

工业铬酸酐含量的测量不确定度评定

殷咏梅 董鲁艳 许 红

(济南裕兴化工有限责任公司, 济南 250033)

摘 要:分析了硫酸亚铁铵滴定法测定铬酸酐含量测量过程中测量的重复性、天平、吸量管、容量瓶、滴定管及标准溶液浓度等因素对铬酸酐含量测量不确定度的影响。计算出工业铬酸酐含量测定结果的扩展不确定度为 0.30%。

关键词:铬酸酐;硫酸亚铁铵滴定法;含量;测量不确定度;评定

中图分类号: O614.61

文献标识码: A

0 引言

测量不确定度是目前国际上先进的评定测量水平的指标,是判定测量结果质量的依据。工业铬酸酐是用于电镀、制造颜料及制造氧化触媒的原料、氧化剂、织物媒染等,对铬酸酐含量的要求是一项重要指标。笔者依据 JJF1059 - 1999 标准^[1]并参考有关文件^[2]和化学分析中不确定度的评估指南,对铬酸酐含量测定方法的测量不确定度进行评定,铬酸酐含量的测定方法采用标准 GB/T1610 - 1999^[3]规定的硫酸亚铁铵滴定法。

1 测量原理及数学模型^[3]

1.1 测量原理

在酸性介质中,二价铁离子与六价铬离子发生氧化还原反应,根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量测定铬酸酐含量。

1.2 数学模型

铬酸酐 (CrO_3) 含量的定量数学模型为:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) c \times 0.03333}{m_1 \times 25/500} \times 100$$

式中, X 为铬酸酐的含量, %; V_1 为滴定试验溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积, mL; V_0 为滴定空白溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积, mL; c 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; m_1 为试样的质量, g; 0.03333 是与 1.00 mol 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 [$c(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 = 1.000 \text{ mol/L}$], 相当的以克表示的铬酸酐的质量; 25/500 为测定时吸取试液体积与试液总体积之比。

2 测量不确定度的来源

硫酸亚铁铵滴定法测定铬酸酐含量的测量不确

定度的主要来源包括:

- 1) 测量重复性引入的不确定度;
- 2) 标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度引入的不确定度;
- 3) 滴定试样实际消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积引入的不确定度;
- 4) 测定时吸取试液体积与试液总体积引入的不确定度;
- 5) 称取试样质量引入的不确定度。

3 测量不确定度的评定

3.1 测量重复性引入的相对标准不确定度

通过 6 次平行测定, $m_1 = 5.0480 \text{ g}$, $c = 0.2046 \text{ mol/L}$, $V_0 = 0 \text{ mL}$, 测量结果见表 1 所列。

表 1 铬酸酐含量测定结果

序号	V_1/ml	$x/\%$	$\bar{x}/\%$	$s/\%$
1	36.92	99.75	99.78	0.03146
2	36.95	99.83		
3	36.92	99.75		
4	36.94	99.80		
5	36.94	99.80		
6	36.93	99.78		

重复测定铬酸酐含量引入的标准不确定度为:

$$u(x) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 1.28 \times 10^{-2} \%$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(x)}{x} = 1.28 \times 10^{-4}$$

3.2 标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度引入的相对标准不确定度

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度采用标准方

法^[3]标定,基准物质重铬酸钾为安瓿装,固体,其计算公式为:

$$c = \frac{m_2}{0.04903V_2}$$

式中, c 为硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度, mol/L; V_2 为滴定重铬酸钾所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积, ml; m_2 为安瓿装基准重铬酸钾的质量, g; 0.04903 为重铬酸钾 ($1/6K_2Cr_2O_7$) 的毫摩尔质量。

3.2.1 重复标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度引入的相对标准不确定度

对硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的标定结果列于表 2。

表 2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度的标定结果

序号	m_2/g	V_2/ml	$c/mol \cdot L^{-1}$	$\bar{c}/mol \cdot L^{-1}$	$s/mol \cdot L^{-1}$
1	0.30731	30.63	0.2046	0.2046	4.08×10^{-5}
2	0.30287	30.19	0.2046		
3	0.30915	30.81	0.2047		
4	0.30046	29.95	0.2046		
5	0.30813	30.72	0.2046		
6	0.30044	29.95	0.2046		

重复标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度引入的标准不确定度为:

$$u(c) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 1.67 \times 10^{-5} \%$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u(c)}{c} = 8.16 \times 10^{-5}$$

3.2.2 安瓿装基准重铬酸钾引入的相对标准不确定度

1) 重铬酸钾基准试剂的纯度引入的相对标准不确定度

重铬酸钾纯度可认为 100.0%, 其分散区间的半宽为 $\pm 0.05\%$, 概率 P 为 100%, 分布状态为均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 属 B 类不确定度, 则相对标准不确定度为:

$$\frac{u_1(P)}{P} = \frac{0.05\%}{1 \times \sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-4}$$

2) 安瓿装基准重铬酸钾的质量引入的相对标准不确定度

安瓿装基准重铬酸钾的质量精确到 $\pm 0.08\text{mg}$, 即标准扩展不确定度 $U = 0.08\text{mg}$, 分布状态为均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 属 B 类不确定度, 则

$$u_2(m_2) = \frac{0.08}{\sqrt{3}} = 0.046\text{mg}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u_2(m_2)}{m_2} = \frac{0.046 \times 10^{-3}}{0.30473} = 1.51 \times 10^{-4}$$

安瓿装基准重铬酸钾引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_2)}{m_2} = \sqrt{\left(\frac{u_1(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_2(m_2)}{m_2}\right)^2} = 3.26 \times 10^{-4}$$

3.2.3 标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积引入的相对标准不确定度

1) 校准引入的相对标准不确定度

滴定使用的是分度值为 0.1ml 的 50ml 的 A 级滴定管, 经检定, 其最大允许误差为 0.05ml, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 属 B 类不确定度, 则校准引入的标准不确定度为:

$$u_1(V_2) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.89 \times 10^{-2}\text{ml}$$

相对标准不确定度为:

$$\frac{u_1(V_2)}{V_2} = \frac{2.89}{30.38} = 9.51 \times 10^{-4}$$

2) 溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度

设溶液温度为 (20 ± 3) , 则 $a = 3$, 水的体积膨胀系数 $\alpha_v = 2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 属 B 类不确定度, 溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u_2(V_2)}{V_2} = \frac{a\alpha V_2}{kV_2} = 3.65 \times 10^{-4}$$

标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(V_2)}{V_2} = \sqrt{\left(\frac{u_1(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u_2(V_2)}{V_2}\right)^2} = 1.02 \times 10^{-4}$$

由于标定硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2} = 1.07 \times 10^{-3}$$

3.3 滴定试样实际消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积引入的不确定度

3.3.1 校准引入的相对标准不确定度

按 3.2.3 中 1) 进行分析, 得滴定管校准引入的相对标准不确定度为 (已知 $V_1 = 36.93\text{ml}$):

$$\frac{u_1(V_1)}{V_1} = 4.52 \times 10^{-4}$$

3.3.2 溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度

按 3.2.3 中 2) 进行分析, 得溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u_2(V_1)}{V_1} = 2.10 \times 10^{-4}$$

则滴定试样实际消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积引入的不确定度为:

$$\frac{u(V_1)}{V_1} = \sqrt{\left(\frac{u_1(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u_2(V_1)}{V_1}\right)^2} = 4.98 \times 10^{-4}$$

3.4 测定时吸取试液体积与试液总体积引入的相对标准不确定度

3.4.1 校准引入的相对标准不确定度

用 25ml 的 A 级移液管吸取试样, 用 500ml 的 A 级容量瓶定容, 经检定, 其最大允许误差分别为 0.03ml 和 0.25ml。设 $V_3 = 25.0\text{ml}$, $V_4 = 500\text{ml}$, 按均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 属 B 类不确定度, 则校准引入的标准不确定度为:

$$\frac{u_1(V_3)}{V_3} = \frac{0.03}{\sqrt{3} \times 25.0} = 6.92 \times 10^{-4}$$

$$\frac{u_1(V_4)}{V_4} = \frac{0.25}{\sqrt{3} \times 500} = 2.88 \times 10^{-4}$$

3.4.2 溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度

按 3.2.3 中 2) 进行分析, 得溶液温度与校准时的温度不同引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u_2(V_3)}{V_3} = 3.64 \times 10^{-4}$$

$$\frac{u_2(V_4)}{V_4} = 3.64 \times 10^{-4}$$

则:

$$\frac{u(V_3)}{V_3} = \sqrt{\left(\frac{u_1(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u_2(V_3)}{V_3}\right)^2} = 7.82 \times 10^{-4}$$

$$\frac{u(V_4)}{V_4} = \sqrt{\left(\frac{u_1(V_4)}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u_2(V_4)}{V_4}\right)^2} = 4.64 \times 10^{-4}$$

(上接第 25 页)

$$U = ku_c (k=2)$$

则: $= 2 \times 0.017\text{D} = 0.034\text{D} \quad 0.04\text{D} (k=2)$

6 结论

根据上述的分析和评定过程, 可得到使用一级

由于 $\frac{u_2(V_3)}{V_3}$ 和 $\frac{u(V_4)}{V_4}$ 互不相关, 则测定时吸取试液

体积与试液总体积引入的相对合成标准不确定度为:

$$\frac{u(V_{\text{玻}})}{V_{\text{玻}}} = \sqrt{\left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^2} = 9.09 \times 10^{-4}$$

3.5 称取试样质量引入的相对标准不确定度

称量试样使用的是上海天平仪器厂生产的 FA2004 型电子天平。经检定, 为 1 级, 其扩展不确定度为 1mg, $k=2$, 为正态分布。称取试样 $m_1 = 5.0480\text{g}$, 则称取试样质量引入的相对标准不确定度为:

$$\frac{u(m_1)}{m_1} = \frac{1}{2 \times 5.0480} = 1.0 \times 10^{-4}$$

4 测量结果的合成相对不确定度

由于各不确定度分量互不相关, 则合成相对标准不确定度为:

$$\frac{u(x)}{x} = \sqrt{\left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{玻}})}{V_{\text{玻}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2} = 1.50 \times 10^{-3}$$

合成标准不确定度为:

$$u(x) = \frac{u(x)}{x} \times x = 0.15\%$$

5 扩展不确定度 U 及测定结果表示

取包含因子 $k=2$ (置信概率约 95%), 则扩展不确定度为:

$$U = u(x) \times k = 0.30\%$$

测量结果表示为: $(99.78 \pm 0.30)\%$ 。

参考文献:

- [1] JJF1059 - 1999 测量不确定度评定与表示。
- [2] JJG196 - 1990 常用玻璃量器计量检定规程。
- [3] GB/T1610 - 1999 工业铬酸酐。
- [4] 中国实验室认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南. 北京: 中国计量出版社, 2000。

标准焦度计测量 - 2.00D 的镜片球镜顶焦度的测量结果的扩展不确定度为 $U = 0.04\text{D} (k=2)$ 。

GB10810.1 - 2005“眼镜镜片第 1 部分: 单光和多焦度镜片”规定, - 2.00D 的镜片的球镜顶焦度最大允差是 $\pm 0.12\text{D}$, 此时测量结果的扩展不确定度 U 为顶焦度最大允差 MPE 的 1/3, 符合 JJF1094 的要求。