

银量法测定化学试剂氯化钠中氯化钠纯度的不确定度评定

冉广芬^{1,2}, 朱广琴¹, 王波¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:针对银量法测定化学试剂氯化钠中氯化钠纯度, 讨论了氯化钠纯度测定结果的测量不确定度的来源及评定方法, 当 $K=2$, 氯化钠纯度测定结果的扩展不确定度为 $(99.70 \pm 0.64)\%$ 。

关键词:氯化钠; 不确定度; 不确定度评定; 银量法

中图分类号: Q654

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2018)02-0043-05

前 言

测量不确定度是评定测量水平的指标, 是表示合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相关联的参数, 是判定测量结果可靠程度的依据^[1]。经国家认可委认证的相关实验室, 必须提供合理的典型测量不确定度的评定报告。当测量的不确定度直接影响分析结果的符合性时, 认可实验室的检测报告中必须包含相关的不确定度的有关内容^[2]。在化学分析中测量不确定度问题已经受到人们越来越高的重视, 它对科研、生产、商贸和国际技术交流等诸多相关测量领域影响很大, 尤其是在市场竞争激烈、经济全球化的今天测量不确定度评定与表示方法的统一, 仍是科技交流和国际贸易的迫切要求。因此, 正确评定其测量不确定度具有一定的现实意义。

本文对银量法测定化学试剂氯化钠中氯化钠纯度过程进行了系统分析, 确定了测量结果不确定度的来源, 建立了测量模型。确定测量不确定度的分量由天平的称样、滴定管、标准溶液和测量重复性等组成, 通过分别对各个分量的不确定度评定, 得出影响氯化钠纯度的主要不确定度由标准溶液和滴定管产生。

1 不确定度的评定

不确定度通常由多个分量组成, 对每一分量都要求评定其标准不确定度。评定方法分为 A 类评定、B 类评定。

1.1 标准不确定度的 A 类评定

1) 贝塞尔法

$$S(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

式中, $S(X_i)$ —单次测量的标准不确定度;

X_i —第 i 次测定的结果;

\bar{X} — n 次测量结果的算术平均值;

n —测定次数。

2) A 类评定的自由度

贝塞尔法评定 $S(X_i)$, 其自由度为 $\nu = n - 1$ 。

1.2 标准不确定度的 B 类评定

1) B 类评定信息

有关仪器和材料的一般知识;

仪器制造说明书;

校准或其它报告提供的数据;

手册提供的参考数据的不确定度。

2) B 类评定方法

当给出的不确定度 $u(x_j)$ 为估计标准差的 k_j 倍时,标准不确定度为: $x_j = u(x_j) / k_j$ 。

当 x_j 为受到多个独立量影响,且影响程度相近的值时,则可视为服从正态分布。

当 x_j 在 $[x_j - a, x_j + a]$ 内各处出现的机会相等,而在区间外不出现,则 x_j 服从均匀分布。于是,

$$u(x_j) = a/\sqrt{3}。$$

当 x_j 受到两独立量相同均匀分布影响,则它服从 $[x_j - a, x_j + a]$ 的三角分布,于是 $u(x_j) = a/\sqrt{6}$ 。

当 x_j 受到均匀分布的正余弦函数影响,则它服从 $[x_j - a, x_j + a]$ 的反正弦分布,于是 $u(x_j) = a/\sqrt{2}$ 。

B 类不确定度评定的可靠性取决于可利用信息的质量。在可能的情况下,应尽量利用长期实际观察的值来估计其概率分布。

3) B 类评定的自由度

$$v_i = \frac{1}{2 \left\{ \frac{\sigma[u(x_j)]}{u(x_j)} \right\}^2}。$$

式中, $\sigma[u(x_j)]/u(x_j)$ 为 $u(x_j)$ 的相对标准偏差。

无论是 A 类评定还是 B 类评定,自由度越大,不确定度的可靠程度越高。不确定度是用来衡量测量结果的可靠程度,自由度是用来衡量不确定度的可靠程度。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

电子天平 A120S,精度 0.000 1 g;

棕色滴定管 25 mL;

基准氯化钠 99.95% ~ 100.05% (天津市光复科技发展有限公司)。

2.2 实验方法

实验方法依据 GB/T 1266 - 2006。

称取 0.1 g 于 130 °C 干燥恒重的样品,溶于

70 mL 水中,加入 10 mL 淀粉溶液(10 g/L),在摇动下用硝酸银标准滴定溶液避光滴定至近终点,加 3 滴荧光素指示剂(5 g/L)继续滴定至乳液呈粉色。

2.3 化学试剂氯化钠中氯化钠含量的测定结果

为获得化学试剂氯化钠中氯化钠含量重复测定的不确定度分量,对同一样品进行 9 次平行测定。测定数据见表 1。

3 建立数学模型

银量法测定化学试剂氯化钠中氯化钠纯度计算公式为,

$$W = \frac{V \times C \times M}{m \times 1000} \times 100\%。$$

式中, W —NaCl 的质量分数, %;

V —消耗硝酸银标准滴定溶液体积, mL;

V_0 —滴定试剂空白消耗 AgNO_3 标准滴定溶液体积, mL;

C —硝酸银标准滴定溶液的摩尔浓度, mol/L;

M —氯化钠的摩尔质量, $M_{\text{NaCl}} = 58.44$ g/mol;

m —样品称取质量, g。

4 测量不确定度来源

测量重复性引入的不确定度 $u(S)$;

称样时天平引入的不确定度 $u(m)$;

摩尔质量引入的不确定度 $u(M)$;

消耗 AgNO_3 标准滴定溶液体积引入的不确定度 $u(V)$;

标定 AgNO_3 标准滴定溶液浓度引入的不确定度 $u(C)$;

基准氯化钠纯度引入的不确定度 $u(P)$;

肉眼判断滴定终点引入的不确定度 $u(V_{\text{end}})$ 。

5 测量不确定度分析

5.1 A 类不确定度的分析

利用表 1 中的测定结果,按照 A 类评定测量

表1 化学试剂氯化钠中氯化钠含量的测定结果
Table 1 The content determination of sodium chloride reagents

样品	称样质量/g	消耗硝酸银体积/mL	质量分数/%	绝对偏差/g	标准偏差/%
1	0.101 1	17.38	99.730	0.027	
2	0.101 9	17.51	99.687	-0.016	
3	0.101 5	17.44	99.680	-0.023	
4	0.101 0	17.36	99.714	0.011	
5	0.101 3	17.40	99.648	-0.055	0.034
6	0.101 8	17.50	99.728	0.025	
7	0.101 5	17.44	99.680	-0.023	
8	0.101 3	17.42	99.762	0.059	
9	0.101 6	17.46	99.696	-0.007	
平均	0.101 4	17.43	99.703		

重复性的标准不确定度。计算过程因重复性较好,近似认为正态分布。

测量重复性引入的不确定度 $u(S)$ 。测量重复性引入的相对标准不确定度,包括天平重复称样和滴定管重复滴定,综合各分量到总的测定结果中。称取9份试样,按 GB/T 1266-2006 方法测定。

本实验重复测定9次,测得的平均值为99.703%,标准偏差为 $S=0.034\%$ 。

其标准不确定度为,

$$u(S) = \frac{0.034\%}{\sqrt{3}} = 1.9 \times 10^{-4}$$

重复性的相对标准不确定度为,

$$u_{rel}(S) = \frac{1.9 \times 10^{-4}}{99.703\%} = 1.9 \times 10^{-4}$$

5.2 B类不确定度分析

1) 称样时天平引入的不确定度

称取试样质量误差,天平检定证书,称量误差为 ± 0.1 mg,按均匀分布,标准不确定度为,

$$u_2(m) = \frac{0.1 \times \sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 0.082 \text{ mg}$$

天平称取试样质量0.1 g,引入的相对标准不确定度为,

$$u_{rel}(m) = \frac{0.082}{100} = 8.2 \times 10^{-4}$$

2) 滴定管引入的不确定度

滴定管体积的不确定分量主要有校准、温度、终点检测误差以及指示剂引入的误差等。

i. 校准 滴定管检定证书 A 级 25 mL 的滴定管在 20 °C 的容量允许误差是 ± 0.05 mL,按三角分布, $K = \sqrt{6}$,则滴定管示值允许误差引入的标准不确定度为,

$$u_1(V) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$$

ii. 温度 温度波动为矩形分布,实验室温度在 (20 ± 3) °C 之间变动时水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/\text{°C}$,滴定管消耗的体积为 17.43 mL,故温度变化引起的标准不确定度为,

$$u_2(V) = \frac{3 \times 17.43 \times 2.1 \times 10^{-4}}{1.96} = 0.0056 \text{ mL}$$

iii. 终点判定 本方法采用荧光素作指示剂,人工判断滴定至乳液呈粉色即为终点。肉眼判断引入的标准不确定度均为,

$$u_3(V) = 0.032 \text{ mL}$$

iv. 由于几个分量互不相关,因此可以采用方和根的方法合成,滴定管的合成标准不确定度为,

$$u_c(V) = \sqrt{0.020^2 + 0.0056^2 + 0.032^2} = 0.036 \text{ mL}$$

因 $V = 17.43$ mL,滴定管示值误差引入的相对标准不确定度为,

$$u_{rel}(V) = \frac{0.036}{17.43} = 2.1 \times 10^{-3}$$

3) 摩尔质量引入的不确定度

由国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)的原子量表中得知氯化钠的每个元素的不确定度、标准不确定度,结果见表 2。

表 2 NaCl 的原子量、不确定度和标准不确定度

Table 2 The atomic weight, uncertainty and standard uncertainty of NaCl

元素	原子量	不确定度	标准不确定度
Na	22.987 70	$\pm 0.000\ 002$	0.000 001 1
Cl	35.453	± 0.002	0.001 1

NaCl 的摩尔质量为, $M_{\text{NaCl}} = 22.987\ 70 + 35.453 = 58.442\ 770\ \text{g/mol}$ 。

$$u(M) = \sqrt{0.000\ 001\ 12^2 + 0.001\ 12^2} = 0.001\ 4\ \text{g/mol}。$$

NaCl 摩尔质量的相对不确定度,

$$u_{\text{rel}}(M) = 2.4 \times 10^{-5}。$$

4) 硝酸银标准滴定溶液引入的不确定度

i. 氯化钠纯度引入的相对标准不确定度

$u_{\text{rel}}(P)$

基准氯化钠的纯度为 99.95% ~ 100.05%, 由于没有给出其它的信息, 可视为矩形分布。其标准不确定度为,

$$u(P) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.9 \times 10^{-4}。$$

氯化钠纯度相对标准不确定度为,

$$u_{\text{rel}}(P) = 2.9 \times 10^{-4}。$$

ii. 天平称取基准氯化钠质量引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

$$u_{\text{rel}}(m) = 8.2 \times 10^{-4}。$$

iii. 摩尔质量引入的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(M) = 2.4 \times 10^{-5}。$$

iv. 滴定管示值误差引入的相对标准不确定度

因 $V = 17.14\ \text{mL}$, 滴定管示值误差引入的相对标准不确定度为,

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.039}{17.14} = 0.21\%。$$

v. 硝酸银标准滴定溶液引入的合成相对标

准不确定度

$$u_{\text{rel}}(C) = \sqrt{0.082^2 + 0.029^2 + 0.002\ 4^2 + 0.21^2} = 0.23\%。$$

6 合成标准不确定度

评定的各项参数不确定度分量列于表 3。

表 3 量值及不确定度分量

Table 3 The quantities and uncertainty components

参数	量值	标准不确定度	相对标准不确定度
$W_{\text{NaCl}}/\%$	99.703	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-4}
$C/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.099 27	2.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}
V/mL	17.43	3.9×10^{-2}	2.1×10^{-3}
$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	58.44	1.4×10^{-3}	2.4×10^{-5}
m/g	0.101 4	8.2×10^{-5}	8.2×10^{-4}

合成相对标准不确定度为,

$$u_{\text{rel}} = 3.2 \times 10^{-3}。$$

合成标准不确定度为,

$$u_c = 99.703\% \times 3.2 \times 10^{-3} = 3.2 \times 10^{-3}。$$

7 扩展不确定度评定

取 95% 置信水平, $K = 2$, $u = 3.2 \times 10^{-3} \times 2 = 6.4 \times 10^{-3}。$

8 不确定度报告

化学试剂氯化钠中氯化钠纯度的分析结果为 $W_{(\text{NaCl})} = (99.70 \pm 0.64)\%$; $K = 2。$

9 结果讨论

从不确定度分量可以看出, 银量法测定化学试剂氯化钠中氯化钠纯度不确定度贡献较大的是硝酸银标准滴定溶液浓度的不确定度、滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液体积和称取氯化钠样品的不确定度; 氯化钠的摩尔质量的不确定度的值较小, 可以忽略不计。

参考文献:

[1] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示指南[S]. 北京:

中国计量出版社,1994.

[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.

Uncertainty Evaluation in the Purity Determination of Sodium Chloride by Silver Method

RAN Guang-fen^{1,2}, ZHU Guang-qin¹, WANG Bo¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources
Qinghai Institute of Salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistey of Qinghai Province, Xining, 810008, China)

Abstract: In view of the determination of the purity of sodium chloride by the silver method, the sources of the uncertainty and the evaluation methods of the purity determination of sodium chloride were discussed. The expanded uncertainty for the purity determination of sodium chloride was $(99.70 \pm 0.64)\%$ with $K=2$.

Key words: Sodium chloride; Uncertainty; Uncertainty evaluation; Silver method

(上接第15页)

Recent Progress in the Hydrated Salt Phase Change Materials

ZHOU Yuan^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, HAI Chun-xi^{1,2}, SHEN Yue^{1,2}, REN Xiu-feng^{1,2}, ZENG Jin-bo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China)

Abstract: Hydrated salt phase change materials have many advantages such as low price, easy acquirement and safety. Meanwhile, a wide range of utilizations including the efficient use of solar energy, the recovery of waste heat from the industry, cross-seasonal heat storage, intelligent greenhouses, the preservation of food storage and the industry of light textile have been achieved with good market prospects and economic benefits. However, it suffers the problems such as supercooling, phase separation, inconsistent melting, low heat transfer efficiency (low thermal conductivity), volume change, cycle stability, slow rate of crystallization and thermochemical stability in the practical applications. Through density functional theory (DFT), "synergistic effect" of nucleating agents, nano-conductive particles and the "micro-nano/core-shell structure" of phase change materials, the properties of hydrated salt phase change materials can be improved and its range of application can also be broadened. The present research strategy has great significance for the development and utilization of hydrated salt phase change materials.

Key words: Salt hydrates; Phase change materials; Performance