

# 滴定法测定高锰酸盐指数的不确定度评定

杨志红

(广州市环境监测中心站, 广东 广州 510030)

**摘要:** 本文对滴定法测定高锰酸盐指数的不确定度进行分析, 找出影响不确定度的因素, 对不确定度进行评估, 如实反映测量的置信度和准确性。

**关键词:** 滴定法; 高锰酸盐指数; 不确定度

**中图分类号:** O655.23 **文献标识码:** A

## Uncertainty in the determination of KMnO<sub>4</sub> index by titration

Yang Zhi-hong

(Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangdong Guangzhou 510030)

**Abstract:** The factors that affect the determination of KMnO<sub>4</sub> index by titration have been discussed, and the uncertainty in KMnO<sub>4</sub> index measurement has been calculated.

**Key words:** Titration ; KMnO<sub>4</sub> index ; Uncertainty

(测量) 不确定度的定义是: 表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数<sup>[1]</sup>。在报告测量结果时不仅要给出量值是多少, 还应给出测量不确定度, 以反映测量值的分散程度。不确定度是测量质量的指标, 用于判断测量值的可靠程度<sup>[2]</sup>。

高锰酸盐指数是指在酸性或碱性介质中, 以高锰酸钾为氧化剂, 处理水样时所消耗的量, 用氧的mg/L来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物 and 在此条件下可被氧化的有机物, 均可消耗高锰酸钾。因此, 高锰酸盐指数常被作为地表水体受有机污染物和还原性无机物污染程度的综合指标<sup>[3]</sup>。

本文以笔者的高锰酸盐指数盲样考核为例, 运用计算公式探讨滴定法测定高锰酸盐指数(酸性法)的不确定度评定。

溶液, 并在沸水浴中加热反应一定的时间, 剩余的高锰酸钾用草酸钠溶液还原并加入过量, 再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠, 通过计算求出高锰酸盐指数值。计算公式如下:

$$I_{Mn} = \frac{[(10.00 + V_1)K - 10.00] \cdot M \cdot 8 \cdot 1000}{V} \left( K = \frac{10.00}{V_K} \right) \dots (1)$$

式(1)中:

$I_{Mn}$  高锰酸盐指数, O<sub>2</sub>, mg/L;

$V_1$  样品滴定时, 消耗高锰酸钾溶液体积, ml;

$V$  水样取样量, ml;

$V_K$  标定高锰酸钾溶液时, 所消耗高锰酸钾溶液体积, ml;

$M$  草酸钠标准溶液浓度, 0.0100mol/L;

$K$  高锰酸钾溶液标定系数;

8氧(1/2O)的摩尔质量, g/mol。

### 1 方法原理

水样加入硫酸使呈酸性后, 加入一定量的高锰酸钾

### 2 实验数据

实验数据如下表1、表2、表3所示

表1 空白样品消耗KMnO<sub>4</sub>标准溶液量

KMnO <sub>4</sub> 标准溶液消耗量V <sub>0</sub> (ml)			
终读	始读	消耗	平均
0.74	0.00	0.74	0.74
0.74	0.00	0.74	

收稿日期: 2006-01-11

作者简介: 杨志红(1964-), 女, 广东揭西人, 广州环境监测中心站中心分析室工程师, 主要从事环境监测分析工作。

表2 标定消耗KMnO<sub>4</sub>标准溶液量

KMnO <sub>4</sub> 标准溶液消耗量V <sub>k</sub> (ml)				标定系数(K)
终读	始读	消耗	平均	
10.16	0.00	10.16	10.16	0.9843
10.16	0.00	10.16		

表3 样品消耗KMnO<sub>4</sub>标准溶液量

样品编号	取样量 V (ml)	KMnO <sub>4</sub> 标准溶液消耗量V <sub>1</sub> (ml)				样品浓度 (mg/L)
		终读	始读	消耗	平均	
0527MH11	100.0	5.20	0.00	5.20	5.20	3.97
平行	100.0	5.20	0.00	5.20		

### 3 不确定度来源

各相关不确定度来源如图1所示

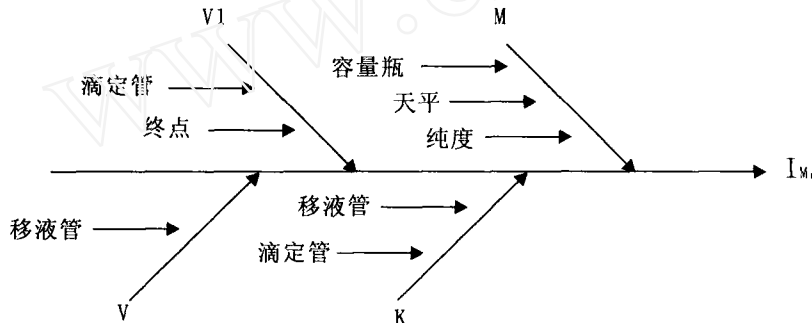


图1 高锰酸盐指数不确定度因果图

### 4 不确定度评定

#### 4.1 不确定度计算公式

$$u(I_{Mn}) = \sqrt{[c(K) \times u(K)]^2 + [c(M) \times u(M)]^2 + [c(V_1) \times u(V_1)]^2 + [c(V) \times u(V)]^2} \dots \dots \dots (2)$$

式(2)中: c(K)、c(M)、c(V<sub>1</sub>)、c(V)分别是K、M、V<sub>1</sub>和V的灵敏系数, u(K)、u(M)、u(V<sub>1</sub>)、u(V)分别是K、M、V<sub>1</sub>和V的不确定度分量。

#### 4.2 计算各个不确定度分量的灵敏系数

$$c(K) = \frac{\partial u}{\partial K} = \frac{(10.00 + I'_1) \times M \times 8000}{100.0} = \frac{(10.00 + 5.20) \times 0.0100 \times 8000}{100.0} = 12.2(\text{mg/L})$$

$$c(M) = \frac{\partial u}{\partial M} = \frac{[(10.00 + I'_1)K - 10.00] \times 8000}{100.0} = \frac{[(10.00 + 5.20) \times 0.9843 - 10.00] \times 8000}{100.0} = 397(\text{mg/mol})$$

$$c(I'_1) = \frac{\partial u}{\partial I'_1} = \frac{K \times M \times 8000}{100.0} = \frac{0.9843 \times 0.0100 \times 8000}{100.0} = 0.787(\text{mg/L/ml}) = 787(\text{mol/L}^2)$$

$$c(I') = \frac{\partial u}{\partial I'} = \frac{[(10.00 + I'_1)K - 10.00] \times M \times 8000}{I'^2} = \frac{[(10.00 + 5.20) \times 0.9843 - 10.00] \times 0.0100 \times 8000}{100.0^2}$$

$$=3.97 \times 10^{-2} (\text{mg/L/ml}) = 39.7 (\text{mg/L}^2)$$

### 4.3 计算各个不确定度分量

(1) 草酸钠标准溶液的不确定度 (使用万分之一电光分析天平称量0.6705g已烘干的草酸钠, 用1000ml容量瓶配制浓度0.0100mol/L草酸钠标准溶液)

#### ①草酸钠纯度

供应商证书上给出的纯度是99.9%, 考虑为矩形分布, 则:

$$u_{rel}(M)_1 = \frac{1-99.9\%}{\sqrt{3}} = 5.8 \times 10^{-4}$$

#### ②天平称量

天平的允许误差是±0.0002g, 考虑为矩形分布, 其相对不确定度为:

$$\frac{2 \times 10^{-4}}{0.6705 \times \sqrt{3}} = 1.72 \times 10^{-4}$$

因空盘及毛重共称量2次, 故

$$u_{rel}(M)_2 = \sqrt{2 \times (1.72 \times 10^{-4})^2} = 2.4 \times 10^{-4}$$

#### ③1000ml容量瓶

A级1000ml容量瓶的允许误差是±0.40ml<sup>[4]150</sup>, 考虑为矩形分布, 其相对不确定度为:

$$u_{rel}(M)_3 = \frac{0.40}{1000 \times \sqrt{3}} = 2.3 \times 10^{-4}$$

合成:

$$u_{rel}(M) = \sqrt{u(M)_1^2 + u(M)_2^2 + u(M)_3^2} \\ = \sqrt{(5.8 \times 10^{-4})^2 + (2.4 \times 10^{-4})^2 + (2.3 \times 10^{-4})^2} = 6.7 \times 10^{-4}$$

化为:

$$u(M) = u_{rel}(M) \cdot M = 6.7 \times 10^{-4} \times 0.0100 = 6.7 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L})$$

(2) 标定系数K的不确定度 (用移液管吸取10.00ml Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>标准溶液, 用25ml滴定管标定KMnO<sub>4</sub>标准溶液)

#### ①10.00ml移液管的不确定度

A级10ml移液管的允许误差是±0.020ml<sup>[4]150</sup>, 考虑为矩形分布, 其相对不确定度为:

$$u_{rel}(K)_1 = \frac{0.020}{10.00 \times \sqrt{3}} = 1.2 \times 10^{-3}$$

#### ② 25.00ml滴定管的不确定度

A级允许误差是±0.04ml<sup>[4]150</sup>, 考虑为矩形分布, 其相对不确定度为:

$$u_{rel}(K)_2 = \frac{0.04}{25.00 \times \sqrt{3}} = 9.2 \times 10^{-4}$$

合成

$$u_{rel}(K) = \sqrt{u_{rel}(K)_1^2 + u_{rel}(K)_2^2} \\ = \sqrt{(1.2 \times 10^{-3})^2 + (9.2 \times 10^{-4})^2} = 1.5 \times 10^{-3}$$

化为:

$$u(K) = u_{rel}(K) \cdot K = 1.5 \times 10^{-3} \times 0.9843 = 1.1 \times 10^{-3}$$

#### (3) 滴定数V<sub>1</sub>的不确定度

25ml 滴定管的标准不确定度为:

$$\frac{0.04}{\sqrt{3}} = 2.31 \times 10^{-2} (\text{ml}) = 2.31 \times 10^{-5} (\text{L})$$

因校对零点和终点读数2次, 故滴定数V<sub>1</sub>的标准不确定度应为:

$$u(V_1) = \sqrt{2 \times (2.31 \times 10^{-5})^2} = 3.3 \times 10^{-5} (\text{L})$$

#### (4) 取样量V的不确定度

A级100ml移液管的允许误差是±0.08ml<sup>[4]150</sup>, 考虑为矩形分布, 故取样量V的标准不确定度应为:

$$u(V) = \frac{0.08}{\sqrt{3}} = 4.6 \times 10^{-2} (\text{ml}) = 4.6 \times 10^{-5} (\text{L})$$

### 4.4 合成不确定度

$$u(I_{Mn}) = \sqrt{(c(K) \cdot u(K))^2 + (c(M) \cdot u(M))^2 + (c(V_1) \cdot u(V_1))^2 + (c(V) \cdot u(V))^2} \\ = \sqrt{(1.2 \times 1.1 \times 10^{-3})^2 + (397 \times 6.7 \times 10^{-6})^2 + (787 \times 3.3 \times 10^{-5})^2 + (39.7 \times 4.6 \times 10^{-5})^2} \\ = 0.026 (\text{mg/L})$$

### 4.5 扩展不确定度

置信度95%, 合成因子取k=2

$$U_{(p=95\%)} = k \cdot u(I_{Mn}) = 2 \times 0.026 = 0.05 (\text{mg/L})$$

### 5 结果表示

通过以上对本次测量高锰酸盐指数的不确定度的计算, 本次测量的结果应表示为:

$$I_{Mn} = 3.97 \pm 0.05 (\text{mg/L})$$

### 6 评定不确定度注意事项<sup>[5]</sup>

(1) 在评定测量不确定分量时, 首先要在分析影响因素时既要防止疏漏, 亦要避免重复, 尤其是主要影响因素;

(2) 在评定测量不确定分量时, 要避免不适当的高估和低估, 尤其是主要分量;

(3) 测量不确定度评定所需的严格程度取决于检测方法的要求, 客户的要求和结果与规格极限的差值大小;

(4) 在完成合成标准不确定度评定后, 要进行有关质量控制资料验证, 若发现结果不合理(过大或过小), 应重新评定主要分量;

(5) 在各类不确定度中, 不应包含已识别的系统误差和过失误差在内;

(6) 只要测量方法和测量条件不变, 不确定度的估计值就适用于以后的结果。如果测量过程本身或所使用的设备发生变化, 则需要重新审查不确定度的评估结果, 并将这项工作作为方法再确认的一部分。

参考文献

- [1] 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. 北京: 中国计量出版社, 2002, 4.
- [2] 韩永志. 统计学在化学分析测量中的应用. 北京: 北京列伯实验室技术交流中心, 2003, 3 (内部资料)。
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 223-224.
- [4] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [5] 李正东. 测量不确定度评定与表示简明教材. 北京: 中国计量科学院, 2004, 25-26 (内部资料)。

科普园地

### (三) 无铅焊料发展的趋势

随着欧盟RoHS关于2006年7月1日无铅化期限的逼近, 日本知名的电子、电器产品制造商PANASONIC/NATIONAL、SONY、TOSHIBA、PIONEER、NEC等, 从2000年开始导入无铅化制程, 至今已基本实施无铅化制造, 在日本及欧美市场上推出“绿色环保”家电产品。因此, 出于对环保的考虑, 市场发展趋势是使用含铅焊料的电子、电器产品将无法进入市场。对于电子组装企业来说, 无铅焊技术的应用已经是摆在企业面前必须解决的现实问题。

新型无铅焊料成分的设计趋向于合金的多元化, 理由有3点:

1、已有无铅锡基焊料的熔点要么太高, 要么太低, 要么是液固相线温度相差太大;

2、二元共晶合金的力学性能可以通过添加多和中合金元素得到提高;

3、通过优化熔剂和焊料合金化, 提高可焊性。因此, 多元合金化是新型无铅焊料设计的一大特点。此外, 利用相图计算技术进行新型无铅焊料体系的优化计算以指导无铅焊料的设计, 是无铅焊料研究和开发的另一特点。

随着现代工业的发展, 人们也更注重免清洗无铅焊料的开发和应用, 这关系到电子、电器产品和汽车产品的焊接后续处理, 直接影响到产品的性能和能耗, 也是降低生产成本的有效途径。

(摘自“中国机电企业网”)