

维生素 B₁ 片含量测定结果的不确定度评定

吴芳,邓明皓 (上海市松江食品药品检验所,上海 201600)

摘要:目的 建立维生素 B₁片含量测定结果的不确定度评定。方法 分析了维生素 B₁片含量测定过程中样品含量重复性测量、样品的称样量、样品的稀释体积和紫外分光光度法的测量等因素对维生素 B₁片含量测定不确定度的影响。结果 扩展不确定度 U₉₅为 0.82%,覆盖因子 k=2。结论 本法可靠。

关键词:维生素 B₁;含量测定;不确定度

中图分类号:R977.22 文献标识码:B 文章编号:1007-7693(2007)07-0638-03

Evaluation of Uncertainty Measurement in the Content Determination of Vitamin B₁ Tablets by UV

WU Fang, DENG Ming-hao (Shanghai Songjiang Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201600, China)

ABSTRACT:OBJECTIVE To establish a method for the evaluation of the uncertainty of the content determination of vitamin B₁ in vitamin B₁ tablets by UV. **METHODS** The sources of the uncertainty in the content determination of vitamin B₁ tablets were analyzed. The influencing factors on the uncertainty in the procedure of the content determination were evaluated, including repeatability of results of measurements, the weight of sample, the diluted volume of sample, the measurement by ultraviolet visible absorption spectroscopy. **RESULTS** The expanded uncertainty U₉₅ was 0.82%, the coverage factor was 2. **CONCLUSION** The evaluation is reliable. **KEY WORDS:** vitamin B₁; content determination; uncertainty of measurement

1 测定方法

依据中国药典 2000年版的测定方法。取标示量为 0.01 g 的维生素 B₁片 20片,精密称定,研细、混匀。然后从中精密称取适量(约相当于维生素 B₁ 25 mg),置 100 mL量瓶中,加盐酸溶液(9→1000)约 70 mL,振摇 15 min使维生素 B₁溶解,加盐酸溶液(9→1000)稀释至刻度,摇匀,(作为贮备试液);用干燥滤纸滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液 5 mL,置另一 100 mL量瓶中,再加盐酸溶液(9→1000)稀释至刻度,摇匀,(作为测试溶液)。照分光光度法。用 UV-1601型光度计,在 λ=246 nm处测量其吸收度,按吸收系数 E_{1cm}^{1%}=421,计算其含量。试验数据见表 1。

液);用干燥滤纸滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液 5 mL,置另一 100 mL量瓶中,再加盐酸溶液(9→1000)稀释至刻度,摇匀,(作为测试溶液)。照分光光度法。用 UV-1601型光度计,在 λ=246 nm处测量其吸收度,按吸收系数 E_{1cm}^{1%}=421,计算其含量。试验数据见表 1。

Tab 1 Data of test

NO	样品称量 /mg	吸收度 A _x /A	维生素 B ₁ 为标示量的百分含量 X/%	20片维生素 B ₁ 片的重量差异称量值, g			
1	0.1753	0.5251	99.50	0.0734	0.0717	0.0706	0.0714
2	0.1780	0.5326	99.39	0.0687	0.0677	0.0733	0.0685
3	0.1737	0.5210	99.63	0.0722	0.0678	0.0726	0.0697
4	0.1778	0.5287	98.77	0.0686	0.0715	0.0677	0.0683
5	0.1764	0.5277	99.37	0.0669	0.0706	0.0671	0.0701
6	0.1768	0.5240	98.45				
7	0.1740	0.5150	98.31				
n=7	$\bar{m}=0.1760$	$\bar{A}_x=0.5249$	$\bar{x}=99.06$	平均片重 $\bar{W}=0.0699g$			

2 数学模型

$$X = \frac{A_x \times V_{100} \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m \times E_{1cm}^{1\%} \times P} \% = \frac{A_x \times V_{100} \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m \times 421 \times 0.01} \%$$

式中:
X:维生素 B₁片中 B₁为标示量的百分含量, %;
A_x:吸收度, A;

V₁₀₀:贮备试液体积, mL;
V'₁₀₀:测试溶液体积, mL;
W:平均片重, g;
V_s:制备测试溶液吸取贮备试液的体积, mL;
m:样品称取量, g;

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$:吸收系数为 421, $\text{A} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$;

P:维生素 B₁片的标示量, 0.01 g.

3 方差和灵敏系数

方差: $u^2(x) = C^2(A_x) \cdot u^2(A_x) + C^2(V_{100}) \cdot u^2(V_{100}) + C^2(V'_{100}) \cdot u^2(V'_{100}) + \dots + \dots C^2(\bar{W}) \cdot u^2(\bar{W}) + C^2(V_s) \cdot u^2(V_s) + C^2(m) \cdot u^2(m)$

灵敏系数:

$$C(A_x) = \frac{V_{100} \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m \times 421 \times 0.01}$$

$$C(V_{100}) = \frac{A_x \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m \times 421 \times 0.01}$$

$$C(V'_{100}) = \frac{A_x \times V_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m \times 421 \times 0.01}$$

$$C(\bar{W}) = \frac{A_x \times V_{100} \times V'_{100}}{V_s \times m \times 421 \times 0.01}$$

$$C(V_s) = \frac{A_x \times V_{100} \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s^2 \times m \times 421 \times 0.01}$$

$$C(m) = \frac{A_x \times V_{100} \times V'_{100} \times \bar{W}}{V_s \times m^2 \times 421 \times 0.01}$$

4 不确定度分量的估算

4.1 重复性测定样品中维生素 B₁片含量带入的不确定度

根据表 1 数据,按贝塞尔公式计算实验标准差为 $s(x) = 0.54\%$

标准不确定度: $u_1(x) = s(x) / \sqrt{n} = 0.20\%$

4.2 吸收度 A_x 测量带入的不确定度

4.2.1 根据检定规程,光度计的吸光度读数的允许误差为 $\pm 0.002\text{A}$,按均匀分布计算:

$$u_1(A_x) = 0.002 / \sqrt{3} = 0.0012\text{A}$$

4.2.2 光度计读数的示值分辨率 δ_x 为 $\pm 0.001\text{A}$,按均匀分布计算:

$$u_2(A_x) = 0.29 \times \delta_x = 0.00029\text{A}$$

$$u(A_x) = [0.0012^2 + 0.00029^2]^{1/2} = 0.0012\text{A}$$

取表 1 中平行测定样品称量的平均值 $\bar{W} = 0.1760\text{g}$ 作为样品称量带入的不确定度来计算:

$$\text{灵敏系数: } C(A_x) = \frac{100 \times 100 \times 0.0699}{5 \times 0.1760 \times 421 \times 0.01} = 189\text{A}^{-1}\%$$

标准不确定度为 $C(A_x) \cdot u(A_x) = 0.0012 \times 189 = 0.23\%$

4.3 试液制备、稀释体积测量带入的不确定度

4.3.1 贮备试液体积 V_{100} 测量带入的不确定度

4.3.1.1 校正 实验使用 100 mL A 级量瓶,依据 JJG196-90 计量检定规程,容量允差为 $\pm 0.10\text{mL}$,按均匀分布计算:

$$u_1(V_{100}) = 0.10 / \sqrt{3} = 0.058\text{mL}$$

4.3.1.2 温度 实验时环境温度为 25°C ,故与量瓶校正时 20°C 的差异引入的不确定度,按均匀分布计算:

$$u_2(V_{100}) = (25 - 20) \times 2.1 \times 10^{-4} \times 100 / \sqrt{3} = 0.061\text{mL}$$

4.3.1.3 重复性 体积示值的重复性,根据试验统计数据:

$$u_3(V_{100}) = 0.015\text{mL}$$

所以 $u(V_{100}) = (0.058^2 + 0.061^2 + 0.015^2)^{1/2} = 0.085\text{mL}$

取表 1 中吸收度 $\bar{A}_x = 0.5249$ 作为吸收度测量带入的不确定度来计算:

$$\text{灵敏系数: } C(V_{100}) = \frac{0.5249 \times 100 \times 0.0699}{5 \times 0.1760 \times 421 \times 0.01} = 0.99\text{mL}^{-1}\%$$

故标准不确定度为 $C(V_{100}) \cdot u(V_{100}) = 0.99 \times 0.085 = 0.084\%$

4.3.2 测试溶液体积 V'_{100} 测量带入的不确定度

同上 § 4.3.1 节计算: $C(V'_{100}) \cdot u(V'_{100}) = 0.99 \times 0.085 = 0.084\%$

4.3.3 制备测试溶液所取贮备试液体积 V_s 测量带入的不确定度

4.3.3.1 校正 实验使用 5mL A 级单标线吸管,依据 JJG-196-90 计量检定规程,容量允差为 $\pm 0.015\text{mL}$,按均匀分布计算:

$$u_1(V_s) = 0.015 / \sqrt{3} = 0.0087\text{mL}$$

4.3.3.2 温度 实验时环境温度为 25°C ,按均匀分布计算:

$$u_2(V_s) = (25 - 20) \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5 / \sqrt{3} = 0.0030\text{mL}$$

4.3.3.3 重复性 体积示值的重复性,根据试验统计数据: $u_3(V_s) = 0.0080\text{mL}$

$$u(V_s) = (0.0087^2 + 0.0030^2 + 0.0080^2)^{1/2} = 0.012\text{mL}$$

灵敏系数: $C(V_s) = \frac{0.5249 \times 100 \times 100 \times 0.0699}{5^2 \times 0.1760 \times 421 \times 0.01} = 19.8\text{mL}^{-1}\%$

故标准不确定度为 $C(V_s) \cdot u(V_s) = 19.8 \times 0.012 = 0.24\%$

由此,试液制备和稀释的体积测量带入的总不确定度为:

$$[0.084^2 + 0.084^2 + 0.24^2]^{1/2} = 0.27\%$$

4.4 样品称量 m 带入的不确定度

4.4.1 重复性 天平的示值重复性。根据试验统计数据,使用万分之一天平,称量在 $20 \sim 30\text{g}$ 左右时,示值重复性标准偏差为 0.070mg ,故 $u_1(m) = 0.070\text{mg}$ 。

4.4.2 示值误差 由于采用加量法称取,且两次所称质量相差仅 0.2g 左右,根据 JJF1059-1999 公式(25),加量称量的毛重和皮重量值的系统效应导致的不确定度可以互相抵消,故示值误差带入的不确定度分量 $u_2(m) = 0\text{mg}$ 。

4.4.3 天平称量的误差 根据检定证书,最大允许误差 $\text{MPE} = \pm 0.1\text{mg}$,按正态分布计算:

$$u_3(m) = 0.1 / 3 = 0.033\text{mg}$$

由于是加量法称样,应计算两次,所以:

$$u(m) = [2(0.070^2 + 0.033^2)]^{1/2} = 0.11\text{mg}$$

$$\text{灵敏系数: } C(m) = \frac{0.5249 \times 100 \times 100 \times 0.0699}{5 \times 0.1760^2 \times 421 \times 0.01} = 563$$

$$g^{-1} \% = 563 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \%$$

$$\text{故标准不确定度为 } C(m) \cdot u(m) = 563 \times 10^{-3} \times 0.11 = 0.062\%$$

4.5 平均片重 $\bar{W}$ 测量带入的不确定度

$$\bar{W} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{n}$$

式中: $\bar{W}$ —每片维生素 B_1 片的质量, g;

n —维生素 B_1 片的称取片数, 20;

$$\text{灵敏系数 } C(\bar{W}) = \frac{\partial \bar{W}}{\partial W} = \frac{1}{20}$$

$u(\bar{W})$ 与 § 4.4 相同评定为 $u(\bar{W}) = 0.11 \text{ mg}$, 所以, 每片维生素 B_1 片称量带入的标准不确定度为 $C(\bar{W}) \cdot u(\bar{W}) =$

$$\frac{1}{20} \times 0.11 \text{ mg}, \text{故 } u(\bar{W}) = \left[20 \left(\frac{1}{20} \times 0.11 \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{20}} \times 0.11$$

$$\text{mg} = 0.025 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\text{灵敏系数: } C(\bar{W}) = \frac{0.5249 \times 100 \times 100}{5 \times 0.1760 \times 421 \times 0.01} = 1416$$

$$g^{-1} \%$$

$$\text{故标准不确定度为 } C(\bar{W}) \cdot u(\bar{W}) = 1416 \times 0.025 \times 10^{-3} = 0.035\%$$

5 不确定度分量的合成

不确定度一览表见表 2。

表 2 不确定度一览表

Tab 2 Schedule of standard uncertainty

不确定度来源	标准不确定度 $u_i(x)$, %
重复性测定维生素 B_1 片中 B_1 含量	0.20
吸收度测定	0.23
试液制备 稀释体积测量	0.27
所取样品称量	0.062
平均片重称量	0.035

$$u(x) = (0.23^2 + 0.27^2 + 0.062^2 + 0.035^2)^{1/2} = 0.36\%$$

$$u_c(x) = (0.36^2 + 0.20^2)^{1/2} = 0.41\%$$

6 扩展不确定度

$$U(x) = u_c(x) \times k = 0.41 \times 2 = 0.82\% \quad (\text{覆盖因子 } k=2)$$

7 报告

本次维生素 B_1 片中 B_1 含量为标示量的检测结果 = $(99.06 \pm 0.82)\% = (99.1 \pm 0.8)\%$, ($P=95\%$, $k=2$)。

参考文献

- [1] National of measurement and technology criterion P. R. China (中华人民共和国国家计量技术规范). Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement. JJF1059 - 1999

收稿日期: 2006-06-27