

酚试剂分光光度法测定甲醛含量的不确定度分析

On the Uncertainty of Formaldehyde Content by Using MBTH Spectrophotometry

莫自明, 莫宇冰

MO Zi-ming, MO Yu-bing

(广西城建有限公司室内环境检测中心, 广西南宁 530012)

(Urban Construction Co., Ltd. Guangxi Indoor Environment Test Center, Nanning, Guangxi, 530012, China)

摘要: 在酚试剂法中将采集后的甲醛样品溶液转入具塞比色管的步骤简化为吸取甲醛样品溶液至具塞比色管中, 并定容至 5ml 刻度线处, 然后再测定样品的吸光度, 分析样品溶液的吸光度、稀释倍数、取样量、标准曲线对样品溶液中甲醛含量不确定度的贡献。结果表明, 标准曲线(即回归方程)引入的不确定度对检测结果影响最大。

关键词: 不确定度 测量 甲醛 酚试剂 分光光度法

中图分类号: O623.511 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2010)01-0072-03

Abstract We analyse the uncertainty of formaldehyde content by using MBTH spectrophotometry. The result indicates that the standard curve affects the most.

Key words uncertainty, testing, formaldehyde, MBTH, spectrophotometry

现代的化学家们因其所从事的分析工作被正式要求建立结果的可信度, 而受到越来越大的压力。要求证明其结果的质量, 特别是通过度量结果的可信度来证明结果的适宜性, 一般包括期望某个结果与其他结果相吻合的程度, 通常与所使用的分析方法无关。度量该项内容的一个有用的方法就是测量不确定度。本文分析研究酚试剂分光光度法测定甲醛含量的不确定度, 分析样品溶液的吸光度、稀释倍数、取样量、标准曲线对不确定度的贡献。

1 检测方法

1.1 方法

依据 GB/T18204.26-2000 公共场所空气中甲醛测定方法中第一法: 酚试剂分光光度法, 对酚试剂分光光度法测定样品溶液中甲醛浓度的不确定度进行评定。

甲醛被酚试剂溶液吸收, 反应生成嗪, 嗪在酸性溶液中被高铁离子(硫酸铁铵溶液)氧化形成蓝绿色化合物, 并制成系列标准甲醛溶液用分光光度法经由

最小二乘法得出回归曲线的斜率, 以此斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_s , 计算样品溶液中甲醛含量并推算其浓度。

1.2 主要仪器与试剂

仪器: 722s 可见分光光度计, A 级实验用玻璃器皿, 所用量器均已检定或校准

试剂: 酚试剂 [$C_6H_5SN(CH_3)C_6NH_2$ ·HCl, 即 MBTH], 分析纯, 硫酸铁铵, 分析纯, 甲醛样品溶液。

1.3 简要程序流程

将甲醛样品溶液移入具塞比色管, 并加至 5ml 刻度线处, 使其体积为 5ml 在管中加入 0.40ml 的 1% 硫酸铁铵溶液, 混匀后静置 15min, 在波长 630nm 处测定溶液吸光度。

标准曲线的绘制是取 10ml 具塞比色管, 按表制备标准系列管。

在各管中加入 0.4ml 1% 硫酸铁铵溶液, 摇匀, 放置 15min 用 1cm 比色皿在 630nm 处, 以水作参比, 测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量 (μg) 为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线, 并用最小二乘法计算标准曲线的斜率、截距及回归方程。

$$Y = bX + a,$$

式中: Y 是标准溶液的吸光度; X 是甲醛含量, μg ; a 是标准曲线的截距; b 是标准曲线斜率, 吸光度/微

收稿日期: 2009-04-17

修回日期: 2009-06-02

作者简介: 莫自明(1978-), 男, 助理工程师, 主要从事化学检测工作。

克。以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子 B_s (微克 吸光度)

表 1 甲醛标准曲线的绘制

Table 1 Drawing the standard curve of formaldehyde

管号 Tube No.	甲醛标准工作液 Standard solution of formaldehyde(ml)	甲醛吸收液 Formaldehyde absorption solution(ml)	甲醛含量 Formaldehyde content(μ g)
1	0	5.00	0
2	0.10	4.90	0.10
3	0.20	4.80	0.20
4	0.40	4.60	0.40
5	0.60	4.40	0.60
6	0.80	4.20	0.80
7	1.00	4.00	1.00
8	1.50	3.50	1.50
9	2.00	3.00	2.00

1.4 数学模型

样品中甲醛含量按公式: $m(\text{CH}_3\text{OH}) = [(A - a) \cdot B_s] \cdot D = (A - a) \cdot b \cdot D$ 计算, 则其浓度为: $c = [m(\text{CH}_3\text{OH}) / V] \cdot D = [(A - a) / bV] \cdot D$, 式中: m 是样品中甲醛含量, μ g; A 是样品溶液的吸光度; a 是标准曲线的截距; B_s 是计算因子, 微克 吸光度, 即标准曲线斜率 b 的倒数; V 是样品溶液取样量; D 是样品的稀释倍数。

2 分析量化不确定度来源

2.1 样品溶液的吸光度

样品溶液的吸光度的不确定度主要是由分光光度计所引入的, 其包括两方面: 波长的稳定性和波长的准确性

由分光光度计波长不稳定性引起的吸光度变化可以用对同一样品进行多次测定取均值消除; 而波长准确度则对整个实验产生一致的影响, 只要标曲与样品用同一台仪器测定, 反映在标曲上的线性关系亦同样反映于样品^[1,2]。因此可以不考虑吸光度对不确定度的影响

2.2 样品的稀释倍数

对于此次实验, 无需稀释样品溶液, 因此不考虑其对不确定度的影响

2.3 样品溶液取样量

样品溶液取样量所引入的不确定度主要包括温度、校准和读数^[3,4]。

2.3.1 温度

不确定度评定的温差并不是与器皿校正时温度

的比较, 而是溶液使用时与溶液配制 (标定) 时温度的比较。当溶液配制时的温度与使用时的温度相同 (包括样品溶液和标准溶液的制备、配制、移取、滴定等), 不管其温度为多少, 不存在温度对液体体积变化的影响。当溶液使用 (移取、滴定) 时温度与配制 (或标定) 时不同, 则考虑温差引起其体积变化的不确定度。因为此次实验的溶液配制温度为 23°C , 使用时温度在 $21 \sim 25^\circ\text{C}$ 内变化, 这个温度变动 ($\pm 2^\circ\text{C}$) 导致体积测量的不确定度。水的体积膨胀系数为 $2.1 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$, 假定温度分布为矩形分布, 则 5ml 体积的不确定度是: $2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times \sqrt{2} / \sqrt{3} = 0.0012\text{ml}$

2.3.2 校准

5ml 比色管是用 5ml 单标吸管校准的, 因此其容量允差亦为 $\pm 0.015\text{ml}$, 假定为矩形分布计算其不确定度: $0.015 \times \sqrt{2} / \sqrt{3} = 0.009\text{ml}$

2.3.3 读数

5ml 比色管的估读误差估计为 0.05ml (1% 的不准确性), 假定为三角形分布计算其不确定度: $0.05 \times \sqrt{3} / 6 = 0.02\text{ml}$

2.3.4 样品溶液取样量引入的总不确定度

甲醛样品溶液为 5ml, 3 个不确定度分量合成的总不确定度:

$$u(V) = \sqrt{0.0012^2 + 0.009^2 + 0.02^2} = 0.022\text{ml}$$

2.4 标准曲线

本次实验共制作了 5 条标准曲线, 各项数据如表 2 所示。则标准曲线的不确定度为:

$$u(m) = \frac{S}{B_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(m - \bar{c})^2}{S_{xx}}\right)}$$

$$= \frac{0.004360}{0.324} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{45} + \frac{(1.025 - 0.73)^2}{18.1005}\right)}$$

$$= 0.007 \mu\text{g}$$

$$\text{式中: } S = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot C_j)]^2}{n - 2}$$

$$= 0.004360; S_{xx} = \sum_{j=1}^n (C_j - \bar{c})^2$$

$$= 18.1005$$

B_1 : 各标准曲线斜率 b 的平均值, 0.324; B_0 : 各标准曲线截距 a 的平均值, 0.0026; P : 测试甲醛样品溶液的次数, 5; n : 测试甲醛标准工作液的次数, 45; m : 甲醛样品溶液的平均值 (μ g), 1.025; \bar{c} : 不同标曲甲醛标准工作液的甲醛含量 (μ g) 的平均值 (n 次), 0.73; A_j : 第 i 个甲醛标准工作液的第 j 次吸光度; C_j : 第 j 个甲醛标准工作液的甲醛含量 (μ g)

表 2 甲醛标准曲线和甲醛样品的数据统计结果

Table 2 The table of formaldehyde standard curve and formaldehyde sample data

溶液 Solution	甲醛含量 Formaldehyde content(μ g)	吸光度 Absorbance					
		1	2	3	4	5	
标准 样品 Standard solution	1	0	0	0	0	0	
	2	0.10	0.032	0.031	0.033	0.035	0.034
	3	0.20	0.065	0.064	0.067	0.068	0.068
	4	0.40	0.132	0.128	0.134	0.138	0.137
	5	0.60	0.197	0.192	0.201	0.203	0.200
	6	0.80	0.266	0.261	0.270	0.264	0.263
	7	1.00	0.329	0.316	0.330	0.330	0.332
	8	1.50	0.496	0.484	0.491	0.490	0.492
	9	2.00	0.646	0.637	0.651	0.649	0.653
	b		0.326	0.320	0.326	0.324	0.326
a		0.00150	0.0003	0.003	0.005	0.003	
测试 样品 Test sample solution	1	1.024					
	2	1.028					
	3	1.024					
	4	1.028					
	5	1.023					
平均值 Average	1.025						

2.5 计算合成标准不确定度

样品溶液浓度为: $c = m/V$, 代入数据后: $c = 1.025 \div 5 = 0.205 \text{mg/L}$; 为了计算相乘表示式的合成标准不确定度, 将标准不确定度的每个分量代入下式:

$$\begin{aligned} \frac{u(c)}{c} &= \sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2} \\ &= \sqrt{0.0068^2 + 0.0044^2} \\ &= 0.008 \\ &= > u(c) = 0.008 \text{mg/L} \end{aligned}$$

2.6 扩展不确定度

扩展不确定度 U_c 通过使用包含因子 $k = 2$ (95%

置信水平) 计算得到: $U_c = 0.008 \times 2 = 0.016 \text{mg/L}$

3 结束语

综上所述, 本次实验中酚试剂法测量的甲醛样品含量的测量结果为 $(0.205 \pm 0.016) \text{mg/L}$ 。根据实验中各分量计算结果得知, 标准曲线 (即回归方程) 引入的不确定度对检测结果影响最大。

某种分析方法, 在控制条件下测量时可以直接引用在该条件下已评定的测量不确定度参数。实验控制条件可以控制一致, 但是测量次数往往不尽一致。例如, 在评定测量不确定度时, 通常进行足够多的重复测量, 以得到可靠的评定参数。但是在日常测试时不太可能进行同样次数的测量, 这就影响测量重复性、工作曲线变动性等标准不确定度的数值。因此, 引用已评定的测量不确定度参数并不是单纯指引用已评定的合成标准不确定度或扩展不确定度, 而要根据随后测试的具体实验条件, 引用相应的标准不确定度或评定参数等。

由此, 在分析实践中注意和保存完整的测量原始数据及其计算参数是十分重要的。

参考文献:

- [1] 曹宏燕. 测量不确定度及评定: 测量不确定度评定的基本方法 [J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 84-87.
- [2] 曹宏燕. 测量不确定度及评定: 分析测试中主要不确定度分量的评定 [J]. 冶金分析, 2005, 25(3): 82-87.
- [3] 漆德瑶. 理化分析数据处理手册 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1990.
- [4] 魏甫红. 重铬酸钾法测定水中化学需氧量的不确定评定 [J]. 环境质量与监测, 2008(3): 4-8.

(责任编辑: 邓大玉)

深海细菌可以帮助人类寻找海底石油

加拿大科学家在挪威附近的北冰洋下低于摄氏零度的沉积物中, 发现了一种数目不菲、处于冬眠状态的嗜热菌。这种嗜热菌以孢子形式冬眠于北冰洋海底的沉积物中, 以抵御其所处的恶劣环境条件。在摄氏 40 度到摄氏 60 度之间, 这些孢子就可以复活为细菌。科学家认为, 这些冬眠细菌可能来自于大洋底部之下的某些热区域。最令科学家们关注的是, 这种细菌与取自海底石油的细菌在遗传特征上有许多相似性。目前他们正在调查研究这些细菌究竟来自何处。一种可能是它们来自于大洋深处的高压原油储藏区域, 向上泄漏的原油将其带入了海底水域。另一种可能是海底“黑烟囱”或其他热流口的存在, 产生的热液流动将其带出。如果这些细菌来自于某个泄漏的海底石油储藏地, 那么这种细菌有可能使科学家有机会追踪到来自海底以下的热环境中渗出的热流, 从而可能利用这种手段找到海底蕴藏的石油和天然气。

(据科学网)