

文章编号:1007-2985(2011)06-0093-04

蒸馏法测定食品中二氧化硫的不确定度分析*

龙元香,谷冠军,杜 菡,梁先长

(湘西州疾病预防控制中心,湖南吉首 416000)

摘 要:采用蒸馏法测定食品中二氧化硫的含量,通过对测定过程中各不确定度分量的计算与分析,测得二氧化硫含量为 0.2037 ± 0.0048 g/L(95%置信概率).不确定度主要来源于标准溶液的定容和样品的重复测定.

关键词:食品;二氧化硫;蒸馏法;不确定度

中图分类号:O658.3

文献标志码:B

20 世纪 90 年代初,“不确定度”的表示及其应用规则,逐渐得到各国际组织、计量部门和实验室的高度重视.我国国家质量技术监督局 1999 年颁布了《测量不确定度评定与表示》标准^[1],2002 年中国实验室国家认可委员会(CNAL)出版了《化学分析中不确定度的评估指南》^[2]一书,这都极大地推动了“不确定度”在我国各个行业和领域的研究和应用.

在实验过程中,同一个样品,由于受到操作人员、药品、仪器、试验环境等各种因素的影响,导致每次测定数据总是不一致.如何控制和减少这些影响,使每次重复测定的结果尽可能的保持一致,就需要对样品的不确定度进行测定.传统的测量误差理论(测量结果=误差+真值)由于涉及到真值,实验室限于成本的考虑,无法每一次真正获得,所以测量误差在检测实验室无法应用.测量不确定度理论(测量结果=测量值+测量不确定度)由于能够反映测量结果的质量和水平,又具有可操作性,显然更加科学和适用^[3-4].同时,通过对不确定度的评估,可以确定测量仪器的精确度、评估控制报告风险、进行内部质量控制以及提高数据质量^[5-7],因此,进行不确定度的测量对检测行业显得尤为重要.

笔者通过对蒸馏法测定食品中的二氧化硫整个测定过程中所产生的各个不确定度分量的计算与分析,以减少检测过程中的误差,提高检测结果的准确性.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料为湖南省疾控中心盲样;盐酸、乙酸铅为分析纯;碘、三氧化二砷为基准物质.

1.2 仪器与设备

全玻璃蒸馏器;碘量瓶;酸式滴定管.

1.3 方法

参照湖南省疾控中心推荐方法及 GB/T 5009.34-2003《食品中亚硫酸盐的测定》.蒸馏法测定食品中二氧化硫的原理为在密闭的容器中对样品进行酸化并加热蒸馏,以释放出其中的二氧化硫,释放物用乙酸铅溶液吸收.吸收后用浓酸酸化,再以碘标准溶液滴定,根据所消耗的碘标准溶液计算出样品中的二氧化

* 收稿日期:2011-07-08

作者简介:龙元香(1971-),女,湖南吉首人,主管检验师,主要从事食品营养分析研究.

硫含量.

将试样置于蒸馏烧瓶中,加入 250 mL 水,放入 3~5 粒玻璃球以防爆沸. 装上冷凝装置,冷凝管下端应插入碘量瓶中的 25 mL 乙酸铅(20 g/L)吸收液中,然后在蒸馏瓶中加入 10 mL 盐酸(1+1),立即盖塞,加热蒸馏. 当蒸馏液约 200 mL 时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏 1 min. 用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分. 在检测试样的同时做空白试验.

1.4 数学模型及不确定度来源

1.4.1 数学模型

$$X = (V - V_0) \times C \times 0.032 \times 1\,000/m. \quad (1)$$

其中: X 为试样中二氧化硫总含量(g/kg); V 为滴定试样所用碘标准滴定溶液的体积(mL); V_0 为滴定试剂空白所用碘标准滴定溶液的体积(mL); C 为碘标准滴定溶液的浓度(mol/L); m 为试样质量(g);0.032 为 1 mL 碘标准溶液 [$C(1/2I_2) = 1.0$ mol/L] 相当的二氧化硫的质量(g). 从(1)式可知, X 是由 V, C, m 决定的,而样品为湖南省疾控中心盲样, m 的不确定度可忽略不计. 因此, X 的不确定度是分别由 V 和 C 的不确定度合成,采用相对不确定度进行分析.

1.4.2 不确定度的来源分析 由标准溶液的配制及标定产生的相对标准不确定度为 $U_{rel(c)}$,由样品取样及滴定产生的相对标准不确定度为 $U_{rel(V)}$,则总相对标准不确定度 $U_{rel(X)} = \sqrt{U_{rel(c)}^2 + U_{rel(V)}^2}$.

2 结果与分析

2.1 计算由标准溶液的配制及标定产生的相对标准不确定度 $U_{rel(c)}$

相对标准不确定度 $U_{rel(c)}$ 的来源主要为标准溶液配制产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{标准})}$ 和标准溶液的标定产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{标定})}$.

标准溶液配制产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{标准})}$ 主要由标准物质的称量、定容、标定产生的相对不确定度.

(1) 称量标准物质产生的相对标准不确定度. 称量使用电子分析天平,称量过程产生的不确定度主要来源于天平自身存在的系统误差,电子分析天平的最大允许误差为 ± 0.1 mg. 按均匀分布考虑,取 $K = \sqrt{3}$,则有标准不确定度为 $0.1/\sqrt{3} = 0.0577$ mg,称取碘的质量分别为 0.262 0g,其相对标准不确定度为 $0.0577 \times 10^{-3}/0.2620 = 2.2 \times 10^{-4}$,取其自由度为 ∞ . 称量产生的相对标准不确定度为

$$\sqrt{\left(\frac{0.0577 \times 10^{-3}}{0.3162}\right)^2 + \left(\frac{0.0577 \times 10^{-3}}{0.2620}\right)^2} = 2.86 \times 10^{-4}.$$

(2) 定容产生的相对标准不确定度. 100 mL 容量瓶允许误差 ± 0.15 mL. 按均匀分布,取 $K = \sqrt{3}$,不确定度为 $0.15/\sqrt{3} = 0.087$ mL. 由称量重复性标准偏差为 0.025 mL,按均匀分布,取 $K = \sqrt{3}$,不确定度为 $0.025/\sqrt{3} = 0.014$ mL. 20 °C 时水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,实际记录温差为 3 °C,取 $K = \sqrt{3}$,不确定度为 $2.1 \times 10^{-4} \times 3 \times 100/\sqrt{3} = 0.0364$ mL. 100 mL 容量瓶产生的相对标准不确定度为

$$\sqrt{0.087^2 + 0.014^2 + 0.0364^2}/100 = 0.0095.$$

10 mL 移液管产生的相对标准不确定度. 根据 10 mL 移液管允许误差(0.015 mL)、重现性误差(0.025 mL)和温度误差(3 °C)产生的不确定度分别为 0.0087,0.014 和 0.0036 mL. 10 mL 移液管产生的相对标准不确定度为

$$\sqrt{0.0087^2 + 0.014^2 + 0.0036^2}/10 = 0.0017.$$

综上所述,标准溶液定容产生的相对不确定度

$$U_{rel(\text{标准})} = \sqrt{0.0095^2 + 0.0017^2} = 0.0097.$$

(3) 标定产生的相对标准不确定度. 50 mL 滴定管产生的相对标准不确定度. 由 50 mL 滴定管允许误差(0.02 mL)、重现性误差(0.02 mL)和温度误差(3 °C)产生的不确定度分别为 0.0115,0.0115,0.0182 mL,则 50 mL 滴定管产生的相对标准不确定度

$$U_{rel(\text{滴定管})} = \sqrt{0.0115^2 + 0.0115^2 + 0.0182^2}/50 = 0.0003.$$

采用三氧化二砷标定配制的碘标准溶液.称取 0.18 g 三氧化二砷(精确至 0.000 1 g)置于碘量瓶中,加 6 mL 浓度为 1 mol/L 氢氧化钠溶液溶解,加 50 mL 水,2 滴酚酞,此时溶液显红色.用 1 mol/L 硫酸滴定溶液刚至无色.因为是可逆反应,要在中性或微碱性溶液中进行,否则在酸性溶液中 I^- 会被氧化而析出 I_2 .加碳酸氢钠 3 g,2 mL 淀粉指示液,用配制好的碘标准溶液滴定至溶液呈浅蓝色,同时做空白试验.碘标准溶液浓度计算公式如下:

$$c(1/2I_2) = m \times 1\,000 / (V_1 - V_2)M.$$

其中: m 为三氧化二砷的质量(g); V_1 为碘标准溶液滴定体积(mL); V_2 为空白试验碘标准溶液滴定体积(mL); M 为三氧化二砷的摩尔质量的数值(g/mol)[$M(1/4As_2O_3) = 49.460$].表 1 列出碘标准溶液实验结果.

表 1 碘标准溶液浓度测定结果

项目	实验编号		
	1	2	3
三氧化二砷质量 m/g	0.182 6	0.189 4	0.175 4
空白试验消耗碘标准溶液体积 V_2/mL	0.05	0.05	0.05
试验消耗碘标准溶液体积 V_1/mL	35.79	37.10	34.30
碘标准溶液浓度/(mol·L ⁻¹)	0.103 3	0.103 4	0.103 5
c 平均值/(mol·L ⁻¹)	0.1034		

滴定碘标准溶液浓度的标准差 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.000\,1$,重复性测定的相对标准不确定度

$U_{rel(\text{滴定})}$ 为 $0.000\,1/0.103\,4 = 0.001\,0$. $U_{rel(\text{标定})} = \sqrt{U_{rel(\text{滴定管})}^2 + U_{rel(\text{滴定})}^2} = 0.001\,0$.因此,

$$U_{rel(c)} = \sqrt{U_{rel(\text{标准})}^2 + U_{rel(\text{标定})}^2} = 0.009\,8.$$

2.2 计算由样品取样及滴定产生的相对标准不确定度 $U_{rel(V)}$

相对标准不确定度 $U_{rel(v)}$ 的来源于取样产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{取样})}$ 和滴定样品产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{滴定})}$.

(1) 取样产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{取样})}$.10 mL 移液管产生的相对标准不确定度.由于 10 mL 移液管允许误差(0.015 mL)、重现性误差(0.025 mL)和温度误差(3 °C)产生的不确定度分别为 0.008 7,0.014,0.003 6 mL,则 10 mL 移液管产生的相对标准不确定度 $U_{rel(\text{取样})}$ 为

$$\sqrt{0.008\,7^2 + 0.014^2 + 0.003\,6^2} / 10 = 0.001\,7.$$

(2) 滴定样品产生的相对不确定度 $U_{rel(\text{滴定})}$.表 2 列出滴定样品产生的相对不确定度实验结果.

表 2 滴定样品产生的相对不确定度实验结果

项目	实验编号					
	1	2	3	4	5	6
取样体积/mL	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
空白消耗碘标体积/mL	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
样品消耗碘标体积/mL	6.70	6.70	6.60	6.65	6.70	6.65
二氧化硫含量/(g·L ⁻¹)	0.204 8	0.204 8	0.201 6	0.203 2	0.203 2	0.204 8
平均值/(g·L ⁻¹)	0.203 7					

二氧化硫含量的标准差 $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.001\,3$,重复性测定的相对标准不确定度 $U_{rel(\text{滴定})}$ 为

$0.001\,3/0.203\,7 = 0.006\,4$.因此, $U_{rel(V)} = \sqrt{U_{rel(\text{取样})}^2 + U_{rel(\text{滴定})}^2} = 0.006\,6$.

2.3 计算总相对标准不确定度

总相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(X)} = \sqrt{U_{\text{rel}(c)}^2 + U_{\text{rel}(V)}^2} = 0.0118$, 合成标准不确定度为 $0.2037 \times 0.0118 = 0.0024 \text{ g/L}$. 取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U=2 \times 0.0024 = 0.0048 \text{ g/L}$.

3 结论

(1) 蒸馏法测定食品中二氧化硫的过程中, 测量结果的标准不确定度为 0.0024 g/L ; 取包含因子 $k=2$, 其扩展不确定度 $U=2 \times 0.0024 = 0.0048 \text{ g/L}$. 样品中二氧化硫含量为 0.2037 g/L , 其真实含量可表示为 $0.2037 \pm 0.0048 \text{ g/L}$.

(2) 通过不确定度的评定可以看出, 本法测定结果的不确定度主要来自于标准溶液的定容和样品的重复测定.

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局. JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [2] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—CL07 测量不确定度的要求 [Z/OL]. [2011-05-01]. <http://www.cnas.org.cn/extra/col23/1298344835.pdf>.
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—GL05 测量不确定度要求的实施指南 [Z/OL]. [2011-05-01]. <http://wenku.baidu.com/view/71d4c75abe23482fb4da4c09.html>.
- [5] 邱钟华. 测量不确定度评估的应用管理和模型化 [J]. 质量与标准化, 2011(z1): 48-51.
- [6] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—CL01 检测和校准实验室能力认可准则 [Z/OL]. [2011-05-01]. <http://www.lncdc.com/fwck/renzhengrenke/rk/systrkgf/rkzz/CNAS-CL01-1.pdf>.
- [7] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室资质认定评审准则 [Z/OL]. [2011-05-01]. <http://baike.baidu.com/view/2481303.htm>.

Uncertainty Evaluation of Sulfur Dioxide Determination in Food by Distillation Method

LONG Yuan-xiang, GU Guan-jun, DU Han, LIANG Xian-chang
(Center of Disease Control and Prevention of Xiangxi, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: During the determination of sulfur dioxide in food by distillation method, each parameter of uncertainty was calculated and analyzed, the content of sulfur dioxide was $0.2037 \pm 0.0048 \text{ g/L}$ (95% confidence probability). The results showed that the uncertainty was mainly due to the metered volume of standard solution and the repeated sample determination.

Key words: distillation method; sulfur dioxide; uncertainty

(责任编辑 易必武)