

# 酚试剂分光光度法测定甲醛的不确定度评价

王家珍 张 健 陈 魏\* 李 智 郭 鑫  
湖北中检测有限公司 湖北武汉 430000

**摘 要:** 本文采用 GB/T 18204.2-2014 《公共场所卫生检验方法 第 2 部分: 化学污染物》中的酚试剂分光光度法对室内空气甲醛进行了测定, 并评定本次测量过程中的不确定度。通过对测量结果的分析, 发现本次测量过程中的不确定度来源主要有 5 个方面, 通过展开这 5 个不确定度分量, 详细论述了本次测量甲醛的过程中所产生的相对标准不确定度 ( $u$ )、合成相对标准不确定度 ( $u_c$ ) 和扩展不确定度 ( $U$ )。测试及不确定度分析评定结果为某室内空气中甲醛的质量浓度为  $0.082 \text{ mg/m}^3$ , 其测试过程中所产生的扩展不确定度为  $0.002 \text{ mg/m}^3$  ( $K=2$ )。

**关键词:** 甲醛; 不确定度; 室内空气

## Uncertainty Evaluation of Determination of Formaldehyde by phenol spectrophotometry

Wang Jiazhen, Zhang Jian, Chen Wei, Li Zhi, Guo Xin  
Hubei Zhongjian Testing Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430000, China

**Abstract:** In this paper, phenolic reagent spectrophotometry in GB/T 18204.2-2014 《health Inspection Methods for Public Places part 2: Chemical Pollutants》 was used to measure formaldehyde in indoor air, and the uncertainty in the measurement process was evaluated. Through the analysis of measurement results, found in the process of the measurement uncertainty sources from five aspects, there are mainly in this article, through this five uncertainty components, discusses in detail the measuring formaldehyde in the process of the relative standard uncertainty ( $u$ ), synthesis of relative standard uncertainty ( $u_c$ ) and expanded uncertainty ( $U$ ). The evaluation result of testing and uncertainty analysis is that the mass concentration of formaldehyde in an indoor air is  $0.082 \text{ mg/m}^3$ , and the extended uncertainty generated in the testing process is  $0.002 \text{ mg/m}^3$  ( $K=2$ ).

**Keywords:** formaldehyde; Uncertainty; Indoor air.

### 1 前言

甲醛的主要特征是无色、具有微弱刺激性且易溶于水。作为胶粘剂、防腐剂、阻燃剂的主要成分常被用于室内装饰装修, 这就导致我们生活中接触到的壁纸、涂料、化纤地毯等装饰材料长期处于释放甲醛的状态。大量数据显示, 人的神经系统的信息整合功能、机体的呼吸功能以及机体的免疫应答功能都很容易受甲醛的不利影响, 接触高浓度甲醛甚至会直接导致急性中毒。甲醛已被公认为是室内空气污染的首要污染物, 2017年10月27日, 甲醛已经被世界卫生组织国际癌症研究机构正式列入一类致癌物。随着人们物质生活水平的提高和人民群众对健康的重视, 我国行业主管部门对于甲醛的限量要求也越来越严格。GB/T 18883-2002 《室内空气质量标

准》明确要求室内空气中甲醛含量  $\leq 0.10 \text{ mg/m}^3$ , 但是由于 GB/T 18204.2-2014 的测定上限为  $0.15 \text{ mg/m}^3$ , 与限量比较接近, 实际工作中经常会出现甲醛测试结果在限量附近的情况。因此, 为了使室内空气中甲醛的测试结果更加科学严谨, 评定甲醛的测量不确定度就显得至关重要。

### 2 试验部分

#### 2.1 方法原理

空气中的甲醛与酚试剂反应生成嗪, 嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物, 在波长  $630 \text{ nm}$  处测定。<sup>[1]</sup>

#### 2.2 主要仪器和设备

便携式大气采样器: EM1500, 青岛崂山应用技术研

究所;

双光束紫外可见分光光度计: UV-1900i, 日本岛津有限公司;

100 mL容量瓶; 5 mL具塞比色管; 自动移液器(1mL); 所有玻璃器皿均符合JJG 196-2006《常用玻璃量器检定规程》A级要求。

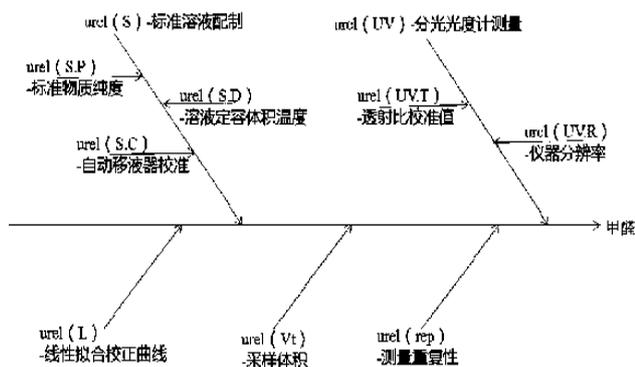
甲醛标准物质: 100 μg/mL。

### 2.3 试验方法

采用便携式大气采样器, 采样流速为0.5 L/min, 采集10 L气体样品。将酚试剂吸收液转移至比色管中, 加入0.4 mL硫酸亚铁溶液, 充分摇匀, 暗处静置15 min。用双光束紫外可见分光光度计于波长630 nm处测定样品溶液的吸光度, 以标准甲醛溶液的质量与吸光度绘制成的曲线为参考, 计算待测样品中甲醛的质量浓度。<sup>[1]</sup>

## 3 测量不确定度分析

### 3.1 不确定度分量的识别



### 3.2 建立数学模型

由GB/T 18204.2-2014, 被测室内空气中甲醛的数学模型见式(1)。

$$CH_2O = R_{CH_2O} \pm R_{CH_2O} \times \sqrt{[Urel(S)]^2 + [Urel(UV)]^2 + [Urel(L)]^2 + [Urel(Vt)]^2 + [Urel(rep)]^2} \quad (1)$$

式中: CH<sub>2</sub>O—甲醛浓度;

R<sub>CH<sub>2</sub>O</sub>—甲醛的测量值;

Urel(S)—由甲醛标准溶液配制带来的相对影响量;

Urel(UV)—由双光束紫外可见分光光度计测量带来的相对影响量;

Urel(L)—由线性拟合校正曲线校准时带来的相对影响量;

Urel(Vt)—由采样体积带来的相对影响量;

Urel(rep)—由甲醛测量重复性带来的相对影响量。

## 4 测量不确定度的评定

4.1 由标准溶液配制带来的不确定度分量, Urel(S) 标准溶液配制带来的不确定度分量主要受标准物质

纯度、标准溶液定容体积温度和自动移液器校准信息影响。

4.1.1 由标准物质纯度带来的不确定度分量, Urel(S.P) 水中甲醛溶液标准物质(BW23078YW)从北京曼哈格检测技术股份有限公司购得。标准浓度为100 μg/mL, 标准物质证书给出的扩展不确定度为3%, k=2。按矩形分布, 则甲醛标准溶液的标准不确定度按式(2)计算。

$$Urel(S.P) = \frac{0.03}{\sqrt{3} \times 100} = 0.00018 \quad (2)$$

4.1.2 由标准溶液定容体积温度带来的不确定度分量, Urel(S.D)

本实验在20℃下进行, 当测试环境的温度波动范围为±2℃, 查温度校正表得水的体积膨胀系数为0.00021mL/℃, 比色管定容体积为5 mL。按矩形分布, 则标准溶液定容体积的标准不确定度按式(3)计算。

$$Urel(S.D) = \frac{5 \times 2 \times 0.00021}{\sqrt{3} \times 5} = 0.00024 \quad (3)$$

4.1.3 由自动移液器校准带来的不确定度分量, Urel(S.C)

校准证书显示, 自动移液器在1 mL量程处的示值误差为=1 μL, 根据三角分布估算, 则自动移液器校准的标准不确定度按式(4)计算。

$$Urel(S.C) = \frac{1}{\sqrt{6} \times 1000} = 0.00041 \quad (4)$$

4.1.4 由合成标准溶液配制带来的不确定度分量[见式(5)], Urel(S)

$$Urel(S) = \sqrt{[Urel(S.P)]^2 + [Urel(S.D)]^2 + [Urel(S.C)]^2} = 0.00051 \quad (5)$$

4.2 由双光束紫外可见分光光度计测量带来的不确定度分量, Urel(UV)

双光束紫外可见分光光度计测量带来的不确定度主要受仪器透射比校准值和分辨率影响。

4.2.1 由双光束紫外可见分光光度计透射比校准值带来的不确定度分量, Urel(UV.T)

双光束紫外可见分光光度计的准证书给出的透射比的扩展不确定度为0.5%, k=2。根据矩形分布, 按式(6)计算。

$$Urel(UV.T) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.00289 \quad (6)$$

4.2.2 由双光束紫外可见分光光度计分辨率带来的不确定度分量, Urel(UV.R)

试验所用的紫外可见分光光度计为数显读数, 可估读至0.001。根据矩形分布, 按式(7)计算。

$$U_{rel}(UV.R) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058 \quad (7)$$

4.2.3 合成双光束紫外可见分光光度计测量带来的不确定度分量[见式(8)],  $U_{rel}(UV)$

$$U_{rel}(UV) = \sqrt{[u_{rel}(UV.T)]^2 + [u_{rel}(UV.R)]^2} = 0.0029 \quad (8)$$

4.3 由线性拟合校正曲线带来的不确定度分量,  $U_{rel}(L)$

通过对7个不同浓度水平的甲醛系列标准溶液, 显色后用双光束紫外可见分光光度法分别进行测定。以甲醛标准系列的质量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制线性回归方程  $y=0.0048+0.3675x$ , 线性系数R为0.9998。校正曲线拟合分析过程详见表1。

本案例平行测试了8次样品溶液, 由线性回归方程得到样品溶液中甲醛的平均含量为  $0.803 \mu\text{g}$ , 样品溶液平均吸光度为0.301 Abs。则样品溶液中甲醛含量的标准不确定度按CNAS-GL06《化学分析中不确定度的评估指

南》附录E3节<sup>[3]</sup>计算:

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2} = 0.00297 \quad (9)$$

$$U(L) = \frac{0.00297}{0.3675} \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{1}{24} + \frac{(0.301-0.271)^2}{0.3675^2 \times 3.939375}} = 0.00331 \quad (10)$$

其中: SE为吸光度测量的标准方差; n为拟合曲线的数据总数。

则校正曲线拟合的相对标准不确定度<sup>[4]</sup>按式(11)计算。

$$U_{rel}(L) = \frac{0.00331}{0.803} = 0.0041 \quad (11)$$

4.4 由采样体积带来的不确定度分量,  $U_{rel}(V_t)$

校准证书上给出的便携式大气采样器在500 mL/min的流量下不确定度为  $U=2.0\%$ ,  $K=2$ , 根据正态分布, 按式(12)计算。

表1 校正曲线拟合分析过程

编号	$\mu\text{g}$	Abs	$X_i - \bar{X}$	$[X_i - \bar{X}]^2$	$Y_i - \bar{Y}$	$(Y_i - \bar{Y})^2$
1	0.00	0.005	-0.725	0.525625	-0.266291667	0.070911252
2	0.00	0.004	-0.725	0.525625	-0.267291667	0.071444835
3	0.00	0.005	-0.725	0.525625	-0.266291667	0.070911252
4	0.10	0.038	-0.625	0.390625	-0.233291667	0.054425002
5	0.10	0.038	-0.625	0.390625	-0.233291667	0.054425002
6	0.10	0.037	-0.625	0.390625	-0.234291667	0.054892585
7	0.20	0.079	-0.525	0.275625	-0.192291667	0.036976085
8	0.20	0.080	-0.525	0.275625	-0.191291667	0.036592502
9	0.20	0.079	-0.525	0.275625	-0.192291667	0.036976085
10	0.40	0.157	-0.325	0.105625	-0.114291667	0.013062585
11	0.40	0.156	-0.325	0.105625	-0.115291667	0.013292168
12	0.40	0.156	-0.325	0.105625	-0.115291667	0.013292168
13	0.60	0.220	-0.125	0.015625	-0.051291667	0.002630835
14	0.60	0.220	-0.125	0.015625	-0.051291667	0.002630835
15	0.60	0.220	-0.125	0.015625	-0.051291667	0.002630835
16	1.00	0.375	0.275	0.075625	0.103708333	0.010755418
17	1.00	0.375	0.275	0.075625	0.103708333	0.010755418
18	1.00	0.376	0.275	0.075625	0.104708333	0.010963835
19	1.50	0.559	0.775	0.600625	0.287708333	0.082776085
20	1.50	0.560	0.775	0.600625	0.288708333	0.083352502
21	1.50	0.559	0.775	0.600625	0.287708333	0.082776085
22	2.00	0.737	1.275	1.625625	0.465708333	0.216884252
23	2.00	0.738	1.275	1.625625	0.466708333	0.217816668
24	2.00	0.738	1.275	1.625625	0.466708333	0.217816668
$\Sigma$	17.40	6.511	-6.975	3.939375	-2.575375	0.535094026

表2 重复性测试数据

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
CH <sub>2</sub> O (mg/m <sup>3</sup> )	0.082	0.083	0.084	0.083	0.081	0.080	0.085	0.080
R <sub>CH<sub>2</sub>O</sub> 平均值	0.082			S <sub>r</sub> (rep) 标准偏差			0.001833	

表3 不确定度分量列表

不确定度分量	Urel (S)	Urel (UV)	Urel (L)	Urel (Vt)	Urel (rep)
相对标准不确定度	0.00051	0.0029	0.0041	0.0020	0.0079

$$Urel(Vt) = \frac{2}{2 \times 500} = 0.0020 \quad (12)$$

4.5 由样品测量重复性带来的不确定度分量, Urel (rep) (表2)

按贝塞尔公式<sup>[3]</sup> (13) 计算:

$$u_{rel}(rep) = \frac{S_r(rep)}{Rw.s \times \sqrt{n}} = \frac{0.001833}{0.082 \times \sqrt{8}} = 0.0079 \quad (13)$$

## 5 结果与讨论

### 5.1 不确定度分量汇总 (表3)

### 5.2 相对合成标准不确定度

室内空气甲醛 U (CH<sub>2</sub>O) 的合成标准不确定度按式 (14) 计算:

$$u_{(CH_2O)} = R_{CH_2O} \times \sqrt{[Urel(S)]^2 + [Urel(UV)]^2 + [Urel(L)]^2 + [Urel(Vt)]^2 + [Urel(rep)]^2} = 0.0007 \quad (14)$$

### 5.3 扩展不确定度

通常情况下, 按行业惯例, 在置信水平为95%时, 测量结果的扩展不确定度包含因子k取2, 本次测试结果的相对扩展不确定度按式 (15) 计算:

$$U(CH_2O) = 2 \times u(CH_2O) = 0.002mg / m^3 \quad (15)$$

则本次测定室内空气中甲醛的不确定度报告为:

0.082 ± 0.002 mg/m<sup>3</sup>, K=2。

### 5.4 结论

本文通过对配制标准溶液、双光束紫外可见分光光度计测量、线性拟合校正曲线、样品采集、测试重复性五个不确定度分量的主要来源进行分析评定。根据评定结果, 不确定度分量对测量结果的贡献大小为重复性测量 > 校正曲线拟合 > 分光光度计测量 > 样品采集 > 标准溶液的配制。可以看出, 测量重复性和校正曲线拟合对不确定度的评定贡献最大。因此, 增加样品测试次数控制平行标准偏差, 增加曲线浓度点控制相关系数, 可以降低检测结果的不确定度。另外, 定期对双光束紫外可见分光光度计和便携式大气采样器进行计量, 选用可以溯源至SI单位的标准物质<sup>[2]</sup>, 也可以从一定程度上提高数据的准确性和可靠性。

### 参考文献:

- [1] GB/T 18204.2-2014, 公共场所卫生检验方法 第2部分: 化学污染物[S].
- [2] CNAS-CL07, 测量不确定度评估和报告通用要求[S].
- [3] CNAS-GL06, 化学分析中不确定度的评估指南[S].
- [4] 何维. 分光光度法测定纺织品中甲醛含量的不确定度评估[J]. 检验认证, 2021 (1): 148-151.