

碘滴定液浓度测量不确定度的评定

陈瑞清,林红华

(福建省农产品质量安全检验检测中心, 福建福州 350003)

[收稿日期] 2005-10-09 [文献标识码] B [文章编号] 1002-1280(2006)04-0055-03 [中图分类号] TQ460.72

[摘要] 应用测量不确定度评定与表达的理论,以标定碘滴定液为例,分析了影响滴定液浓度测量不确定度的因素,包括标定过程中测量重复性、天平、滴定管、基准物纯度等因素,计算出碘滴定液浓度测定结果的扩展不确定度为 0.000 18 mol/L。分析表明滴定管的准确度是影响滴定液浓度测量不确定度的主要因素。

[关键词] 碘滴定液;浓度;测量不确定度

近年来,测量不确定度在化学分析领域日益受到关注,ISO/IEC 17025标准明确规定检测实验室应具有并应用评定测量不确定度的程序。在国家实验室认可的评审过程中,专家们最重视的也是测量不确定报告。本文以三氧化二砷标定碘滴定液为例,探讨了不确定度的评定方法和步骤,供同行参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 电子天平,AX105DR型,500 mg以内其线性为 ± 0.08 mg;50 mL A级酸式滴定管,允差为 ± 0.05 mL;基准三氧化二砷,纯度介于 99.95% ~ 100.05%之间,即 $p = 1.000 0 \pm 0.000 5$ 。

1.2 方法 取 105 干燥至恒重的基准三氧化二砷约 0.15 g,精密称定,加入氢氧化钠滴定液(1 mol/L) 10 mL,微热使溶解,加水 20 mL与甲基橙指示液 1滴,加硫酸滴定液(0.5 mol/L)适量使黄色转为粉红色,再加硫酸氢钠 2 g,水 50 mL与淀粉指示液 2 mL,用本液滴定至溶液显浅蓝紫色。每 1 mL碘滴定液(0.1 mol/L)相当于 4.946 mg的三氧化二砷。根据本液的消耗量与三氧化二砷的取用量,计算出本液的浓度,即得。

2 碘滴定液浓度测定的不确定度计算

2.1 不确定度来源分析 由溶液浓度测量的数学模型:

$$C = \frac{1.000 mp}{49.46 V}$$

式中: m - 基准三氧化二砷质量; p - 基准三氧

化二砷纯度; V - 用配制好的碘滴定液滴定三氧化二砷所用的体积。

分析得知,三氧化二砷标定碘滴定液的不确定度影响因素如下:重复标定产生的不确定度;基准三氧化二砷质量的不确定度;基准三氧化二砷纯度带来的不确定度;滴定所消耗的碘滴定液体积的不确定度。

2.2 相对标准不确定度 $u_{(c)rel}$ $u_{(c)rel}$ 可通过下式计算:

$$u_{(c)rel}^2 = u_{(\bar{c})rel}^2 + u_{(m)rel}^2 + u_{(p)rel}^2 + u_{(v)rel}^2$$

2.2.1 重复标定产生的不确定度 重复标定碘滴定液 8次,结果见表 1。

表 1 标定碘滴定液浓度重复测量结果

序号	m/g	V/mL	$C/(mol \cdot L^{-1})$	s
1	0.150 11	30.45	0.099 66	2.299×10^{-5}
2	0.150 89	30.61	0.099 67	
3	0.151 32	30.70	0.099 64	
4	0.151 78	30.80	0.099 65	
5	0.150 01	30.44	0.099 63	
6	0.152 69	30.97	0.099 69	
7	0.151 92	30.82	0.099 68	
8	0.150 41	30.52	0.099 63	
平均值	0.151 14	30.66	0.099 66	

重复标定产生的标准不确定度为:

$$u_{(\bar{c})} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n(n-1)}}$$

作者简介:陈瑞清(1974年~),女,硕士,兽医师,主要从事兽药质量及兽药残留检测。E-mail: luckygreen@fjagri.gov.cn

$$= \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{2.299 \times 10^{-5}}{\sqrt{8}}$$

$$= 8.128 \times 10^{-6}$$

相对标准不确定度为:

$$u_{(\bar{c}) rel} = \frac{u_{(\bar{c})}}{c} = \frac{8.128 \times 10^{-6}}{0.09966} = 8.2 \times 10^{-5}$$

2.2.2 三氧化二砷质量 (m) 的相对标准不确定度包括 2 个不确定度来源: 重复称量的不确定度分量 u_{m1} ; 由于天平校准产生的不确定度分量 u_{m2} 。重复称量的不确定度分量 u_{m1} 已通过标定重复性考虑了。天平校准操作有两个潜在的不确定度来源, 即天平的灵敏度及其线性。灵敏度可忽略, 因为减量称量是用同一架天平在很窄范围内进行。天平技术资料标明 500 mg 以内其线性为 ± 0.08 mg, 考虑为矩形分布, 标准不确定度为:

$$\frac{0.08}{\sqrt{3}} = 0.046 \text{ (mg)}$$

上述分量必须计算 2 次, 一次作为空盘, 一次作为毛重, 因为每一次称量均为独立的观测结果, 两者的线性影响不相关, 因此质量的标准不确定度

$$u_m = \sqrt{2 \times 0.046^2} = 0.065 \text{ mg} = 0.000065 \text{ g}$$

$$u_{(m) rel} = \frac{u_{(m)}}{m} = \frac{0.000065}{0.15114} = 0.00043$$

2.2.3 三氧化二砷纯度 (p) 的相对不确定度 $u_{(p) rel}$ 根据基准三氧化二砷说明书所述, 其纯度 $p = (100 \pm 0.05)\%$, 按 B 类不确定度评定, 区间的半宽度为 0.0005, 视为矩形分布^[2], 标准不确定度为

$$u_p = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.00029; \quad p = 100\%$$

$$u_{(p) rel} = \frac{u_p}{p} = 0.00029$$

2.2.4 体积 (V) 的相对不确定度 该体积有 3 个主要的影响因素: 体积校准时的不确定度、滴定体积的重复性带来的不确定度和由实验室温度与校准时温度不一致而带来的不确定度。

2.2.4.1 滴定管校准的允许误差 u_{v1} 本次测定采用的滴定管为 50 mL A 级精度的滴定管, 其允许偏差为 0.05 mL, 按 B 类不确定度评定, 假定为三角形分布^[2], $u_{v1} = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204 \text{ (mL)}$

2.2.4.2 滴定体积的重复性带来的不确定度 u_{v2} 滴定体积的重复性带来的不确定度已通过标定重复性考虑了。

2.2.4.3 温度不一致带来的不确定度 u_{v3} 假定温度的波动范围为 ± 3 (置信水平为 95%), 同样水的膨胀系数 2.1×10^{-4} 得到: $u_{v3} = V \cdot t / 1.96 = 2.1 \times 10^{-4} \times 31 \times 3 / 1.96 = 0.00996 \text{ (mL)}$ 。

合并各不确定分量得体积的标准不确定度为:

$$u_v = \sqrt{u_{v1}^2 + u_{v2}^2 + u_{v3}^2}$$

$$= \sqrt{0.0204^2 + 0.00996^2}$$

$$= 0.0227 \text{ (mL)}$$

体积的相对标准不确定度:

$$u_{(v) rel} = \frac{u_v}{V} = \frac{0.0227}{30.66} = 0.00074$$

2.3 合成标准不确定度的计算

$$u_{(c) rel}^2 = u_{(\bar{c}) rel}^2 + u_{(m) rel}^2 + u_{(p) rel}^2 + u_{(v) rel}^2$$

$$= 0.000082^2 + 0.00043^2 + 0.00029^2 + 0.00074^2$$

$$= 8.2 \times 10^{-7}$$

$$u_{(c) rel} = \sqrt{8.2 \times 10^{-7}} = 0.00091$$

$$u_c = 0.00091 \times 0.09966 = 0.000091 \text{ (mol/L)}$$

2.4 扩展不确定度 U

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.000091 = 0.00018 \text{ (mol/L)}$$

$$k = 2$$

2.5 碘滴定液浓度测定结果的表示

$$C = (0.09966 \pm 0.00018) \text{ mol/L (95\%置信限)}$$

3 小结

3.1 为配制 0.1 mol/L 碘滴定液, 大约需要称取 13.0 g, 然而由于其浓度由基准三氧化二砷来测定, 而不是直接得到, 因此不需要与碘滴定液的分子量或质量有关的不确定度来源信息。

3.2 分子量产生的相对不确定度影响最小, 可忽略不计。

3.3 因基准三氧化二砷称量是用同一台天平且称量范围小, 天平灵敏度带来的不确定度可忽略不计。

3.4 评定结果表明, 滴定管的准确度是影响滴定液浓度测量不确定度的主要因素。

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局. JJF1059 - 1999, 测量不确定度评定与表示 [S].

[2] 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 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2002. 26 - 49.

Evaluation on the Uncertainty of Measurement Iodine of Solution Concentration

CHEN Rui-qing, L N Hong-hua

(Fujian Inspection and Testing Center for Agricultural Product Quality and Safety, Fuzhou, Fujian 350003; China)

Abstract: The impact factors in the uncertainty of measurement of normal solution concentration were analysed using the theory of assessment and expression of uncertainty monitoring with the example of the determination of iodine solution concentration. The factors effecting on the uncertainty of measurement in the determination of the normal solution concentration were evaluated, including repeatability of measurement results, balance, burette, the purity of standard reagent, etc. The expanded uncertainty was 0.000 18 mol/L. The results showed that the accuracy of the burette was the main factor influencing the uncertainty of measurement in the determination of normal solution concentration.

Key words: iodine solution; concentration; the uncertainty of measurement; evaluation

兽药 GMP合格企业目录 (5)

企业名称	检查验收范围	证书编号	状态	有效期
深圳市华泰动物药业有限公司	粉剂、预混剂、散剂、消毒剂(液体、非氯制剂)、口服溶液剂	(2006)兽药 GMP证字 22号	改扩建	5年
韶关市工业科学研究所蚕药厂	粉剂、预混剂、散剂、蚕用溶液剂(含中药提取)	(2006)兽药 GMP证字 23号	改扩建	5年
福建省福抗药业股份有限公司	原料药(盐酸金霉素)	(2006)兽药 GMP证字 24号	改扩建	5年
湖北中牧安达药业有限公司	原料药(氟苯尼考、替米考星)	(2006)兽药 GMP证字 25号	改扩建	5年
江苏天成保健品有限公司	原料药(噻乙醇、乙酰甲喹、氯羟吡啶)、消毒剂(液体、非氯制剂)	(2006)兽药 GMP证字 26号	改扩建	5年
江苏省仙潮药业有限公司	片剂、粉剂、预混剂、散剂	(2006)兽药 GMP证字 27号	改扩建	5年
成武县畜禽制药厂	粉剂、散剂、预混剂	(2006)兽药 GMP证字 28号	改扩建	5年
齐鲁动物保健品有限公司	活疫苗(组织苗线 2条、菌苗线 1条、细胞苗线 2条)、灭活疫苗(组织苗线 2条、菌苗线 1条、细胞苗线 1条)	(2006)兽药 GMP证字 29号	改扩建	5年
天津市海纳德动物药业有限公司	粉剂、散剂、预混剂	(2006)兽药 GMP证字 30号	改扩建	5年
安徽华澳生物技术有限公司	预混剂、散剂、消毒剂(固体、非氯制剂、液体)	(2006)兽药 GMP证字 31号	改扩建	5年
安徽维邦生物技术有限公司	小容量注射剂、粉剂、预混剂、散剂	(2006)兽药 GMP证字 32号	改扩建	5年
合肥中龙神力动物药业有限公司	小容量注射剂、大容量注射剂(非静脉注射)、口服溶液剂、片剂、粉剂、散剂、预混剂、粉针剂、消毒剂(固体、非氯制剂、液体)	(2006)兽药 GMP证字 33号	改扩建	5年
江西金康佳生化药业有限公司	粉针剂、小容量注射剂、粉剂、散剂、预混剂	(2006)兽药 GMP证字 34号	改扩建	5年
德州百信动物药业有限公司	粉剂、预混剂、散剂、小容量注射剂	(2006)兽药 GMP证字 35号	改扩建	5年
温州康利兽药饲料有限公司	小容量注射剂	(2006)兽药 GMP证字 36号	改扩建	5年
邯郸市格润动物药业有限公司	散剂、粉剂、预混剂、小容量注射剂、口服溶液剂、消毒剂(液体、非氯制剂)	(2006)兽药 GMP证字 37号	新建	5年
石家庄飞龙动物药业有限公司	散剂、粉剂、预混剂、口服溶液剂	(2006)兽药 GMP证字 38号	改扩建	5年
石家庄市汇丰动物保健品有限公司	粉剂、预混剂、散剂、消毒剂(液体)	(2006)兽药 GMP证字 39号	改扩建	5年
河北省生化发展有限公司	粉剂、预混剂、散剂	(2006)兽药 GMP证字 40号	改扩建	5年
石家庄市格瑞特动物药业科技有限公司	散剂、粉剂、预混剂	(2006)兽药 GMP证字 41号	改扩建	5年
石家庄高科动物保健品有限公司	散剂、粉剂、预混剂、消毒剂(液体)	(2006)兽药 GMP证字 42号	改扩建	5年
吉林中特生物技术有限公司	细胞培养病毒活疫苗线	(2006)兽药 GMP证字 43号	新建	5年
湖南大乘医药化工有限公司	消毒剂(液体)	(2006)兽药 GMP证字 44号	改扩建	5年
岳阳神力生物科技有限公司	粉剂、散剂、预混剂、水产用消毒剂(液体)、水产用杀虫剂(液体)、水产用消毒剂(固体)、水产用杀虫剂(固体)、消毒剂(固体、液体)	(2006)兽药 GMP证字 45号	改扩建	5年