

# 纺织品游离甲醛含量测定的不确定度评定

周 梅,刘才容,熊小平

(四川省纤维检验局,四川 成都 610015)

**摘要:**采用分光光度法测定纺织品中的游离甲醛,对测定过程中的不确定度来源进行了分析。通过对各分量进行评定,给出了标准的表示方法。实验表明,测定结果的不确定度主要来自于重复性测量、萃取溶液体积和测试仪器产生的不确定度,而甲醇标准曲线的不确定度影响次之,显色液体积、样品称重、甲醇标准储备溶液的不确定度影响较小。因此,增加平行试验次数,控制操作量取精度和提高仪器设备精度是提高测试结果准确性的有效途径。

**关键词:**纺织品;甲醛;测定;不确定度

**中图分类号:**TS107

**文献标识码:**B

**文章编号:**1673-0356(2017)11-0046-04

纺织品在生产过程中往往会有甲醛残留物,而这类纺织品中的残留甲醛会缓慢地释放。甲醛是一种无色、有强烈刺激性气味的气体,其主要危害表现为对皮肤黏膜的刺激作用。甲醛还可引起眼红、眼痒、咽喉不适或疼痛。因此,为了维护消费者的身体健康,国家标准 GB 18401-2010《纺织品安全技术规范》规定对甲醛的检测作为强制检测项目。本文采用分光光度法测定纺织品中的游离甲醛,对测量过程中的不确定度来源进行分析,并对各分量进行评定。

## 1 甲醛测试方案

### 1.1 测试方法

准确称取剪碎后的纺织品试样 1.00 g(精确至 0.01 g)放入 250 ml 具塞锥形瓶中,吸取 100 ml 预热的蒸馏水,盖紧,在 40 ℃水浴中振荡 60 min,过滤后冷却至室温,然后萃取液用乙酰丙酮显色,再用分光光度计测定显色液的吸光度值,根据已经测定的标准溶液的吸光度校正曲线和试样质量,计算出最终纺织品上可萃取的甲醛含量<sup>[1]</sup>。

### 1.2 仪器和试剂

**仪器:**UV WinLabV6(珀金埃尔默仪器公司);电子天平 FA 1004(上海恒平公司),感量为 0.000 1 g,分度值 0.000 1 g,最大允许误差±0.000 2 g;恒温水浴振荡器(上海博迅公司);单标吸管;容量瓶。

**试剂:**甲醛标准溶液,乙酰丙酮溶液,由中国计量科学研究院化学所(国家标准物质研究中心)生产。

### 1.3 数学模型

根据测量方法,建立纺织品中甲醛含量测试的数学模型如下:

$$F = \frac{C \times V}{m} \quad (1)$$

式中, $F$ 为从织物样品中萃取的甲醛含量(mg/kg); $C$ 为自标准曲线上萃取液中甲醛浓度( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ); $V$ 为样品萃取时的加水量(ml); $m$ 为试样的质量(g)。

## 2 不确定度的主要来源

水萃取法测定纺织品游离甲醛含量时,影响不确定度的主要因素有:(1)甲醛标准储备溶液的不确定度  $u_{rel}(S_1)$ ;(2)甲醛标准曲线的不确定度  $u_{rel}(S_2)$ ;(3)样品称量的不确定度  $u_{rel}(S_3)$ ;(4)样品萃取液体积的不确定度  $u_{rel}(S_4)$ ;(5)显色液体积的不确定度  $u_{rel}(S_5)$ ;(6)重复测定的不确定度  $u_{rel}(S_6)$ ;(7)仪器测试产生的不确定度  $u_{rel}(S_7)$ 。

## 3 各不确定度分量的评定

### 3.1 甲醛标准储备溶液的不确定度 $u_{rel}(S_1)$

甲醛标准储备溶液的配制过程,是用单标移液管移取 1.0 ml 甲醛标准溶液到 500 ml 的容量瓶中。因此,甲醛标准储备溶液的不确定度,主要来自甲醛标准溶液本身的不确定度  $u_{rel}(S_0)$  和制备甲醛标准储备溶液定容时产生的不确定度  $u_{rel}(V)$ 。

#### 3.1.1 甲醛标准溶液本身的不确定度 $u_{rel}(S_0)$

甲醛标准溶液采用国家标准物质中心的标样,校准证书给出其不确定度为 0.3%,按均匀分布,则:

$$u_{rel}(S_0) = \frac{0.3\%}{\sqrt{3}} = 0.00173$$

收稿日期:2017-08-06;修回日期:2017-08-27

作者简介:周 梅(1982-),女,研究生,工程师,研究方向为纺织品的化学分析,E-mail:524049398@qq.com。

### 3.1.2 标准贮备溶液定容产生的不确定度 $u_{rel(V)}$

用移液管移取 1.0 ml 甲醛标准溶液到 500 ml 的容量瓶中,这里甲醛标准贮备溶液定容产生的不确定度主要有 1 ml 移液管和 500 ml 容量瓶的不确定度组成。

(1)校准:1 ml 移液管 A 级容量允差  $\pm 0.007$  ml<sup>[2]</sup>,按三角分布处理,得:

$$u_{spel}(V_1) = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.00286 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_1 = \infty$

(2)定容:500 ml 容量瓶 A 级容量允差  $\pm 0.250$  ml,得:

$$u_{spel}(V_{500}) = \frac{0.250}{\sqrt{6}} = 0.10206 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_{500} = \infty$

(3)温度:当室温为  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  时,水的膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

$$u_T(V_{500}) = \frac{500 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.30311 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_T = \infty$

综上,合成上述不确定度分量,得:

$$u_{(V)} = \sqrt{u_{spel}^2(V_1) + u_{spel}^2(V_{500}) + u_T^2(V_{500})} = 0.10515 \text{ ml}$$

因此,500 ml 甲醛稀释溶液的相对标准不确定度为:

$$u_{rel(V)} = \frac{u_{(V)}}{500 \text{ ml}} = 0.00021$$

综上,甲醛标准贮备溶液的相对不确定度:

$$u_{rel(S1)} = \sqrt{u_{rel(S0)}^2 + u_{rel(V)}^2} = 0.00174$$

## 3.2 甲醛标准曲线的不确定 $u_{rel(S2)}$

甲醛标准曲线的不确定度主要来自系列甲醛标准工作液配制产生的不确定  $u_{rel(G)}$  和甲醛标准曲线拟合产生的不确定度  $u_{rel(R)}$ 。

系列甲醛标准工作液的配制,是分别用单标移液管移取 1,2,5,10,15,20 ml 甲醛标准贮备溶液稀释到 200 ml 容量瓶中,配制成浓度为 0.104,0.208,0.502,1.04,1.56,2.08  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的甲醛标准溶液。这里以 1,2,5,10,15,20 ml 移液管和 200 ml 容量瓶的不确定度作为系列标准工作液的不确定度。

### 3.2.1 配制 0.104 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 甲醛标准溶液的不确定度

$$u_{rel}(C_{0.104})$$

根据配制该标准溶液的过程,确定其中各步骤引

入的各个不确定度分量。

(1)校准:1 ml 分度吸管按 A 级容量允差  $\pm 0.007$  ml,得:

$$u_{spel}(V_1) = \frac{0.007}{\sqrt{6}} = 0.00286 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_1 = \infty$

(2)定容:200 ml 容量瓶 A 级容量允差  $\pm 0.150$  ml,得:

$$u_{spel}(V_{200}) = \frac{0.150}{\sqrt{6}} = 0.06124 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_{200} = \infty$

(3)温度:当室温为  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  时,水的膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,得:

$$u_T(V_{200}) = \frac{200 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.12124 \text{ ml}$$

自由度  $\nu_T = \infty$

综上,合成上述不确定度分量,得:

$$u(C_{0.104}) = \sqrt{u_{spel}^2(V_1) + u_{spel}^2(V_{200}) + u_T^2(V_{200})} = 0.13586 \text{ ml}$$

则相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(C_{0.104}) = \frac{u(C_{0.104})}{200 \text{ ml}} = 0.00068$$

同上,分别计算了 0.208,0.502,1.04,1.56,2.08  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的甲醛标准溶液的不确定度,各个甲醛标准溶液配制的不确定度计算结果见表 1。

表 1 标准溶液配制不确定度计算值

项目	1	2	3	4	5	6
浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	0.104	0.208	0.502	1.04	1.56	2.08
容量/ml	1	2	5	10	15	20
校准不确定度/ml	0.00286	0.00408	0.00612	0.00816	0.01021	0.01225
定容不确定度/ml	0.06124	0.06124	0.06124	0.06124	0.06124	0.06124
温度不确定度/ml	0.12124	0.12124	0.12124	0.12124	0.12124	0.12124
合成不确定度/ml	0.13586	0.13589	0.13597	0.13607	0.13621	0.13638
相对不确定度	0.00068	0.00068	0.00068	0.00068	0.00068	0.00068

由上表可知系列甲醛标准工作液各个浓度的相对标准不确定度相同,即  $u_{rel}(C_{0.104}), u_{rel}(C_{0.208}), u_{rel}(C_{0.502}), u_{rel}(C_{1.04}), u_{rel}(C_{1.56}), u_{rel}(C_{2.08})$  都为 0.00068。因此,配制系列甲醇标准溶液的相对不确定度:

$$u_{rel(G)} = 0.00068$$

### 3.2.2 标准曲线拟合产生的不确定度 $u_{rel(R)}$

标准曲线拟合时产生的不确定度,主要受到吸光度测量、标准曲线  $Y=a+bX$  拟合的标准方差、试样测量次数等影响。

其中,甲醛标准曲线浓度  $C_i$  及吸光度  $A_i$  见表 2。

表 2 甲醛标准曲线浓度及吸光度

甲醛标准溶液浓度 $C_i(X)$ / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	吸光度 $A_i(Y)$			工作曲线线性回归方程*
	1	2	平均值	
0.104	0.013	0.014	0.014	$Y = a + bX$
0.208	0.025	0.027	0.026	$a = -0.000\ 23$
0.520	0.064	0.064	0.064	$b = 0.125\ 61$
1.040	0.130	0.130	0.130	相关系数:
1.560	0.196	0.194	0.195	$r = 0.999\ 95$
2.080	0.263	0.262	0.262	

\*注:工作曲线线性回归方程采用最小二乘法求得。

吸光度测量的实验标准方差  $S_{Y/X}$  的计算公式是:

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - a - bC_i)^2}{n - 2}} = 0.001\ 02$$

通过该标准曲线对被测样品的萃取液共测定 2 次,测得结果如表 3 所示。

表 3 试样萃取液测定结果

序号	$A_0$	$A_S$	$A_S - A_0$	C 值 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	织物甲醛含量 $F$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	0.000	0.112	0.112	0.893	89
2	0.000	0.110	0.110	0.878	88
平均值	0.000	0.111	0.111	0.886	89

则由标准工作曲线引入的标准不确定度:

$$u_{(R)} = \frac{S_{Y/X}}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{N} + \frac{(C_p - C)^2}{\sum_{i=1}^N (C_p - C)^2}} = 0.006\ 63\ \mu\text{g}/\text{ml}$$

式中,  $P$  为样平行测量次数;  $N$  为拟合直线的数据对总数;  $C_p$  为试样平行测量 2 次的预估值;  $C$  为绘制拟合直线全部 ( $N$  个) 输入值  $C_i$  的总平均值;  $b$  为拟合直线的斜率;  $S_{Y/X}$  为吸光度测量的实验标准方差。

则相对标准不确定度为:

$$u_{rel(R)} = \frac{u_{(R)}}{C} = 0.000\ 72$$

综上, 甲醛标准曲线的相对不确定度:

$$u_{rel(S2)} = \sqrt{u_{rel(G)}^2 + u_{rel(R)}^2} = 0.000\ 99$$

### 3.3 样品称量的不确定度 $u_{rel(S3)}$

试验中使用分辨率为 0.000 1 g 的电子天平称量, 其校准证书给出的不确定度为 0.000 1 g,  $k = 2$ 。因此, 天平校准产生的不确定度:

$$u_{c(m)} = \sqrt{2} \times 1 \times 0.000\ 1/2 = 0.000\ 071\ \text{g}$$

所用天平其分辨率为 0.000 1 g。由于分辨率较高, 重复测试的不确定度可忽略。按平均分布, 则:

$$u_{r(m)} = 0.000\ 1/\sqrt{3} = 0.000\ 058\ \text{g}$$

则样品质量的不确定度合成为:

$$u_{(m)} = \sqrt{u_{c(m)}^2 + u_{r(m)}^2} = 0.000\ 091\ \text{g}$$

相对不确定度为:

$$u_{rel(S3)} = \frac{u_{(m)}}{m} = 0.000\ 09$$

### 3.4 样品萃取液体积的不确定度 $u_{rel(S4)}$

(1) 用 100 ml 量筒量取 100 ml 三级水加入 250 ml 三角瓶中, 根据 JJG196-1990《常用玻璃量具》规定, 所用 100 ml 量筒的体积允差为  $\pm 1.0$  ml, 按三角分布得:

$$u_{spel}(V_{100}) = \frac{1.0}{\sqrt{6}} = 0.408\ 25\ \text{ml}$$

(2) 温度: 容量瓶校准时温度为 20 °C, 水的膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 实验室室温为  $(20 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ , 按均匀分布, 则:

$$u_T(V_{100}) = \frac{100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{\sqrt{3}} = 0.060\ 62\ \text{ml}$$

合成上述不确定度分量, 得:

$$u(V_{100}) = \sqrt{u_{spel}^2(V_{100}) + u_T^2(V_{100})} = 0.411\ 92\ \text{ml}$$

则样品萃取液体积的相对不确定度分量为:

$$u_{rel(S4)} = \frac{u(V_{100})}{100\ \text{ml}} = 0.004\ 12$$

### 3.5 显色剂产生的不确定度 $u_{rel(\text{显色})}$

移取 5 ml 试液和 5 ml 乙酰丙酮(乙酰丙酮为显色剂)于 10 ml 的试管中, 作为纺织品游离甲醛测试的显色剂。5 ml 分度吸管 A 级容量允差  $\pm 0.030$  ml(包含因子  $k = 2$ ), 所以:

$$u_{(\text{显色})} = u/k = 0.030\ \text{ml}/2 = 0.015\ \text{ml}$$

显色剂的相对不确定度分量为:

$$u_{rel(\text{显色})} = \frac{u_{(\text{显色})}}{V_{(\text{显色})}} = \frac{0.015\ \text{ml}}{10\ \text{ml}} = 0.001\ 5$$

### 3.6 样品重复测定产生的不确定度 $u_{rel(S5)}$

重复性试验 8 次, 测定结果见表 4。

重复测量的不确定度  $u_{rel(S5)}$  可按公式直接计算:

$$u_{rel(S5)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C)^2}{n(n-1)}} = 0.010\ 98$$

### 3.7 仪器测试产生的不确定度 $u_{rel(S6)}$

分光光度计的仪器说明书给出, 其透射比准确度偏差为  $\pm 0.006$ , 按均匀分布, 其不确定度分量为:

$$u_{rel(S6)} = \frac{0.006}{\sqrt{3}} = 0.003\ 46$$

表4 重复性测定结果表

序号	$A_0$	$A_s$	$A_s - A_0$	C值 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	织物甲醛 含量 $F$ / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	0.000	0.112	0.112	0.893	89
2	0.000	0.110	0.110	0.878	88
3	0.000	0.108	0.108	0.862	86
4	0.000	0.109	0.109	0.870	87
5	0.000	0.106	0.106	0.846	85
6	0.000	0.113	0.113	0.901	90
7	0.000	0.118	0.118	0.941	94
8	0.000	0.115	0.115	0.917	92
均值	0.000	0.111	0.111	0.886	89

注： $A_0$ 为空白液的吸光度； $A_s$ 为样品溶液的吸光度值；C为读自工作曲线上萃取液中的甲醛浓度。

## 4 合成不确定度

基于以上对各个要素不确定度的计算结果,可以得出:

(1) 甲醛含量测试结果的合成相对不确定度

$$u_{rel(F)} = \sqrt{u_{rel(S1)}^2 + u_{rel(S2)}^2 + u_{rel(S3)}^2 + u_{rel(S4)}^2 + u_{rel(\text{显色})}^2 + u_{rel(S5)}^2 + u_{rel(S6)}^2}$$

$$= 0.01248$$

(2) 合成不确定度

$$u_{(F)} = u_{rel(F)} \times F = 0.01248 \times 89 \approx 1.1 \text{ mg/kg}$$

(3) 扩展不确定度

实验室要求的置信水平为95%,包含因子 $k=2$ ,则扩展不确定度为<sup>[3]</sup>:

$$u_{P(F)} = 2 \times 1.1 = 2.2 \text{ mg/kg}$$

(4) 结果报告

此次试验中,甲醛含量的测试报告结果应为:(89±2.2) mg/kg,  $k=2$ 。其中括号内第二项为95%置信水平下的不确定度。

各个要素不确定度对合成不确定度的贡献值,如图1所示。

从图1可知,本次试验采用分光光度法测定纺织

品中的游离甲醛含量时,影响其结果不确定度的主要因素是:重复测试不确定度 $u_{rel(S5)}$ 、样品萃取液体积不确定度 $u_{rel(S4)}$ 和仪器测试产生的不确定度 $u_{rel(S6)}$ 。

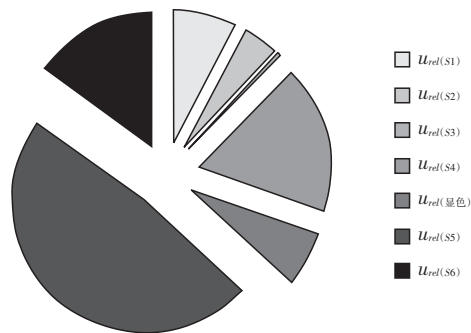


图1 各不确定度因素占比

## 5 结语

对分光光度法测定纺织品中游离甲醛的不确定度来源进行了分析,按照操作过程顺序依次计算了各个不确定度分量,发现:重复测试不确定度 $u_{rel(S5)}$ ,样品萃取液体积不确定度 $u_{rel(S4)}$ 和仪器测试产生的不确定度 $u_{rel(S6)}$ 对测定结果的不确定度影响最大。因此,针对这三大影响要素,在实验过程中增加平行试验次数,遵守操作规范,提高定容等过程的精确度,同时对测试仪器进行检定和提高仪器设备精度,都可有效提高测试结果的准确性。

## 参考文献:

- [1] 中国纺织工业协会. 纺织品甲醛的测定 第1部分:游离和水解的甲醛(水萃取法):GB/T2912.1-2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009:6.
- [2] 全国流量容量计量技术委员会. 常用玻璃量器检定规程:JJG 196-2006[S]. 北京:中国标准出版社, 2006:12.
- [3] 全国法制计量管理计量技术委员会. 测量不确定度评定与表示:JJF 1059.1-2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012:12.

## Evaluation of Uncertainty in the Determination of Free Formaldehyde in Textiles

ZHOU Mei, LIU Cai-rong, XIONG Xiao-ping

(Sichuan Fiber Testing Bureau, Chengdu 610015, China)

**Abstract:** Free formaldehyde in textiles was tested by spectrophotometric method and the sources of uncertainty in measurement process were analyzed. Through the evaluation of each component, the standard representation method was given. The results showed that the main factors affecting the measuring results were the uncertainty of repeated measure, volume of extraction solution and test instrument. The second factor was uncertainty of methanol standard curve. The uncertainty of color liquid volume, samples weigh and methanol standard storage solution had little influence. Therefore, it is effective way to improve the accuracy of the test result through increasing the number of parallel tests, controlling the operation quantity and improving the accuracy of the instrument.

**Key words:** textile; formaldehyde; determination; uncertainty