

分光光度法测定食品中二氧化钛的不确定度评定

陆美斌, 王步军

(中国农业科学院作物科学研究所, 农业部谷物品质监督检验测试中心, 北京 100081)

摘要:通过分析食品中二氧化钛的测定过程, 确定各个不确定度来源, 建立不确定度评定数学模型, 对单个不确定度分量进行合成和扩展, 最终建立食品中二氧化钛测定的不确定度评定方法。结果表明: 二氧化钛含量为 $(122.48 \pm 4.63)\text{mg/kg}$, $K=2$; 本实验方法测量不确定度的主要来源为 4 个方面, 按引入的不确定度分量贡献大小排序, 依次为测量重复性、溶液测定、样品定容、称样量。本评定方法适用于一般情况下的分光光度、原子荧光、原子吸收、气相色谱、液相色谱等仪器的测量不确定度评定。

关键词: 分光光度法; 二氧化钛; 不确定度

Evaluation of Uncertainty in Spectrophotometric Determination of Titanium Dioxide in Foodstuffs

LU Mei-bin, WANG Bu-jun

(Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Supervision and Testing Center of Cereal Quality, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China)

Abstract: The source of uncertainty in the spectrophotometric determination of titanium dioxide in foodstuffs were investigated by analyzing the whole determination procedure. Each uncertainty component was modelled, synthesized and expanded to develop a method for the evaluation of uncertainty in spectrophotometric determination of titanium dioxide in foodstuffs. Results showed that the titanium dioxide content in a commercial flour was determined to be $(122.48 \pm 4.63)\text{mg/kg}$, $K=2$. The main uncertainties were attributed to four sources, namely measurement repeatability, solution determination, sample dilution and sampling in decreasing order of uncertainty contribution. This method is applicable to the evaluation of uncertainty in routine determinations by spectrophotometry, atomic fluorescence spectroscopy (AFS), atomic absorption spectroscopy (AAS), gas chromatography (GC), liquid chromatography (LC), and so on.

Key words: spectrophotometry; titanium dioxide; uncertainty

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)04-0206-04

不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相联系的参数^[1-2]。它作为一种科学方法, 能够有效评定测量结果的质量, 在分析测试领域尤为重要。本实验参照 GB/T 21912—2008《食品中二氧化钛的测定》^[3]第二法——二安替比林甲烷比色法, 以面粉为例, 对食品中二氧化钛的测定进行分析评定, 建立分光光度法测定食品中二氧化钛的不确定度的评定方法。目前, 此标准方法的不确定度研究未见报道。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

面粉 市售。高氯酸、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、硫酸铵、抗坏血酸、二安替比林甲烷、钛标准储备液(均为分析纯) 钢铁研究总院; 三级水。

电子天平(感量 0.1 mg)、UV-2550 分光光度计 Shimadzu 公司; 电热板 LabTech 公司。

1.2 测量原理与方法

1.2.1 测量原理

经酸消解后, 试样中钛在强酸性介质中与二安替比林甲烷形成黄色络合物, 于分光光度计波长 420nm 处测定其吸光度, 采用标准曲线法定量。

1.2.2 测定过程

收稿日期: 2009-06-02

作者简介: 陆美斌(1979—), 女, 助理研究员, 学士, 研究方向为农产品标准与检测技术。

E-mail: lumeibin2005@yahoo.cn

称取试样(面粉),加入混酸,湿法消解处理,消化液定容。取适量消化液,加入二安替比林甲烷等试剂定容显色,上机测定,标准曲线法定量。同时做空白实验。

1.2.3 工作曲线绘制

10 μg/mL 钛标准使用液配制:移取 1mg/mL 钛标准储备液 1 mL,用体积分数 2% 硫酸溶液稀释定容至 100mL。分取钛标准使用液 0、0.5、2.5、5、10mL 置于 50mL 容量瓶,加入抗坏血酸、盐酸、二安替比林甲烷试剂,水稀释至刻度,摇匀。以空白作参比,同测量步骤选定的仪器条件测定吸光度。以质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2 结果与分析

2.1 数学模型

根据测定原理及方法,测定结果和有关参数有如下函数关系: $X = \frac{cV}{m} \times \text{rep}$ 。式中: X 为试样中二氧化钛含量/(mg/kg); c 为由标准曲线得到的显色后试样溶液中钛的质量浓度/(μg/mL); V 为样品定容后体积/mL; m 为称样质量/g; rep 为总重复性因子,由重复性实验所得,表示测量结果间一致性的参数。

从数学模型看出,各影响参数相互独立,各参数的不确定度直接对被测量 X 的不确定度产生影响,根据 JJF 1135—2005《化学分析测量不确定度评定》^[2],合成标准不确定度可用相对标准不确定度进行,公式如下: $U^2(X) = \sqrt{U^2(c) + U^2(V) + U^2(m) + U^2(\text{rep})}$

2.2 不确定度来源

二氧化钛测定的不确定度来源主要包括样品称量引入的不确定度、样品定容体积引入的不确定度、测量用样品溶液中钛含量引入的不确定度、测量重复性引入的不确定度,因果关系如图 1 所示。

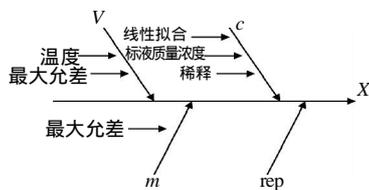


图 1 不确定度的因果关系图

Fig.1 Diagram showing uncertainty sources in the spectrophotometric determination of titanium dioxide

样品称量引入的不确定度与天平称量的最大允许误差和重复性误差有关;样品定容体积引入的不确定度与定容用容量瓶、移液管体积、定容温度与校正温度不同引起体积变动有关;测量用样品溶液中钛含量引入的不确定度与拟合标准工作曲线求钛含量、钛标准溶液和配制标准曲线引入的不确定度有关。

重复性引入的不确定度:分析方法本身的变动性通常难以量化,尤其是复杂的分析过程,很难用技术文件数据进行不确定度评定,应尽可能进行重复性实验,将结果进行量化统计得出不确定度。

2.3 不确定度分量评定

2.3.1 样品称量引入的不确定度 $U(m)$

根据天平鉴定证书,其最大允许误差为 0.4mg,按照矩形分布^[1],引入的不确定度为 $0.4 \div 3^{1/2} = 0.2309\text{mg}$ 。考虑到天平有去皮操作,称量一次引入的标准不确定度 $U(m)$ 为 $2^{1/2} \times 0.2309 = 0.3265(\text{mg})$ 。相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(m)} = U(m) \div m = 0.3265(\text{mg}) \div 5.000(\text{g}) = 6.53 \times 10^{-5}$ 。

2.3.2 定容体积引入的不确定度 $U(V)$

定容用玻璃量具经鉴定均为 A 级,按照 JJG196—2006《常用玻璃量具鉴定规程》^[4],用最大允差计算不确定度,假设为三角分布进行计算(表 1)。

表 1 样品定容引入的不确定度
Table 1 Uncertainty from sample dilution

玻璃量具数量	类别	数值	标准不确定度/mL	相对标准不确定度
100mL 容量瓶(1)	最大允差	$\pm 0.10\text{mL}$	$0.1 \div 6^{1/2} = 0.0408$	4.08×10^{-4}
	温度波动	± 3	$100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^{1/2} = 3.64 \times 10^{-2}$	3.64×10^{-4}
50mL 容量瓶(1)	最大允差	$\pm 0.05\text{mL}$	$0.05 \div 6^{1/2} = 0.0204$	4.08×10^{-4}
	温度波动	± 3	$50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^{1/2} = 1.82 \times 10^{-2}$	3.64×10^{-4}
5mL 移液管(1)	最大允差	$\pm 0.05\text{mL}$	$0.05 \div 6^{1/2} = 0.0204$	4.08×10^{-3}
	温度波动	± 3	$5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^{1/2} = 1.82 \times 10^{-3}$	3.64×10^{-4}

标准情况下温度为 20℃,水在 20℃ 时的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,按照温度最大波动为 $\pm 3^\circ\text{C}$,假设为矩形分布进行计算(表 1)。

合成相对标准不确定度 $U_{\text{rel}(V)} = [(4.08 \times 10^{-4})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2 + (4.08 \times 10^{-4})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2 + (4.08 \times 10^{-3})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2]^{1/2} = 4.17 \times 10^{-3}$ 。

2.3.3 测定样品溶液中钛含量引入的不确定度 $U(c)$

2.3.3.1 拟合标准工作曲线求钛含量引入的不确定度

采用 1mg/mL 钛标准溶液,配制相应标准工作曲线,在 420nm 波长处对标准工作曲线进行 2 次重复测定,结果如表 2 所示。

表 2 标准工作曲线测定结果

Table 2 Data for preparing standard curve of titanium dioxide

质量浓度/(μg/mL)	吸光度		吸光度平均值
	实验 1 ^a	实验 2 ^a	
0.00	0.000	0.000	0.000
0.10	0.025	0.025	0.025
0.50	0.128	0.125	0.127
1.00	0.256	0.257	0.257
2.00	0.504	0.505	0.505

根据表2结果,用线性最小二乘法^[2]拟合校准曲线,得回归方程 $Y=0.2527X+0.000543$, 相关系数 $r=0.99996$, 记为 $Y=BX+A$, 其中 $B=0.2527$ 、 $A=0.000543$ 。对测定用样品溶液中钛含量进行2次测定,结果分别为0.358、0.372 $\mu\text{g/mL}$, 平均值为0.36 $\mu\text{g/mL}$ 。

c 的标准不确定度由下式^[2]可得:

$$U(c) = \frac{S}{B} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(c_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

式中, $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [y_i - (Bx_i + A)]^2}{n - 2}} = 8.29 \times 10^{-4}$ 。其中 $N=2$ 、 $n=10$ 、 $X=0.72(\mu\text{g/mL})$, $c_i=(0.358+0.372) \div 2=0.365(\mu\text{g/mL})$, $U(c_i)=(8.29 \times 10^{-4} \div 0.2527) \times (1/2+1/10+(0.365 - 0.72)^2 \div 5.336)^{1/2}=2.05 \times 10^{-3}(\mu\text{g/mL})$, $U_{rel(c_i)}=2.05 \times 10^{-3} \div 0.365 = 5.62 \times 10^{-3}$ 。

2.3.3.2 配制钛标准工作曲线引入的不确定度

钛标准溶液1000 $\mu\text{g/mL}$ (GSB G 62014—90)证书注明扩展不确定度为4 $\mu\text{g/mL}$, $K=2$ 。不确定度为 $4 \div 2=2 \mu\text{g/mL}$, 相对标准不确定度为 $2/1000=2 \times 10^{-3}$ 。

配制10 $\mu\text{g/mL}$ 的钛标准使用液,按照标准方法要求,移取1mL钛标准溶液至100mL容量瓶,定容,此溶液为10 $\mu\text{g/mL}$ 钛标准使用液。再分别移取0、0.5、2.5、5、10mL至50mL容量瓶,定容,此溶液为钛标准工作溶液。按照三角分布计算不确定度(表3)。合成相对标准不确定度为 $[(2.86 \times 10^{-3})^2 + (4.08 \times 10^{-4})^2 + (8.16 \times 10^{-3})^2 + (5.77 \times 10^{-3})^2 + (2.04 \times 10^{-3})^2 + (9.13 \times 10^{-4})^2]^{1/2}=1.07 \times 10^{-2}$ 。

表3 配制标准工作曲线时量具校准引入的不确定度

Table 3 Uncertainty from volumetric flask and pipette readings in the preparation of standard curve

玻璃量具(数量)	最大允差/mL	标准不确定度/mL	相对标准不确定度
1mL单标线吸管A级(1)	± 0.007	$0.007 \div 6^2=0.00286$	2.86×10^{-3}
100mL单标线容量瓶A级(1)	± 0.10	$0.1 \div 6^2=0.0408$	4.08×10^{-4}
0.5mL分度吸管A级(1)	± 0.01	$0.01 \div 6^2=0.00408$	8.16×10^{-3}
5mL分度吸管A级(2)	± 0.05	$2^2 \times 0.05 \div 6^2=0.0289$	5.77×10^{-3}
10mL分度吸管A级(1)	± 0.05	$0.05 \div 6^2=0.0204$	2.04×10^{-3}
50mL单标线容量瓶A级(5)	± 0.05	$5^2 \times 0.05 \div 6^2=0.0456$	9.13×10^{-4}

2.3.3.3 配制过程温度变化产生的不确定度

表4 配制标准工作曲线时温度变化引入的不确定度

Table 4 Uncertainty from temperature change in the preparation of standard curve

玻璃量具(数量)	计算公式	标准不确定度/mL	相对标准不确定度
1mL单标线吸管(1)	$1 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	3.64×10^{-4}	3.64×10^{-4}
100mL单标线容量瓶(1)	$100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	3.64×10^{-2}	3.64×10^{-4}
0.5mL分度吸管(1)	$0.5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	1.82×10^{-4}	3.64×10^{-4}
5mL分度吸管(2)	$2^2 \times 5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	2.57×10^{-3}	5.15×10^{-4}
10mL分度吸管(1)	$10 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	3.64×10^{-3}	3.64×10^{-4}
50mL单标线容量瓶(5)	$5^2 \times 50 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} \div 3^2$	4.07×10^{-2}	8.14×10^{-4}

实验室温度在 ± 3 范围波动。考虑到液体体积膨

胀,假设为矩形分布,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{-1}$, 不确定度计算如表4所示。合成相对标准不确定度为 $[(3.64 \times 10^{-4})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2 + (5.15 \times 10^{-4})^2 + (3.64 \times 10^{-4})^2 + (8.14 \times 10^{-4})^2]^{1/2}=1.21 \times 10^{-3}$ 。

由以上数据可以得出,配制钛标准工作曲线引入相对标准为不确定度为 $[(2 \times 10^{-3})^2 + (1.07 \times 10^{-2})^2 + (1.21 \times 10^{-3})^2]^{1/2}=1.09 \times 10^{-2}$ 。

2.3.3.4 合成相对标准不确定度

测定样品溶液中钛含量引入相对标准不确定度 $U(c_i)=[(1.09 \times 10^{-2})^2 + (5.62 \times 10^{-3})^2]^{1/2}=1.23 \times 10^{-2}$ 。

2.3.4 测量重复性引入的不确定度

在重复性条件下,对同一面粉样品进行5次独立观测,测量结果分别为120.49、121.83、124.60、125.49、120.00mg/kg,5次测量的平均值为122.48mg/kg,依据JJG 1059—1999《测量不确定度评定与表示》用极差法^[1]求得不确定度为 $5.49 \div 2.33 \div 2^{1/2}=1.67(\text{mg/kg})$,相对标准不确定度为 $U(r)=1.67 \div 122.48=1.36 \times 10^{-2}$,其中2.33为极差系数。

2.4 合成标准不确定度

表5 各分量的相对标准不确定度

Table 5 List of relative standard uncertainty components

分量名称	不确定度来源	相对标准不确定度
$U(m)$	称样量	6.53×10^{-5}
$U(v)$	定容体积	4.17×10^{-3}
$U(c)$	溶液测定	1.23×10^{-2}
$U(r)$	重复性	1.36×10^{-2}

测量结果不确定度的计算采用相对标准不确定度进行合成, $U_{c,rel(x)}=[(6.53 \times 10^{-5})^2 + (4.17 \times 10^{-3})^2 + (1.23 \times 10^{-2})^2 + (1.36 \times 10^{-2})^2]^{1/2}=1.89 \times 10^{-2}$ 。

2.5 扩展不确定度

取包含因子 $K=2$,扩展不确定度 $U(x)/X=2 \times U_{c,rel(x)}=3.78 \times 10^{-2}(\text{mg/kg})$ 。则 $U(x)=122.48 \times 3.78 \times 10^{-2}=4.63(\text{mg/kg})$ 。

2.6 不确定度报告

二氧化钛含量 $=(122.48 \pm 4.63)\text{mg/kg}$, $K=2$ 。

2.7 不确定度分量统计

不确定度分量统计直方图见图2。

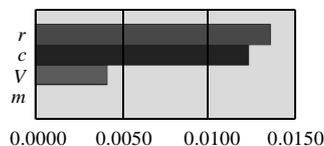


图2 不确定度分量统计直方图

Fig.2 Histogram of relative standard uncertainty components

3 讨论

3.1 分光光度法测定食品中的二氧化钛含量, 结果表示为二氧化钛含量 $= (122.48 \pm 4.63) \text{mg/kg}$, $K=2$ 。结果符合国标^[3]规定的误差要求, 本次评定合理有效。测量不确定度的主要来源为 4 个方面, 按引入的不确定度分量贡献大小排序依次为溶液测定、测量重复性、样品定容、称样量。

3.2 不确定度评定中应尽可能进行重复实验, 以取得包括化学反应过程(如本实验中的样品消解过程)和各测量变动性在内的重复性数据。评定了测量重复性分量, 则仪器本身的变动性、器皿和天平读数等的重复性不必再评定。一般情况下, 重复性的不确定度分量贡献都很大, 不容忽视。本研究将空白引入的不确定度放入到重复性引入的不确定度中一并考虑。

3.3 在拟合标准工作曲线求钛含量引入的不确定度中, 从计算公式可以看出, 样品溶液浓度偏离标准工作曲线

浓度平均值越大, 不确定度就越大, 与平均值相等情况下, 不确定度值最小。这是由线性最小二乘法本身所决定的。

3.4 本评定方法适用于一般情况下(标准曲线法定量、数学模型为幂函数连乘积形式)的分光光度、原子荧光、原子吸收、气相色谱、液相色谱等仪器的测量不确定度评定。若遇到数学模型中出现和差形式的测量不确定度评定, 则应按照不确定度传播律一般公式进行。

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督总局. 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] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1135—2005 化学分析中不确定度评定[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21912—2008 食品中二氧化钛的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局. JJG 196—2006 常用玻璃量具鉴定规程[S]. 北京: 中国计量出版社, 2007.