

文章编号: 0254-5357(2008)01-0045-04

## 甲醛标准储备液浓度的不确定度评定

陈志清<sup>1</sup>, 辛运菊<sup>1</sup>, 梅祖明<sup>2</sup>

(1. 福建省地矿局闽东南实验室, 福建 泉州 362011;

2. 上海市岩土工程检测中心, 上海 200072)

**摘要:** 讨论了影响甲醛标准溶液浓度标定值不确定的各种因素, 并评定了甲醛标准溶液浓度标定值的不确定度。当甲醛标准溶液浓度为 1058 mg/L 时, 它的相对标准不确定度为 0.70% ( $K=2$ )。

**关键词:** 不确定度评定; 甲醛; 标定

**中图分类号:** O213.1; O623.511; X830.5

**文献标识码:** A

## Uncertainty Evaluation of Standardization Concentration of Formaldehyde Standard Solution

CHEN Zhi-qing<sup>1</sup>, XIN Yun-ju<sup>1</sup>, MEI Zu-ming<sup>2</sup>

(1. Quanzhou Laboratory, Bureau of Geology and Mineral Resources of Fujian Province, Quanzhou 362011, China;

2. Shanghai Geotechnical Engineering Detecting Centre, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** In this paper, some factors influencing the uncertainty of standardization concentration of formaldehyde standard solution are discussed and the uncertainty of standardization concentration of formaldehyde standard solution is evaluated. When concentration of formaldehyde standard solution is 1058 mg/L, the expanded relative uncertainty is 0.70% ( $K=2$ ).

**Key words:** uncertainty evaluation; formaldehyde; standardization

甲醛是室内环境质量检测中的一个重要参数, 检测结果的准确与否, 直接关系到被检房屋是否通过工程验收, 也关系到居住者的身体健康。然而由于甲醛的化学性质不稳定, 目前仍未见有甲醛标准物质出售, 实验室一般采用标定法确定自配甲醛标准溶液的浓度。由于甲醛标准溶液标定的步骤较多, 其标定值的不确定度也会比步骤简单的标定值大。有关不确定评定的报道很多<sup>[1-10]</sup>。本文参考文献[11]的评定方法, 较详细分析了用标准方法<sup>[12]</sup>标定甲醛标准溶液的每一个步骤, 并评定了甲醛标准溶液浓度的不确定度。

### 1 实验部分

#### 1.1 标准物质及主要试剂

碘酸钾标准溶液 [ $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ ]: 称取质量  $m = 3.5667 \text{ g}$  的  $\text{KIO}_3$  标准物质 (GBWE, 纯度  $P$  为  $100.00\% \pm 0.03\%$ ), 用纯水溶解并定容至 1000 mL, 摇匀。

碘溶液 [ $c(1/2 \text{ I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ ]、硫代硫酸钠标准溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ ]、甲醛标准储备液 ( $\rho_{\text{甲醛}} = 1 \text{ g/L}$ ): 按文献[11]配制。

#### 1.2 硫代硫酸钠标准溶液的标定

移取  $V_1 = 25.00 \text{ mL}$  的  $0.1000 \text{ mol/L}(c_1)$  碘酸

收稿日期: 2006-11-03; 修订日期: 2007-01-12

作者简介: 陈志清(1963-), 男, 福建泉州惠安人, 工程师, 长期从事岩矿、水质和土壤样品分析。E-mail: sgl700424@126.com。



钾标准溶液于250 mL碘量瓶中,加入75 mL新煮沸并冷却的水,加3 g KI及10 mL 0.1 mol/L HCl,摇匀后在暗处放置3 min,用0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的碘至浅黄色,加1 mL 5 g/L淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚褪尽为终点,记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积( $V_2$ )。

### 1.3 碘溶液的标定

移取20 mL新煮沸并冷却的水于250 mL碘量瓶中,加入 $V_3=20.00$  mL的0.1 mol/L碘溶液和15 mL 1 mol/L NaOH溶液,在暗处放置15 min;加入20 mL 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,再放置15 min;用0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的碘至浅黄色,以下步骤同1.2节,记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积( $V_4$ )。

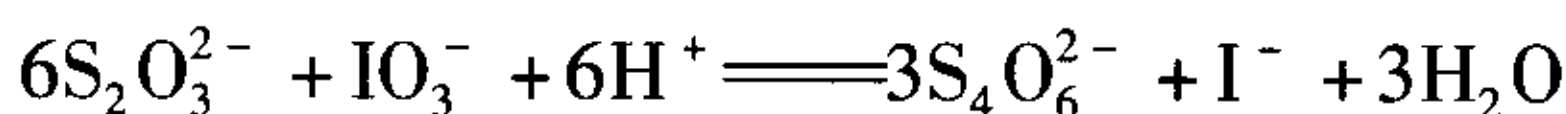
### 1.4 甲醛标准储备液的标定

移取 $V_5=20.00$  mL的甲醛标准储备液于250 mL碘量瓶中,加入 $V_6=20.00$  mL的0.1 mol/L碘溶液和15 mL 1.0 mol/L NaOH溶液,以下步骤同1.3节,记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积( $V_7$ )。

## 2 数学模型

### 2.1 硫代硫酸钠标准溶液的浓度

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液与 $\text{KIO}_3$ 标准溶液反应式为:



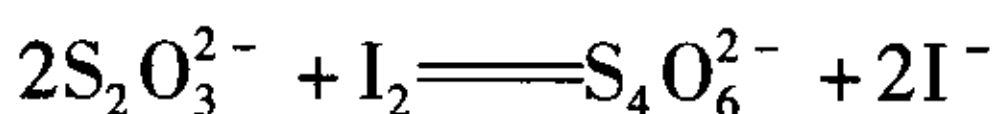
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度 $c_2$  (mol/L)的计算公式为:

$$c_2 = c_1 \times V_1 / V_2 \quad (1)$$

式(1)中, $c_1$ 为 $\text{KIO}_3$ 标准溶液的浓度(mol/L); $V_1$ 为 $\text{KIO}_3$ 标准溶液的用量(mL); $V_2$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的滴定体积(mL)。

### 2.2 碘溶液的浓度

碘溶液与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的反应式为:



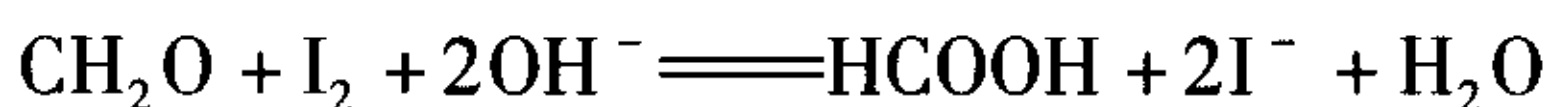
碘溶液浓度 $c_3$  (mol/L)的计算公式为:

$$c_3 = c_2 \times V_4 / V_3 \quad (2)$$

式(2)中, $V_3$ 为碘溶液的用量(mL); $V_4$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定碘溶液的体积(mL)。

### 2.3 甲醛标准溶液的浓度

甲醛标准溶液与碘溶液的反应方程式为:



根据上述方程式可以建立以甲醛与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液及碘溶液关系为基础的甲醛标准溶液浓度 $\rho_{\text{甲醛}}$  (g/L)的数学计算模型:

$$\rho_{\text{甲醛}} = \frac{(V_6 \times c_3 - V_7 \times c_2) \times M_{\text{甲醛}} / 2}{V_5} \quad (3)$$

式(3)中, $V_5$ 为移取甲醛标准溶液的体积(mL); $V_6$ 为加入碘溶液的体积(mL); $V_7$ 为滴定过剩的碘溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积(mL); $M_{\text{甲醛}}$ 为甲醛的摩尔质量(g/mol)。

将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液[式(1)]和碘溶液的浓度[式(2)]代入后得甲醛标准溶液浓度的计算公式为:

$$\rho_{\text{甲醛}} = \frac{c_1 \times V_1 \times (V_4 \times V_6 - V_7 \times V_3) \times M_{\text{甲醛}} / 2}{V_2 \times V_3 \times V_5} \quad (4)$$

## 3 不确定度分析与量化

### 3.1 不确定度分析

按式(4)的数学计算模型,分析各主要影响因素,甲醛标准溶液浓度的不确定度由 $c_1$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$ 、 $V_6$ 、 $V_7$ 、 $M_{\text{甲醛}}$ 和重复性等10个分量合成。

### 3.2 不确定度分量的量化

#### 3.2.1 碘酸钾标准溶液浓度的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(c_1)$

碘酸钾标准溶液的浓度按下式计算:

$$c_1 = m \times P / (M_{\text{KIO}_3} \times V) \quad (5)$$

式(5)中, $m$ 为称取 $\text{KIO}_3$ 标准物质的质量(g); $P$ 为 $\text{KIO}_3$ 标准物质的纯度; $M_{\text{KIO}_3}$ 为 $\text{KIO}_3$ 的摩尔质量(g/mol); $V$ 为配制的 $\text{KIO}_3$ 标准溶液的体积(L)。

根据式(5)分析, $\text{KIO}_3$ 标准溶液浓度的不确定度有 $m$ 、 $P$ 、 $M_{\text{KIO}_3}$ 和 $V$ 等4个来源。

#### 3.2.1.1 碘酸钾纯度的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(P)$

采用的 $\text{KIO}_3$ 标准物质的纯度为100.00% ± 0.03%,如其不确定度的包含因子为 $k=2$ ,则 $P$ 的标准不确定度 $u(P)=0.00015$ ,相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(P)=0.00015$ 。

#### 3.2.1.2 碘酸钾质量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

$\text{KIO}_3$ 的质量 $m=3.5667$  g,天平检定证书中称量不确定度为0.0002 g, $k=2$ ,则 $\text{KIO}_3$ 质量的标准不确定度 $u(m)=0.0001$  g;相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)=0.0001/3.5667=0.000028$ 。

#### 3.2.1.3 碘酸钾摩尔质量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M)$

$\text{KIO}_3$ 的摩尔质量 $M$ 为:

$$\begin{aligned} M &= 39.0983 + 126.90447 + 15.9994 \times 3 \\ &= 214.00097 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

K、I、O三元素原子量的不确定度分别为:0.0001、0.00003和0.0003,它们的标准不确定度依次为:0.000058、0.000017、0.00017。因此:

$$\begin{aligned} u(M) &= \sqrt{u_K^2 + u_I^2 + (u_O \times 3)^2} \\ &= 0.000514 \text{ g/mol} \end{aligned}$$



$$u_{\text{rel}}(M) = 0.000514/214.00097 = 0.0000024$$

### 3.2.1.4 定容体积的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

$V = 1.0000 \text{ L}$ , 其不确定度有以下三个分量。

(1) 标称值不确定度: 设容量瓶体积的标准值误差在其允许差范围( $\pm 0.00040 \text{ L}$ ), 并呈三角分布, 则  $1000 \text{ mL}$  容量瓶标称值的标准不确定度为  $0.0004/\sqrt{6} = 0.00016 \text{ L}$ , 相对标准不确定度为  $0.00016/1.0000 = 0.00016$ 。

(2) 定容重复性不确定度: 受本单位设备的限制, 无法称量  $220 \text{ g}$  以上的物品。 $1000 \text{ mL}$  容量瓶颈部的内径比  $50 \text{ mL}$  比色管的内径小, 比  $25 \text{ mL}$  比色管的内径大。对  $1000 \text{ mL}$  容量瓶来说, 由于这部分的不确定度分量很小, 因此用  $50 \text{ mL}$  比色管重复  $10$  次定容操作的标准偏差来代替。实际测得其标准偏差为  $0.030 \text{ mL}$ , 则  $1000 \text{ mL}$  容量瓶定容的相对标准不确定度为  $0.00003$ 。

(3) 温度变化的不确定度: 一般操作过程中可能有  $\pm 4^\circ\text{C}$  的温度误差, 假设其分布为矩形分布, 则由于玻璃的热胀冷缩引起的相对标准不确定度为  $0.0005$ 。

配制  $\text{KIO}_3$  标准溶液定容体积的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V) = \sqrt{0.16^2 + 0.03^2 + 0.5^2} \times 10^{-3} \\ = 0.53 \times 10^{-3}$$

$m$ 、 $P$ 、 $M$  和  $V$  等 4 个因素的相对标准不确定度汇总于表 1 中。根据式(5)分析, 综合这 4 个因素,  $\text{KIO}_3$  标准溶液浓度的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(M) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ = 0.000552$$

表 1 碘酸钾标准溶液浓度的相对标准不确定度各因素分析

Table 1 Factors affecting the relative standard uncertainty for concentration of  $\text{KIO}_3$  standard solution

量及参数	量值	标准不确定度 $u$	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}$
碘酸钾纯度 $P$	100.00	0.00015	0.00015
碘酸钾质量 $m(\text{g})$	3.5667	0.0001	0.000028
碘酸钾摩尔质量 $M(\text{g/mol})$	214.00097	0.000514	0.0000024
定容体积 $V(\text{L})$	1.000	0.00053	0.00053
碘酸钾标准溶液浓度 $(\text{mol/L})$	1.000	0.000552	0.000552

### 3.2.2 各溶液体积(用量)的相对标准不确定度 用与 $\text{KIO}_3$ 标准溶液定容体积的不确定度分析

$$u_{\text{rel}}(\text{甲醛}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_1) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(\Delta V) + u_{\text{rel}}^2[M_{\text{甲醛}}/2] + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V_5)} = 0.00356$$

相同的方法计算了各溶液体积(用量)的相对标准不确定度, 其中定容体积和移液体积的重复性试验次数为  $10$  次, 各滴定操作的重复性试验次数为  $8$  次, 结果见表 2。

表 2 各体积的相对和合成标准不确定度

Table 2 Relative uncertainties and synthetic uncertainties from solution volumes

量符号	量值/mL	相对标准不确定度分量			合成不确定度	
		标称值	温度变化	重复性	$u$	$u_{\text{rel}}$
$V_1$	24.998	0.00049	0.0005	0.0062	0.0186	0.000743
$V_2$	24.438	0.000491	0.0005	0.00148	0.0401	0.00164
$V_3$	20.00	0.0006	0.0005	0.000238	0.0115	0.000576
$V_4$	19.64	0.000611	0.0005	0.00147	0.0332	0.00169
$V_5$	20.00	0.0006	0.0005	0.000238	0.0115	0.000576
$V_6$	20.00	0.0006	0.0005	0.000238	0.0115	0.000576
$V_7$	5.868	0.00204	0.0005	0.00163	0.0156	0.00266

### 3.2.3 甲醛摩尔质量的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(M_{\text{甲醛}})$

$$M_{\text{甲醛}} = 12.0107 + 1.00794 \times 2 + 15.9994 \\ = 30.02598 \text{ g/mol}$$

C、H、O 三元素原子量的不确定度分别为  $0.0008$ 、 $0.00007$  和  $0.0003$ , 它们的标准不确定度依次为  $0.00046$ 、 $0.000040$ 、 $0.00017$ 。因此:

$$u(M_{\text{甲醛}}) = \sqrt{0.00046^2 + (0.000040 \times 2)^2 + 0.00017^2} \\ = 0.000497 \text{ g/mol}$$

$$u_{\text{rel}}(M_{\text{甲醛}}) = 0.000497/30.02598 = 0.000017$$

### 3.2.4 重复性(Rep)

由于上述与操作有关的所有不确定度分量都考虑了重复性, 因此不必再予考虑。

## 3.3 不确定度的合成

### 3.3.1 体积差不确定度的合成

甲醛浓度计算公式中的“(  $V_4 \times V_6 - V_7 \times V_3$  ) /  $V_3$ ”部分的不确定度应为:

$$u(\Delta V) = \sqrt{u^2(V_4) + u^2(V_6) + u^2(V_3) + u^2(V_7)} \\ = 0.0401 \text{ mL}$$

其相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\Delta V) = u(\Delta V) / [(V_4 \times V_6 - V_7 \times V_3) / V_3] \\ = 0.00292$$

### 3.3.2 甲醛浓度不确定度的合成

将各量的值代入式(4)中, 得到  $\rho_{\text{甲醛}} = 1.058 \text{ g/L}$ , 则甲醛浓度相对标准不确定度为:



### 3.3.3 扩展不确定度

取  $K=2$ , 扩展不确定度为:

$$U_{\text{甲醛}} = 2 \times 0.00356 \times 1058 = 7.53 \text{ mg/L}$$

则甲醛标准溶液的相对扩展不确定度为:

$$U_{\text{rel}}(\text{甲醛}) = 7.53/1058 = 0.0071 \times 100\% = 0.71\%$$

## 4 结语

甲醛标准溶液浓度不确定度以及组成其不确定度的各分量情况见图1。通过分析计算,组成甲醛标准溶液浓度不确定度分量很多,但主要受各次  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的滴定体积的不确定度控制。

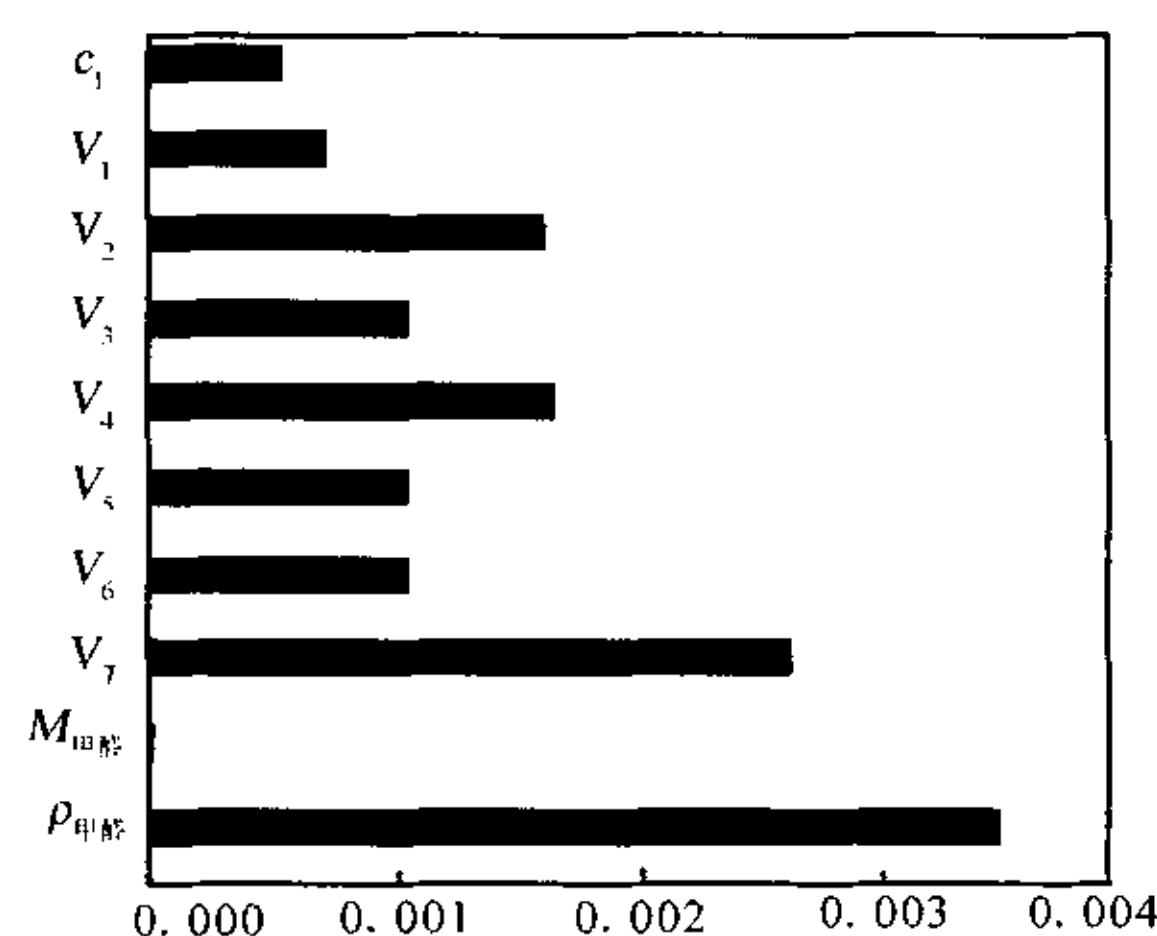


图1 甲醛标准溶液浓度不确定度及其分量的大小

Fig. 1 Uncertainty fractions of concentration of formaldehyde standard solution

由于标定甲醛标准溶液的操作步骤多,涉及的分量多,滴定体积较小,使得标定得到的甲醛标准溶液浓度的不确定度明显高于文献[1]中步骤简单的标定结果。

本文涉及到体积差的不确定度的计算问题,推广到反滴定法测定化学成分含量时的不确定度评估是可能的。由于  $V_3$  和  $V_6$  相等,因此在标准方法<sup>[2]</sup>

的计算公式中,没有涉及碘溶液的体积;但在进行不确定度评估时,  $V_3$  和  $V_6$  不能遗漏。

## 5 参考文献

- [1] 王玉莲,丁海铭,张智钧. 溶液配制中相关与不相关的不确定度评定一例[J]. 中国计量,2004(9): 75-76.
- [2] 张炳谦,王季中,孙桂进. 气相色谱法测定人体血液中乙醇含量的测量不确定度评定[J]. 化学分析计量,2005,14(2): 4-7.
- [3] 陈爱平,陈志慧,王苏明,等. 氢醌滴定法测定金矿石金的不确定度评定[J]. 岩矿测试,2006,25(4): 360-364.
- [4] 曹宏燕. 分析测试中测量不确定度及评定 第四部分实例(2) 白云石中氧化钙和氧化镁的测量不确定度评定[J]. 冶金分析,2005,25(5): 81-85.
- [5] 宋向东,吴丙毅,刘西红. 酚试剂分光光度法测定空气中甲醛含量的测定不确定度评定[J]. 现代测量与实验室管理,2004,12(5): 40-44.
- [6] 彭华陵. 甲醛含量检测不确定度的评定[J]. 现代纺织技术,2005,13(4): 32-33.
- [7] 陈宇红. 室内空气甲醛测定用甲醛标准储备液浓度标定的不确定度分析[J]. 河南化工,2007(5): 39-42.
- [8] 彭清涛,王力. Interscan 4160 型甲醛分析仪测定室内空气中甲醛浓度不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理,2005,13(4): 30-34.
- [9] 李玉武,张卓. 乙酰丙酮分光光度法测定水性涂料中甲醛及测量不确定度评估[J]. 岩矿测试,2007,26(1): 45-50.
- [10] 黄秋莲,曾嘉欣,罗卓林,等. 室内空气中甲醛测量的不确定度分析[J]. 广东建材,2006(11): 74-78.
- [11] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2002: 40-49.
- [12] GB 18204.26—2000,公共场所空气中甲醛的测定方法[S].