

蒸馏-乙酸铅吸收滴定法测定东北黑木耳中二氧化硫含量的不确定度分析

王春丽¹, 王洋², 李晓娟³, 赵丽娟¹

(1. 哈尔滨市产品质量综合检验检测中心, 哈尔滨 150036; 2. 黑龙江民族职业学院食品学院, 哈尔滨 150066; 3. 黑龙江省农业科学院生物技术研究所, 哈尔滨 150028)

摘要: 本文章评定了蒸馏-乙酸铅吸收滴定法测定东北黑木耳中二氧化硫含量的不确定度。方法: 依据 GB 5009.34-2016 食品中二氧化硫的测定、JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示和 CNAS-GL006: 2018 化学分析中不确定度的评估指南, 建立了二氧化硫不确定度评定数学模型, 并对二氧化硫测定过程中引入的不确定度进行分类和量化, 分别计算出各不确定度分量的标准不确定度和相对不确定度。东北黑木耳中二氧化硫含量的合成相对标准不确定度为 0.038 g/kg, 二氧化硫残留量测定结果为 (3.10±0.038) g/kg。黑木耳中二氧化硫含量的不确定度主要由碘标准溶液浓度和滴定实际消耗碘标准溶液体积引入, 其次是由样品测量重复性引入, 实验时需多加注意, 以便提高数据准确性。

关键词: 滴定法; 东北黑木耳; 二氧化硫; 不确定度; 评定

中图分类号: O657; TS219

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2021)06-0114-04

Distillation-Lead Acetate Absorption Titration Method for Determination of Northeast Black Fungus Uncertainty Analysis of Sulfur Dioxide Content

WANG Chunli¹, WANG Yang², LI Xiaojuan³, ZHAO Lijuan¹

(1. Harbin Product Quality Comprehensive Inspection and Testing Center, Harbin 150036; 2. College of Food Science, Heilongjiang Vocational College for Nationalities, Harbin 150066; 3. Institute of Biotechnology, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150028, China)

Abstract: To determine the uncertainty of determination of sulfur dioxide in Northeast black fungus by distillation-lead acetate absorption titration, this paper had made a great effort. According to GB 5009.34-2016 food sulfur dioxide determination, JJF 1059.1-2012 measurement uncertainty evaluation and representation and CNAS-GL006: 2018 chemical analysis uncertainty assessment guideline, the mathematical model of sulfur dioxide uncertainty evaluation was established. The uncertainty introduced in the determination process of sulfur dioxide is classified and quantified, and the standard uncertainty and relative uncertainty components of each uncertainty component are calculated separately. The relative standard uncertainty of sulfur dioxide content in Northeast black fungus was 0.038 g/kg, and the residual sulfur dioxide content was (3.10±0.038) g/kg. The uncertainty of sulfur dioxide content in black fungus is mainly introduced by the concentration of iodine standard solution and the volume of iodine standard solution actually consumed by titration. Besides, it is introduced by the repeatability of sample measurement. More attention should be paid during the period of experiment, so as to improve the accuracy of the experiment data.

Key words: Titration; Northeast black fungus; Sulfur dioxide; Uncertainty; Assessment

木耳, 别名黑木耳、光木耳。属担子菌纲, 木耳目, 木耳科。色泽黑褐, 质地柔软, 味道鲜美。有养血驻颜、软化血管、降低血脂、排出体内代谢废物和防治缺铁性贫血等功效^[1-4]。受气候条件

影响, 东北昼夜温差大, 更适宜木耳生长, 因而全国木耳以东北黑木耳品质最佳。黑木耳干制的传统做法是在采收烘干后用硫磺进行熏蒸, 一则使产品外观更美, 二则可以减少虫害。现在的商家受利益驱使, 将黑木耳浸泡在亚硫酸盐溶液中, 以达到增重、护色和防腐的作用。二氧化硫及其衍生物是一种全身性毒物, 不仅对人的呼吸和生殖系统产生危害, 还会引起脑、肝、脾、肾病变^[5-6]。

收稿日期: 2019-12-04

基金项目: 黑龙江省农业科学院创新工程项目(2019YYF021)

作者简介: 王春丽(1980-), 女, 高级农艺师, 硕士, 主要从事食品检验检测工作。

有些不良商家使用含铅汞等重金属杂质的工业用硫黄熏蒸二氧化硫,还可能造成砷、汞等重金属的残留,严重地威胁到消费者的身体健康。

截至目前,中文文献中对黑木耳中硒、灰分、粗脂肪和粗纤维含量的不确定度进行了分析^[7-10],但未见关于黑木耳中二氧化硫含量不确定度的报道。本文依据GB 5009.34-2016食品中二氧化硫的测定^[11]、JJF 1059.1-2012测量不确定度评定与表示^[12]和CNAS-GL006:2018化学分析中不确定度的评估指南^[13],建立二氧化硫不确定度评定数学模型^[14-15],并对二氧化硫测定过程中引入的不确定度进行分类和量化,分别计算各不确定度分量的标准不确定度和相对不确定度分量。黑木耳中二氧化硫含量不确定度的评定,为快速准确测定黑木耳中二氧化硫含量提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

盐酸(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、可溶性淀粉(分析纯)、乙酸铅(分析纯);盐酸溶液(1+1)、淀粉指示剂(10 g/L)、乙酸铅溶液(20 g/L)、碘滴定溶液标准物质(0.100 0 mol/L)。

1.2 仪器与设备

全玻璃蒸馏装置(500 mL)、酸式滴定管(25 mL)、剪切式粉碎机、分析天平(感量0.001 g)、碘量瓶(500 mL)、移液器(10 mL)、容量瓶(100 mL)。

1.3 试验条件

取适量东北黑木耳样品,剪成小块并用剪切式粉碎机剪碎,搅拌均匀后,称取5 g均匀样品(精确至0.001 g),置于500 mL蒸馏瓶中,加入250 mL水,装上冷凝装置,冷凝管下端插入预先备有25 mL乙酸铅吸收液的碘量瓶的液面下,然后在蒸馏瓶中加入10 mL盐酸溶液,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,同时做空白试验。向取下的碘量瓶中依次加入10 mL盐酸,1 mL淀粉指示液,摇匀之后用碘标准溶液滴定至溶液颜色变蓝且30 s内不褪色为止,记录消耗的碘标准滴定溶液体积。

2 测量不确定度数学模型和来源

2.1 数学模型

$$X = \frac{(V - V_0) \times 0.032 \times c \times 1000}{m}$$

式中:X为试样中的二氧化硫总含量(以SO₂计),

g/kg;V为滴定样品所用的碘标准溶液体积,mL;V₀为空白试验所用的碘标准溶液体积,mL;0.032为1 mL碘标准溶液[c($\frac{1}{2}$ I₂)=1.0 mol/L]相当于二氧化硫的质量,g;c为碘标准溶液浓度,mol/L;m为试样质量,g。

2.2 测量不确定度的主要来源

根据整个实验过程和建立的数学模型可知,蒸馏-乙酸铅吸收滴定法测定东北黑木耳中二氧化硫含量的不确定度来源主要有以下几方面:

2.2.1 黑木耳样品称量时引入的不确定度

样品称量时引入的不确定度主要来源于分析天平。分析天平在称量过程中自身存在着系统误差,可由天平的计量证书计算得到,属于B类不确定度。由计量证书可知千分之一天平的线性为±2 mg,所引起的不确定度按矩形分布来计算(取包含因子k=√3),因此,天平的线性分量 $u(m_1) = \frac{2 \text{ mg}}{\sqrt{3}} = 0.001 15 \text{ g}$,线性分量应重复计算两次,其

标准不确定度为 $u(m) = \sqrt{2 \times u(m_1)^2} = 0.001 63 \text{ g}$,样品称量质量为5.008 g,其相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(m) = 0.001 63 / 5.008 = 0.000 325$ 。

2.2.2 滴定实际消耗碘标准溶液体积(V-V₀)引入的不确定度

滴定实际所消耗的碘标准溶液体积引入的不确定度,分量由两部分组成:一部分来源于实验过程中使用的滴定管(25 mL)滴定体积产生的不确定度,可由《JJG 196-2006 常用玻璃量器》查询得到。A级滴定管(25 mL)的容量允差为±0.04 mL。属于B类不确定度,按三角形分布计算(取包含因子k=√6),则标准不确定度 $u_1 = 0.04 / \sqrt{6} = 0.016 3 \text{ mL}$;另一部分是校准温度与实验室温度差引起的体积不确定度。仪器的校准温度为20 °C,而实验室的工作温度为(20±5) °C,校正温度相差5 °C,水在20 °C时的膨胀系数为2.1×10⁻⁴ /°C,本实验消耗碘标准溶液体积为5.25 mL,按矩形分布来计算(取包含因子k=√3)。因此,其不确定度分量 $u_2 = 5.25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.003 18 \text{ (mL)}$ 。

则标准不确定度为

$$u(V) = \sqrt{0.016 3^2 + 0.003 18^2} = 0.016 6 \text{ (mL)}。$$

$u(V_0)$ 的不确定度分量同 $u(V)$ 一样,也是由两部分组成:一部分是滴定管滴定体积产生的不确定度, $u_{01} = 0.04 / \sqrt{6} = 0.016 3 \text{ (mL)}$;另一部分是由校准温度与实验室温度差引起的体积不确定

度,由于空白所消耗的碘标准溶液体积为0.40 mL,非常小,所以由温度引起的偏差可忽略不计。因此,标准不确定度 $u(V_0)=u_1=0.0163$ mL。

合成上述不确定度分量, $u(V-V_0)=\sqrt{u(V)^2+u(V_0)^2}=\sqrt{0.0166^2+0.0163^2}=0.0233$ (mL)。

则消耗碘标准溶液体积的相对标准不确定度为 $u_{rel}(V-V_0)=\frac{u(V-V_0)}{V-V_0}=\frac{0.0233}{5.25-0.40}=0.00480$ 。

2.2.3 碘标准溶液浓度引入的不确定度

本实验直接购买碘滴定溶液国家标准物质,无需自己配制标定。因此,碘标准溶液浓度引入的不确定度主要来源于有证标准物质、可调移液器、容量瓶和环境温度等。

2.2.3.1 由碘滴定溶液标准物质的认定证书可得标准储存溶液的合成不确定度 $u(C_1)$

由碘滴定溶液标准物质的认定证书可知:碘标准溶液浓度为0.1000 mol/L,扩展不确定度为0.2%,置信水平为95%,取包含因子 $k=2$,扩展不确定度为合成标准不确定度与包含因子的乘积。因此,碘标准溶液的合成标准不确定度为:

$$u_{rel}(C_1)=\frac{0.002}{2}=0.001$$

2.2.3.2 可调移液器(10 mL)引入的不确定度

可调移液器检定证书中给出:可调移液器(10 mL)容量允差为 ± 0.06 mL,按均匀分布计算(取包含因子 $k=\sqrt{3}$),产生的标准不确定度为

$$u(V_{移})=\frac{0.06}{\sqrt{3}}=0.0346$$
(mL)。

温度校准:校准温度为20℃,而实验室工作温度为(20 \pm 5)℃,校正温度相差5℃,水在20℃时的膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,本实验使用移液器(10 mL)移取碘滴定溶液标准物质10 mL,按矩形分布来计算(取包含因子 $k=\sqrt{3}$)。因此,其不确定度分量 $u_{(温度)}=10\times 2.1\times 10^{-4}\times 5/\sqrt{3}=0.00606$ mL。

重复校准:移液器吸满10 mL进行称量,重复10次,得标准偏差为0.0035 mL,直接作为标准不确定度 $u_{移}(校准)$ 。

$$u(移液器)=\sqrt{u^2(v_{移})+u^2(温度)+u_{移}^2(校准)}=\sqrt{0.0346^2+0.00606^2+0.0035^2}=0.0353$$
 mL

$$u_{rel}(移液器)=\frac{u(移液器)}{10}=\frac{0.0353}{10}=0.00353$$

2.2.3.3 容量瓶(100 mL)定容引入的不确定度

容量瓶(100 mL)校准:依据《JJG 196-2006 常用玻璃量器》,100 mL容量瓶(A级)容量允差为 ± 0.10 mL,按三角形分布计算(取包含因子 $k=\sqrt{6}$),则标

准不确定度为:

$$u(V_{容})=\frac{0.10}{R}=\frac{0.10}{\sqrt{6}}=0.0408$$
 mL。

温度校准:校准温度为20℃,而实验室工作温度为(20 \pm 5)℃,校正温度相差5℃。水在20℃时的膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,本实验所用容量瓶(A级)体积为100 mL,按矩形分布来计算(取包含因子 $k=\sqrt{3}$)。因此,其不确定度分量 $u_{(温度)}=100\times 2.1\times 10^{-4}\times 5/\sqrt{3}=0.0606$ mL。

重复校准:对容量瓶(A级)充满100 mL进行称量,重复10次,得标准偏差为0.02 mL,直接作为标准不确定度 $u_{容}(校准)$ 。

$$u(容量瓶)=\sqrt{u^2(v_{容})+u^2(温度)+u^2(校准)}=\sqrt{0.0408^2+0.0606^2+0.02^2}=0.0757$$
(mL)

$$u_{rel}(容量瓶)=\frac{u(容量瓶)}{100}=\frac{0.0757}{100}=0.000757$$

综上所述,则合成不确定度

$$u_{rel}(C)=\sqrt{u_{rel}^2(C_1)+u_{rel}^2(移液器)+u_{rel}^2(容量瓶)}=\sqrt{0.001^2+0.00353^2+0.000757^2}=0.00375$$

2.3 测量重复性引入的不确定度

测量重复性引起的不确定度,可以反映实验过程中存在的随机误差可能性,属于A类不确定度。黑木耳中二氧化硫测定结果,见表1。

标准不确定度为:

$$u(kep)=\frac{s(kep)}{\sqrt{8}}=\frac{0.00782}{\sqrt{8}}=0.002765$$
(g/kg)

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(kep)=\frac{u(kep)}{3.10}=\frac{0.002765}{3.10}=0.000892$$

3 合成总不确定度和扩展不确定度

不确定度分量汇总,见表2。则合成总相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(X)=\sqrt{u_{rel}^2(m)+u_{rel}^2(V-V_0)+u_{rel}^2(C)+u_{rel}^2(rep)}=\sqrt{0.000325^2+0.00480^2+0.00375^2+0.000892^2}=0.00616$$

黑木耳中二氧化硫含量测定的标准不确定度为: $u(x)=3.10\times 0.00616=0.019$ (g/kg)。扩展不确定度是合成不确定度乘以包含因子,在95%置信水平下,包含因子 $k=2$ 。因此,黑木耳中二氧化硫含量测定的相对扩展不确定度为: $U=k\times u(x)=2\times 0.019=0.038$ (g/kg)

表1 黑木耳中二氧化硫测定结果

序号	样品质量	结果 m(g/kg)	平均值 x(g/kg)	标准偏差 s(kep)(g/kg) (贝塞尔公式法计算所得)
1	5.003	3.093		
2	5.012	3.105		
3	5.008	3.103		
4	5.001	3.092		
5	5.025	3.115	3.10	0.007 82
6	5.007	3.098		
7	5.002	3.093		
8	5.006	3.098		

表2 不确定度分量汇总

分量	来源	数值	相对标准不确定度	类型
$u_{rel}(m)$	样品质量	5.008 g	0.000 325	B类
$u_{rel}(V-V_0)$	滴定实际消耗碘标准溶液体积	(5.25-0.40)mL	0.004 80	B类
$u_{rel}(C)$	碘标准溶液浓度	0.100 0 mol/L	0.003 75	B类
$u_{rel}(kep)$	重复性实验	3.10	0.000 892	A类

4 结 论

试验中测定黑木耳样品中二氧化硫真实含量可以表示为： $(3.10 \pm 0.038) \text{g/kg}$, $k=2$ 。通过不确定度的评定可以得出,本方法测量结果的不确定度主要来自碘标准溶液浓度和滴定实际消耗碘标准溶液体积,其次是样品测量的重复性。因此,在进行黑木耳样品中二氧化硫含量测定时,必须严格按照实验要求进行操作,注意影响实验结果的每一个细小因素,这样才能提高数据的准确性。

参考文献:

- [1] 郑常领,赵柄舒,王玉华,等.黑木耳多糖的磷酸化修饰及其抗氧化活性研究[J].食品工业科技,2019(17):134-141,147.
- [2] 张传儒,朱七锦,王 敏,等.食用黑木耳治疗缺铁性贫血[J].中国民间疗法,1996(6):47.
- [3] 于美汇,赵 鑫,尹红力,等.碱提醇沉黑木耳多糖体外和体内降血脂功能[J].食品科学,2017(1):232-237.
- [4] 甘 霓,吴小勇,郑传进,等.黑木耳多糖对B16黑色素瘤细胞抗肿瘤作用研究[J].广东药科大学学报,2017(6):758-762.

- [5] 张 静,马占玲,汪 莹,等.食品中亚硫酸盐的毒性和检测方法综述[J].食品安全质量检测学报,2015(8):3211-3216.
- [6] 尹 洁,朱军莉,励建荣.食品中二氧化硫的来源与检测方法[J].食品科技,2009(11):292-296.
- [7] 蔡玉红,张之鑫,武 巍,等.不同东北黑木耳中硒含量测量的不确定度评估比较[J].食品研究与开发,2018(4):107-112.
- [8] 张 爽,王 宇,任明月,等.食用菌中灰分测定结果的不确定度评定[J].吉林蔬菜,2013(12):49-52.
- [9] 王 宇,张 爽,候 宇,等.食用菌中粗脂肪测定结果不确定度的评定[J].吉林农业科学,2013(10):93-96.
- [10] 王 宇,张 爽,王 莹,等.食用菌中粗纤维测定结果的不确定度评定[J].吉林蔬菜,2013(9):34-35.
- [11] GB 5009.34-2016.食品中二氧化硫的测定[S].
- [12] JJF 1059.1-2012.测量不确定度评定与表示[S].
- [13] CNAS-GL006:2018.化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [14] 刘立译.量化分析测量不确定度指南[M].北京:中国计量出版社,2003:26-27.
- [15] 张鸟飞,许小丽,穆卫华,等.食品中亚硫酸盐测量不确定度的评定[J].计量与测试技术,2013(9):64-65,69.

(责任编辑:刘洪霞)