

分光光度计测定水发产品中甲醛含量的不确定度评定

张睿¹, 陈华², 赵建晖¹, 郭菁¹, 陈志涛¹

(1. 福清出入境检验检疫局技术中心, 福建 福清 350300;

2. 福建华日食品安全检测有限公司, 福建 福州 350015)

摘要: 用分光光度计测定水发产品(水发海参)中甲醛含量, 分析和评估了影响测定结果的各种因素, 建立测量不确定度数学模型, 对各不确定度进行量化处理, 认为影响水发产品中甲醛含量测定结果的主要因素是试验重复性操作的过程、标准工作液及蒸馏液浓度的精确度。

关键词: 甲醛; 水发产品; 测定; 不确定度评定

中图分类号: TS254

文献标志码: A

文章编号: 1637-5617 (2012) 05-0073-05

Evaluation of Uncertainty in Measurement of Formaldehyde Content in Waterlogged Food Products by Spectrophotometer

ZHANG Rui, CHEN Hua, ZHAO Jian-Hui, GUO Jing, CHEN Zhi-Tao

(1. *Technique Center of Fuqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuqing, Fujian 350300, China*; 2. *Fujian CCIC-Fairreach Food Safety Testing Co., Ltd., Fuzhou, Fujian 350015, China*)

Abstract: Formaldehyde content in waterlogged food products (water risen sea cucumber) was measured by using spectrophotometer, and the various factors affecting measurement were analyzed and assessed. Then the mathematical model of uncertainty was established to systematically calculate the uncertainty of each components and the uncertainty of the influencing factors. The results showed that the main factors affecting formaldehyde content measurement in waterlogged food products were the repetitive operating process in test, the accuracy of the standard operating fluid and the accuracy of the concentration of distillate.

Key words: formaldehyde; waterlogged food products; measure; evaluation of uncertainty

甲醛是一种毒性很强的、破坏生物细胞蛋白质的原生质物质, 可引起人体过敏、肠道刺激反应、食物中毒等疾患。国内外学者对大量食品研究后发现, 甲醛广泛地存在于天然食品中, 含量在 0.5~30 mg/kg 之间。食品中甲醛的检测方法不同, 其测定的结果也存在差异。本研究根据国家计量技术规范^[1]的要求, 在《卫生部关于印发面粉、油脂中过氧化苯甲酰测定等检验方法的通知》(卫法监发[2001] 159 号) 测试水发产品甲醛含量方法的基础上, 对测定结果的不确定度进行评定^[2], 以期建立一套较为合理、完整的评价方案。

1 材料与方法

1.1 试验材料

水发产品选取水发海参为试材, 对其中甲醛含

量测定不确定度进行研究。

1.2 试验方法

1.2.1 方法 水发产品放入磷酸溶液中加热蒸馏, 样品中的甲醛被蒸出后被冰浴的蒸馏水吸收。将吸收液定容后取适量显色, 经显色剂中乙酰丙酮及铵离子与吸收液中的甲醛反应生成黄色物质。用分光光度计测量吸光度并比较标准曲线得到甲醛含量^[3]。

1.2.2 步骤 ①称取水发海参 10 g, 置于 500 mL 蒸馏瓶中, 加入蒸馏水 20 mL、液体石蜡 2.5 mL 和磷酸溶液(浓度为 10%) 10 mL, 使冷凝管下口插入盛有 10 mL 冰浴的蒸馏水中, 立即通入水蒸气蒸馏; 准确收集蒸馏液至 150 mL, 用容量瓶定容至 200 mL; 使用试剂空白作对照。②吸取 5 μg/mL 的甲醛标准工作液 0、0.25、0.5、1.0、2.0、

3.0、4.0、5.0 mL, 补充蒸馏水至 10 mL, 加入乙酰丙酮溶液 1 mL, 混匀, 沸水浴 3 min, 冷却。减去零管吸光度后, 绘制标准曲线。③准确吸取 10 mL 蒸馏液至 10 mL 比色管, 用零管调零, 于波长 435 nm 处测量其吸光度, 查标准曲线计算样品甲醛含量。

1.2.3 测定公式 甲醛含量的计算公式为:

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 1000 \times V_2}{m \times V_1 \times 1000}$$

式中, X 为样品中游离甲醛的含量 (mg/kg), A_1 为测定用样品液中甲醛的质量 (μg), A_0 为测定用空白液中甲醛的质量 (μg), V_1 为测定用样品溶液体积 (mL), V_2 为蒸馏液总体积 (mL), m 为样品质量 (g)。

利用公式, 计算甲醛标准工作液的相对标准不确定度 [$u_{rel} C(\text{CH}_2\text{O})$]、蒸馏液中甲醛的浓度的相对标准不确定度 [$u_{rel}(c_0)$]、样品质量的相对标准不确定度 [$u_{rel}(m)$]、蒸馏液总体积的相对

标准不确定度 [$u_{rel}(V_2)$]。并取同一样品做 6 组重复实验, 因显色用蒸馏液的体积 V_1 仅为 10 mL, 故其体积对实验结果不确定度的影响可忽略不计, 从而确定多次重复实验的相对标准不确定度。

其中, [$u_{rel} C(\text{CH}_2\text{O})$] 主要受甲醛标准溶液的标定和甲醛标准工作液的逐级稀释配制等过程的不确定度的影响, 属于 A 类不确定度; 构成 [$u_{rel}(c_0)$] 的主要是甲醛标准曲线吸光度的不确定度和甲醛标准工作液浓度的不确定度; [$u_{rel}(m)$] 和 [$u_{rel}(V_2)$] 主要来源于称样用的电子天平系统的不确定度、蒸馏液定容用容量瓶的不确定度和蒸馏液因温度变化产生的不确定度, 可由经验或产品计量证书得到, 属于 B 类不确定度。

2 不确定度来源分析

从水发海参中甲醛含量测定过程、公式和结果, 分析甲醛测定不确定度并绘制不确定度评定鱼刺图 (图 1)。

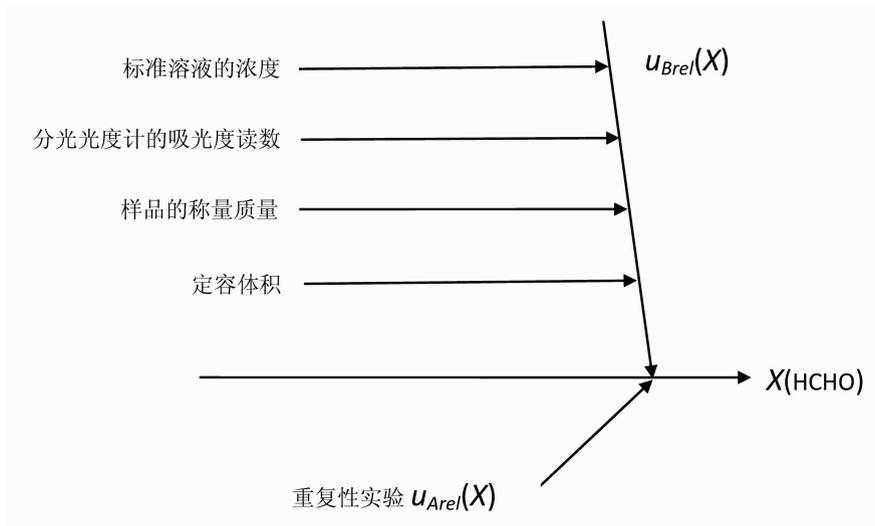


图 1 不确定度来源分析图

3 测定中各分量的不确定度评定

3.1 甲醛标准溶液的不确定度评定 [$u_{rel} C(\text{CH}_2\text{O})$]

3.1.1 标准工作液浓度的不确定度 甲醛标准贮备溶液 (1 mg/mL) 经硫代硫酸钠标准溶液标定得到。甲醛标准工作液 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 由甲醛标准贮备液逐级稀释得到。经分析, 甲醛标准工作液的不确定度主要来自于甲醛标准贮备液的标定不确定度、硫代硫酸钠标准溶液的不确定度及容量瓶的不确定度。

①甲醛标准贮备液标定过程的不确定度。标定液的 V_3 体积 50 mL, 2 次平行滴定用标定液体积偏差为 0.03 mL, 按三角分布计算, 甲醛标准贮备液标定的标准不确定度为:

$$u(V_3) = \frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_3) = \frac{u(V_3)}{50} = \frac{0.012}{50} = 0.00024$$

②标定甲醛标液用硫代硫酸钠标准溶液的不确

定度。由已知的硫代硫酸钠标准溶液 ($C(Na_2S_2O_3) = 0.1056 \pm 0.00027 \text{ mol/L}$; $k=2$) 的不确定度评定中可以得出其相对标准不确定度为： $u_{rel}C(Na_2S_2O_3) = 0.00027 \div 0.1056 = 0.00256$ ，属于 B 类不确定度。

③容量瓶校准的不确定度 $u_{rel}(V_4)$ [4]。标准溶液定容用容量瓶 100 mL，由莆田市计量所《100

mL 容量瓶检定证书》可知其容量误差为 $+0.04 \text{ mL}$ ，属于 B 类不确定度，其相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(V_4) = \frac{0.04}{\sqrt{3} \times 100} = 0.000231$$

合成以上各不确定度分量，甲醛标准工作液浓度的不确定度为：

$$\begin{aligned} u_{rel}C(CH_2O) &= \sqrt{[u_{rel}(V_3)]^2 + [u_{rel}C(Na_2S_2O_3)]^2 + [u_{rel}(V_4)]^2} \\ &= \sqrt{(0.00024)^2 + (0.00256)^2 + (0.000231)^2} \\ &= 0.002582 \end{aligned}$$

3.1.2 蒸馏液甲醛的浓度的不确定度 $[u_{rel}(c_0)]$

由莆田市计量所《UV-2550 分光光度计检定证书》可知，实验室的分光光度计 (UV-2550) 透射比准确度为 -0.6% ，则其标准不确定度为： $0.6\% \div 100\% = 0.006$ 。

由表 1 可知，样液的吸光度 $ABS_1 = 0.017$ ，即： $\lg \frac{I_t}{I_0} = -0.017$ ，得： $\frac{I_t}{I_0} = 10^{-0.017} = 0.9616$ ；

试剂空白的吸光度 $ABS_0 = 0.012$ ，即： $\lg \frac{I_t}{I_0} = -0.012$ ，得： $\frac{I_t}{I_0} = 10^{-0.012} = 1.0280$ 。

此处，由于输入量的上界和下界并不对称，因此按平均分布近似评定。则样品溶液吸光度的不确定度为：

$$u_{1rel}(A) = \sqrt{\frac{[\lg(0.9616 + 0.006) - \lg(0.9616 - 0.006)]^2}{16}} = 0.001355$$

试剂空白吸光度的不确定度为：

$$u_{0rel}(A) = \sqrt{\frac{[\lg(1.028 + 0.006) - \lg(1.028 - 0.006)]^2}{16}} = 0.001267$$

两者合成得：

$$u(c_0) = \sqrt{u_{1rel}^2(A) + u_{0rel}^2(A)} = \sqrt{0.001355^2 + 0.001267^2} = 0.001855$$

合成标准溶液及样液吸光度得到蒸馏液浓度总的相对标准不确定度为：

$$u_{rel}(c_0) = \sqrt{u_{rel}^2C(CH_2O) + u^2(c_0)} = \sqrt{(0.002582)^2 + (0.001855)^2} = 0.00318$$

3.2 样品质量的相对标准不确定度评定 $[u_{rel}(m)]$

本次实验样品称量用 1% 电子天平 (最大允许误差为 $\pm 0.01 \text{ g}$)。忽略温度和湿度对称量的影响，则样品质量的不确定度主要受天平本身的系统误差的影响。按矩形分布，样品称量质量的标准不确定度为：

$$u(m) = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 0.0058$$

质量的相对标准不确定度为： $u_{rel}(m) = \frac{0.0058}{10.01} = 0.00058$ 。

3.3 蒸馏液定容体积相对标准不确定度评定 $[u_{rel}(V_2)]$

蒸馏液定容体积的不确定度主要由环境温度波动对溶液体积影响的不确定度和样液定容用容量瓶本身的不确定度构成。

3.3.1 校准容量瓶的不确定度 蒸馏液定容用的 200 mL 容量瓶，由莆田市计量所《200 mL 容量瓶检定证书》可得出，制造商提供的 20°C 的体积为 $(200+0.12) \text{ mL}$ ，属于 A 类不确定度，按三角分布计算，校准容量瓶的标准不确定度为：

$$u_1(V_2) = \frac{0.12}{\sqrt{6}} = 0.0490$$

3.3.2 蒸馏液体积受温度波动影响的不确定度

因次溶液的体积变化明显大于容量瓶的体积变化,故只考虑温度变化对样液体积影响,对容量瓶体积的影响忽略不计。实际温差 5°C ,水的体积膨胀系数为 2.1×10^{-4} ,受温度影响产生的体积变化为 $\pm(200 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}) = 0.0168 \text{ mL}$ 。按矩形分布计算,受温度波动影响的蒸馏液体积标准不确定度为:

$$u_2(V_2) = \frac{0.0168}{\sqrt{3}} = 0.00970$$

合成两个分量得到样液体积的标准不确定度为:

$$u(V_2) = \sqrt{0.0490^2 + 0.00970^2} = 0.0500$$

样液体积的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(V_2) = \frac{0.0500}{200} = 0.00025$$

3.4 重复实验的不确定度评定

采用6次重复试验,相关数据覆盖取样称量、样品蒸馏到检测上机及最终计算结果等试验全过程,属于A类不确定度(表1)。

表1 样品中甲醛的测定数据

项目	1	2	3	4	5	6	平均值
质量 $m(\text{g})$	10.00	10.01	10.01	10.01	9.99	10.02	10.01
蒸馏体积 $V_2(\text{mL})$	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
空白吸光度 ABS_0	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
样品吸光度 ABS_1	0.018	0.016	0.016	0.017	0.018	0.018	0.017
$A_0(\mu\text{g})$	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403	0.403
$A_1(\mu\text{g})$	0.708	0.608	0.655	0.689	0.696	0.724	0.680
甲醛含量 $X(\text{mg}/\text{kg})$	0.610	0.410	0.503	0.571	0.587	0.641	0.554

甲醛含量结果的标准偏差为:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (X_i - \bar{X})^2}{6-1}} = \sqrt{\frac{0.03542}{5}} = 0.0842$$

6次重复测定的标准不确定度:

$$u(X) = \frac{S_x}{\sqrt{6}} = \frac{0.0842}{\sqrt{6}} = 0.0344$$

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(X) = \frac{0.0344}{0.554} = 0.0621$$

4 结果分析

4.1 合成标准不确定度

将上述各不确定度分量汇总于表2。

表2 各不确定度分量汇总

来源	数值	标准不确定度 $u(X)$	相对标准不确定度 $u_{rel}(X)$
浓度 $C_0(\mu\text{g}/\text{mL})$	0.554	0.00574	0.00318
质量 $m(\text{g})$	10.01	0.0058	0.00058
体积 $V_2(\text{mL})$	200.00	0.0500	0.00025
重复实验 $X(\text{mg}/\text{kg})$	0.554	0.0344	0.0621

上述各分量合成的该样品甲醛含量测定的相对标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{rel}(X) &= \sqrt{u_{rel}^2(c) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(V_2) + u_{rel}^2(x)} \\ &= \sqrt{0.00318^2 + 0.00058^2 + 0.00025^2 + 0.0621^2} \\ &= 0.0622 \end{aligned}$$

因此甲醛含量测定的标准不确定度 $u(X) = 0.0622 \times 0.554 = 0.0345$ 。

4.2 扩展不确定度

按正态分布计算，取包含因子 $k=3$ （置信水平为 99%），样品甲醛含量测定的扩展不确定度为： $U(X) = k \times u(X) = 3 \times 0.0345 = 0.1035$

5 讨论

通过从取样称量、样品蒸馏到检测上机及最终计算结果等全过程不确定度的分析，得出以下结论：在 $k=3$ （置信水平为 99%）时，样品甲醛含量测定的扩展不确定度 $U=0.1035$ 。由此可以看出，影响水发产品中甲醛含量测定结果的主要因素是试验重复性操作的过程、标液及蒸馏液浓度的精

确度，而其他因素的影响较小。通过此次评定，我们在水发产品中甲醛测定中应该做到以下两点：一是在测定水发产品的甲醛含量时必须尽可能精确配制标准溶液；二是在检测过程中必须严格按照规范操作，以确保实验数据的准确。

参考文献：

- [1] CNAS-CL01: 2006 (ISO/IEC17025: 2005), 检测和校准实验室认可准则 [S].
- [2] JJF1059-1999, 测量不确定度评定与表示 [S].
- [3] 周德庆, 马敬军, 曾名勇. 乙酰丙酮法测定水产中甲醛含量结果不确定度研究 [J]. 海洋水产研究, 2003, 24 (3): 55-59.
- [4] JJG 196-2006, 常用玻璃量器检定规程 [S].

《台湾农业探索》杂志诚征论文

(双月刊, 1979年创办, 1985年公开发行)

<http://www.twnt.cn>

主管单位: 福建省农业科学院

主办单位: 福建省台湾农业研究中心, 福建省农业科学院农业经济与科技信息研究所

协办单位: 中国农业科学院海峡两岸农业研究中心, 闽台经济文化交往促进会农业分会

国内统一连续出版物号: CN 35-1190/S

国际标准连续出版物号: ISSN 1673-5617

《台湾农业探索》致力于传播台湾农村社会发展、农业高科技及经济发展的动态与成效, 探索海峡两岸农业科技与经济合作交流的热点、难点问题, 报道海西农业科技成果、农业经济发展管理理论与实践经验, 旨在促进海峡两岸农业科技、经济、文化的交流与合作, 有效服务海西经济发展, 为海峡两岸农业科技与经贸合作搭建交流平台。被中国学术期刊(光盘版)、“CNKI中国期刊全文数据库”、“万方数据——数字化期刊群”和“中文科技期刊数据库”等11种国内外著名数据库、期刊网收录。

栏目设置与选题范围:

- ◆台湾现代农业 (选题范围: 台湾农业科技研究、农村经济发展、乡村文化建设、农业休闲产业、农村财务与金融、农业资源利用与管理等科研成果)
- ◆两岸合作交流 (选题范围: 两岸农业科技、经济发展比较与合作, 台湾农民创业园规划与建设, 台湾农业新品种、新技术引进示范与推广等科研成果)
- ◆农业经济管理 (选题范围: 农村产业经济、农业资源管理、农产品贸易、农业企业发展、乡村旅游经济、农业农村政策、农村人力资源、农业工程规划、农村金融保险等科研成果)
- ◆现代农业科技 (选题范围: 植物生理、遗传育种、生物技术、耕作栽培、植物保护、土壤肥料、畜牧兽医、水产养殖、园艺绿化、农机推广、加工贮藏、质量安全、分析测试等研究报告、综述和简报)
- ◆国际农业论坛 (选题范围: 世界其他国家农业科技、经济发展研究的总结与分析报告)
- ◆农业科研管理 (选题范围: 科研管理、院所制度创新、科研档案建设、科技创新与服务等研究成果)

《台湾农业探索》是传播海峡两岸农业科技发展与对台农业研究最新成果的有效载体, 是沟通海峡两岸农业经验的交流平台, 了解海峡两岸农业交流与合作动态的重要窗口。据《“中国知网”〈台湾农业探索〉发行与传播统计报告》显示, 2010年《台湾农业探索》机构用户和个人读者广泛分布于海内外, 除中国大陆地区外, 海外(包括中国港、澳、台地区, 北美、澳洲、西欧、韩国、日本、东南亚等地区)机构用户达51个。

投稿方式:

(1) 邮箱投稿: twnt@163.com 或 twnt@qq.com

(2) 在线投稿: 本刊网站 <http://www.twnt.cn>, 点选“作者服务中心”→“在线投稿”, 注册账号并填妥基本资料后在线投稿

欢迎咨询: 电话: 0591-87869435 QQ: 843932322 2456684671