

皮革中甲醛含量测量不确定度评估

沈宣铭^① 周永芳

(温州出入境检验检疫局 浙江省温州市 325027)

摘 要 依据 GB/T 19941-2005 标准,测定了皮革中的甲醛含量,对测量结果的不确定度来源进行了分析和评定,并计算出合成不确定度和有效自由度,最后根据 JJF1059 规范要求给出了甲醛测量不确定度表达式。

关键词 皮革, 甲醛, 测量不确定度, 评估。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)06-1254-05

1 前言

甲醛是强致癌和致畸性物质,残留在皮革中的甲醛一旦释放出来并达到一定浓度时,就会对人体健康造成危害,一些发达国家纷纷对甲醛含量进行控制,根据测量结果,判断样品中甲醛含量是否符合规定的限量要求。越来越多的客户需要了解作为决策依据的测量结果的可靠程度,测量不确定度是对测量结果质量的定量表征,是体现测量结果准确性的重要组成部分,国家实验室认可机构和相关国际标准均对测量不确定度提出了明确的要求^[1,2]。本文按照 JJF 1059^[3]计量技术规范的要求,对皮革中甲醛的测量结果不确定度分量的来源进行分析和评估,最终给出甲醛测量结果不确定度的表达式。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司); HeliosY 型分光光度计(美国热电公司); 甲醛标准溶液: 144.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家标准物质研究中心提供); SHZ-82A 型恒温水浴锅, (40 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ (金坛市富华仪器有限公司); 实验用分析纯试剂和去离子水。

2.2 实验原理

采用 GB/T 19941-2005 标准^[4]测定试样中的甲醛含量,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中用 0.1% 十二烷基磺酸钠溶液萃取试样,萃取液同乙酰丙酮反应生成黄色化合物,在 412nm 处测定吸光度。试样的吸光度值与甲醛含量相对应,可从相同条件下得到的校准曲线上获得。

2.3 甲醛标准稀释液的配制及校准曲线的计算

分别吸取 0、2、4、6、8、10mL 甲醛标准溶液置于 6 个 500mL 容量瓶中,加去离子水定容到刻度,制得系列甲醛标准稀释液,根据 GB/T 19941-2005 标准进行显色反应后,测定相应的吸光度,

^① 联系人, 电话: (0577) 88373190; 手机: (0) 13587886081; E-mail: sxm@wz.ziq.gov.cn

作者简介: 沈宣铭(1968—),男,浙江省温州市,硕士,从事仪器分析工作。

收稿日期: 2006-09-20; 接受日期: 2006-10-24

平行测定两次, 结果如表 1 所示。

表 1 校准曲线数据表

甲醛系列标准浓度 $x_i(\mu\text{g/mL})$	0	0.5760	1.152	1.728	2.304	2.880
对应的吸光度 y	0	0.0837	0.1671	0.2499	0.3369	0.4164
	0.0001	0.0836	0.1668	0.2501	0.3372	0.4160

根据上述测量数据及线性回归法求得校准曲线方程如下式所示, 相关系数 $r=0.9999$:

$$y=0.1450x+0.0001$$

2.4 试样中甲醛含量按下式计算

$$C_p=\frac{(E_p-E_e)\times V_0\times V_f}{F\times W\times V_a}$$

式中: C_p ——样品中的甲醛含量(mg/kg); E_p ——萃取液与乙酰丙酮反应后的吸光度; E_e ——萃取液的吸光度; V_0 ——萃取液的体积(mL); V_a ——从萃取液中移取的体积(mL); V_f ——加入乙酰丙酮溶液的体积(mL); F ——校准曲线斜率(y/x)($\text{mL}/\mu\text{g}$); W ——试样的质量(g)。

2.5 测定结果

同一皮革试样在重复性条件下测量 8 次, 结果如表 2 所示。

表 2 同一皮革试样甲醛含量重复测量结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
E_p	0.391	0.381	0.400	0.385	0.392	0.381	0.395	0.387	0.389
E_e	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
$C_p(\text{mg/kg})$	63.79	62.07	65.34	62.76	63.97	62.07	64.48	63.10	63.45

表 2 中, 试样甲醛的含量计算相关参数: $V_0=50\text{mL}$, $V_f=5\text{mL}$, $F=0.1450$, $W=2.0000\text{g}$, $V_a=5\text{mL}$ 。

3 甲醛测量结果不确定度来源分析及相应不确定度评估

3.1 重复测量不确定度 $u(\text{rep})$

重复性不确定分量主要包括: 重复称量、重复移取 50mL 萃取液、重复移取 5mL 滤液、重复移取 5mL 显色剂、重复读取吸光度数值等, 可将各重复性分量合并成一个总的重复性分量, 该类不确定度即为 A 类不确定度, 可以由下式直接计算得到:

$$u(\text{rep})=\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^n(Cp_i-\overline{Cp})^2=\frac{1}{8\times7}\sum_{i=1}^8(Cp_i-\overline{Cp})^2=0.41(\text{mg/kg})$$

自由度: $v(\text{rep})=8-1=7$

3.2 由吸光度产生的不确定度 $u(E)$

$u(E)$ 的不确定度主要有二个来源, 分别为分光光度计校准产生的不确定度 $u(E_{\text{cal}})$ 和分光光度计分辨率产生的 $u(E_{\text{辨}})$ 。

校准证书提供分光光度计的透射比扩展不确定度为 0.9%($K=3$), 得到:

$$u\left(\frac{I_t}{I_0}\right)=\frac{0.9\%}{3}=0.003$$

由表 2 得, 样品溶液的吸光度为 $E_p=0.389$, 则

$$\lg\left(\frac{I_t}{I_0}\right)=-0.389\text{得: }\frac{I_t}{I_0}=10^{-0.389}=0.4083$$

样品溶液中不加显示剂产生的吸光度为 $E_e=0.021$, 则:

$$\lg\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -0.021 \text{ 得: } \frac{I_t}{I_0} = 0.9528$$

由于输入量的上界和下界相对于最佳估计值并不对称,按矩形分布近似评定,则样品溶液吸光度的不确定度 $u(E_{\text{scal}})$ 可以由下式计算得到:

$$u(E_{\text{scal}}) = \frac{(\lg(0.4083 + 0.003) - \lg(0.4083 - 0.003))^2}{12} = 0.0018$$

则不加显色剂样品溶液吸光度产生的不确定度 $u(E_{\text{bcal}})$ 为:

$$u(E_{\text{bcal}}) = \frac{(\lg(0.9528 + 0.003) - \lg(0.9528 - 0.003))^2}{12} = 0.0008$$

由于样液的净吸光度需要测定两次,应将 $u(E_{\text{scal}})$ 和 $u(E_{\text{bcal}})$ 合成:

$$u(E_{\text{cal}}) = \sqrt{0.0018^2 + 0.0008^2} = 0.002; \text{ 自由度为: } v = \infty$$

本实验所用的分光光度计的分辨率为 0.0001,按照均匀分布计算不确定度:

$$u(E_{\text{辨}}) = \frac{0.001}{3} = 0.00058; \text{ 自由度为: } v(E) = \infty$$

$$u(E) = \sqrt{u(E_{\text{cal}})^2 + u(E_{\text{辨}})^2} = \sqrt{0.002^2 + 0.00058^2} = 0.002; \text{ 自由度: } v(E) = \infty$$

3.3 体积不确定度

主要有两个来源,玻璃量器具(A 级分度吸管、A 级单标线吸管)校准产生的不确定度和因萃取液实际温度与校准温度不同而产生的不确定度;本实验的体积不确定度主要为:移取 50mL 萃取液导致的不确定度 $u(V_0)$ 、移取 5mL 显色剂体积导致的不确定度 $u(V_f)$ 、移取 5mL 样品滤液体积导致的不确定度 $u(V_a)$ 。

本实验采用 50mL 单标线吸管移取 50mL 萃取液,校准结果为 A 级,容积允差为 $\pm 0.1\text{mL}^{[5]}$,按照平均分布,校准产生的不确定度为:

$$u(V_{0\text{cal}}) = \frac{0.1}{3} = 0.058(\text{mL})$$

50mL 单标线吸管的校准温度为 20℃,实验温度在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 范围内,水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$,按照平均分布计算不确定度分量:

$$u(V_{0t}) = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 50}{3} = 0.030(\text{mL})$$

$$\text{则合成不确定度: } u(V_0) = \sqrt{u(V_{0\text{cal}})^2 + u(V_{0t})^2} = \sqrt{0.058^2 + 0.030^2} = 0.065(\text{mL})$$

$$\text{自由度为: } v(V_0) = \infty$$

同理计算移取显色剂体积产生的不确定度 $u(V_f)$ 和移取滤液体积产生的不确定度 $u(V_a)$:

$$u(V_f) = 0.014(\text{mL}); \text{ 自由度为: } v(V_f) = \infty$$

$$u(V_a) = 0.014(\text{mL}); \text{ 自由度为: } v(V_a) = \infty$$

3.4 样品称量产生的不确定度 $u(W)$

样品称量产生的不确定度主要有两个来源:天平校准产生的不确定度 $u(W_{\text{cal}})$ 和天平分辨率产生的不确定度 $u(W_{\text{辨}})$ 。

本实验采用分度值 0.0001g 的电子分析天平,校准证书给出的最大允差为 $\pm 0.0003\text{g}$ 。

按平均分布计算,由于天平称量分皮重和毛重两次完成,计算校准产生的不确定度为: <http://www.c>

$$u(W_{\text{cal}}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.0003}{3} \right)^2} = 0.000245(\text{g})$$

天平分辨率产生的不确定度为:

$$u(W_{\text{秤}}) = \frac{0.0001}{2} = 0.000082(\text{g})$$

合成不确定度:

$$u(W) = \sqrt{u(W_{\text{cal}})^2 + u(W_{\text{秤}})^2} = \sqrt{0.000245^2 + 0.000082^2} = 0.0003(\text{g})$$

自由度为: $v(W) = \infty$

3.5 校准曲线斜率不确定度 $u(F)$

校准曲线斜率不确定度 $u(F)$ 可以采用贝塞尔公式直接计算斜率得到。

根据贝塞尔公式计算吸光度残差的标准偏差:

$$S_{E/X} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (E_{i,j} - E_i)^2}{m \times n - 2} = 0.0015$$

式中: E_i ——回归曲线计算的吸光度数值; $E_{i,j}$ ——从分光光度计上读取的吸光度数值; n ——测量次数, 本实验测量 6 次; m ——重复测量次数, 本实验重复测量 2 次。

计算斜率 F 的标准偏差 S_F , 该标准偏差就是斜率的不确定度 $u(F)$

$$u(F) = S_F = \frac{S_{E/X}}{\sum (X_i - \bar{X})^2} = \frac{0.0015}{2.41} = 0.00062$$

自由度: $v(F) = 6 \times 2 - 2 = 10$

4 合成甲醛含量测定不确定度 $u(C_p)$ 和有效自由度

将重复性测量得到的不确定度考虑在内, 得到下面的等式:

$$\begin{aligned} \frac{u(C_p)}{C_p} &= \sqrt{\left(\frac{u(\text{rep})}{C_p} \right)^2 + \left(\frac{u(E)}{\Delta E} \right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f} \right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F} \right)^2 + \left(\frac{u(W)}{W} \right)^2 + \left(\frac{u(V_a)}{V_a} \right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{0.41}{63.45} \right)^2 + \left(\frac{0.002}{0.368} \right)^2 + \left(\frac{0.065}{50} \right)^2 + \left(\frac{0.014}{5} \right)^2 + \left(\frac{0.00062}{0.1450} \right)^2 + \left(\frac{0.0003}{2} \right)^2 + \left(\frac{0.014}{5} \right)^2} \\ &= 0.01 u(C_p) = 0.01 \times C_p = 0.01 \times 63.45 = 0.63(\text{mg/kg}) \end{aligned}$$

有效自由度:

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}} &= \frac{\left(\frac{u(C_p)}{C_p} \right)^4}{\frac{\left(\frac{u(\text{rep})}{C_p} \right)^4}{v(\text{rep})} + \frac{\left(\frac{u(E)}{E} \right)^4}{v(E)} + \frac{\left(\frac{u(V_0)}{V_0} \right)^4}{v(V_0)} + \frac{\left(\frac{u(V_f)}{V_f} \right)^4}{v(V_f)} + \frac{\left(\frac{u(F)}{F} \right)^4}{v(F)} + \frac{\left(\frac{u(W)}{W} \right)^4}{v(W)} + \frac{\left(\frac{u(V_a)}{V_a} \right)^4}{v(V_a)}} \\ &= \frac{0.01^4}{\frac{\left(\frac{0.41}{63.45} \right)^4}{7} + \frac{\left(\frac{0.00062}{0.1450} \right)^4}{10}} = 36 \end{aligned}$$

5 计算扩展不确定度

取 $p = 95\%$, v_{eff} 查 t 分布表^[3] 得到, $t_p(v) = t_{95}(35) = 2.03$

$$U_{95} = 0.63 \times 2.03 = 1.23(\text{mg/kg})$$

6 测量结果不确定度表达式

$C_p = (63.48 \pm 1.23) \text{ mg/kg}$, $v_{\text{eff}} = 36$, 括号内第二项为 U_{95} 之值。

参考文献

- [1] 中国合格评定国家认可委员会编. 校准和检测实验室认可准则[M]. CNAS-CL01. 2006. 1.
- [2] 中国实验室国家认可委员会编. 测试和校准实验室能力的通用要求[S]. ISO/IEC 17025-2005. 1.
- [3] 国家质量技术监督局发布. 测量不确定度评定与表示[S]. JJF 1059-1999. 北京: 中国计量出版社, 1999. 附录 A.
- [4] 国家质量监督检验检疫总局发布. 皮革和毛皮 化学试验 甲醛含量的测定[S]. GB/T 19941-2005. 北京: 中国标准出版社, 2005. 1.
- [5] 国家质量监督检验检疫总局发布. 常用玻璃量器检定规程[S]. JJG 196-1990. 北京: 中国计量出版社, 1999. 5—6.

Evaluation of Measurement Uncertainty in Determination of Formaldehyde in Leather

SHEN Xuan-Ming ZHOU Yong-Fang

(Wenzhou Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Wenzhou, Zhejiang 325027, P. R. China)

Abstract The content of formaldehyde was determined by GB/T 19941-2005 standard in leather. The source of measurement uncertainty was analyzed and evaluated, the composed uncertainty and effective degrees of freedom were suggested, and the uncertainty expression formula of formaldehyde was given according to JJF 1059.

Key words Leather, Formaldehyde, Measurement Uncertainty, Evaluation.

致本期及以往各期每篇论文的联系 拟赠 2004 年 1—6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1—6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有参考价值的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 11 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006 年 11 月 25 日

电话: (010) 62452937, 电邮: gpsyss@263.net; gpsyss81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。