

虾青素油灰分测定的不确定度评定

田树兴*, 蒋子华

(云南爱尔康生物技术有限公司分析测试中心, 楚雄 675000)

摘要: **目的** 建立虾青素油灰分测定的不确定度的评定方法。**方法** 采用国标方法 GB 5009.4-2016《食品中灰分的测定》第一法对虾青素油灰分进行测定, 依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》对测定中的各分量分析量化, 评定出被测量的标准不确定度和扩展不确定度, 给出各分量对不确定度的贡献。**结果** 通过计算, 相对标准不确定度 $u_c(x)=0.019$ g/100 g, 扩展不确定度 $U=0.038$ g/100 g。**结论** 此次评定不确定度的主要来源为灰分质量 m 引入的, 样品质量 M 引入的不确定度贡献很小。对重量法测样品灰分的不确定度评定时, 其分量不确定度的贡献大小不是恒定的, 不确定度贡献的大小应根据样品中灰分质量来判断。

关键词: 虾青素油; 灰分; 不确定度; 评定

Evaluation of uncertainty of determination of ash in astaxanthin oil

TIAN Shu-Xing*, JIANG Zi-Hua

(Analysis and Testing Center of Yunnan Erkang Biotechnology Co., Ltd., Chuxiong 675000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an evaluation method for evaluation of uncertainty of determination of ash in astaxanthin oil. **Methods** The ash in astaxanthin oil was detected by GB5009.4-2016 *Determination of ash in food method I*. According to JJF 1059.1-2012 *Evaluation and expression of measurement uncertainty*, the quantitative analysis of each component in the measurement was carried out. The standard uncertainty and expanded uncertainty of the measurement were evaluated, and the contribution of each component to the uncertainty was given. **Results** Through calculation, the relative standard uncertainty was $u_c(x)=0.019$ g/100 g, and the extended uncertainty was $U=0.038$ g/100 g. **Conclusion** The main source of uncertainty in this evaluation is the introduction of ash mass m , and the uncertainty contribution of sample mass M is very small. When evaluating the uncertainty of gravimetric ashes measurement, the contribution of component uncertainty is not constant. The contribution of uncertainty should be judged according to the quality of ash in samples.

KEY WORDS: astaxanthin oil; ash; measurement uncertainty; evaluation

1 引言

虾青素油是以人工培养的雨生红球藻为原料经提取精制而成^[1]; 虾青素可提高人体的抗氧化能力, 提高免疫力, 预防肿瘤、心血管疾病、糖尿病等慢性疾病的发生发展, 在延缓衰老等方面具有积极的促进作用^[2-6]。

食品的总灰分含量是控制食品成品或半成品质量的重要依据, 是评定食品是否卫生有没有污染, 判断食品是否掺假, 评价营养的重要参考指标^[7]。近年来对灰分的不确定度评定有很多, 但对虾青素油中灰分测定的不确定度评定鲜有报道^[8-12]。

本次评定依据国家标准测定出虾青素油中灰分的含

*通讯作者: 田树兴, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: tianshuxing12@163.com

*Corresponding author: TIAN Shu-Xing, Assistant Engineer, Analysis and Testing Center of Yunnan Erkang Biotechnology Co., Ltd., Chuxiong 675000, China. E-mail: tianshuxing12@163.com

量,再对其不确定度进行分析和评定,量化每个分量,明确各个不确定度分量对实验结果的影响^[13-16],以期建立虾青素油灰分不确定度的评定方法、提高实验室检测水平及出具准确公正的检测报告提供参考依据和技术支持^[17,18]。

2 材料与方法

2.1 设备与材料

SX2-4-10NP 箱式电阻炉(上海一恒科技有限公司); XSE204 电子天平(瑞士梅特勒-托利多集团); DK-98-II 电子万用电炉(天津市泰斯特仪器有限公司); 普通干燥器(口径 210 mm); 30 mL 瓷坩埚。

2.2 测量方法

2.2.1 坩埚恒重

取 30 mL 的瓷坩埚,置于箱式电阻炉,在 550 °C±25 °C 下灼烧 0.5 h,冷却至 200 °C 左右,取出放入干燥器内冷却 0.5 h,称量,重复灼烧至前后 2 次称量相差不超过 0.5 mg。

2.2.2 样品测量

将样品混合均匀后准确称取 3 g(精确至 0.0001 g)左右,放入恒重好的坩埚中。先在电炉上以小火加热使其充分炭化至无烟,然后置于箱式电阻炉中,在 550 °C±25 °C 下灼烧 4 h,冷却至 200 °C 左右,取出放入干燥器内冷却 30 min,称量前如发现灼烧残渣有炭粒时,应向试样中滴入少许水湿润,使结块松散,蒸干水分再次灼烧至无炭粒即表示灰化完全,方可称量。重复灼烧至前后 2 次称量相差不超过 0.5 mg。按下式(1)计算灰分含量(g/100 g)。

2.3 评定方法

2.3.1 数学模型

$$X = \frac{m}{M} = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_2 - m_0)} \times 100 \tag{1}$$

式中: X 为灰分含量, g/100 g; m_0 为坩埚的质量, g; m_1 为坩埚和灰分的质量, g; m_2 为坩埚和试样的质量, g。

2.3.2 不确定度来源

从数学模型分析可得出不确定度的来源主要有:灰分质量 m 、试样质量 M 和重复性引入的不确定度。测量不确定度的因果关系图如图 1 所示。

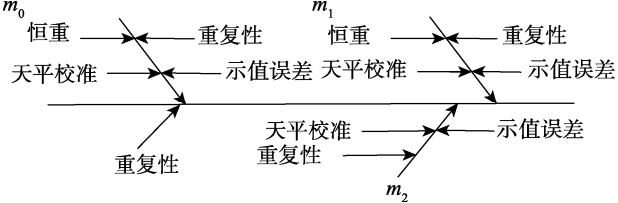


图 1 虾青素油样品中灰分含量测量不确定度的因果关系图
Fig.1 Causality diagram of uncertainty in measurement of ash content in astaxanthin oil samples

3 结果与分析

3.1 重复性实验引入的不确定度

对同一虾青素油样品进行 8 次测量,8 次测量的结果见下表 1。根据国标要求精密度为在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5%^[13],取最大值 0.155 g/100 g,最小值 0.148 g/100 g,则精密度:

$$\frac{|x_{\max} - x_{\min}|}{x} = \frac{|0.155 - 0.148|}{0.1515} \times 100\% = 4.62\%;$$

按贝塞尔公式计算,实验的标准偏差为:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8 (x_i - \bar{x})^2}{8 - 1}} = 0.00325 \text{ g/100 g};$$

实验重复性引入的标准不确定度为:

$$u(x) = \frac{s(x)}{\sqrt{8}} = 0.00115 \text{ g/100 g};$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(x) = \frac{u(x)}{x} = \frac{0.00115}{0.152} = 0.00757 \text{ }。$$

3.2 质量测量引入的不确定度

3.2.1 样品质量 M 引入的不确定度

(1) m_0 引入的不确定度

主要由重复性实验、天平的示值误差、天平校准和恒重称量引入。

① 重复性实验

由于灰分含量测定的重复性是利用上述实际实验结果来评估的,在其中已包含考虑了所有的随机变量的贡献,故分量 m_0 、 m_2 重复性实验引入的不确定度无需再次考虑。

表 1 灰分含量实验数据和分析结果
Table 1 Test data and analysis results of ash content

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
样品质量/g	3.0341	3.1106	3.0188	3.0405	3.0886	3.0514	3.0964	3.1081	3.0686
灰分的质量/g	0.0047	0.0048	0.0045	0.0045	0.0046	0.0047	0.0048	0.0046	0.00465
灰分 x /(g/100 g)	0.155	0.154	0.149	0.148	0.149	0.154	0.155	0.148	0.152

②天平的示值误差

采用同一台天平进行差值测量, 天平的示值误差被抵消, 故分量 m_0 、 m_1 、 m_2 天平的示值误差引入的不确定度可不予考虑。

③天平校准

电子天平经检定合格, 检定证书结果标明: ($0 \leq m \leq 50$ g) 其最大允许误差为 ± 0.5 mg, 按矩形分布考虑, $k = \sqrt{3}$, 则天平校准引入的不确定度为:

$$u_1(m_0) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg} \quad (2)$$

④恒重称量

瓷坩埚重复灼烧至前后 2 次称量相差不超过 0.5 mg, 即恒重称量的最大允差为 ± 0.5 mg, 按矩形分布考虑, $k = \sqrt{3}$, 则恒重称量引入的不确定度为:

$$u_2(m_0) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg} \quad (3)$$

由 m_0 引入的不确定度为:

$$u(m_0) = \sqrt{u_1^2(m_0) + u_2^2(m_0)} = \sqrt{0.289^2 + 0.289^2} = 0.409 \text{ mg}。$$

(2) m_2 引入的不确定度

主要由重复性实验、天平的示值误差和天平校准引入, 按(2)公式, 天平校准引入的不确定度为:

$$u(m_2) = \frac{0.5}{\sqrt{3}} = 0.289 \text{ mg};$$

样品质量 M 引入的不确定度为:

$$u(M) = \sqrt{u^2(m_2) + u^2(m_0)} = \sqrt{0.289^2 + 0.409^2} = 0.501 \text{ mg};$$

样品称量的平均值为 3.0686 g, 其相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(M) = \frac{u(M)}{1000 \times 3.0686} = \frac{0.501}{1000 \times 3.0686} = 0.000163。$$

3.2.2 灰分质量 m 引入的不确定度(1) m_1 引入的不确定度

主要由重复性实验、天平的示值误差、天平校准和恒重称量引入; 按上式(2)、(3)则 m_1 引入的不确定度为: $u(m_1) = 0.409 \text{ mg}。$

(2) 灰分质量 m 引入的不确定度为:

$$u(m) = \sqrt{u^2(m_1) + u^2(m_0)} = \sqrt{0.409^2 + 0.409^2} = 0.578 \text{ mg};$$

(3) 灰分质量的平均值为 0.00465 g, 其相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{1000 \times 0.00465} = \frac{0.578}{1000 \times 0.00465} = 0.124。$$

3.3 合成标准不确定度和相对标准不确定度

合成标准不确定度为:

$$\begin{aligned} u(x) &= \sqrt{u_{rel}^2(y) + u_{rel}^2(M) + u_{rel}^2(m)} \\ &= \sqrt{0.00757^2 + 0.000163^2 + 0.124^2} = 0.124。 \end{aligned}$$

相对标准不确定度为:

$$u_c(x) = 0.152 \times u(x) = 0.019 \text{ g/100 g}。$$

3.4 扩展不确定度

由于无法确定其不确定度分布, 故按常规取包含因子 $k=2$, 其扩展不确定度为:

$$U = u_c(x) \times 2 = 0.019 \times 2 = 0.038 \text{ g/100 g}。$$

3.5 测量结果报告

按国家标准现行虾青素油灰分测量^[13], 当灰分含量为 0.152 g/100 g 时, 其扩展不确定度为: $U=0.038$ g/100 g, $k=2$ 。

4 结论与讨论

本文通过对虾青素油灰分不确定度评定, 得出虾青素油灰分的相对标准不确定度 $u_c(x)=0.019$ g/100 g, 扩展不确定度 $U=0.038$ g/100 g。其中重复性实验引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(x)=0.00757$, 虾青素油的质量 M 引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(M)=0.000163$, 灰分质量 m 引入的相对标准不确定度 $u_{rel}(m)=0.124$ 。重复性实验引入的不确定度和灰分质量引入的不确定度贡献较大^[8,12]。

以此次评定的方法为例, 当样品的灰分含量越大时, 其引入的相对标准不确定度贡献就越小。然而重复性实验引入的相对标准不确定度和样品质量引入的相对标准不确定度不会改变。因此, 对重量法测样品灰分的不确定度评定时, 其分量不确定度的贡献大小不是恒定的, 不确定度分量贡献的大小应根据样品中灰分质量来判断。

参考文献

- [1] T/CCCMHPIE 1.21-2016 植物提取物虾青素油[S].
T/CCCMHPIE 1.21-2016 Astaxanthin oil, a plant extract [S].
- [2] 吴丽君, 郭新明. 虾青素及运动对人体抗氧化能力、血乳酸、血尿酸代谢的影响[J]. 体育科学, 2017, 37(1): 62-67, 80.
Wu LJ, Guo XM. Effect of astaxanthin and exercise on antioxidant capacity of human body, blood lactic acid and blood uric acid metabolism [J]. China Sport Sci, 2017, 37(1): 62-67, 80.
- [3] 彭亮, 赵鹏, 李彬, 等. 虾青素的抗氧化作用及对人体健康的影响[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(04): 313-316.
Peng L, Zhao P, Li B, et al. Antioxidant effects and impact on human health of astaxanthin [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(4): 313-316.
- [4] 凌善锋. 虾青素的研究进展[J]. 生物学通报, 2003, 38(11): 4-5.
Ling SF. Advancement of research on astaxanthin [J]. Bull Biol, 2003, 38(11): 4-5.
- [5] 武万强, 刘学波. 虾青素生物功能的研究进展[J]. 农产品加工学刊, 2012, 292(9): 91-96.
Wu WQ, Liu XB. A review of biological activities of astaxanthin [J]. Acad Period Farm Prod Process, 2012, 292(9): 91-96.
- [6] 祝美云, 王艳萍, 曹发昊, 等. 虾青素的生物功效及其应用[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(24): 6517-6518.

- Zhu MY, Wang YP, Cao FH, *et al.* Discussion on the biological efficacy and the application of astaxanthin [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2006, 34(24): 6517–6518.
- [7] 段甜甜, 张亮. 食品中灰分测定的方法及意义[J]. *中国科技博览*, 2012, (31): 633–634.
- Duan TT, Zhang L. Method and significance of ash determination in food [J]. *China Sci Technol Rev*, 2012, (31): 633–634.
- [8] 姜英, 李晓冬. 面粉中灰分测量及其测量不确定度评估[J]. *现代仪器*, 2005, 11(3): 43–44.
- Jiang Y, Li XD. Uncertainty evaluation of ash content in wheat flour [J]. *Mod Instrum*, 2005, 11(3): 43–44.
- [9] 赵艳芬. 橡胶灰分测定的不确定度评定[J]. *橡胶科技市场*, 2005, (13): 12–13.
- Zhao YF. Evaluation of uncertainty in rubber ash determination [J]. *China Rubber Sci Technol Market*, 2005, (13): 12–13.
- [10] 高水凤, 韩梅, 黄永东. 小麦粉灰分测量结果不确定度的评定[J]. *现代农业科学*, 2008, 33(4): 47–49.
- Gao SF, Han M, Huang YD. Evaluation of uncertainty in measurement of ash content in wheat flour [J]. *Grain Sci Technol Econom*, 2008, 33(4): 47–49.
- [11] 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.
- Zhang S, Wang Y, Ren MY, *et al.* Uncertainty evaluation of ash determination results in edible fungi [J]. *Jilin Veget*, 2013, (12): 49–52.
- [12] 李春燕, 吕立盈, 陈东红. 松香中灰分的测量结果不确定度的评定[J]. *广西民族大学学报(自然科学版)*, 2013, 19(4): 81–83.
- Li CY, Lv LY, Chen DH. Evaluation of uncertainty of ash measurement results in rosin [J]. *J Guangxi Univ National (Nat Sci Ed)*, 2013, 19(4): 81–83.
- [13] GB 5009.4-2016 食品安全国家标准 食品中灰分的测定[S].
- GB 5009.4-2016 National food safety standard-Determination of ash in food [S].
- [14] GB/T 27418-2007 测量不确定度评定和表示[S].
- GB/T 27418-2007 Evaluation and presentation of measurement uncertainty [S].
- [15] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- JJF 1059.1-2012 Evaluation and representation of measurement uncertainty [S].
- [16] CNAS-CL01-G003 测量不确定度的要求[S].
- CNAS-CL01-G003 Measurement uncertainty requirements [S].
- [17] CNAS-CL 01 检测和校准实验室能力认可准则[S].
- CNAS-CL 01 Accreditation criteria for the competence of testing and calibration laboratories [S].
- [18] CNAS-CL 01-A002 检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明[S].
- CNAS-CL 01-A002 Application of accreditation criteria for testing and calibration laboratories in the field of chemical testing [S].

(责任编辑: 武英华)

作者简介



田树兴, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: tianshuxing12@163.com