

食盐中碘含量的测量不确定度

李国强

(应城市疾病预防控制中心,湖北 432400)

摘要 根据《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059 - 1999),对食盐中碘含量的测量不确定度进行评定。建立数学模型,对测量不确定度分量进行分析和量化。当食盐中碘含量为 45.86 mg/kg时,合成标准不确定度为 0.21 mg/kg,扩展不确定度为 0.42 mg/kg。食盐中碘含量的测量不确定度主要来源于硫代硫酸钠标准溶液的浓度和滴定消耗的体积。

关键词 食盐 碘 不确定度 分析

推广加碘食盐是我国控制碘缺乏病的重要措施。为了提高食盐中碘含量检测的准确度,规范食盐中碘含量检测不确定度的评定,笔者对按 GB/T 5009.42 - 2003^[1]测定食盐中碘含量的测量不确定度进行了探讨。

1 测量方法

目前市场上销售的食盐,其中所加的碘绝大多数以 KD_3 形式存在。依据 GB/T 5009.42 - 2003 实验方法,按 KD_3 定量分析。称取 10.38 g 食盐样品于锥形瓶中,加水溶解后加入磷酸、碘化钾溶液,以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚消失为终点。

2 测量数学模型

食盐中碘含量测量的数学模型为:

$$X = \frac{V \times c \times M \times 1000}{m \times 6}$$

式中: X ——试样中碘的含量, mg/kg;

V ——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

M ——碘元素的摩尔质量, g/mol;

1000——换算系数;

m ——试样的质量, g;

6—— D_3^- 与 $Na_2S_2O_3$ 反应的物质的量之比^[2]。

3 不确定度分量及其计算

3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\text{rep})$

测量重复性主要包括滴定体积传输的重复性和质量称量过程的重复性,通过 10 次重复实验,得到测定结果的相对标准偏差为 0.1%,此数值可直接作为相对标准不确定度^[3]。因此,测量重复性引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 0.001$ 。

3.2 称量样品质量引入的标准不确定度 $u(m)$

本实验称量结果:称量瓶 + 食盐为 37.67 g,称量瓶为 27.29 g,食盐的取样量为 $m = 10.38$ g。

天平称量引起的不确定度主要来自三个方面:重复性、灵敏度、线性。测量重复性已包含质量称量的重复性。使用同一天平在一个较小的质量范围内进行称量,得到的质量差值灵敏度可忽略不计。依据实验要求,只须使用感量为 0.01 g 的天平,天平制造商提供的线性不确定度为 ± 5 mg,按矩形分布考虑,包含因子 $k = \sqrt{3}$,则天平称量引起的标准不确定度为 $5/\sqrt{3} = 2.89$ mg。

质量称量为两次独立的称量,因此食盐的称取量 m 的标准不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{2 \times 2.89^2} = 0.0041 \text{ g}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.0041}{10.38} = 0.00040$$

3.3 碘的摩尔质量引入的标准不确定度 $u(M)$

从最新的 IUPAC 原子量表可以得到碘元素的相对原子质量及其不确定度。每种元素的标准不确定度都是通过 IUPAC 提供的不确定度按矩形分布处理得到的,即相应的标准不确定度等于引用的不确定度除以 $\sqrt{3}$,所得结果列于表 1。

表 1 碘的摩尔质量引入的不确定度

相对原子质量	引用的不确定度	$u(M)$	$u_{\text{rel}}(M)$
126.90447	± 0.0003	0.00017	0.0000013

3.4 硫代硫酸钠标准溶液的浓度引入的标准不确定度 $u(c)$

依据 GB/T 5009.42 - 2003 的操作方法,硫代硫酸钠标准溶液是临用时用 5 mL 移液管取浓度为

收稿日期: 2005-07-20

0.09986 mol/L的硫代硫酸钠标准储备液于250 mL容量瓶中稀释定容而成,其浓度为:

$$c = 0.09986 \times 5 / 250 = 0.001997 \text{ mol/L}$$

3.4.1 用移液管移取硫代硫酸钠标准储备液的标准不确定度 $u_1(c)$

(1)移液体积的变动性或重复性引入的标准不确定度 $u_{1,1}(c)$

由校准证书的数据可知,5 mL移液管重复定量移液的标准偏差为0.01 mL,可直接作为标准不确定度,则 $u_{1,1}(c) = 0.01 \text{ mL}$ 。

(2)移液管容量的标准不确定度 $u_{1,2}(c)$

5 mL移液管容量的不确定度为 $\pm 0.02 \text{ mL}$,近似为三角形分布, $k = \sqrt{6}$,则标准不确定度为 $u_{1,2}(c) = 0.02/k = 0.0082 \text{ mL}$ 。

(3)溶液温度与移液管校准温度不同引入的标准不确定度 $u_{1,3}(c)$

移液管的校准温度为20,本实验取可能的温度变化为 ± 4 ,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{-1}$,按矩形温度分布考虑, $k = \sqrt{3}$,则 $u_{1,3}(c) = 5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/k = 0.0024 \text{ mL}$ 。

移液管移取硫代硫酸钠标准储备液引入的标准不确定度 $u_1(c)$ 由 $u_{1,1}(c)$ 、 $u_{1,2}(c)$ 、 $u_{1,3}(c)$ 合成求得:

$$u_1(c) = \sqrt{u_{1,1}^2(c) + u_{1,2}^2(c) + u_{1,3}^2(c)} \\ = 0.013 \text{ mL}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{1,rel}(c) = \frac{u_1(c)}{5} = 0.0026$$

3.4.2 用250 mL容量瓶定容硫代硫酸钠标准溶液的标准不确定度 $u_2(c)$

(1)定容至容量瓶标线时体积的变动性或重复性引入的标准不确定度 $u_{2,1}(c)$

由校准证书可知,250 mL容量瓶定容的标准偏差为0.05 mL,可直接作为标准不确定度, $u_{2,1}(c) = 0.05 \text{ mL}$ 。

(2)容量瓶容量的标准不确定度 $u_{2,2}(c)$

250 mL容量瓶的容量不确定度为 $\pm 0.5 \text{ mL}$,近似为三角形分布, $k = \sqrt{6}$,标准不确定度为 $u_{2,2}(c) = 0.5/k = 0.20 \text{ mL}$ 。

(3)溶液温度和容量瓶校准温度不同引入的标准不确定度 $u_{2,3}(c)$

按3.4.1(3)分析, $u_{2,3}(c) = 250 \times 2.1 \times 10^{-4} \times$

$$4/\sqrt{3} = 0.12 \text{ mL}。$$

$u_2(c)$ 由 $u_{2,1}(c)$ 、 $u_{2,2}(c)$ 、 $u_{2,3}(c)$ 合成:

$$u_2(c) = \sqrt{u_{2,1}^2(c) + u_{2,2}^2(c) + u_{2,3}^2(c)} = 0.24 \text{ mL}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{2,rel}(c) = \frac{u_2(c)}{250} = 0.00096$$

3.4.3 硫代硫酸钠标准储备液引入的标准不确定度 $u_3(c)$

0.09986 mol/L硫代硫酸钠标准储备液的不确定度 $u_3(c) = 0.00022 \text{ mol/L}$ 。

$$u_{3,rel}(c) = u_3(c) / 0.09986 = 0.0022$$

故硫代硫酸钠标准溶液的浓度引入的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{1,rel}^2(c) + u_{2,rel}^2(c) + u_{3,rel}^2(c)} \\ = \sqrt{0.0026^2 + 0.00096^2 + 0.0022^2} \\ = 0.0035$$

3.5 滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积引入的标准不确定度 $u(V)$

实验用25 mL滴定管,消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 $V = 11.27 \text{ mL}$ 。

(1)体积测量的重复性

测量重复性已包含体积测量的重复性。

(2)校准引入的标准不确定度 $u_1(V)$

按照国家规定,25 mL滴定管的计量允许误差为0.03 mL^[3],假定为三角形分布, $k = \sqrt{6}$,其标准不确定度 $u_1(V) = 0.03/k = 0.012 \text{ mL}$ 。

相对标准不确定度为:

$$u_{1,rel}(V) = u_1(V) / V = 0.012 / 11.27 = 0.0011$$

(3)温度变化引入的标准不确定度 $u_2(V)$

滴定管的校准温度为20,本实验取可能的温度变化为 ± 4 ,水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{-1}$,按矩形分布考虑, $k = \sqrt{3}$,温度变化引入的标准不确定度 $u_2(V) = 11.27 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 4/k = 0.0053 \text{ mL}$ 。

相对标准不确定度为:

$$u_{2,rel}(V) = u_2(V) / V = 0.00047$$

(4)终点偏差引入的标准不确定度 $u_3(V)$

实验用淀粉作指示剂,终点颜色变化为蓝色消失,实验表明滴定液的体积过量约0.05 mL,目测终点的标准不确定度 $u_3(V) = 0.03 \text{ mL}$ ^[3]。

终点偏差引入的相对标准不确定度:

$$u_{3,rel}(V) = 0.03 / 11.27 = 0.0027$$

因此,由体积测量引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{u_{1,\text{rel}}^2(V) + u_{2,\text{rel}}^2(V) + u_{3,\text{rel}}^2(V)} \\ = 0.0030$$

4 合成不确定度

实验结果的合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(X) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\text{rep}) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ = \sqrt{0.001^2 + 0.00040^2 + 0.0000013^2 + 0.0035^2 + 0.0030^2} \\ = 0.0047$$

测得碘含量为 45.86 mg/kg,则合成标准不确定度为:

$$u(X) = u_{\text{rel}}(X) \cdot X = 0.0047 \times 45.86 \\ = 0.21 \text{ mg/kg}$$

5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$,可求得扩展不确定度 $U(X)$:

$$U(X) = ku(X) = 0.42 \text{ mg/kg}$$

EVALUATION OF THE UNCERTAINTY OF MEASUREMENT FOR THE DETERMINATION OF IODINE CONTENT IN TABLE SALT

Li Guoqiang

(Yingcheng Center for Disease Control & Prevention, Yingcheng 432400, China)

ABSTRACT The uncertainty of measurement for the determination of the iodine content in table salt was evaluated according to Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement (JJF 1059 - 1999). The mathematics model was established, and the components of uncertainty in measurement were analysed and calculated. When the result of iodine content in table salt was 45.86 mg/kg, the combined uncertainty was 0.21 mg/kg, and the expanded uncertainty was 0.42 mg/kg. The major source of uncertainty were the concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standard titration solution and the lost volume in titration.

KEYWORDS table salt, iodine, uncertainty of measurement, analysis

PCEC取得国际实验室证书

不久前,在英国召开的国际电工委员会防爆电气设备标准认证体系(IECEX)年会上,成员国代表一致通过天津化工研究设计院下属的石油和化学工业电气产品防爆质量监督检验中心(PCEC)为国际电工委员会IECEX检测实验室,并授予了认可证书。

IECEX是国际电工委员会对于爆炸性环境用电气设备进行认证的体系,其最终目标是在全世界范围内接受一个标准、一个证书、一个标志。IECEX检测实验室是这一认证体系中对防爆电气设备进行检查和测试的机构,任何一个实验室所出具的检验数据和结果在IECEX体系成员国之间相互认可。PCEC此次成为IECEX检测实验室,标志着该中心防爆电气产品安全性能检测能力已达到国际水平。PCEC将成为我国防爆电气产品走向国际市场提供权威的产品质量认定依据,进一步促进我国防爆电气产品质量与国际接轨,也为国外产品进入中国市场的合格评定提供可靠的检测数据支持,更好地服务于我国危险化学品作业场所电气安全管理工作,为安全生产作出更大的贡献。

PCEC已先后获得中国实验室国家认可委员会认可,并

因此,食盐试样中碘含量的测定结果为(45.86 ± 0.42) mg/kg

6 讨论

通过食盐中碘含量测量结果合成标准不确定度的计算,可以看出不确定度分量中,硫代硫酸钠标准溶液的浓度和滴定消耗体积引入的不确定度较大,碘的摩尔质量对合成标准不确定度影响较小,根据JJF 1059 - 1999^[4]规定,该不确定度分量可以忽略,这样,在以后的类似工作中,可以对此项不予计算。另外,在滴定分析的不确定度计算中,目测终点偏差引入的不确定度是不可以忽略的。

参考文献

- 1 GB 5009.42 - 2003 食品卫生检验方法 理化部分(二)
- 2 杨惠芬.食品卫生理化检验标准手册.北京:中国标准出版社,1997.484
- 3 刘立.量化分析测量不确定度指南.北京:中国计量出版社,2003.
- 4 JJF 1059 - 1999 测量不确定度评定与表示.

获得国家安全生产监督管理总局安全生产甲级检验检测机构资质和中国船舶用电气产品型式试验和防爆电气产品检验资质,多年来承担着国家防爆电气产品质量监督和防爆电气产品生产许可证的检验工作。2003年与法国国际检验局、法国中央实验室、德国联邦物理技术研究院、俄罗斯防爆和煤矿电气设备认证中心等机构建立了互认关系,可承担欧州防爆电气产品ATEX安全认证的检验。(唐诗怡)

瑞士开发出新型细菌检测芯片

瑞士科研人员不久前发明一种微型芯片,可以在数小时内检测出对抗生素产生抗体的细菌。这一技术为开发针对疑难病症的新疗法带来希望。

该细菌检测芯片可以检测出所有对抗生素有抵抗力的革兰氏阳性菌。该项目负责人解释说,有一些细菌会对抗生素产生抵抗力,使药物不再起作用,医治起来比较困难,甚至危及人的生命。这项技术可以辨认出90种革兰氏阳性菌,其中包括引起肺炎、皮炎、血液中毒和破伤风的细菌。科研人员指出,这种新的测试方法具有快速、全面且经济的优势。

这种芯片非常适合医院使用,而且也适用于兽医界及食品工业。(高)