

紫外分光光度法测定蔬菜中硝酸盐含量的不确定度评定

陆 萍, 蒋丽君, 戴慧峰

(上海市松江区食用农产品安全监督检测中心, 201611)

摘要: 为评定紫外分光光度法测定蔬菜中硝酸盐含量的测量不确定度, 建立了数学模型。不确定度的主要分量为校正过程、溶液体积和样品称量 3 个方面, 计算不确定度分量并合成, 结果表明 测量结果的不确定度主要来源于校正过程引入的不确定度, 硝酸盐含量测定结果为 $(1\ 284 \pm 34)$ mg/kg。

关键词: 紫外分光光度法; 硝酸盐; 蔬菜; 不确定度

紫外分光光度法具有操作简便、适应性广、快速等优点, 在药品检验、食品检验等学科中被广泛应用^[1-5]。该方法的不确定度来源有很多, 如取样量、样品处理、容量仪器、测量仪器、测定方法等。笔者根据 JJF 1059—1999《测定不确定度评定与标示》中的有关规定, 以硝酸盐为例。建立紫外分光光度法测定硝酸盐含量的不确定度计算模型, 对该法的不确定度来源及大小进行分析评定, 并探讨该法在应用过程中应注意的问题, 以提高数据和测量结果的准确性和可靠性。

1 材料和方法

1.1 材料、试剂与仪器

盐酸、氢氧化铵、活性炭、正辛醇、硫酸锌、亚铁氰化钾, 均为分析纯。硝酸钾, 为优级纯, 经 (110 ± 5) °C 烘干至恒备用。

UV-2550 紫外可见分光光度计 (岛津); PL202-L 型电子天平、BS224S 型电子天平。50 mL、100 mL 容量瓶; 1 mL、5 mL、10 mL 移液管。

1.2 实验原理

用 pH 9.6~9.7 的氨缓冲液提取样品中的硝酸根

离子, 同时加入活性炭去除色素类, 加沉淀剂去除蛋白质及其他干扰物质。利用硝酸根离子和亚硝酸根离子在紫外区 219 nm 处具有等吸收波长的特性, 测定提取液的吸光度, 其测得结果为硝酸盐和亚硝酸盐吸光度的总和, 鉴于新鲜蔬菜、水果中亚硝酸盐含量甚微, 可忽略不计, 测定结果即为硝酸盐的吸光度。可从工作曲线上查得相应的质量浓度, 计算样品中硝酸盐的含量。

1.3 试验方法

1.3.1 试样制备与试剂配制

根据 NY/T 1279—2007《蔬菜、水果中硝酸盐的测定 紫外分光光度法》对蔬菜样品进行清洗、粉碎与制备, 并配制所需试剂。

1.3.2 提取与测定

称取制备好的样品 2.00 g (精确至 0.01 g) 于 50 mL 烧杯中, 用 50 mL 水分次将样品转移到 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 氨缓冲液、2 g 活性炭, 振荡 30 min, 加入亚铁氰化钾溶液和硫酸锌溶液各 2 mL, 充分混匀, 加水定容至 100 mL, 摇匀, 放置 5 min, 用定量滤纸过滤。同时做空白试验。根据需要, 吸取 10 mL 提取液, 稀释定容至 50 mL, 摇匀。用 1 cm 石英比色皿, 于 219 nm 处测定吸光度。

1.4 数学模型

测定蔬菜中硝酸盐含量的数学模型为:

$$\omega = \frac{\rho \times V_1 \times V_3}{m \times V_2}$$

式中: ω 为样品中硝酸盐含量; ρ 为从工作曲线查得测试液中硝酸盐质量浓度; V_1 为提取液定容体积; V_2 为吸取滤液体积; V_3 为待测液定容体积; m 为样品质量。

1.5 不确定度来源分析

根据JJF 1135—2005《化学分析不确定度评定》可知,其不确定度来源为:(1)校正过程引入的不确定度;(2)样品提取稀释过程中产生的不确定度;(3)样品称量引入的不确定度。

2 结果与分析

2.1 校正过程引入的不确定度

2.1.1 标准溶液配制引入的不确定度

2.1.1.1 标准物质纯度引入的相对不确定度

硝酸钾标准品的纯度不小于99.5%,其最大允许误差为0.5%,按均匀分布处理,标准样品引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}} = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.00289$ 。

2.1.1.2 标准物质称量引入的相对不确定度

用精确至0.1 mg的电子天平称取81.6 mg硝酸钾标准品,天平最大误差为0.1 mg,称量引入的不确定度属于B类不确定度。按均匀分布处理,其标准不确定度为: $u = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058$;

标准样品称量引入的标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.058}{81.6} = 0.00071。$$

2.1.1.3 标准溶液配制引入的不确定度

根据标准溶液的配制过程,称取81.6 mg硝酸盐标准品于100 mL容量瓶中,用水定容,配制成500 mg/L。用1 mL移液管分别吸取0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL到50 mL容量瓶中,定容,得到浓度为0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L硝酸钾工作液。查移液管、容量瓶的检定证书,得出以下几个不确定度:

$u_{(V100 \text{ mL 容量瓶})} = 0.06 / \sqrt{3} = 0.035$, 计算得出 $u_{\text{rel}} = 0.00035$;

$u_{(V50 \text{ mL 容量瓶})} = 0.04 / \sqrt{3} = 0.023$, 计算得出 $u_{\text{rel}} = 0.00046$;

$u_{(V1 \text{ mL 移液管})} = 0.003 / \sqrt{3} = 0.0017$, 计算得出 $u_{\text{rel}(0.2 \text{ mL})} = 0.0085$ $u_{\text{rel}(0.4 \text{ mL})} = 0.0042$ $u_{\text{rel}(0.6 \text{ mL})} = 0.0028$ $u_{\text{rel}(0.8 \text{ mL})} = 0.0021$ $u_{\text{rel}(1.0 \text{ mL})} = 0.0017$;

因此,

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.00035^2 + 5 \times 0.00046^2 + 0.0085^2 + 0.0042^2 + 0.0028^2 + 0.0021^2 + 0.0017^2} = 0.0103$$

则标准溶液配制产生的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.00289^2 + 0.00071^2 + 0.0103^2} = 0.0107。$$

2.1.2 标准工作曲线拟合引入的不确定度

由化学工作站计算得出直线性方程: $y=0.0644x+0.0011$, $r=0.99996$,按实验方法对样品溶液测量2次,由吸光度通过直线方程求得 $c_0=5.1476 \text{ mg/L}$ 。由拟合直线求 c_0 时产生的标准不确定 u 按以下公式计算:

$$u = \frac{S_R}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2}}$$

式中: u :由拟合直线求得 c_0 时产生的不确定度; S_R :直线的残余标准差,由化学工作站直接得出,为0.00151; p :样品溶液测定次数, $p=6$; n :标准溶液的测定总次数, $n=15$; B_1 :直线方程的斜率,为0.0644; c_0 :样品溶液中硝酸盐的浓度,mg/L; $\bar{c}$:标准溶液中硝酸盐的测定平均值,mg/L; c_j :标准溶液中硝酸盐的测定值,mg/L。

将以上数据带入计算公式得出,标准不确定度 $u=0.0115 \text{ mg/L}$, 则 $u_{\text{rel}}=u/c_0=0.00223$ 。

2.1.3 重复测量引入的不确定度

重复测定蔬菜样品中硝酸盐含量6次,测定值分别为1 286 mg/L、1 268 mg/L、1 288 mg/L、1 287 mg/L、1 286 mg/L、1 288 mg/L,平均值为1 284 mg/L,标准偏差 s 为7.81 mg/L。

由以上数据计算获得测定蔬菜中硝酸盐1次产生的标准不确定度为: $u=s=7.81$;

则: $u_{\text{rel}}=u/\bar{X}=0.0061$ 。

将上述不确定度分量合成得:

$$u_{\text{rel}}=u(c_0)/c_0=\sqrt{0.0107^2+0.00223^2+0.0061^2}=0.0125;$$

则: $u(c_0)=0.0125 \times 5.1476=0.064 \text{ mg/L}$ 。

2.2 溶液体积引入的不确定度

根据1.3.2可以得知样品提取液为100 mL,用标示为A级的移液管取10 mL样品溶液移入标示为A级的50 mL容量瓶中,按JJG 196—2006《常用玻璃量器》中规定,按均匀分布转换为标准不确定度为:

$$u_{(V100 \text{ mL 容量瓶})}=0.1/\sqrt{3}=0.058, \text{ 计算得出 } u_{\text{rel}}=0.00058;$$

$$u_{(V50 \text{ mL 容量瓶})}=0.05/\sqrt{3}=0.029, \text{ 计算得出 } u_{\text{rel}}=0.00058;$$

$$u_{(V10 \text{ mL 移液管})}=0.05/\sqrt{3}=0.029, \text{ 计算得出 } u_{\text{rel}(10)}=0.0029;$$

集约化育苗设施改造对周年育苗的影响

姬德刚, 王洪涛

(山东省枣庄市农业高新技术示范园区管理办公室, 277300)

摘要: 为实现周年集约化育苗, 对普通育苗温室进行了一系列设施改造, 并在改造温室中进行常规育苗试验。试验结果表明, 改造后的温室增温、保温和降温效果良好, 培育出的种苗生长快且质量好, 为周年育苗提供了基础。

关键词: 育苗设施; 改造; 周年生产; 集约化育苗

集约化育苗是以穴盘育苗为基础, 利用先进的育苗设施和设备将现代生物技术、环境调控技术、灌溉技术、管理技术贯穿育苗的整个过程, 以现代化、企业化的模式组织育苗生产和经营, 从而实现育苗的规模化生产, 这种育苗方式采用自动化(或人工)播种并集中育苗, 节省人力物力。穴盘苗质

量轻且基质保水保肥能力强, 适宜长途运输, 成苗率高, 定植后不伤根, 无缓苗期, 抗逆性强, 是近几年来出现的一项先进技术, 具有显著的节本增效作用、技术引领作用和产业带动作用。目前越来越受到人们的重视, 已被列为山东省蔬菜振兴“十二五”规划重点扶持项目。

在实现周年生产的目标中, 集约化育苗面临夏季高温、冬季低温等实际困难, 因此, 需要通过设施改造来提高对环境的抵御能力, 以实现周年集约化育苗。

1 材料和方法

1.1 供试材料

早熟西瓜品种“开杂十一”、葫芦砧木, 荷兰

$$\text{则 } u_{\text{rel}(V)} = \sqrt{2 \times 0.00058^2 + 0.0029^2} = 0.00301。$$

2.3 样品质量引入的不确定度

天平鉴定证书给出载荷为 $0 < m \leq 50 \text{ g}$, 鉴定结果为 0.01 g , 按均匀分布转换成标准不确定度为 $0.01/\sqrt{3} = 0.0058 \text{ g}$ 。重复称量 10 次, 测定的样品标准偏差为 0.0047 g 。因此:

$$u(m) = \sqrt{0.0058^2 + 0.0047^2} = 0.00746 \text{ g}。$$

样品质量为 2.00 g , 故: $u(m)/m = 0.00746/2 = 0.00373$ 。

2.4 合成标准不确定度及扩展部确定

$$\frac{u(w)}{w} = \sqrt{0.0125^2 + 0.00301^2 + 0.00373^2} = 0.0134$$

则: $u(w) = 1284 \times 0.0134 = 17 \text{ mg/kg}$

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为: $U = u(w) \times 2 = 34 \text{ mg/kg}$ 。

2.5 结果报告

紫外分光光度法测定蔬菜中硝酸盐含量, 称量为 2.00 g 时, 测得的结果为 $(1\ 284 \pm 34) \text{ mg/kg}$, $k=2$ 。

3 结论

综上所述, 测量结果的不确定度主要来源于校正过程引入的不确定度, 其次是样品质量引入的不确定度。

参考文献

- [1] 王连珠. 原子吸收法测定蔬菜罐头中铜含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量, 2003, 12(2): 7-9.
- [2] 李英奇. 紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮的不确定度评定[J]. 河南化工, 2010, 27(4): 19-21.
- [3] 周峡. 分光光度法测定催化剂中钛含量的不确定度评定[J]. 分析与检测, 2010(4): 31-34.
- [4] 莫姿丽, 黄诺嘉. 紫外分光光度法测定维生素 B1 片含量的不确定度分析[J]. 海峡药学, 2009, 21(6): 87-89.
- [5] 梁水明. 高效液相色谱法测定原料乳与乳制品中三聚氰胺的不确定度[J]. 化学分析计量, 2009, 18(6): 10-12. 图