

监督管理

标准滴定溶液浓度平均值不确定度的评定

陶静慧

(武汉市蔡甸区疾病预防控制中心,湖北 武汉 430100)

摘要:目的 对实验室自配氢氧化钠标准滴定溶液浓度平均值进行不确定度评定,建立不确定度评定程序和方法。方法 依据 GB/T 601—2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》建立数学模型,合成不确定度。结果 找出了影响氢氧化钠标准滴定溶液浓度平均值的主要因素,归纳并提出了不确定度分量的主要来源,建立了用工作基准试剂标定标准滴定溶液浓度的不确定度评定程序和方法。结论 评定程序和方法符合规范要求,适用于日常同类型实验不确定度评定。

关键词:不确定度评估;参考值;实验室;模型;理论

Evaluation of Uncertainty of Aqua Density Average Value of Standard Volumetric Solution

TAO Jing-hui

(Caidian District Center for Disease Prevention and Control, Hubei Wuhan Caidian 430100, China)

Abstract: Objective To evaluate the uncertainty of the aqua density average value of the sodium hydroxide volumetric solution, which was prepared in the laboratory, and to establish the procedure and method to evaluate the uncertainty. **Method** Based on GB/T 601—2002, establish mathematical model, synthesize uncertainty. **Results** The primary factors that influenced the aqua density average value of sodium hydroxide titrating solution were found. The main origin of the uncertainty was induced and proposed and the procedure and method to evaluate the uncertainty of the density of standard volumetric solution by fiducial reagent were established. **Conclusion** The procedure and method of evaluation, which conform to the standard requirement, are useful to uncertainty evaluation in the routine similar experiments.

Key word: Evaluation Uncertainty; Reference Values; Laboratories; Models, Theoretical

GB/T 601—2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》中规定:首次制备标准滴定溶液时应进行不确定度的计算。本文参照 GB/T 601—2002 附录 B《标准滴定溶液浓度平均值不确定度的计算》,对实验室自配氢氧化钠标准滴定溶液浓度平均值的计算方法和步骤进行了探讨,旨在交流和进一步规范不确定度在实验室日常工作中的应用。

1 配制及标定方法

参照《食品卫生检验方法 理化部分》GB/T 5009.1—2003 中氢氧化钠标准滴定溶液 [$C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$] 配制及标定方法。准确称取 0.6 g 在 105~110 干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾(其质量分数按 100% 计算),加 80 ml 新煮沸过的冷水使之溶解,用氢氧化钠溶液(吸取氢氧化钠饱和溶液 5.6 ml 加新煮沸过的冷水至 1 000 ml)进行滴定,消

耗氢氧化钠溶液 30.73 ml。同时做空白试验,消耗氢氧化钠溶液 0.05 ml。得氢氧化钠标定浓度为 0.096 06 mol/L。

2 数学模型

根据公式:

$$C = \frac{m}{(v_1 - v_2) \times 0.2042} \quad (1)$$

式中: C —氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度 (mol/L); m —基准邻苯二甲酸氢钾的质量 (g); v_1 —氢氧化钠标准滴定溶液用量 (ml); v_2 —空白试验中氢氧化钠标准滴定溶液用量 (ml); 0.2042—与 1.00 ml 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$] 相当的基准邻苯二甲酸氢钾用量 (g)。

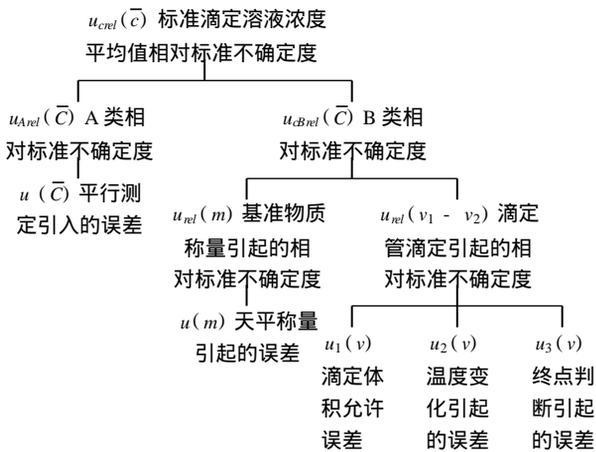
根据不确定度传播公式,由公式(1)导出:

$$u_{cBrel}(\bar{c}) = \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(v_1 - v_2)} \quad (2)$$

$$u_{crel}(\bar{c}) = \sqrt{u_{Arel}^2(\bar{c}) + u_{cBrel}^2(\bar{c})} \quad (3)$$

作者简介:陶静慧 女 主管技师

3 不确定度来源



4 不确定度计算

4.1 A 类相对标准不确定度 u_Arel(c-bar)

平行测定引起的相对标准不确定度 按 GB/T 5009.1—2003 标定氢氧化钠标准滴定溶液, 2 人 8 平行测得的浓度 (mol/L) 为: C₁ = 0.096 09, C₂ = 0.096 03, C₃ = 0.096 12, C₄ = 0.096 03, C₅ = 0.096 08, C₆ = 0.096 02, C₇ = 0.096 09, C₈ = 0.096 00。平均值 $\bar{c} = 0.096 06$ 。根据 Bessel 公式计算, 则实验标准偏差:

$$S(c) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n - 1}} = 4.27 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

相对标准不确定度:

$$u_{Arel}(\bar{c}) = \frac{S(c)}{\sqrt{n} \times \bar{c}} = \frac{4.27 \times 10^{-5}}{\sqrt{8} \times 0.096 06} = 1.57 \times 10^{-4}$$

4.2 B 类相对标准不确定度 u_Brel(c-bar)

4.2.1 基准物质称量引起的相对标准不确定度 u_rel(m) 用电子天平准确称取 0.6 g (600 mg) 在 105~110 干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾, 天平的最大允许误差 m = ±0.10 mg, 按均匀分布, k = 3, 二次称量 (调零或减差法), 合成为三角分布, 则天平称量误差引起的标准不确定度:

$$u(m) = \sqrt{2} \times \left(\frac{a}{k}\right) = \sqrt{2} \times \left(\frac{0.10}{\sqrt{3}}\right) = 8.16 \times 10^{-2} \text{ mg}$$

相对标准不确定度:

$$u_{rel}(m) = \frac{u(m)}{m} = \frac{8.16 \times 10^{-2}}{600} = 1.36 \times 10^{-4}$$

4.2.2 滴定管滴定引起的相对标准不确定度 u_rel(v₁ - v₂)

4.2.2.1 滴定管体积不确定度 u₁(v) 查 JJG 196—1990《国家计量检定规程常用玻璃量器》: 50 ml (A 级) 滴定管滴定体积允许误差为 ±5 × 10⁻² ml, 按

三角分布 (两次读数), K = √6, 则滴定管体积允许误差引起的标准不确定度:

$$u_1(v) = \frac{5 \times 10^{-2} \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 2.04 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

4.2.2.2 滴定管温度变化引起的不确定度 u₂(v)

实验在温度 (20 ± 3) 条件下进行, 水的膨胀系数在 20 时为 2.1 × 10⁻⁴ / °C, 则由温差引起的体积变化为: 30.73 ml × 3 × 2.1 × 10⁻⁴ = 1.94 × 10⁻² ml。按矩形分布, K = √3, 则

温度变化引起的标准不确定度:

$$u_2(v) = \frac{1.94 \times 10^{-2} \text{ ml}}{\sqrt{3}} = 1.12 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

4.2.2.3 终点判定引起的不确定度 u₃(v) 资料表明, 由肉眼判断终点造成的误差引入的标准不确定度大约为:

$$u_3(v) = 0.03 \text{ ml}$$

合并滴定管标准不确定度:

$$u(v_1 - v_2) = \sqrt{u_1^2(v) + u_2^2(v) + u_3^2(v)} = \sqrt{0.020 4^2 + 0.011 2^2 + 0.03^2} = 3.797 \times 10^{-2}$$

滴定管相对标准不确定度:

$$u_{rel}(v_1 - v_2) = \frac{u(v_1 - v_2)}{v_1 - v_2} = \frac{0.037 97}{30.73 - 0.05} = 1.24 \times 10^{-3}$$

4.2.3 合成 B 类相对标准不确定度:

$$u_{Brel}(\bar{c}) = \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(v_1 - v_2)} = \sqrt{(1.36 \times 10^{-4})^2 + (1.24 \times 10^{-3})^2} = 1.25 \times 10^{-3}$$

4.3 计算合成标准不确定度

4.3.1 相对合成标准不确定度

$$u_{crel}(\bar{c}) = \sqrt{u_{Arel}^2(\bar{c}) + u_{Brel}^2(\bar{c})} = \sqrt{(1.57 \times 10^{-4})^2 + (1.25 \times 10^{-3})^2} = 1.26 \times 10^{-3}$$

4.3.2 合成标准不确定度

$$u_c(\bar{c}) = u_{crel}(\bar{c}) \times \bar{c} = 0.001 26 \times 0.096 06 \text{ mol/L} = 1.21 \times 10^{-4}$$

4.4 计算扩展不确定度

$$U = K u_c(\bar{c}), \text{ 取 } K = 2, P = 95 \%$$

$$U_{(P=95\%)} = K \times u_c(\bar{c}) = 2 \times 0.000 121 = 0.000 242 \text{ mol/L}$$

5 讨论

5.1 标准滴定溶液浓度的标定方法有多种, 本实验

监督管理

193份食品中防腐剂的检测分析

卢建华

(太原市疾病预防控制中心,山西 太原 030001)

关键词:食品;食品防腐剂;化学;分析

为保护消费者的健康,了解市售食品中食品添加剂的添加情况,2004-2005年对193份饮料、蜜饯中的苯甲酸、山梨酸、糖精钠进行了检测分析。

1 材料与方法

1.1 样品来源 193份样品来源于太原市超市(122份)、个体小食品批发市场(71份)。其中饮料92份(碳酸类饮料47份;果汁类饮料45份),蜜饯101份。

1.2 检验方法 依照中华人民共和国国家标准食

品卫生理化检验方法 GB/T 5009.28—2003; GB/T 5009.29—2003。

1.3 评价标准 中华人民共和国国家标准食品添加剂卫生标准 GB 2760—1996。

2 结果

193份样品检测结果见表1。193份样品的检测结果显示,饮料、蜜饯的苯甲酸、山梨酸、糖精钠均存在不同程度的超标问题。从检出结果来看,饮料中的苯甲酸和蜜饯中糖精钠超标率较高。

表1 苯甲酸、山梨酸、糖精钠的检测结果

样品类别	检测份数	苯甲酸		山梨酸		糖精钠	
		超标数	超标率(%)	超标数	超标率(%)	超标数	超标率(%)
饮料	92	26	28.3	15	16.3	19	20.7
蜜饯	101	8	7.9	3	3.0	28	27.7
合计	193	34	17.6	18	9.3	47	24.4

超市的122份样品及个体小食品批发市场的71份样品检测结果见表2。经²检验,超市与个体小食品批发市场的样品,苯甲酸超标率差异有统计学意义($P < 0.05$),山梨酸、糖精钠超标率差异均有统计学意义($P < 0.01$)。超市及个体小食品批发市场的样品检测结果表明,超市食品的品质好于个体小

食品批发市场。

47份碳酸类饮料样品及45份果汁类饮料样品检测结果见表3。经²检验,碳酸类饮料与果汁类饮料苯甲酸、山梨酸、糖精钠超标率差异均无统计学意义。

[下转第270页]

是用工作基准试剂标定标准滴定溶液的浓度,同类性质的实验均可套用此模式。本文实验使用的工作基准试剂其质量分数按100%计。当对标准滴定溶液浓度值的准确度有更高要求时,可用二级纯度标准物质或定值标准物质代替工作基准试剂进行标定,并在计算标准滴定溶液浓度时,将其纯度值的质量分数代入计算式中,即, $c = \frac{mw \times 1000}{(v_1 - v_2)M}$,而在进行不确定度评定时,亦应考虑其对不确定度的贡献。

5.2 用工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾标定氢氧化钠标准滴定溶液,不确定度主要来源于由滴定管滴

定产生的不确定度,即主要来源于肉眼对终点的判定、滴定管的准确度及温差效应等所带来的不确定度。其他因素带来得不确定度较小,基本可以忽略。

参考文献

- [1] GB/T 601—2002. 化学试剂标准滴定溶液的制备[S].
- [2] 郭兰典,主编. 商品检测不确定度评定实例[M]. 北京:中国计量出版社,2004. 11.
- [3] GB/T 5009.1~100—2003. 食品卫生检验方法 理化部分(一)[S].

[收稿日期:2006-12-11]

中图分类号:R15;R-331 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2007)03-0264-03

作者简介:卢建华 女 主管技师