

Na 标准溶液不确定度评定

冯艳秋^① 白文娟^a

(北京航空材料研究院 北京市 81 信箱 19 分箱 100095)

^a河北省高阳县环境保护局 河北省高阳县 071500)

摘 要 讨论了 3 种不同浓度 Na 标准溶液配制过程中的各种不确定度影响因素,并对此 3 种钠标准溶液进行了评定。得出了合成不确定度、扩展不确定度及测量结果的置信区间。

关键词 钠,标准溶液,不确定度。

中图分类号:O652 文献标识码:A 文章编号:1004-8138(2008)04-0689-05

1 前言

因为科学发展和检验技术进步对检验数据的准确性和可靠性提出了更高的要求,化学分析中测量的不确定度问题正受到人们越来越高的重视,为此,本文根据 JJ G1059-1999《测量不确定度评定与表示》^[1]与《化学分析中不确定度的评估指南》^[2],对 3 种不同浓度 Na 标准溶液进行了不确定度评定的探索,旨在交流、规范化学检验中的测量不确定度的评定。

2 实验部分

2.1 Na 标准溶液配制和测量参数概述

称取 2.542g 已于 600℃灼烧过的基准物质氯化钠($\geq 99.9\%$),置于烧杯中,加入 50mL 二次去离子水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中,用二次水稀释至刻度,摇匀。配制成质量浓度(ρ_1)1.00mg/mL 的钠标准溶液。将此标准溶液 20.00mL,用二次去离子水稀释至 200mL,质量浓度(ρ_2)0.10mg/mL 钠标准溶液。再继续取 10.00mL 0.1mg/mL 钠标准溶液,用二次去离子水稀释至 100mL,质量浓度(ρ_3)0.01mg/mL 钠标准溶液。评定三种标准溶液的不确定度。

2.2 基准试剂的条件与流程

本方法在配制钠标准溶液时应使用基准物质氯化钠,基准物质的纯度要求很高、组成一定、性质稳定的试剂,它可用于直接配制标准溶液或用于标定溶液的准确浓度。作为基准试剂应具备下列条件:

- (1) 试剂的组成应与化学式完全相符。
- (2) 试剂的纯度应足够高(99.9%以上)。
- (3) 试剂在通常条件下应稳定。

本试验所使用的基准物质氯化钠应符合 GB1253-89 的标准,在配制标准溶液前应在马弗炉上

^① 联系人,电话:(010)62496661(办)

作者简介:冯艳秋(1972—),女,河南省乐亭县人,高级工程师,从事化学分析与研究工作。

收稿日期:2008-03-01;接受日期:2008-04-15

500—600℃下灼烧至恒重,以便获得证书上的纯度。

准确称取已经灼烧好的基准物质氯化钠 1.2711g,使用的天平具有 0.01mg 的分辨率,称取完毕后把氯化钠倒入烧杯中。将 50mL 二次去离子水加到烧杯中,待氯化钠完全溶解后,把烧杯中的溶液转移到 500mL 容量瓶中,再用二次去离子水充分洗涤烧杯数次,以保障烧杯中不留有氯化钠,然后用二次去离子水稀释至刻度,摇匀。按逐级分取的方法配制钠系列的标准溶液。

该步骤的各个阶段见流程图 1。

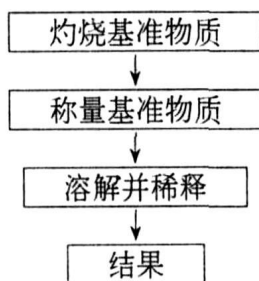


图 1 流程图

3 数学模型的建立

本试验中被测量是标准溶液的浓度,取决于基准氯化钠的纯度、称量、以及稀释溶解所用的容量瓶及移液管的体积,3 种钠标准溶液质量浓度由下列公式给出。

$$1. 00\text{mg/mL 钠标准溶液: } \rho_1 = \frac{m \times p \times M(\text{Na})}{V_1 \times M(\text{NaCl})}$$

$$0. 10\text{mg/mL 钠标准溶液: } \rho_2 = \frac{m \times p \times M(\text{Na}) \times V_2 \times 1000}{V_1 \times V_3 \times M(\text{NaCl})}$$

$$0. 01\text{mg/mL 钠标准溶液: } \rho_3 = \frac{m \times p \times M(\text{Na}) \times V_2 \times V_4 \times 1000}{V_1 \times V_3 \times V_5 \times M(\text{NaCl})}$$

式中:

ρ_1, ρ_2, ρ_3 ——标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——称取基准物质氯化钠的质量,单位为毫克(mg);

V_1, V_3, V_5 ——分别为 1000mL、200mL、100mL 容量瓶的体积,单位为毫升(mL);

V_2, V_4 ——分别为 20mL、10mL 移液管的体积,单位为毫升(mL);

$M(\text{NaCl})$ ——基准物质氯化钠相对分子量;

$M(\text{Na})$ ——钠元素的原子量;

P ——基准氯化钠的纯度。

4 不确定度分量的识别和评定

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性,它是测量结果含有的一个参数^[3]。

通过对实验方法的数学模型及实际操作过程进行分析,可以判断标准溶液 Na 的不确定度来源为:氯化钠纯度、质量、体积。具体不确定度来源见图 2 的因果图。

5 不确定度分量的评定

5.1 纯度

供应商证书上给出的基准物质氯化钠的纯度是 99.9% ± 0.1%,因此基准氯化钠的纯度(P)是 0.999 ± 0.001。由于没有给出进一步的信息,可视为矩形分布,其标准不确定度 $u(p) = 0.1 / \sqrt{3} =$

0.058%, $u_{\text{rel}}(p) = 0.058 / 100 = 5.8 \times 10^{-4}$ 。

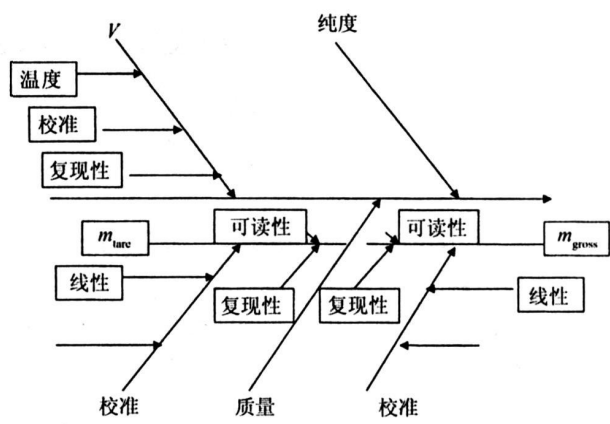


图 2 因果图

5.2 氯化钠基准物质的质量(mg)

在制备中涉及到基准氯化钠的称重。基准氯化钠的质量不确定度分量由天平的重复性和天平的误差合成。

天平的称量重复性: 按以往积累的数据, 称量重复性的标准差为 0.1mg, 按均匀分布, 标准不确定度 $u(m)_1 = 0.1 / \sqrt{3} = 0.058\text{mg}$ 。

称量误差: 天平鉴定书指出, 称量误差为 $\pm 0.1\text{mg}$, 按均匀分布, 标准不确定度为: $0.1 / \sqrt{3} = 0.058\text{mg}$ 。

因此, $u(m) = \sqrt{0.058^2 + 0.058^2} = 0.0082\text{mg}$;

$u_{\text{rel}}(m) = 0.0082 / 2.542 = 0.0032$ 。

5.3 体积 V

容量瓶中溶液体积主要由 3 个不确定度来源: 校准、重复性和温度影响。

(1) 校准^[4]: 由容量瓶或滴定管在 20℃ 的体积制造商已经提供, 但给出的不确定度的数值没有置信水平和分布情况信息, 因此假设是必要的, 计算标准不确定度时是假设三角型分布。

(2) 重复性: 由于充满容量瓶大额变化引起的不确定度可通过改容量瓶的典型样品重复性试验来评估。例如对 100mL 容量瓶充满 10 次并称量的试验, 得出标准偏差为 0.02mL, 这样可直接用作标准不确定度。

(3) 温度: 根据制造商提供的信息, 该容量瓶已在 20℃ 校准, 而试验室的温度在 $20 \pm 4^\circ\text{C}$ 之间变动, 该影响引起的不确定度可以忽略不计。

5.4 容量瓶 V₁(1000mL)

(1) 校准不确定度: 1000mL A 级容量瓶的允许差为 $\pm 0.40\text{mL}$, 按三角分布, $u(V_1)_2 = 0.4 / \sqrt{6} = 0.16\text{mL}$ 。

(2) 重复性不确定度: 从实验得 1000mL 容量瓶稀释的重复性标准不确定度为 $u(V_1)_1 = 0.1\text{mL}$ 。

(3) 温度不确定度: 忽略不计。

因此, 1000mL 容量瓶的标准不确定度为:

$u(V_1) = \sqrt{0.1^2 + 0.16^2} = 0.19\text{mL}$, $u_{\text{rel}}(V_1) = 0.19 / 1000 = 1.9 \times 10^{-4}$ 。

5.5 移液管 V₂(20mL)

(1) 校准不确定度: 20mL A 级移液管的允许差为 $\pm 0.030\text{mL}$, 按三角分布,

$$u(V_2)_2 = 0.03 / \sqrt{6} = 0.013 \text{ mL}.$$

(2) 重复性不确定度: 从实验得 20mL 移液管重复性标准不确定度 $u(V_2)_1 = 0.02 \text{ mL}$ 。

(3) 温度不确定度: 忽略不计。

因此, 20mL 移液管的标准不确定度为:

$$u(V_2) = \sqrt{0.013^2 + 0.02^2} = 0.024 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(V_2) = 0.024 / 20 = 0.0012.$$

5.6 容量瓶 $V_3(200 \text{ mL})$

(1) 校准不确定度: 200mL A 级容量瓶的允许差为 $\pm 0.15 \text{ mL}$, 按三角分布,

$$u(V_3)_2 = 0.15 / \sqrt{6} = 0.061 \text{ mL}.$$

(2) 重复性不确定度: 从实验得 200mL 容量瓶稀释的重复性标准不确定度为

$$u(V_3)_1 = 0.05 \text{ mL}.$$

(3) 温度不确定度: 忽略不计。

因此, 200mL 容量瓶的标准不确定度为:

$$u(V_3) = \sqrt{0.061^2 + 0.05^2} = 0.079 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(V_3) = 0.079 / 200 = 3.9 \times 10^{-4}.$$

5.7 移液管 $V_4(10 \text{ mL})$

(1) 校准不确定度: 10mL A 级移液管的允许差为 $\pm 0.020 \text{ mL}$, 按三角分布, $u(V_4)_2 = 0.02 / \sqrt{6} = 0.0082 \text{ mL}$ 。

(2) 重复性不确定度: 从实验得 10mL 移液管重复性标准不确定度 $u(V_4)_1 = 0.01 \text{ mL}$ 。

(3) 温度不确定度: 忽略不计。

因此, 10mL 移液管的标准不确定度为:

$$u(V_4) = \sqrt{0.0082^2 + 0.01^2} = 0.013 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(V_4) = 0.013 / 10 = 0.0013.$$

5.8 容量瓶 $V_5(100 \text{ mL})$

(1) 校准不确定度: 100mL A 级容量瓶的允许差为 $\pm 0.10 \text{ mL}$, 按三角分布, $u(V_5)_2 = 0.10 / \sqrt{6} = 0.041 \text{ mL}$ 。

(2) 重复性不确定度: 从实验得 100mL 容量瓶稀释的重复性标准不确定度为 $u(V_5)_1 = 0.02 \text{ mL}$ 。

(3) 温度不确定度: 忽略不计。

因此, 100mL 容量瓶的标准不确定度为:

$$u(V_5) = \sqrt{0.041^2 + 0.02^2} = 0.046 \text{ mL}, u_{\text{rel}}(V_5) = 0.046 / 100 = 4.6 \times 10^{-4}.$$

5.9 钠的相对原子量 $M(\text{Na})$

从手册上查到 Na 原子量为 22.99(2), 按均匀分布, 钠原子的标准不确定度 $u[M(\text{Na})] = 0.01 / \sqrt{3} = 0.0058$, $u_{\text{rel}}[M(\text{Na})] = 0.0058 / 22.99 = 2.5 \times 10^{-4}$ 。

5.10 氯化钠的分子量 $M(\text{NaCl})$

氯的分子量为 35.45(2), 氯化钠的分子量为 58.44, 按均匀分布, $u[M(\text{Cl})] = 0.01 / \sqrt{3} = 0.0058$, $u[M(\text{NaCl})] = \sqrt{0.0058^2 + 0.0058^2} = 0.0082$, $u_{\text{rel}}[M(\text{NaCl})] = \frac{0.0082}{58.44} = 1.4 \times 10^{-4}$ 。

因此, 氯化钠分子量的不确定度分量主要来源于钠和氯的分量。

6 合成不确定度的计算

合成标准不确定度(Combined certainty)表示测量结果由其他量值得来时, 按其他量值的方差或协方差算出的测量结果的不确定度。测量结果 y 的合成标准不确定度记为 $u_c(y)$ 可简写为 u_c 或 $u(y)$, 它是测量结果标准差的估计值。

由于各分量不相关,

$$u_{\text{cred}}(\rho_1) = \sqrt{u_{\text{rd}}^2(m) + u_{\text{rd}}^2(p) + u_{\text{rd}}^2(V_1) + u_{\text{rd}}^2[M(\text{Na})] + u_{\text{rd}}^2[M(\text{NaCl})]}$$
$$= \sqrt{0.0032^2 + (5.8 \times 10^{-4})^2 + (1.9 \times 10^{-4})^2 + (2.5 \times 10^{-4})^2 + (1.4 \times 10^{-4})^2}$$
$$= 1.2 \times 10^{-3}.$$

同理,在 $u_{\text{cred}}(\rho_1)$ 基础上再考虑 $u_{\text{rd}}(V_2)$ 和 $u_{\text{rel}}(V_3)$, 计算得 $u_{\text{cred}}(\rho_2) = 8.9 \times 10^{-3}$, $u_{\text{c}}(\rho_2) = \rho_2 \times u_{\text{cred}}(\rho_2) = 100 \times 8.9 \times 10^{-3} = 0.89 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

同理,在 $u_{\text{cred}}(\rho_2)$ 基础上再考虑 $u_{\text{rd}}(V_4)$ 和 $u_{\text{rel}}(V_5)$, 计算得 $u_{\text{cred}}(\rho_3) = 9.0 \times 10^{-3}$, $u_{\text{c}}(\rho_3) = \rho_3 \times u_{\text{cred}}(\rho_3) = 0.09 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

7 扩展不确定度评定

扩展不确定度(Expanded uncertainty)也称为范围不确定度或展伸不确定度。在 INC-1 中,也曾称为总不确定度(Overall uncertainty)。它是确定测量结果区间的量,合理赋予被测量之值的分布的大部分可望含于该区间。扩展不确定度记为 U 。

取包含因子 $k=2$,

$$U(\rho_1) = 0.0012 \times 2 = 0.0024 \text{ mg}/\text{mL}$$
$$U(\rho_2) = 0.89 \times 2 = 1.76 \mu\text{g}/\text{mL}$$
$$U(\rho_3) = 0.09 \times 2 = 0.18 \mu\text{g}/\text{mL}$$

8 不确定度报告

$$\rho_1 = (1.000 \pm 0.0024) \text{ mg}/\text{mL}, k=2;$$
$$\rho_2 = (100.00 \pm 1.76) \mu\text{g}/\text{mL}, k=2;$$
$$\rho_3 = (10.000 \pm 0.18) \mu\text{g}/\text{mL}, k=2.$$

9 结论

本文讨论了 3 种不同浓度的钠标准溶液不确定度的评定方法,通过结果可以看出,不同浓度标准溶液的不确定度受制于标准试剂的纯度、称量的不确定度和所用容量器皿的不确定度等。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家计量技术规范. 测量不确定度评定与表示[S]. JJ G1059-1999. 北京: 国家质量技术监督局, 1999.

[2] 中国试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, 2006.

[3] 柯瑞华. 化学成分测量不确定度的评定[J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 63—68.

[4] 中华人民共和国国家计量技术规范. 容器计量器具鉴定系统[S]. JJ G2024-1989. 北京: 国家质量技术监督局, 1989.

Evaluation of Uncertainty of Measurement for Na Standard Solutions

FENG Yan-Qiu BAI Wen-Juan^a

(Institute of Aeronautical Materials Beijing, P. O. Box 81-49, Beijing 100095, P. R. China)

^a(Environmental Protection Agency of Gaoyang, Gaoyang, Hebei 071500, P. R. China)

Abstract Various factors affecting of Na standard solution of three different concentration were discussed. The uncertainty of measurement of the three different concentration were evaluated. The combined uncertainty and the expanded uncertainty and the confidence interval of results were reported.

Key words Na, Standard Solution, Uncertainty.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.c>