

分光光度法测定果汁中 Vc 含量的不确定度研究

关秀杰, 张玉廷, 郑虎哲, 刘亚臣 (辽宁农业职业技术学院, 辽宁营口 115009)

摘要 以 2,4-二硝基苯肼光度法测定果汁中 Vc 含量为例, 分析了不确定度分量的来源及评定, 确定了各不确定度分量值与灵敏系数, 给出了 2,4-二硝基苯肼光度法测定果汁中 Vc 含量的扩展不确定度。

关键词 分光光度法; 不确定度; Vc; 模型

中图分类号 S11+4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2006)23-6087-02

Research on the Indetermination Degree of the Vitamin C Content in Juice

GUAN Xujie et al (Liaoning Agricultural Vocational Technical College, Yingkou, Liaoning 115009)

Abstract 2,4-dinitrobenzenehydrazine luminosity law was used to determine the Vc content in fruit juice. The uncertainty component in it was analyzed and evaluated, the size and the sensitive coefficient of various uncertainty were determined. The expansion uncertainty of Vc content in fruit juice with the determination of 2,4-dinitrobenzenehydrazine luminosity law was presented.

Key words Spectrophotometric method; Uncertainty; Vc; Model

测量不确定度是对测量结果可能误差的度量, 也是定量说明测量结果质量好坏的一个参数。一个完整的测量结果, 除了应给出被测量的最佳估计值之外, 同时还应给出测量结果的不确定度。测量不确定度的概念以及不确定度的评定和表示方法的采用, 是计量科学的一个新进展。

在以化学反应为基础的化学分析过程中, 通常采用天平、砝码、滴定管、量杯、量瓶、分光光度计等作为主要测量仪器, 这些测量仪器的示值不确定度对测量结果往往有较大的贡献。笔者以分光光度法测定果汁中 Vc 含量为例, 分析了分光光度法中不确定度的来源及贡献大小。

1 测量方法概述与测量数学模型

称取果汁样品 40 g, 用 2,4-二硝基苯肼光度法(GB/T 12392-1990《食品中抗坏血酸的测定方法》)测定其中的 Vc 含量, 用抗坏血酸的标准品配制成标准溶液后, 稀释成工作曲线用标准系列溶液。

标准曲线回归方程:

$$y = ax + b \quad (1)$$

式中, y 为吸光度; x 为样品中 Vc 含量(μg); a 为斜率; b 为截距。

测量的数学模型为:

$$C = \frac{(y - b) \times V \times F}{am} \quad (2)$$

式中, C 为样品中 Vc 含量($\text{ng}/100\text{g}$); m 为样品质量(g); V 为试样用草酸溶液($10\text{g}/\text{L}$)的体积(ml); F 为稀释倍数。

2 影响不确定度的因素

影响不确定度的因素主要有: 吸光度的测定; 数学模型中的斜率 a ; 数学模型中的截距 b ; 样品的处理过程。

3 不确定度分量的评定

3.1 吸光度的标准不确定度 $u(y)$ (表 1)

3.1.1 计算 $S_{y/x}$ 回归直线的标准偏差(u_1)。

$$r = \frac{xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \right] \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right]} = 0.9767, \text{ 表明}$$

y 与 x 之间成线性关系。

| X_i | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 | 12 |
|----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $y_i(A)$ | 0 | 0.021 | 0.032 | 0.066 | 0.101 | 0.164 |
| | 0 | 0.020 | 0.031 | 0.067 | 0.102 | 0.165 |
| — | 0 | 0.021 | 0.032 | 0.066 | 0.101 | 0.164 |
| y_i | 0 | 0.021 | 0.032 | 0.066 | 0.101 | 0.164 |

$$a = \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(x_i - \bar{x})} = 0.0119$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} = 0.0046$$

回归方程为 $y = 0.0046 + 0.0119x$

回归直线的标准偏差

$$S_{y/x} = u_1 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{m \times n - 2} = 1.53 \times 10^{-2} A$$

式中, y_{ij} 为仪器的各点响应值; \bar{y}_i 为回归直线的计算值; m 为测量点的个数; n 为每个测量点重复测量的次数。

3.1.2 计算标准溶液的不确定度(u_2)。

3.1.2.1 纯度引起的不确定度 $u(p)$ 。证书上给出(99.99 ± 0.01)%, 矩形分布 $u(p) = P/3 = 0.0001/3 = 5.7774 \times 10^{-5}$ 。

3.1.2.2 标准物质质量引起的不确定度 $u(M)$ 。由 2 部分组成: 一是天平的不确定度(M_1); 二是天平重复性称样引入的不确定度(M_2)。

$$u(M_1) = u/3 = 0.0001/3 = 3.333 \times 10^{-5} \text{g}$$

$$u(M_2) = S(M_2) = 1.080 \times 10^{-4} \text{g}$$

$$u(M) = \sqrt{u^2(M_1) + u^2(M_2)} = 1.13 \times 10^{-4} \text{g}$$

3.1.2.3 体积引起的不确定度 $u(V)$ 。由 3 部分组成: 一是由容量瓶示值允差引起的不确定度(V_A); 二是配制时充液到容量瓶刻度线的读数重复性引起的不确定度(V_B); 三是由温度引起的不确定度(V_T)。

$$u(V_A) = 0.25/3 = 0.1443 \text{ml}$$

$$u(V_B) = S(V_B) = 1.696 \times 10^{-2} \text{ml}$$

$$u(V_T) = 0.42/3 = 0.242 \text{ml}$$

$$u(V) = \sqrt{u^2(V_A) + u^2(V_B) + u^2(V_T)} = 0.28 \text{ml}$$

3.1.2.4 标准溶液稀释引起的不确定度 $u(d)$ 。由 3 部分组成: 一是由吸量管的示值允差引起的不确定度(d_1); 二是

由容量瓶示值允差引起的不确定度(d_2) ; 三是由温度引起的不确定度(d)。由吸量管和容量瓶读数重复性引起的不确定度忽略不计。

$$u(d_1) = 0.10 / 3 = 5.77 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

$$u(d_2) = 0.10 / 3 = 5.77 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

$$u(d_t) = 4.85 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

$$u(d) = \sqrt{u^2(d_1) + u^2(d_2) + u^2(d)} = 9.492 \times 10^{-2}$$

标准溶液的标准不确定度

$$u_2 = C_c \sqrt{\left[\frac{u(P)}{P}\right]^2 + \left[\frac{u(M)}{M}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u(d)}{d}\right]^2} = 3.014 \times 10^{-2}$$

吸光度引起的不确定度

$$u(y) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 5.7 \times 10^{-2}$$

3.2 斜率 S 的标准偏差 S , 即斜率的标准不确定度 $u(S)$

$$S = u(S) = \frac{S_{y/x}}{(x_i - \bar{x})^2} = 1.373 \times 10^{-3} \text{ A/g}$$

3.3 截距 b 的标准偏差 S_b , 即截距 b 的标准不确定度 $u(b)$

$$S_b = u(b) = S_{y/x} \times \frac{x_i^2}{n \times m (x_i - \bar{x})} = 1.77 \times 10^{-3} \text{ A}$$

3.4 样品质量 m 的标准不确定度 $u(m)$ 由3部分组成:

一是样品的均匀性引起的不确定度 $u(m_1)$, 根据资料 $u(m_1) = 0.01$; 二是天平的不确定度 $u(m_2)$; 三是天平重复称样误差引起的不确定度 $u(m_3)$ 。

$$u(m_2) = u/3 = 0.01/3 = 3.333 \times 10^{-3}$$

$$u(m_3) = S(m_3) = 8.5 \times 10^{-3} \text{ g}$$

3种分量合成的样品质量的标准不确定度 $u(m)$

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_2) + u^2(m_3)} = 1.31 \times 10^{-2} \text{ g}$$

3.5 定容体积 V 的标准不确定度 $u(V)$ 由3部分组成:

一是由容量瓶示值允差引起的不确定度 $u(V_1)$; 二是由配

制时充液到容量瓶刻度线的读数重复性引起的不确定度 $u(V_2)$; 三是由温度引起的不确定度 $u(V_3)$ 。

$$u(V_1) = 0.15 / 3 = 0.0866 \text{ ml}$$

$$u(V_2) = S(V_2) = 9.84 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

$$u(V_3) = 0.084 / 3 = 4.85 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

3种分量合成得到的体积的标准不确定度 $u(V)$

$$u(V) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2) + u^2(V_3)} = 9.97 \times 10^{-2}$$

3.6 稀释倍数的标准不确定度 $u(F)$ 由3部分组成:

一是由吸量管的示值允差引起的不确定度 $u(F_{V1})$; 二是由吸量管重复取样读数引起的不确定度 $u(F_{V2})$; 三是由温度引起的不确定度 $u(F_{V3})$ 。

$$u(F_{V1}) = 0.020 / 3 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

$$u(F_{V2}) = S(F_{V2}) = 4.24 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

$$u(F_{V3}) = S(F_{V3}) = 0.0084 / 3 = 4.85 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

3种分量合成得到的稀释倍数的标准不确定度 $u(F)$

$$u(F) = \sqrt{u^2(F_{V1}) + u^2(F_{V2}) + u^2(F_{V3})} = 6.44 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

4 合成不确定度

4.1 灵敏系数

$$\frac{c}{y} = \frac{FV}{m} = 6.72 \times 10^3$$

$$\frac{c}{b} = -\frac{FV}{m} = -6.72 \times 10^3$$

$$\frac{c}{m} = -\frac{1}{2} \frac{FV(y-b)}{m} = -4.88 \times 10^4$$

$$\frac{c}{m} = -\frac{1}{m^2} \frac{FV(y-b)}{m} = -14.5$$

$$\frac{c}{v} = \frac{(y-b)F}{m} = 3.63$$

$$\frac{c}{F} = \frac{(y-b)V}{m} = 29.04$$

4.2 合成标准不确定度

$$u_c(C) = \sqrt{\left(\frac{c}{y}\right)^2 u^2(y) + \left(\frac{c}{b}\right)^2 u^2(b) + \left(\frac{c}{m}\right)^2 u^2(m) + \left(\frac{c}{v}\right)^2 u^2(v) + \left(\frac{c}{F}\right)^2 u^2(F)} = 0.389 \text{ ng/kg}$$

5 扩展不确定度 u_p

$$u_p = 2 \times u_c(C) = 2 \times 0.389 = 0.78 \text{ ng/kg}$$

6 测量不确定度分析汇总(表2)

由表2可见,应用该法测定果汁中Vc含量的不确定度的来源主要是取样过程、样品处理液总体积以及取样体积,仪器的吸光度以及样品处理过程的体积对不确定度贡献较大,而截距和斜率对合成标准不确定度的贡献较小。

参考文献

- [1] 倪育才. 实用测量不确定度[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003: 10-50.
- [2] 吴平. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1983: 42-56.
- [3] 杨惠芬. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004: 36-38.
- [4] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 108-122.
- [5] 王叔淳. 食品分析质量保证与实验室认可[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 59-67.

表2 测量的不确定汇总

| 符号 | 来源 | 类型 | 不确定度 |
|--------------------|-----------|----|------------------------|
| u(y) | 吸光度值的重复测定 | A | 5.7×10^{-2} |
| | 标准溶液 | B | |
| u(b) | 截距 | B | 1.77×10^{-3} |
| u(a) | 斜率 | B | 1.373×10^{-3} |
| u(v) | 容量瓶允差 | B | 9.97×10^{-2} |
| | 重复读数 | A | |
| | 温度误差 | B | |
| u(F) | 吸量管允差 | B | 6.64×10^{-3} |
| | 重复读数 | A | |
| | 温度误差 | B | |
| u(m) | 均匀性 | B | 1.31×10^{-2} |
| | 天平不确定度 | B | |
| u _c (C) | 重复读数 | A | 0.389 ng/kg |
| | Vc的测定 | 合成 | |
| u _p | Vc的测定 | 扩展 | 0.78 ng/kg |