

# 饲料中钙含量测量不确定度的评定

林小莉<sup>1</sup>, 王 丽<sup>1</sup>, 毛鸿雁<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨市兽药饲料监察所, 哈尔滨 150000; 2. 五常市五常镇政府, 五常 150200)

摘要: 建立分析容量法测定饲料中钙含量的测量不确定度的影响因素的数学模型, 对各不确定度分量进行计算, 通过合成和扩展得到钙测定结果的不确定度为 0.084%。

关键词: 测量不确定度; 容量分析法; 钙; 饲料

中图分类号: S 816.2      文献标识码: A      文章编号: 1002- 2767(2007)05- 0081- 02

## Evaluation on Uncertainty Measurement of Calcium Content in Foodstuff

LIN Xiao-li<sup>1</sup>, WANG Li<sup>1</sup>, MAO Hong-yan<sup>2</sup>

(1. Animal Medicine and Foodstuff Agency in Harbin, Harbin 150000;

2. Government of Wuchang Town in Wuchang City, Wuchang 150200)

**Abstract:** The mathematics model based on uncertainty evaluation influencing factors by capacity analysis to measure the calcium content in foodstuff was constructed. After computed each uncertainty evaluation components, the result showed that uncertainty measurement was 0.084%.

**Key words:** uncertainty measurement; capacity analysis; calcium; foodstuff

测量不确定度定义为“表征合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相关联的参数”。测量不确定度是对测量结果的定量表征。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, 所以测量结果必须附有不确定度的说明, 才是完整并有意义的。饲料中钙含量是评价饲料品质的一个重要技术营养指标, 其测量结果的质量关系到饲料品质评价是否准确, 因此, 对饲料中钙的测定结果进行了测量不确定度的评定。

### 1 材料与方法

#### 1.1 主要仪器和试剂

分析天平: AE240 型, 瑞士 Mettler 公司; 容量瓶: 100 mL A 级; 滴定管: 酸式, 50 mL A 级; 移液管: 10、20 mL A 级; 高锰酸钾标准溶液 ( $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ ), 其准确浓度用基准草酸钠标定。

#### 1.2 方法

饲料中钙含量的测定方法为 GB/T 6436—2002。其原理是将试样中有机物破坏, 钙变成溶于水的离子, 用草酸铵定量沉淀, 用高锰酸钾法间接测

定钙含量。

#### 1.3 结果计算

1.3.1 高锰酸钾标准溶液的标定用氧化—还原滴定法, 以基准草酸钠标定高锰酸钾标准溶液的浓度。

计算公式为:  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{m'}{V_T \times 0.06700}$  (1)

式中:  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ —高锰酸钾标准溶液的浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $m'$ —草酸钠的质量/g;  $V_T$ —高锰酸钾标准溶液消耗的体积/mL; 0.06700—与 1 mL 高锰酸钾标准溶液 [ $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$ ] 相当的以 g 表示的草酸钠的质量。

1.3.2 饲料中钙含量测定结果的计算定量数学模型:

$X(\%) = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.02}{m \times \frac{V'}{100}} \times 100$  (2)

式中:  $X$ —以质量分数表示的钙含量/%;  $V$ —试样消耗高锰酸钾标准溶液的体积/mL;  $V_0$ —空白消耗高锰酸钾标准溶液的体积/mL;  $c$ —高锰酸钾标准溶液的浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V'$ —滴定时移取试样分解液体积/mL;  $m$ —试样质量/g; 0.02—与 1.00 mL

收稿日期: 2007- 07- 17  
第一作者简介: 林小莉(1966—), 女, 河北省丰润县人, 学士, 高级工程师, 主要从事兽药饲料监督检测工作。

高锰酸钾标准溶液 $[C(\frac{1}{5}KMnO_4) = 1.000\text{ mol} \cdot L^{-1}]$ 相当的以 g 表示的钙的质量。

## 2 测量不确定度的来源

从检测过程和数学模型分析, 饲料中钙含量的测量不确定度主要来源于: (1)测量的重复性; (2)高锰酸钾标准溶液的浓度; (3)测量使用的天平及量具(如滴定管、容量瓶、移液管); (4)其它有关常数。式(1)和式(2)中的系数“0.06700”、“0.02”与相关反应物的摩尔质量有关, 其不确定来源于相对原子质量, 该不确定度分量很小, 在评定中可以忽略。

## 3 不确定度分量的计算

### 3.1 测量重复性引起的标准不确定度

在该标准分析方法中, 给出单个实验室测量结果的相对标准偏差为 0.6%, 该数值可以直接作为测量结果的相对标准不确定度, 即  $u_r(x)/X = 0.006$ 。

### 3.2 高锰酸钾标准溶液的浓度 c 引起的标准不确定度 u(c)

高锰酸钾标准溶液浓度的标准不确定度  $u(c)$  来源于标定的重复性、基准物质的纯度及称量质量、滴定管读数等, 需分别评定各不确定度分量后合成。

3.2.1 标定重复性的标准不确定度  $u(c)$  在标定高锰酸钾标准溶液中, 给出单个实验室标定结果的相对标准偏差为 0.1%, 该数值可以直接作为测量结果的相对标准不确定度, 即  $u_r(c)/c = 0.001$ 。

3.2.2 草酸钠的纯度 P 引起的标准不确定度  $u(P)$  生产商给出的草酸钠的纯度的不确定度为  $\pm 0.002$ , 可将该不确定度视为均匀分布, 其标准不确定度  $u(P) = 0.002/\sqrt{3} = 0.0012$ , 则相对标准不确定度  $u(P)/P = 0.0012/1 = 0.0012$ 。

3.2.3 称量引起的标准不确定度  $u(m')$  标定高锰酸钾溶液, 精密称取草酸钠 0.1000 g, 根据电子天平检定证书, 天平最大允许误差为  $\pm 1\text{ mg}$ , 四角误差为  $\pm 1\text{ mg}$ , 重复性误差为  $\pm 1\text{ mg}$ , 按正态分布考虑, 则换算成标准不确定度为:  $\sqrt{(\frac{0.001}{3})^2 \times 3} = 0.00058(g)$

称取草酸钠为 3 次独立的称量, 因此称量草酸钠质量的相对标准不确定度  $u(m') = \sqrt{3 \times (0.00058)^2} = 0.0010(g)$ 。

相对标准不确定度  $u(m')/m' = 0.010$ 。

### 3.2.4 标定消耗高锰酸钾溶液的体积 $V_T$ 引起的标

$u(X)/X = \sqrt{[u_r(X)/X]^2 + [u(c)/c]^2 + [u(V-V_0)/(V-V_0)]^2 + [u(V_1)/V_1]^2 + [u(V')/V']^2 + [u(m)/m]^2} = 0.012$   
实验室测得饲料中钙含量为 3.50%, 则测量结果的合成标准不确定度为  $u(X) = 3.50\% \times 0.012 =$

准不确定度  $u(V_T)$  50 mL A 级活塞滴定管的最大允许误差为  $\pm 0.05\text{ mL}$ , 可以认为是均匀分布, 取  $k = \sqrt{3}$ , 则标准不确定度  $u(V_T) = 0.05/\sqrt{3} = 0.029(\text{mL})$ , 标定消耗的高锰酸钾溶液的实际体积  $V_T = 29.85\text{ mL}$ , 故相对标准不确定度  $u(V_T)/V_T = 0.00097$ 。

$u_r(c)$ 、 $u(P)$ 、 $u(m')$  与  $u(V_T)$  互相独立不相关, 故高锰酸钾标准溶液的浓度 C 引起的相对标准不确定度则为

$$u(c)/c = \sqrt{[u_r(c)/c]^2 + [u(P)/P]^2 + [u(m')/m']^2 + [u(V_T)/V_T]^2} = 0.010$$

### 3.3 滴定样品扣除空白消耗的高锰酸钾溶液的体积 $(V-V_0)$ 引起的标准不确定度 $u(V-V_0)$

按 3.2.4 法分析可得  $u(V) = 0.029(\text{mL})$ , 实测中扣除空白消耗高锰酸钾的体积为 10.50 mL, 则该项引起的相对标准不确定度  $u(V)/V = 0.029/10.50 = 0.0028$

### 3.4 样品稀释定容体积引起的标准不确定度 $u(V_1)$

使用 100 mL A 级容量瓶对样品进行定容, 根据检定规程, 该容量瓶最大容量允许误差为  $\pm 0.10\text{ mL}$ , 可以认为是均匀分布, 取  $k = \sqrt{3}$ , 标准不确定度  $u(V_1) = 0.10/\sqrt{3} = 0.058(\text{mL})$ , 相对标准不确定度  $u(V_1)/V_1 = 0.058/100 = 0.00058$ 。

### 3.5 样品稀释液用量的标准不确定度 $u(V')$

使用 10 mL 单标线 A 级移液管移取样品稀释液, 根据检定规程, 该移液管最大容量允许误差为  $\pm 0.03\text{ mL}$ , 可以认为是均匀分布, 取  $k = \sqrt{3}$ , 标准不确定度为  $u(V') = 0.03/\sqrt{3} = 0.017(\text{mL})$ , 则相对标准不确定度  $u(V')/V' = 0.017/10 = 0.0017$ 。

### 3.6 样品称量引起的标准不确定度 $u(m)$

称取样品为 2 次独立的称量, 称取样品 3.000 g, 按 3.2.3 法分析则换算成标准不确定度可得 0.00058 g, 因此称取样品质量的标准不确定度  $u(m) = \sqrt{2 \times 0.00058^2} = 0.00082(g)$ , 相对标准不确定度为  $u(m)/m = 0.00082/3.000 = 0.00027$ 。

## 4 合成标准不确定度及扩展不确定度

测量重复性、高锰酸钾溶液的浓度, 高锰酸钾溶液的用量、样品称量、样品定容, 取样体积的不确定度相互独立, 故钙含量的相对合成标准不确定度为:

取包含因子  $k = 2$ , 得测量结果的扩展不确定度  $U = 2u(X) = 0.084\%$ 。

# 抓住机遇 依托优势 促进院县共建又好又快发展

张 鑫<sup>1</sup>, 牛若超<sup>1</sup>, 董清山<sup>2</sup>, 柴 斌<sup>3</sup>

(1. 黑龙江省农科院克山农科所, 克山 161606; 2. 克山县人民政府, 克山 161606;  
3. 克山县农业技术推广中心, 克山 161606)

**摘要:** 随着 2007 年“中央一号”文件的下发, 明确了农业的弱势地位和基础地位, 强调要用现代物质条件装备农业、用现代科学技术改造农业、用现代产业体系提升农业、用现代经营形式推进农业、用现代发展理念引领农业、用培养新型农民发展农业。而“院县”共建这个曾经为黑龙江农业振兴取得骄人成绩的载体, 在新的政策环境下, 必须走科技化, 大推广之路, 实现品牌化建设, 以便为黑龙江农民增收, 农业增效, 农村经济的振兴而发力。

**关键词:** 现代农业; 院县共建; 发展

中图分类号: S—01      文献标识码: A      文章编号: 1002—2767(2007)05—0083—04

## Promote the Development of “County and Institute Construction” by Grasping the Opportunity and Relying on the Advantage

ZHANG Xin<sup>1</sup>, NIU Ruo-chao<sup>1</sup>, DONG Qing-shan<sup>2</sup>, CHAI Bing<sup>3</sup>

(1. Keshan Agricultural Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Keshan 161006; 2. Keshan County Government, Keshan 161006; 3. Keshan Agricultural Technology Extension Center, Keshan 161006 )

**Abstract:** The 2007“central first document” makes the weak and basic status of agriculture, it emphasizes equipting agriculture with modern material, rebuilding agriculture with modern scientific technology, advancing agriculture with modern managing form, leading agriculture with developing concept, developing agriculture by forster peasants. Coconstruction of institute and county, as the carrier of making Heilongjiang prosperous, must adopt more technology, extend abroad and realize branding construction to increase peasants’ income, efficiency of agriculture and prosper rural economics under the new regulations.

**Key words:** modern; agriculture; coconstruction of institute and county

收稿日期: 2007—03—15  
第一作者简介: 张鑫(1983—), 男, 黑龙江省克山县人, 学士, 研究实习员, 主要从事科研管理和科技开发工作。Tel: 0452—8950231; E-mail: m5wx4uxzed@163.com。

### 5 测量结果

饲料中钙含量测量结果可表示为: (3.50 ± 0.084)%, k=2。

#### 参考文献:

[1] 国家质量技术监督局. JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.

[2] 国家质量监督检验检疫总局. JJF1135—2005 化学分析测量不确定度评定[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

[3] 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[S]. 北京: 中国计量出版社, 2003.

[4] 国家质量技术监督局. JJF2024—1989 容量计量器具检定系统[S]. 北京: 中国计量出版社, 1989.

[5] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6436—2002 饲料中钙的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.