

滴定液扩展不确定度的评定

李建新*

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

摘要: **目的** 建立滴定液标定浓度不确定度的评定方法。**方法** 通过不确定度来源分析, 建立滴定液不确定度的数学模型, 从A类不确定度和B类合成不确定度两个方面进行评定, 并对各不确定度的分量进行评估和计算公式的确认。**结果** 计算各变量的不确定度, 由此计算合成不确定度, 最终得到测定结果的扩展不确定度和置信水平。**结论** 对滴定液的各个不确定度的分量进行分析, 确定各个分量的计算公式, 为滴定液的标定不确定度提供一种具体、准确的评估方法; 减小滴定液引起的误差, 使实验获得更准确的结果。

关键词: 滴定液; 标定; 不确定度

Evaluation of expanded uncertainty of titrant

LI Jian-Xin*

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the uncertainty assessment of the titrant. **Methods** The sources of uncertainty were analyzed, and the mathematical model of uncertainty of titrant was set up. The expanded uncertainty of titrant was evaluated according to the degree of uncertainty of class A and class B, each component of uncertainty was evaluated, and the calculation formulas were confirmed. **Results** The uncertainty of each variable was calculated, then the synthesis uncertainty was calculated, and finally the expanded uncertainty of the determination results and the confidence level were obtained. **Conclusion** This experiment analyzed each component of uncertainty of the titrant and confirmed the formula of the various components, providing a specific and accurate assessment method for the evaluation of uncertainty of titrant which can reduce the titrant deviation so as to obtain more accurate results.

KEY WORDS: titrant; calibration; uncertainty

1 引言

不确定度为表征赋予被测量量值分散性的非负参数^[1]。不确定度可分为A类不确定度和B类合成不确定度两个方面评定。A类不确定一般以重复性标准偏差表示。B类评定方法不是按统计方法进行的, 一般不需要对被测量在统计控制状态下(或是重复性

条件下、复现性条件下)进行重复观测, 而是按现有信息加以评定。

本研究适用于包括: 氢氧化钠、盐酸^[2]、硫酸^[3]、硫代硫酸钠、碘、高锰酸钾^[4]、硫酸铈、乙二胺四乙酸二钠、硫氰酸钠、硝酸银、亚硝酸钠、氯化锌、氯化镁、氢氧化钾一乙醇共14种标准滴定溶液的不确定度评定^[5,6]。

*通讯作者: 李建新, 主要研究方向为保健食品的质量检测。E-mail: 815455530@qq.com

*Corresponding author: LI Jian-Xin, By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China. E-mail: 815455530@qq.com

2 滴定液不确定的评定

2.1 滴定液测量不确定度的评定

2.1.1 测量不确定度的一般流程

(1) 建立测量模型; (2) 分析不确定度的来源; (3) 将各个不确定的分量量化; (4) 合成标准不确定度; (5) 算出扩展不确定度; (6) 报告结果^[7-11]。

2.2 测量模型的建立

测定滴定液的浓度 c , 基准物质的称样量 m , 基准物质的含量 w , 基准物质的相对分子质量 M , 空白消耗滴定液的体积 V_1 , 基准物质消耗滴定液的体积 V_2 。

$$c = \frac{m \times 1000 \times w}{(V_2 - V_1) \times M} \quad (1)$$

若标定用的基准物质的含量为 100% 时, 公式(1)简化为

$$c = \frac{m \times 1000}{(V_2 - V_1) \times M} \quad (2)$$

2.3 测量不确定度的来源分析

2.3.1 称量过程引入的不确定度

- (1) 天平的误差对称样量的影响
- (2) 称量过程的重复性的影响

2.3.2 基准物质引入的不确定度

- (1) 基准物质含量引入的不确定度
- (2) 基准物质处理过程的重复性的不确定度
- (3) 基准物质相对分子质量修约引入的不确定度

2.3.3 滴定液过程引入的不确定度

- (1) 滴定管的体积的不确定度
- (2) 校正温度与标定时温度不同的不确定度
- (3) 滴定终点判断引入的不确定度

2.3.4 数值修约引入的不确定度

3 结果与分析

3.1 测量不确定度分量组成

测量不确定度有多个分量组成, 每个分量用其

概率分布的标准偏差估计值表征, 对多次测量得到实验标准偏差的方法为 A 类评定; 根据有关信息估计的实验概率分布得到标准偏差的方法为 B 类评定^[1]。

对于称量过程、处理过程、滴定过程的重复性在 A 类评定中以实验标准偏差表征, 所以在 B 类评定中就不重复评定。

3.2 标准不确定度的 A 类评定(u_A)

$$u_A = u(c) = s(c) = \frac{s(c_i)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

3.2.1 贝塞尔公式法

$$s(c_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - c)^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中: $s(c_i)$ —单个测量值 c 的实验标准偏差, 单位为 mol/L;

c_i —第 i 个测量值, 单位为 mol/L;

c — n 个测量值的算术平均值, 单位为 mol/L;

$n-1$ —自由度 ν 。

3.2.2 极差法

一般在测量次数较少时, 可采取极差法评定获得 $s(c)$ 。在重复性条件或复现性条件下, 对 c_i 进行 n 次独立重复观测, 测得值中的最大值与最小值之差称为极差, 用符号 R 表示。

$$s(c_i) = \frac{R}{C} \quad (5)$$

式中: R —极差;

C —极差系数。

极差系数 C 及自由度 ν 可查表 1 得到

综上, 可得到 A 类的标准不确定度公式为:

$$u_A = u(c) = s(c) = \frac{s(c_i)}{\sqrt{n}} = \frac{R}{C \times \sqrt{n}} \quad (6)$$

3.3 相对标准不确定度的 B 类评定($u_{CB, rel}$)

3.3.1 B 类的标准不确定度的来源有

- (1) 基准物质质量的相对标准不确定度, $u_{rel}(m)$;
- (2) 基准物质含量范围的相对标准不确定度, $u_{rel}(w)$;

表 1 极差系数 C 及自由度 ν

Table 1 The range coefficient and the degree of freedom

n	2	3	4	5	6	7	8	9
C	1.13	1.69	2.06	2.33	2.53	2.70	2.8	2.97
ν	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	6.0	6.8

(3) 滴定液消耗体积的相对标准不确定度, $u_{rel}(V_2-V_1)$;

(4) 基准物质的相对分子质量数值的相对标准不确定度, $u_{rel}(M)$;

(5) 浓度平均值修约的相对标准不确定度, $u_{rel}(r)$ 。

$$u_{cB,rel}(c) = \sqrt{\frac{[u_{rel}(m)]^2 + [u_{rel}(w)]^2 + [u_{rel}(V_1-V_1)]^2}{[u_{rel}(M)]^2 + [u_{rel}(r)]^2}} \quad (7)$$

3.3.2 称量引入的不确定度 $u_{rel}(m)$

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} \quad (8)$$

式中: $u_{rel}(m)$ —基准物质质量的相对标准不确定度;

$u(m)$ —基准物质质量的标准不确定度, 单位为 g;

m —基准物质的质量的数值, 单位为 g。

$$u(m) = \frac{a}{k} \quad (9)$$

式中: a —被测量可能值区间的半区间, 单位为 g;

k —置信因子 (根据概率论获得)。

半区间宽度 a 可由以下信息确定:

(1) 电子天平的最大允许误差 ($\pm A$), 则 $a=A$, 一般假设其按矩形分布;

(2) 检定证书上给出的扩展不确定度 U , 则 $a=U$ 。

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{a}{k \times m} \quad (10)$$

3.3.3 基准物质含量范围的相对标准不确定度 $u_{rel}(w)$

$$u_{rel}(w) = \frac{u(w)}{w} \quad (11)$$

$$u(w) = \frac{a}{k} \quad (12)$$

式中: a —基准物质的质量分数的数值范围的半宽, 单位为 %;

k —置信因子。(根据概率论获得); 若基准物质说明书没有给出不确定度的信息, 可将次不确定度视为矩形分布, 即 $k = \sqrt{3}$ 。

3.3.4 滴定液消耗体积的相对标准不确定度, $u_{rel}(V_2-V_1)$

$$u_{rel}(V_2-V_1) = \frac{\sqrt{[u(V_1)]^2 + [u(V_2)]^2}}{V_2-V_1} \quad (13)$$

式中: $u(V_1)$ —空白试验消耗被标定滴定液的体积的数值的不确定度, 单位为 mL;

$u(V_2)$ —基准物质消耗被标定滴定液的体积的数值的不确定度, 单位为 mL;

V_2-V_1 —基准物质实际消耗被标定滴定液的体积的数值, 单位为 mL;

由于 V_1 接近于零, 评定的 $u(V_1)$ 比 $u(V_2)$ 要小很多, 可忽略 $u(V_1)$ 的计算。 $u(V_2)$ 主要有下面几个分量组成:

滴定管的体积引入的不确定度分量, $u_1(V_2)$; 标准滴定液标定时的温差对滴定结果引入的不确定度, $u_2(V_2)$; 滴定终点判断引入的不确定度 $u_3(V_2)$ 。所以

$$u_{rel}(V_2-V_1) = \frac{u(V_2)}{V_2-V_1} = \frac{\sqrt{[u_1(V_2)]^2 + [u_2(V_2)]^2 + [u_3(V_2)]^2}}{V_2-V_1} \quad (14)$$

3.3.4.1 滴定管的体积引入的不确定度分量, $u_1(V_2)$

$$u_1(V_2) = \frac{a}{k} \quad (15)$$

式中: a —被测量可能值区间的半区间, 单位为 mL;

k —置信因子 (根据概率论获得)。

半区间宽度 a 可由以下信息确定:

(1) 滴定管的最大允许误差 ($\pm A$), 则 $a=A$; 一般假设其按矩形分布;

(2) 检定证书上给出的扩展不确定度 U , 则 $a=U$ 。

3.3.4.2 标准滴定液标定时的温差对滴定结果引入的不确定度, $u_2(V_2)$

$$u_2(V_2) = \frac{\Delta t \times 2.1 \times 10^{-4} \times V_2}{k} \quad (16)$$

式中: Δt —标定时的温度与 20 °C 的差的绝对值, 单位为 °C;

V_2 —基准物质实际消耗被标定滴定液体积的数值, 单位为 mL;

k —置信因子(水的体积膨胀系数引起的标准不确定度按矩形分布, 即 $k = \sqrt{3}$);

$2.1 \times 10^{-4}/\text{°C}$ —水在 20 °C 时的膨胀系数。

3.3.4.3 滴定终点判断引入的不确定度 $u_3(V_2)$

$$u_3(V_1) = \frac{a}{k} \quad (17)$$

式中: a —被测量可能值区间的半区间, 单位为 mL;

k —置信因子 (根据概率论获得)。

滴定终点的判断: 终点时的误差 ± 0.05 mL (1 滴的体积), 假设其按照两点分布^[12], 即 $a=0.05$ mL, $k=1$ 。

3.3.5 计算 $u_{rel}(V_2-V_1)$

将公式(15)(16)(17)算出结果代入公式(14)中计算出 $u_{rel}(V_2-V_1)$ 。

3.3.6 基准物质的相对分子质量的数值的相对标准不确定度, $u_{rel}(M)$

从 IUPAC 最新版的原子量表中查得的 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 中各元素的原子量和不确定度, 对于每一个元素来说, 标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布($k=\sqrt{3}$)的极差计算得到的。

各元素的不确定度分量是独立的, 因此可以用常规方式合成

$$u_{rel}(M) = \frac{u(M)}{M} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i \times [u(M_i)]^2}{M^2}} \quad (18)$$

式中: $u(M_i)$ —基准物质分子中某元素相对原子质量的标准不确定度, 单位为 g/mol;

x_i —基准物质分子中某个元素 M_i 的个数;

n —基准物质分子中元素的个数;

M —基准物质的相对分子质量, 单位 g/mol。

3.3.7 浓度平均值的修约的相对标准不确定度, $u_{rel}(r)$

$$u_{rel}(r) = \frac{u(r)}{c} = \frac{\alpha}{k \times c} \quad (19)$$

式中: a —2 人 8 次平行测定的被标定滴定液浓度平均值修约误差区间的半宽, 单位为 mol/L;

c —2 人 8 次平行测定的被标定滴定液浓度平均值, 单位为 mol/L;

k —按照均匀分布, 即 $k=\sqrt{3}$ 。

3.3.8 B 类合成相对标准不确定度 $u_{cB,rel}(c)$ 的合成按照公式(7)将各个不确定分量合成。

3.4 合成标准不确定度 $u_c(c)$ 的合成

$$u_{cB}(c) = u_{cB,rel}(c) \times c \quad (20)$$

$$u_c(c) = \sqrt{[u_A(c)]^2 + [u_{cB}(c)]^2} \quad (21)$$

3.5 扩展不确定度 U_c 的合成

$$U_c = u_c(c) \times k \quad (22)$$

式中: k —包含因子。

在选择包含因子时, 需要考虑很多问题, 大多数情况下, 推荐 $k=2$ 。然而, 如果合成不确定度是基于较小自由度(大约小于 6)的统计观察, 选择这个 k 值可能不充分。此时 k 的选取取决于自由度。

通常在相同计量单位下, 被测量的估计值因修约到其末位与不确定的末位一致^[12,13]。

3.6 报告扩展不确定度

假设标准滴定液平均值 $c=0.1000\text{mol/L}$, 扩展不确定度 $U=0.0001\text{mol/L}$, $k=2$ 。

以浓度值的形式表示为:

(1) $c=0.1000\text{ mol/L}$; $U=0.0001\text{ mol/L}$, $k=2$;

(2) $c=(0.1000\pm 0.0001)\text{ mol/L}$, $k=2$ 。

以浓度值的相对形式表示为:

(1) $c=0.1000(1\pm 1\times 10^{-3})\text{ mol/L}$; $U=1\times 10^{-4}$, $k=2$,

(2) $c=0.1000\text{ mol/L}$; $U=1\times 10^{-4}$, $k=2$ 。

4 结 论

本文通过对滴定液的各个不确定度的分量进行分析, 确定各个分量的计算公式, 为滴定液的标定的不确定度提供一种具体、准确的评估方法, 减小滴定液引起的误差, 使实验获得更准确的结果。

参考文献

- [1] JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. JJF 1059.1-2012 Evaluation and expression of uncertainty in measurement [S].
- [2] 赵红艳, 钟银飞, 祝红蕾, 等. 盐酸标准滴定溶液的标定及其不确定度的评定[J]. 现代测量与实验室管理, 2015(1): 32-34. Zhao HY, Zhong YF, Zhu HL, et al. Calibration of hydrochloric acid standard titration solution and its uncertainty evaluation [J]. Mod Meas Lab Manage, 2015(1): 32-34.
- [3] 徐敏. 硫酸滴定液(0.05 mol/L)不确定度评定[J]. 中国卫生产业, 2013, 36: 6-7. Xu M. Evaluation of uncertainty for concentration of H_2SO_4 standard solution (0.05 mol/L) [J]. Chin Health Ind, 2013, 36: 6-7.
- [4] 李倚云, 孟月兰. 高锰酸钾滴定液(0.02 mol/L)浓度标定的不确定度评定[J]. 西北药学杂志, 2014, 27(2): 120-122. Li YY, Meng YL. Evaluation of uncertainty of potassium permanganate standard solution (0.02 mol/L) concentration [J]. Northwest Pharm, 2014, 27(2): 120-122.
- [5] GB/T 601-2002 化学试剂标准滴定溶液的配制[S]. GB/T 601-2002 Chemical reagent—preparations of standard volumetric solution [S].
- [6] 姚正堂, 蒋已峰, 曹军, 等. 标定标准滴定液的不确定分析[J]. 预防医学情报杂志, 2005, 21(5): 635-636. Yao ZT, Jiang YF, Cao J, et al. Uncertainty analysis of calibration standard titration liquid [J]. J Prev Med Inf, 2005, 21(5): 635-636.
- [7] GB/T 27441-2012 检测实验室中常用不确定度评定方法与表示[S]. GB/T 27441-2012 Routine methods for evaluation and expression of measurement uncertainty in testing laboratory [S].
- [8] JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S]. JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis

- measurement [S].
- [9] CNAS-GL05 2011 测量不确定度要求的实施指南[S].
CNAS-GL05 2011 Guidance on the application of the requirements for measurement uncertainty [S].
- [10] CNAS-GL06 2006 化学分析中不确定度的评估指南[S].
CNAS-GL06 2006 Guidance on evaluating the uncertainty in chemical analysis [S].
- [11] JJF 1001-2011 通用计量术语及定义[S].
JJF 1001-2011 General terms in metrology and their definitions [S].
- [12] GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定[S].
GB/T 8170-2008 Rules of rounding off numerical values & expression and judgment of limiting values [S].
- [13] CSM 01010101-2006 滴定法测量结果不确定度评定规范[S].
CSM 01010101-2006 The standard of the uncertainty evaluation for the measurement results of the titration method [S].

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



李建新, 主要研究方向为保健食品的质量检测。
E-mail: 815455530@qq.com