

罐头内壁环氧酚醛涂料甲醛含量不确定度分析

刘在美, 曹国洲*, 史红兰, 朱晓艳, 袁巍巍

(宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315012)

摘 要: 对用乙酰丙酮分光光度法测定食品罐头内壁环氧酚醛涂料中甲醛含量进行研究。建立不确定度评定程序和方法, 并依据 GB/T 5009.69—2003 建立数学模型。确定影响甲醛含量的主要因素, 归纳测定过程中不确定度的主要来源。对各不确定度分量进行量化, 经合成得到相对标准不确定度, 从而求得扩展不确定度。当甲醛含量为 0.0739mg/L 时, 相对不确定度为 0.0275, 扩展不确定度为 0.0041mg/L($k=2$)。

关键词: 乙酰丙酮分光光度法; 甲醛含量; 不确定度

Uncertainty Evaluation of Formaldehyde Content in Epoxy Phenolic Resin Coating on Internal Wall of Food Can

LIU Zai-mei, CAO Guo-zhou*, SHI Hong-lan, ZHU Xiao-yan, YUAN Wei-wei

(Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract: The acetylacetone spectrophotometric method was applied to determine formaldehyde content in epoxy phenolic resin coating on the internal wall of food can. A procedure was established to evaluate the uncertainty of the determination of formaldehyde content by this method, and a mathematical model was set up based on the Chinese national standard GB/T 5009.69—2003. The primary factors influencing formaldehyde content were confirmed, and the main origins of the uncertainty were proposed. The various factors of relative standard uncertainty were calculated and synthesized, and the expanded uncertainty was obtained. When the formaldehyde content was 0.0739 mg/L, the relative standard uncertainty was 0.0275, and the expanded uncertainty was 0.0041 mg/L ($k=2$).

Key words: acetylacetone spectrophotometric analysis; formaldehyde content; uncertainty

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)12-0226-04

目前, 甲醛已被世界卫生组织确定为致癌和致畸性物质, 在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。实验室在一些以甲醛为起始物的食品接触材料及制品中检测出大量残留甲醛单体, 该单体随着制品与食品接触而迁移到食品中, 直接危害消费者的健康。因此, 食品接触材料中甲醛迁移量的检测是关系消费者健康安全的重要项目, 也是国家标准强制规定的项目。按照国家标准规定, 在食品罐头内壁环氧酚醛涂料中甲醛迁移量不得超过 0.1mg/L^[1], 在这种要求下对甲醛迁移量测定结果的不确定度进行分析是很重要的。

1 料与方法

1.1 材料与试剂

乙酰丙酮、无水乙酸钠、冰乙酸(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

乙酰丙酮溶液: 称取 15g 乙酸钠溶于适量水中, 移

入 100ml 的容量瓶。加入 40 μ l 乙酰丙酮和 1.0ml 冰乙酸, 用水定容至刻度。此溶液 pH 值约为 6; 乙酰丙酮空白溶液: 除不加乙酰丙酮外按乙酰丙酮溶液配制。

甲醛标准储备溶液(1000 μ g/ml) 国家标准物质研究中心; 甲醛标准溶液: 用无分度吸管准确吸取 10.00ml 甲醛标准储备溶液于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 此液含甲醛 100 μ g/ml, 0~4℃ 保存, 有效期 3 个月; 甲醛标准工作溶液: 用无分度吸管准确吸取 10.00ml 甲醛标准溶液于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 此液含甲醛 10 μ g/ml, 现用现配。

1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计、水浴锅。

1.3 方法

按照国家标准 GB/T5009.69—2003《食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法》^[2]处理样品, 置于预热至 95℃ 的 100ml 水中, 将其在 95℃ 的水浴锅内放置

收稿日期: 2008-10-05

作者简介: 刘在美(1979-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事矿产品分析和食品包装容器分析。E-mail: zaimeilzm@163.com

* 通讯作者: 曹国洲(1970-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事金属材料分析。E-mail: caogz@nbciq.gov.cn

30min, 取出样品, 冷却浸泡液。移取 5.0ml 浸泡液, 加入 10ml 比色管中, 然后加入 5.0ml 乙酰丙酮溶液, 盖上瓶塞后充分摇匀。将比色管在 40℃ 水浴中放置 30min, 取出后在冰水浴中冷却 2min, 摇匀, 测量甲醛含量。其数学模型为:

$$X = \frac{C \times V}{2 \times S}$$

式中: X 为浸泡液中甲醛的质量浓度换算成样品每平方米面积加入 2ml 浸泡液计算所得的结果值, mg/L; C 为浸泡液中甲醛测定值, mg/L; V 为浸泡液总体积, ml; S 为待测样品用于浸泡的表面积, cm²; 2 是每平方米样品面积加入 2ml 浸泡液。

2 结果与分析

2.1 测定结果

按照 1.3 节方法对同一样品独立测试十次, 结果见表 1。

2.2 测量不确定度的主要来源

检测过程和数学模型分析表明, 不确定度的主要来源有以下几方面:

分光光度法测定浓度引入的相对不确定度 $u_r(C)$: 标准系列溶液引入的相对不确定度 $u_r(C_{\text{系标}})$; 标准曲线线性回归引入的相对不确定度 $u_r(C_{\text{回}})$; 分光光度计测量引入的相对不确定度 $u_r(A)$ 。

浸泡液体积引入的相对不确定度 $u_r(V)$: 量筒校准引入的相对不确定度; 温度变化引入的相对不确定度; 读数引入的相对不确定度。

样品的面积测量引起的相对不确定度 $u_r(S)$: 米尺校准引入的相对不确定度; 测量重复性相对不确定度。

测量重复性引入的相对不确定度 $u_r(\text{rep}_x)$ 。

2.2.1 分光光度法测定浓度过程引入的不确定度

分光光度法测定过程引入的标准不确定度是由标准储备溶液稀释配制成标准工作溶液, 再稀释配制成标准系列溶液, 标准曲线线性回归引起的标准不确定度和分光光度计的不确定度组成。

2.2.1.1 标准系列溶液引起的标准不确定度

甲醛标准储备溶液所附证书表明, 该溶液的浓度 1000mg/L, 其相对不确定度为 1.5%, 则 $u_r(C_{\text{标}}) = 0.015$ 。

$u_r(C_{\text{标}})$ 为甲醛标准储备溶液的相对标准不确定度; $C_{\text{标}}$ 表示标准溶液的浓度; V_{100} 表示 100ml 量筒的体积。

由标准储备溶液, 10ml 单标移液管和 100ml 容量瓶稀释得 10mg/L 标准工作溶液, 再由 1ml 和 5ml 分度移液管、5ml 单标移液管从 10mg/L 甲醛标准工作溶液配制标准系列溶液。

表 2 容量瓶和移液管的相对标准不确定度

Table 2 Relative standard uncertainty for volumetric flask and pipettes

规格(A级)	标准不确定度		温度误差(±3℃, 置信水平为95%)	相对标准不确定度 $u_r(V)$
	容量允许误差*	估读误差*		
100ml 容量瓶	0.10ml/√3	0.004V ₁₀₀ /√3	$V_{100} \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} U_r(V_{100})$	0.0026
10ml 单标移液管	0.020 ml/√3	0.004V ₁₀ /√3	$V_{10} \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} U_r(V_{10})$	0.0028
1ml 分度移液管	0.008ml/√3	0.004V ₁ /√3	$V_1 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} U_r(V_1)$	0.0053
5ml 分度移液管	0.025ml/√3	0.004V ₅ /√3	$V_5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} U_r(V_{分5})$	0.0038
5ml 单标移液管	0.015ml/√3	0.004V ₅ /√3	$V_5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} U_r(V_{单5})$	0.0031

注: *.服从均匀分布。 $u_r(V) = \sqrt{\text{容量允许误差}^2 + \text{估读误差}^2 + \text{温度误差}^2}$ 。

100mg/L 甲醛标准溶液的相对标准不确定度: $u_r(C_{\text{标100}})$
 $= \sqrt{u_r^2(V_{100}) + u_r^2(V_{10}) + u_r^2(C_{\text{标}})} = \sqrt{0.0026^2 + 0.0028^2 + 0.015^2} = 0.0155$

10mg/L 甲醛标准溶液的相对标准不确定度: $u_r(C_{\text{标10}})$
 $= \sqrt{u_r^2(V_{100}) + u_r^2(V_{10}) + u_r^2(C_{\text{标100}})} = \sqrt{0.0026^2 + 0.0028^2 + 0.0155^2} = 0.0160$

系列标准溶液的相对标准不确定度:

$u_r(C_{\text{系标}}) = \sqrt{u_r^2(V_1) + u_r^2(V_{分5}) + u_r^2(V_{单5}) + u_r^2(C_{\text{标10}})}$
 $= \sqrt{0.0053^2 + 0.0038^2 + 0.0031^2 + 0.0160^2} = 0.0176$

式中: $C_{\text{标100}}$ 表示 100mg/L 的甲醛标准溶液的浓度; $u_r(C_{\text{标100}})$ 表示 100mg/L 甲醛标准溶液的相对标准不确定度。 $u_r(C_{\text{标10}})$ 、 $u_r(C_{\text{系标}})$ 的解释同上。

2.2.1.2 标准曲线线性回归引起的不确定度

表 3 甲醛系列标准溶液测量结果

Table 3 Determination results of standard solutions of formaldehyde series

管号	1	2	3	4	5	6	7	8
空白溶液	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00	
甲醛浓度 (mg/L)	1	0.0070	0.0267	0.0535	0.0831	0.1076	0.1350	0.2014
2	0.0069	0.0268	0.0533	0.0832	0.1077	0.1351	0.2012	0.2673
3	0.0071	0.0269	0.0534	0.0830	0.1078	0.1349	0.2013	0.2674
吸光度								
平均值	0.0070	0.0268	0.0534	0.0831	0.1077	0.1350	0.2013	0.2674

表 1 食品罐头容器内壁环氧酚醛涂料中甲醛含量的测定结果

Table 1 Determination results of formaldehyde content in epoxy phenolic resin coating on internal wall of food can

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
浓度 C(mg/L)	0.2888	0.2948	0.2932	0.2862	0.2979	0.2957	0.2889	0.3022	0.3091	0.2974	0.2954
浓度 X(mg/L)	0.0722	0.0737	0.0733	0.0716	0.0745	0.0739	0.0722	0.0756	0.0773	0.0744	0.0739

甲醛标准系列溶液测量结果见表3,经计算得出的线性回归直线方程: $A=0.13348C+0.00101$, C 为甲醛浓度, A 为吸光度; 线性最小二乘法拟合结果曲线斜率 $b=0.13348$, 曲线截距 $a=0.00101$, 曲线的相关系数 $r=0.99985$, 则标准偏差 S 为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m [A_{ij} - (a + bC_j)]^2}{nm - 2}} = 0.0014, S_{xx} = \sum_{j=1}^n [C_j - \bar{C}]^2 = 3.169$$

待测样品测定10次的浓度的平均值 $\bar{C}$ 为 0.2954 mg/L , 则标准曲线线性回归引起的不确定度为:

$$u(C_{\text{回}}) = \frac{S}{Cb_N} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} - \bar{C}_{\text{标}})^2}{S_{xx}}} = \frac{0.001}{0.13348 \times 0.2954} \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{24} + \frac{(0.2954 - 0.8125)^2}{3.169}}$$

$$= 0.0169$$

式中: b 为曲线斜率; P 为待测样品测定次数; A_{ij} 为校准标准溶液 j 浓度的第 i 次吸光度(表示不同浓度不同次数的吸光度; 如 $C_2 = 0.20 \text{ mg/L}$ 甲醛浓度的第3次的吸光度为 $A_{23} = 0.0071$); C_j 为校准标准溶液的浓度; n 为测试校准溶液浓度的次数; m 为每种标准溶液浓度的测定次数; $\bar{C}_j$ 为待测样品溶液的浓度平均值; $\bar{C}_{\text{标}}$ 为不同校准标准溶液的平均值。

2.2.1.3 分光光度计测量不确定度

根据检定证书, 分光光度计透射比的测量误差相对不确定度为 $u(T) = 0.10\%$ (均匀分布), 因吸光度 $A = \lg(1/T)^{[3]}$, $[\lg(1/T)]' = -1/(T \ln 10) = -0.4343 \times 1/T = -0.4343 \times 10^A$, $A = \lg(1/T)$, 从扩大不确定度的角度考虑, 则此公式中吸光度选用实验过程中的最大值, 见表3, 则吸光度的标准不确定度 $u(A)$ 为:

$$u(A) = \frac{[\lg(1/T)]'}{\sqrt{3}} \times u(T) = \frac{-0.4343 \times 10^A \times u(T)}{\sqrt{3}}$$

$$= \frac{-0.4343 \times 10^{0.2674} \times 0.001}{\sqrt{3}} = 0.0005$$

则吸光度的相对不确定度 $u_r(A)$ 为:

$$u_r(A) = u(A)/A = 0.0005/0.2674 = 0.0019$$

分光光度法测定浓度过程引起的相对标准不确定度 $u_r(C)$ 的合成:

$$u_r(C) = \sqrt{u_r^2(C_{\text{系标}}) + u_r^2(C_{\text{回}}) + u_r^2(A)} = \sqrt{0.0176^2 + 0.0169^2 + 0.0019^2}$$

$$= 0.0245$$

2.2.2 浸泡液体积的不确定度

本实验所用的浸泡液为去离子水, 用100ml量筒准确移取100ml去离子水加入到烧杯内, 然后将烧杯置于 95°C 的水浴锅内, 预热至 95°C , 加入4块正方形检验样品, 保温30min。然后将待检测的浸泡液移入100ml容量瓶内待检。

2.2.2.1 量筒的不确定度

本实验采用的100ml量筒, 容量允许误差为 $\pm 1 \text{ ml}$, 设其不确定度服从均匀分布, 故其标准不确定度为 $1 \text{ ml}/\sqrt{3} = 0.577 \text{ ml}$ 。

2.2.2.2 温度变化引起的不确定度

假设温度温差为 $\pm 3^\circ\text{C}$ (置信水平为95%), 对水体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 则体积变化的区间为 $100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.063 \text{ ml}$, 标准偏差为 $0.063/1.96 = 0.032 \text{ ml}$ 。

2.2.2.3 读数引起的不确定度

充满液体至量筒刻度的估读误差为 $0.005 V_{100}/\sqrt{3} = 0.289 \text{ ml}$ (均匀分布)。

2.2.2.4 体积不确定度合成

以上三项不确定度的合成, 得到体积的标准不确定度 $u(V)$:

$$u_v = \sqrt{0.577^2 + 0.032^2 + 0.289^2} = 0.646 \text{ ml}$$

体积的相对标准不确定度 $u_r(V)$:

$$u_r(V) = u(V)/V = 0.646 \div 100 = 0.0065$$

2.2.3 检测样品表面积的不确定度

本实验检测样品尺寸为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 环氧酚醛涂片4块, 故 $S = 200 \text{ cm}^2$, 用普通米尺量取其尺寸。

2.2.3.1 米尺校准引起的不确定度

本试验采用米尺最大量程为 30 cm , 最小刻度为 0.1 cm , 其校准偏差为 $\pm 0.05 \text{ cm}$, 设其不确定度服从均匀分布, 故其标准不确定度为 $0.05 \text{ cm}/\sqrt{3} = 0.0289 \text{ cm}$ 。米尺校准引起的边长相对不确定度 $u_r(a_{\text{校}})$ 为:

$$u_r(a_{\text{校}}) = \frac{0.0289}{5} = 0.0058$$

2.2.3.2 测量重复性引起的不确定度

对样品边长(a)重复测量10次, 测得结果为: 5.00、5.01、5.00、4.99、5.01、4.96、5.02、5.00、4.99、5.02 cm。

重复性测量边长的平均值:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^{10} a_i}{n} = 5.00 \text{ cm}$$

边长测量的重复性相对标准不确定度:

$$u_r(\text{rep}) = \frac{S_a}{\bar{a}\sqrt{n}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (a_i - \bar{a})^2}{n-1}}}{\bar{a}\sqrt{n}} = 0.0011$$

2.2.3.3 表面积不确定度合成

将2.2.3.1、2.2.3.2节中两项公式合成得样品面积的相对不确定度 $u_r(S)$ 为:

$$u_r(S) = \sqrt{2u^2(a_{\text{校}}) + 2u^2(\text{rep}_a)} = \sqrt{2(0.0058)^2 + 2(0.0011)^2} = 0.0083$$

2.2.4 测量重复性引入的不确定度

利用表1中的测量结果,按照A类评定测量重复性的相对标准不确定度。按贝塞尔公式求得标准偏差(n=10)为:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0017$$

重复性的标准不确定度 $u_{\text{rep}}(X)$ 为:

$$u_{\text{rep}}(X) = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0.0017}{\sqrt{10}} = 0.0005$$

重复性的相对标准不确定度 $u_r(\text{rep}_x)$:

$$u_r(\text{rep}_x) = \frac{u_{\text{rep}}(X)}{\bar{X}} = \frac{0.0005}{0.0739} = 0.0068$$

式中: X 为浸泡液中甲醛的质量浓度换算成样品每平方厘米表面积加入 2ml 浸泡液计算所得的结果值, mg/L; S 为浸泡液中甲醛的质量浓度测量的标准偏差; $\bar{X}$ 为浸泡液中甲醛的质量浓度的平均值, 数据见表 1。

2.2.5 合成相对标准不确定度

由 2.2.1~2.2.4 节中所得数据可得合成相对标准不确

定度为:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u^2(C) + u^2(V) + u^2(S) + u^2(\text{rep}_x)} \\ = \sqrt{0.0245^2 + 0.0065^2 + 0.0083^2 + 0.0068^2} = 0.0275$$

2.3 扩展不确定度分析

当置信概率为 95% 时, 扩展因子 $k=2$, 则扩展不确定度为 $U=2 \times 0.0739 \times 0.0275 = 0.0041\text{mg/L}$, 甲醛含量的测定结果可表示为 $X=0.0739 \pm 0.0041\text{mg/L}$, $k=2$ 。

3 结 论

通过评估, 认为影响甲醛含量测定不确定度的主要因素为分光光度法测量过程, 这其中包括标准工作溶液的配制和拟合工作曲线的线性。相对而言, 浸泡液体积和检验样品面积的不确定度比较小, 可通过重复测量来减小这部分的贡献。

参考文献:

- [1] 顾振华, 张维兰, 屠用利. GB 4805—1994 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 轻工业部食品发酵工业科学研究所, 上海市食品工业研究所, 上海市卫生防疫站. GB/T 5009.69—2003 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社.
- [3] 杜书利, 张志清, 谢军燕, 等. JJG 196—2006 常用玻璃量器[S]. 北京: 中国计量出版社.
- [4] 武汉大学, 分析化学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 358.