

硬脂酸皂化值测定用盐酸标准溶液的不确定度评定

董彩玉

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:对硬脂酸皂化值测定用盐酸标准溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)配制和标定过程中的不确定度来源进行分析,并对标定结果进行不确定度评估。结果表明,盐酸标准溶液不确定度的主要来源是滴定体积的不确定度分量,其中滴定管检定引入的标准不确定度分量影响最大。本方法评定的盐酸标准溶液的浓度为 $(0.505\,0 \pm 0.001\,2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词:盐酸标准溶液;不确定度;硬脂酸皂化值

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2015)04-0249-04

任何测量都存在测量误差,对被测量值不能肯定的程度即为不确定度。化学分析数据也需要通过度量结果的可信度来证明结果的适宜性。一般来说,测量结果不确定度的大小与试验方法、测试设备、试验环境及操作人员的技术水平等诸多方面有密切关系^[1]。

盐酸是橡胶化学分析中常用的标准溶液之一。在硬脂酸皂化值^[2]、丁苯生胶皂含量^[3]、天然生胶氮含量^[4]以及丁腈橡胶结合丙烯腈含量^[5]等测定中均使用盐酸标准溶液。本工作以硬脂酸皂化值测定用盐酸标准溶液为例,参照化学不确定度评定方法的相关资料^[6-8],评定其配置与标定的不确定度。

1 盐酸标准溶液的配制与标定

1.1 试剂

无水碳酸钠,国家标准物质,纯度为99.985%,中国计量科学研究院提供;盐酸,分析纯,市售;溴甲酚绿-甲基红指示剂,由质量分数为0.001的溴甲酚绿乙醇溶液30 mL与质量分数为0.002的甲基红乙醇溶液10 mL混和均匀得到。

1.2 主要仪器

AL104型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品,最大允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mg}$;滴定管,标称容量为50 mL,分度值为0.1

mL,A级,容量允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$ 。

1.3 配制与标定

浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液按照GB/T 601—2002进行配制和标定^[9]。试验环境温度为20℃。

1.3.1 配制

量取45 mL盐酸,注入1 000 mL水中,摇匀。

1.3.2 标定

称取0.95 g于270~300℃箱式电阻炉中灼烧至质量恒定的工作基准试剂无水碳酸钠,溶于50 mL水中,加10滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用配制好的盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色,煮沸2 min,冷却后继续滴定至溶液再次呈暗红色。同时做空白试验。

盐酸标准溶液的浓度(c)按下式计算:

$$c = \frac{1\,000m}{(V_1 - V_2)M}$$

式中 m ——无水碳酸钠的质量,g;

V_1 ——标定过程中消耗盐酸标准溶液的体积,mL;

V_2 ——空白试验消耗盐酸标准溶液的体积,mL;

M ——无水碳酸钠的摩尔质量, $M(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 $52.994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 测定数据及计算结果

2人8平行的测定数据及盐酸标准溶液浓度计算结果见表1。

作者简介:董彩玉(1982—),女,河北唐山人,北京橡胶工业研究设计院工程师,硕士,主要从事橡胶及原材料相关的检测分析工作。

表 1 盐酸标准溶液浓度标定数据

项 目	A					B			平均值
m/g	0.953 4	0.957 5	0.952 9	0.963 7	0.951 6	0.948 2	0.950 2	0.954 7	0.954 0
V_1/mL	35.65	35.81	35.62	36.00	35.58	35.46	35.52	35.68	35.67
V_2/mL	0.02					0.02			0.02
$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.504 93	0.504 84	0.505 09	0.505 42	0.504 97	0.504 87	0.505 08	0.505 19	0.505 05

注:控制试验室温度为 20 ℃,中心温度若有偏差则需要体积校正。

3 不确定度的来源及分析

为了防止有些不确定度来源被忽略,而另一些不确定度来源被重复计算,绘制的因果图如图 1 所示。首先画出被测量计算公式中的 4 个参数;然后分析测定方法的每步骤,再沿主要影响因素将其其他进一步的影响量添加进来;对每个分支干均进行同样的分析,直到影响因素变得微不足道为止,将所有不可忽略的影响因素标注在每个支干上。

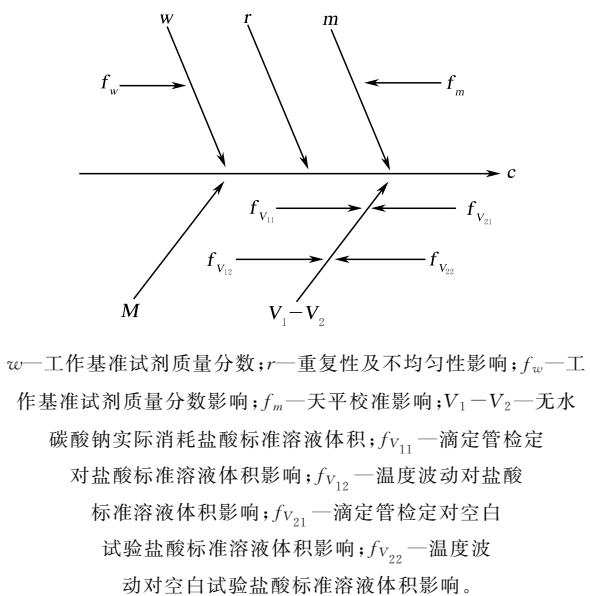


图 1 各主要不确定度来源的因果图

3.1 纯度

工作基准试剂的证书中均会标注其质量分数范围或者纯度及扩展不确定度。如果干燥过程完全按照国家标准物质的规定进行,则无其他不确定度来源。 f_w 对 w 引入的标准不确定度分量为 $u(w)$ 。

3.2 质量

每次称量都会有随机变化和天平校准带来的不确定度。天平校准本身有 2 个不确定度来源:

灵敏度和校准函数的线性。如果称量是用同一台天平且称量范围很小,则灵敏度带来的不确定度可忽略不计。 f_m 对 m 引入的标准不确定度分量为 $u(m)$ 。

3.3 体积

盐酸标准溶液滴定体积有 3 个不确定度来源,即滴定体积的重复性(可通过试验合成重复性考虑)、体积校准时的不确定度以及由试验室温度与活塞滴定管校准时温度不一致而带来的不确定度。此外,终点检测过程也有影响,但由于是强碱滴定强酸,终点判定偏差及其不确定度可以忽略。 $V_1 - V_2$ 引入的标准不确定度分量为 $u(V_1 - V_2)$ 。滴定管检定和温度波动对 V_1 引入的标准不确定度分量分别为 $u(V_{11})$ 和 $u(V_{12})$ 。

3.4 摩尔质量

无水碳酸钠的分子式为 Na_2CO_3 。其摩尔质量的不确定度可以通过合成各组成元素原子量的不确定度得到。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)每两年在《纯粹和应用化学杂志》上发表一次包括不确定度评估值的原子量表,摩尔质量可以直接由该表计算得到;为求简洁,因果图省略了各个原子的质量。 M 引入的标准不确定度分量为 $u(M)$ 。

3.5 重复性及不均匀性

通常,各类试验都至少包含了活塞滴管滴定体积的重复性和称量操作的重复性。因此,将各重复性分量合并为总试验的一个分量,人员操作的重复性(称量重复性、滴定管读数重复性、滴定终点判断重复性)、工作基准试剂及盐酸标准溶液的不均匀性对标定结果引入的标准不确定度分量为 $u(r)$ 。

4 不确定度分量的量化

4.1 w 的相对标准不确定度分量

工作基准试剂无水碳酸钠证书中标注其纯度

为 99.985%, 扩展不确定度(包含因子 $k=2$) 为 0.008%。如果干燥过程完全按国家标准物质的规定进行, 则无其他不确定度来源。该扩展不确定度可以直接用于计算。即 $u(w)=0.008\%(k=2)$, 因此其引入的相对标准不确定度分量 $[u_r(w)]$ 为

$$u_r(w) = \frac{u(w)}{w} = \frac{0.008\%}{99.985\%} = 8.0 \times 10^{-5}$$

4.2 m 的相对标准不确定度分量

电子天平计量证书表明其线性为 ± 0.1 mg, 是托盘上的实际质量与天平读数的最大差值。天平制造商自身的不确定度评价建议采用矩形分布将线性分量转化为标准不确定度。因此, 天平的线性分量换算成标准不确定度为

$$u(m) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ (mg)}$$

由于为减量称量, 上述分量必须计算 2 次, 一次为空盘, 另一次为毛重。因为每次称量均为独立的观测结果, 两者的线性影响是不相关的, 所以称取 0.95 g 无水碳酸钠引入的相对标准不确定度 $[u_r(m)]$ 为

$$u_r(m) = \frac{\sqrt{2 \times 0.000\,058^2}}{0.954\,0} = 8.6 \times 10^{-5}$$

4.3 $V_1 - V_2$ 的相对标准不确定度分量

4.3.1 V_1 的标准不确定度分量

(1) 滴定管检定引入的标准不确定度分量。滴定过程借助于 50 mL 的酸式活塞滴定管。检定证书表明 A 级 50 mL 滴定管容量允差为 ± 0.05 mL, 假定为矩形分布, 换算成标准不确定度为

$$u(V_{11}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ (mL)}$$

(2) 温度波动引入的标准不确定度分量。试验温度控制在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 产生的体积变化为 $\pm (V \times 2 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 4.2 \times 10^{-4} V$ mL, 假定温度变化为矩形分布, 则换算成标准不确定度为

$$u(V_{12}) = \frac{4.2 \times 10^{-4} \times 35.67}{\sqrt{3}} = 0.008\,6 \text{ (mL)}$$

则盐酸标准溶液体积的标准不确定度 $[u(V_1)]$ 为

$$u(V_1) = \sqrt{u^2(V_{11}) + u^2(V_{12})} = \sqrt{0.029^2 + 0.008\,6^2} = 0.030 \text{ (mL)}$$

4.3.2 V_2 的标准不确定度分量

(1) 滴定管检定引入的标准不确定度分量。检定证书表明 A 级 50 mL 滴定管容量允差为 ± 0.05 mL, 假定为矩形分布, 换算成标准不确定度 $[u(V_{21})]$ 为

$$u(V_{21}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ (mL)}$$

(2) 温度波动引入的标准不确定度分量。试验温度控制在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, 因此产生的体积变化为 $\pm (4.2 \times 10^{-4} V)$ mL, 假定温度变化为矩形分布, 则换算成标准不确定度 $[u(V_{22})]$ 为

$$u(V_{22}) = \frac{4.2 \times 10^{-4} \times 0.02}{\sqrt{3}} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ (mL)}$$

则空白试验盐酸标准溶液体积的标准不确定度 $[u(V_2)]$ 为

$$u(V_2) = \sqrt{u^2(V_{21}) + u^2(V_{22})} = \sqrt{0.029^2 + (4.8 \times 10^{-6})^2} = 0.029 \text{ (mL)}$$

4.3.3 $V_1 - V_2$ 的标准不确定度分量

$$u(V_1 - V_2) = \sqrt{u^2(V_1) + u^2(V_2)} = \sqrt{0.030^2 + 0.029^2} = 0.042 \text{ (mL)}$$

因此, 实际消耗盐酸标准溶液体积的相对标准不确定度分量 $[u_r(V_1 - V_2)]$ 为

$$u_r(V_1 - V_2) = \frac{u(V_1 - V_2)}{V_1 - V_2} = \frac{0.042}{35.67 - 0.02} = 1.2 \times 10^{-3}$$

4.4 M 的相对标准不确定度分量

无水碳酸钠摩尔质量数值的相对标准不确定度分量 $[u_r(M)]$ 按下式计算:

$$u_r(M) = \frac{u(M)}{M} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n q_i u^2(A_i)}}{M}$$

式中 q_i ——无水碳酸钠分子中某元素 A_i 的原子个数;

$u(A_i)$ ——无水碳酸钠分子中某元素相对原子质量数值的标准不确定度, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

n ——无水碳酸钠分子中元素的个数。

从 IUPAC 最新版的原子量表中查得碳酸钠中各元素的原子质量和不确定度。每个元素的标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布的极差计算得到的。因此相应的标准不确定度等于查得数值除以 $\sqrt{3}$ 。元素 C、O 和 Na 的标准不确定度见表 2。

表 2 元素 C、O 和 Na 的标准不确定度

元 素	相对原子质量	扩展不确定度	标准不确定度
C	12.010 7	$\pm 0.000\ 8$	4.6×10^{-4}
O	15.999 4	$\pm 0.000\ 3$	1.7×10^{-4}
Na	22.989 8	$\pm 0.000\ 2$	1.2×10^{-4}

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)=52.994, \text{ 则}$$
$$u_r(M)=[2 \times (1.2 \times 10^{-4})^2 + (4.6 \times 10^{-4})^2 + 3 \times (1.7 \times 10^{-4})^2]^{1/2}/52.994=1.1 \times 10^{-5}$$

4.5 结果重复性的相对标准不确定度分量

盐酸浓度的单次试验标准差 $[S(x)]$ 为

$$S(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

平均标准差 $[\bar{S}(x)]$ 为

$$\bar{S}(x) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0.000\ 19}{\sqrt{8}} = 6.7 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

相对标准不确定度 $[u_r(r)]$ 为

$$u_r(r) = \frac{u(r)}{c} = \frac{6.7 \times 10^{-5}}{0.505\ 05} = 1.3 \times 10^{-4}$$

5 合成标准不确定度

标定过程中的相对标准不确定分量如下： $u_r(\omega)$ 8.0×10^{-5} ， $u_r(m)$ 8.6×10^{-5} ， $u_r(V_1 - V_2)$ 1.2×10^{-3} ， $u_r(M)$ 1.1×10^{-5} ， $u_r(r)$ 1.3×10^{-4} 。由以上结果可以看出， $u_r(V_1 - V_2)$ 是主要的不确定度来源，滴定管检定引入的标准不确定度分量对 $u_r(V_1 - V_2)$ 的影响最大。

将相对标准不确定度分量进行合成：

$$u_r(c) = [u_r^2(\omega) + u_r^2(m) + u_r^2(V_1 - V_2) + u_r^2(M) + u_r^2(r)]^{1/2} = [(0.80^2 + 0.86^2 + 12^2 + 0.11^2 + 1.3^2) \times 10^{-8}]^{1/2} = 1.2 \times 10^{-3}$$

8 次平行测定结果平均值为 0.505 05 mol · L⁻¹，则合成标准不确定度 $[u(c)]$ 为

$$u(c) = cu_r(c) = 0.505\ 05 \times 1.2 \times 10^{-3} = 0.000\ 61 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

6 包含因子及扩展不确定度

95%置信水平下取 $k=2$ ，将合成标准不确定度乘以包含因子计算得到测量结果的扩展不确定度 (U) 为

$$U = ku(c) = 2 \times 0.000\ 61 = 0.001\ 2 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

因此评定盐酸标准溶液浓度为 $(0.505\ 0 \pm 0.001\ 2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (k=2)$ 。

7 结语

对盐酸标准溶液配制和标定过程中的不确定度来源进行分析，结果表明，不确定度的主要来源是滴定体积的不确定度分量，其中滴定管检定引入的标准不确定度分量影响最大。

参考文献：

[1] 倪玉才. 实用测量不确定度评定[M]. 3 版. 北京：中国计量出版社，2009.

[2] GB/T 9104—2008，工业硬脂酸试验方法[S].

[3] GB/T 8657—2000，苯乙烯-丁二烯生胶 皂和有机酸含量的测定[S].

[4] GB/T 8088—2008，天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定[S].

[5] SH/T 1157—1997，丁腈橡胶中结合丙烯腈含量的测定[S].

[6] CNAS-GL06:2006，化学分析中不确定度的评估指南[S].

[7] CNAS-GL05:2011，测量不确定度要求的实施指南[S].

[8] CNAS-CL07:2011，测量不确定度的要求[S].

[9] GB/T 601—2002，化学试剂标准滴定溶液的制备[S].

收稿日期：2014-11-07

工程机械子午线轮胎成型机
新型压辊检测装置

中图分类号：TQ330.4⁺6 文献标志码：B

轮胎成型机是轮胎生产制造过程中的重要设备，成型工艺的改进与发展对提高轮胎成型自动

化水平，改善轮胎成型生产线工人的作业环境，减轻劳动强度，提高轮胎成型生产效率和轮胎成型质量起到很好的作用。

工程机械轮胎外形尺寸和承载能力均较大、胎体帘布层数多，特别是成型时各层帘布筒胎圈