_1) \times 10^6}{200} \times \frac{v}{2s}$$

式中: X 为乳白单膜浸泡液的蒸发残渣量(mg/L); $(m_4 - m_3)$ 为乳白单膜迁移到浸泡液的质量(g); $(m_2 - m_1)$ 为未加入试样的空白浸泡液蒸发残渣的质量(g); m_1 为空白实验所用的空玻璃蒸发皿的质量

(g); m_2 为加入空白浸泡液蒸干至干燥后玻璃蒸发皿的质量(g); m_3 为加入试样的空玻璃蒸发皿的质量(g); m_4 为加入试样的浸泡液蒸干至干燥后玻璃蒸发皿的质量(g); v 为实际浸泡液体积(mL); s 为实际取样面积(cm^2); 200 为试样浸泡液的取样体积(mL); 2 为每平方厘米所需要的浸泡液体积/(mL/ cm^2)。

2 实验结果分析与讨论

2.1 乳白单膜的测定结果

试样蒸发残渣测定结果见表 1。

表 1 蒸发残渣的实验结果

Tab.1 Results of evaporation residue

序号	m_4	m_3	$(m_4 - m_3)$	m_2	m_1	$(m_2 - m_1)$	$(m_4 - m_3) - (m_2 - m_1)$
1	89.326 9	89.325 3	0.001 6	97.214 2	97.213 8	0.000 4	0.001 2
2	116.423 4	116.421 6	0.001 8	103.312 5	103.312 3	0.000 2	0.001 6
3	83.488 0	83.486 0	0.002 0	89.214 4	89.214 1	0.000 3	0.001 7
4	114.996 1	114.994 4	0.001 7	115.562 8	115.562 4	0.000 4	0.001 3
5	85.505 8	85.504 1	0.001 7	78.862 6	78.862 3	0.000 3	0.001 4
6	83.975 5	83.973 6	0.001 9	81.145 7	81.145 4	0.000 3	0.001 6
7	84.054 6	84.053 1	0.001 5	97.274 6	97.274 4	0.000 2	0.001 3
8	93.681 8	93.680 2	0.001 6	117.903 8	117.903 5	0.000 3	0.001 3
9	90.486 6	90.485 2	0.001 4	84.806 6	84.806 4	0.000 2	0.001 2
10	106.160 6	108.158 8	0.001 8	92.176 4	92.176 0	0.000 4	0.001 4

2.2 不确定度的因素分析及计算

不确定度的来源主要有:天平称量过程引入的不确定度;浸泡液体积引入的不确定度;移取待测浸泡液体积引入的不确定度;测量样品面积引入的不确定度;测量结果重复性引入的不确定度。

2.2.1 天平称量的不确定度

称量 m_1, m_2, m_3 和 m_4 过程引入的不确定度主要来源于天平的不确定度。天平称量严格按照操作规程中关于清洁天平盘、取放称量器皿防沾污的操作^[8]。洪慧^[9]研究了天平的不确定度来源于 3 个方面:标准砝码引起的标准不确定度、测量重复性引起的标准不确定度、天平显示分辨力引起的不确定度。

1) 标准砝码引起的标准不确定度。根据 JJG 99—2006《砝码》检定规程, E2 等级 200 g 砝码的扩展不确定度极限值为 0.10 mg, $k=3$, 正态分布^[2], 则标准不确定度为 $0.10 \div 3 = 0.033$ (mg)。

2) 测量重复性引起的标准不确定度。该分量为

A 类分量, 用 200 g 标准砝码对电子天平进行 10 次连续重复测量, 得到测量列为: 200.000 1, 200.000 2, 200.000 0, 200.000 1, 200.000 1, 200.000 0, 200.000 1, 200.000 0, 200.000 2, 200.000 0 g。用贝塞尔公式^[6]计算出, 测量结果的算术平均值为 200.000 1 g, 测量结果标准差为 0.079 mg。

实际实验时, 每次测量重复 6 次, 则可得到标准不确定度为 $\frac{0.079}{\sqrt{6}} = 0.032$ mg。

3) 天平显示分辨力引起的不确定度。天平检定证书标明其精度为 ± 0.1 mg, 均匀分布^[2], B 类, 则得不确定度: $\frac{0.1/2}{\sqrt{3}} = 0.029$ mg。

4) 天平称量的不确定度。由 3 项合成得出称量的标准不确定度为:

$$U(m) = 2 \sqrt{0.033^2 + 0.032^2 + 0.029^2} = 0.108 7 \text{ mg}^{[11]}$$

由表 1 计算 $(m_4 - m_3) - (m_2 - m_1)$ 的平均值为 1.4 mg。则相对标准不确定度为:

$$U_r(\Delta m) = \frac{0.1087}{1.4} = 0.0776$$

2.2.2 浸泡液体积的不确定度

浸泡液体积 v 的不确定度主要包括 3 个部分:量筒体积、实验温度、读数。

2.2.2.1 量筒体积引起的标准不确定度

体积校准是根据产品说明书标注的技术规格进行的,500 mL 量筒有 ± 2.5 mL 的偏差^[12],在没有给出置信和分布信息的情况下,按照三角形分布^[13],计算标准不确定度为: $\frac{2.5}{\sqrt{6}} = 1.021$ (mL)。

2.2.2.2 实验温度引起的标准不确定度

体积分数为 65% 的乙醇,实验温度为室温 $\pm 2^\circ\text{C}$,与容器相比,由于液体具有更大的体积膨胀,水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$,这个温度范围将导致体积测量的不确定度。假定温度分布为矩形分布,则 440 mL 体积的标准不确定度为 $\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 440 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.107$ (mL)。

2.2.2.3 读数引起的标准不确定度

记录浸泡液体积要求的准确度为 2%,实际上在使用量筒时,允许约 1% 的不准确性。假定为三角形分布,标准不确定度为 $\frac{0.01 \times 440}{\sqrt{6}} = 1.796$ (mL)。

2.2.2.4 浸泡液体积的不确定度

本实验中,浸泡液体积为 440 mL,由 3 项合成得出浸泡液体积的标准不确定度为:

$$U(v) = \sqrt{1.021^2 + 0.107^2 + 1.796^2} = 2.069 \text{ (mL)}$$

则相对标准不确定度为:

$$U_r(\Delta v) = \frac{2.069}{440} = 0.0047$$

2.2.3 移取待测浸泡液 200 mL 的不确定度

根据 2.2.2 章节的计算步骤,得: $U(200) = \sqrt{\left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 200 \times 2}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.01 \times 200}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.308$ (mL)。

则相对标准不确定度为:

$$U_r(200) = \frac{1.308}{200} = 0.0065$$

2.2.4 测量样品面积引入的不确定度

试验取样面积是将乳白单膜裁成 $5 \text{ cm} \times 11 \text{ cm}$

的长方形,将该大小的两块样品放入 500 mL 烧杯内浸泡。在 95% 置信水平中,测量偏差估计为 0.5 mm,由测量偏差引入的测量不确定度为 0.255 mm (95% 的数值除以 1.96)^[14]。乳白单膜具有规则的几何形状,因此面积计算的不确定度可忽略。测样面积的标准不确定度为:

$$U(s) = \sqrt{0.0255^2 + 0.0255^2} = 0.036 \text{ (cm}^2\text{)}$$

则相对标准不确定度为:

$$U_r(\Delta s) = \frac{0.036}{220} = 0.0002$$

2.2.5 测量结果重复性引入的不确定度

将浸泡面积 s 为 220 cm^2 、浸泡液体积 V 为 440 mL 代入下式:

$$X = \left[\frac{(m_4 - m_3) - (m_2 - m_1) \times 10^6}{200} \right] \times \frac{V}{2s}$$

由表 1 数据可分别计算出测量的蒸发残渣为: 6.0, 8.0, 8.5, 6.5, 7.0, 8.0, 6.5, 6.5, 6.0, 7.0 mg/L, 平均值为: 7.0 mg/L。

标准偏差计算公式为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.882 \quad (\text{其中 } n=10)$$

重复性的标准不确定度为:

$$U(n) = \frac{0.882}{\sqrt{10}} = 0.279$$

则相对标准不确定度为:

$$U_r(n) = \frac{0.279}{7.0} = 0.0398$$

2.3 合成相对标准不确定度

由上述计算结果合成得出测量的相对标准不确定度为:

$$U_r(X) = \sqrt{U_r(\Delta m) + U_r(\Delta v) + U_r(200) + U_r(\Delta s) + U_r(n)} = 0.0876$$

则: $U(X) = 0.0876 \times 7.0 = 0.61$ (mg/L)。

2.4 扩展不确定度

为获得扩展不确定度,应先确定对合成标准不确定度所乘的数字因子,一般以 k 表示,在 95% 的置信水平下,取包含因子 $k=2$,即 $U = 2 \times 0.61 = 1.22$ mg/L。

2.5 蒸发残渣的不确定度表示

总结以上实验,得出蒸发残渣的不确定度测定结果为 (7.0 ± 1.22) mg/L, $k=2$ 。

3 总结

1) 通过对聚乙烯乳白单膜的蒸发残渣的各不确定度分量的计算,得出蒸发残渣的不确定度的测定结果为 (7.0 ± 1.22) mg/L, $k=2$ 。浸泡条件为:体积分数为 65% 的乙醇溶液,浸泡温度 $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$,浸泡时间 2 h。

2) 通过分析蒸发残渣的各不确定度分量的影响因素,可知其不确定度主要来源于玻璃蒸发皿的干燥度、洁净度、称量稳定性以及量筒操作的精确度、实验结果的重复测量。因此,为了增加实验结果的可靠性,在今后的实验中可通过选用质量适中的玻璃蒸发皿、精确度高的天平,并且增加平行测定次数以及熟练分析方法、操作水平来提高测定的准确度、精确度。

参考文献:

- [1] 翁云宣. 国内外食品包装材料有关蒸发残渣检验项目的要求[J]. 国际造纸, 2002, 21(2): 58—60.
WENG Yun-xuan. Conclusion of Test for the Domestic and Foreign Food Packaging, Materials Demanding Evaporation Residues [J]. International Paper, 2002, 21(2): 58—60.
- [2] 游昌彦. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000.
YOU Chang-yan. Evaluation and Guide of Estimating Measurement Uncertainty[M]. Beijing: China Metrology Press, 2000.
- [3] 曹国荣, 许文才, 彭立春, 等. 食品罐内涂膜蒸发残渣检测与分析[J]. 包装工程, 2007, 28(12): 96—97.
CAO Guo-rong, XU Wen-cai, PENG Li-chun. Determination and Analysis of Evaporation Residue of Food Can Coatings[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(12): 96—97.
- [4] 张智力, 王微山, 许超, 等. 食品用密封圈正己烷蒸发残渣影响因素研究[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 51—54.
ZHANG Zhi-li, WANG Wei-shan, XU Chao, et al. Study of Influencing Factors on Evaporation Residue of Food-contact N-hexane Obturating Ring[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 51—54.
- [5] 徐国敏, 吉玉碧, 刘勇, 等. 聚氯乙烯瓶盖垫蒸发残渣的检测与分析[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 17—20.
XU Guo-min, JI Yu-bi, LIU Yong, et al. Determination and Analysis of Evaporation Residue of PVC Gaskets [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 17—20.
- [6] GB/T 5009. 60—2003, 食品包装用聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯成型品卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009. 60—2003, Analysis Method of Hygienic Standard about Polyethylene, Polystyrene, Polypropylene Products for Food Packaging[S].
- [7] 陈韶. 测量不确定度评定中建立数学模型的探讨[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(1): 48—49.
CHEN Shao. Discussion on How to Establish the Statistical Model Puring Estimating Measurement Uncertainty [J]. Metrology & Measurement Technique, 2010, 37(1): 48—49.
- [8] 肖亚玲. 分析天平称量误差浅析[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(5): 50—52.
XIAO Ya-ling. Analysis of Error about Weighing of Analytical Balance [J]. Metrology & Measurement Technique, 2010, 37(5): 50—52.
- [9] 洪慧. 电子天平测量结果的不确定度评定[J]. 江苏现代计量, 2008(2): 45.
HONG Hui. Uncertainty Evaluation of Electronic Balance Measurement [J]. Jiangsu Modern Metrology, 2008 (2): 45.
- [10] JJF 1059—1999, 测量不确定度评定与表示[S].
JJF 1059—1999, Evaluation and Guide of Estimating Measurement Uncertainty[S].
- [11] CNAS-GL06, 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL06, Guide for Evaluation of Uncertainty in Chemical Analysis[S].
- [12] 李勤, 彭亚锋. 对食品包装用聚乙烯成型品蒸发残渣测量不确定度的评定[J]. 农产品加工, 2008(4): 87—89.
LI Qin, PENG Ya-feng. Evaluation Studies on Uncertainty for Determination of Evaporation Residue in Products of Polyethylene for Food Packaging by Weight Method [J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2008(4): 87—89.
- [13] 余新宇, 尼合买提·阿布都热西提. 标准溶液的配制不确定度分析[J]. 新疆化工, 2006(2): 14—16.
YU Xin-yu, MAITI · ABUDUREXITI. Analysis of Uncertainty in Configuration of Standard Solution [J]. Xinjiang Chemical Industry, 2006(2): 14—16.
- [14] 李德洁. 食品包装用聚氯乙烯膜蒸发残渣测量不确定度的评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1684—1685.
LI De-jie. Evaluation of Uncertainty for Determination of Evaporation Residue of PVC Film for Food Packaging [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009, 19(7): 1684—1685.