

不锈钢 1Cr18Ni9Ti 中铬含量测量不确定度的评定

何伦英 徐丽辉

(重庆仪表材料研究所, 重庆 400700)

摘要 采用国际通用的方法研究了过硫酸铵氧化容量法测定铬含量的不确定度, 分析了容量法中摩尔质量、样品质量、溶液的体积、温度等因素对测量不确定度的影响, 评估了各参数的标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定度。找出了影响容量法测定铬含量准确度的主要原因。

关键词 测量不确定度 容量法 铬

测量是科学研究、工农业生产、经济贸易等各领域中不可缺少的一项工作。测量结果的准确程度很大程度上取决于其不确定度的大小, 因此必须对不确定度进行正确评定。笔者以过硫酸铵容量法测定不锈钢 1Cr18Ni9Ti 中的铬含量为例研究了容量法中元素的摩尔质量、样品质量、溶液的体积、温度等因素对测量不确定度的影响, 评估了各参数的标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定度, 提出了计算过程所需参数的采集和计算方法, 找出了影响容量法测定铬含量准确度的主要原因。

1 测量过程

1.1 测量方法

采用国家标准 GB/T 223. 11—1991 钢铁及合金化学分析方法(过硫酸铵氧化容量法测定铬量)^[1] 进行测量。

1.2 主要仪器与试剂

25 mL 活塞滴定管: A 级;

20 mL 移液管: A 级;

1 000 mL 容量瓶: A 级;

电光分析天平: TG328A 型, 不确定度为 ± 0.1 mg, 上海天平仪器厂;

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$): 基准试剂, 纯度为 99.9%~100.1%, 上海试剂二厂;

实验用水为二次去离子水。

1.3 实验步骤

将基准重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 干燥, 以确保获得证书上所声明的纯度。准确称取 2.828 9 g 基准重铬酸钾, 用去离子水溶解, 并稀释至 1 000 mL, 配成铬标准溶液。

称取试样 0.100 0 g, 用王水将试样溶解后, 在硫酸-磷酸介质中, 以硝酸银为催化剂, 用过硫酸铵将铬氧化为 6 价, 制得铬样品溶液。用 25 mL 活塞滴定

管以硫酸亚铁铵溶液(20 g/L) 分别滴定 20.00 mL 铬标准溶液及铬样品溶液。根据消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积, 计算出铬的百分含量。

1.4 结果计算^[2]

试样中铬的含量(以质量分数表示)由式(1)求得:

$$w_{Cr} = \frac{V_2 V_0 m_0 P M \times 2}{m M_0 V_1 V} \times 100 \quad (1)$$

式中: w_{Cr} ——试样中铬的含量(质量分数), %;

V_2 ——滴定铬样品溶液所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积, mL;

V_0 ——移取铬标准溶液的体积, mL;

m_0 ——称取基准重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) 的质量, g;

P ——基准重铬酸钾的纯度, 以质量分数表示;

M ——铬的摩尔质量;

m ——试样称取量, g;

M_0 ——重铬酸钾的摩尔质量;

V_1 ——滴定铬标准溶液所消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积, mL;

V ——铬标准溶液的总体积, mL。

2 测量不确定度来源的确定和量化

2.1 测定重复性不确定度 $u(\bar{x})$

测定重复性不确定度主要来源于^[3]:

(1) 取样。主要有样品均匀性、取样的代表性, 以及取样程序存在的潜在偏差的影响。

(2) 存储条件。样品存储时间、环境条件可能带来的影响, 如温度、湿度等的影响。

(3) 化学反应的定量关系。溶解、氧化、还原等过程偏离所预期的定量关系, 反应不完全或发生副反应。

(4) 样品基体及测量用试剂。样品基体、试剂或其它元素的干扰。

(5) 计算过程。平均、修约、运算法则导致最终结果的不准确。

(6) 操作人员。操作人员操作不熟练、读数不准造成的影响。

(7) 随机因素。

按测量方法对被测量试样不锈钢进行 10 次重复测量, 所得铬含量的结果分别为 17.59%、17.75%、17.73%、17.61%、17.60%、17.79%、17.62%、17.76%、17.70%、17.60%。

采用贝塞尔法^[4]进行评定, 测量结果的平均值为 17.67%, 平均值的标准不确定度用测量结果的标准偏差表示:

$$u(\bar{x}) = s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.020\%$$

2.2 基准重铬酸钾的纯度引入的不确定度 $u(P)$

供应商提供的 $K_2Cr_2O_7$ 的纯度为 99.9% ~ 100.1%, 因此 $P = 1.000 \pm 0.001$ 。如果干燥条件完全符合供应商的规定, 则无其它不确定度来源。该不确定度可视为矩形分布, 标准不确定度为 $u(P) = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058$ 。

2.3 重铬酸钾的摩尔质量引入的不确定度 $u(M_0)$

重铬酸钾的摩尔质量的不确定度可以通过合成各组成元素相对原子质量的不确定度得到。

从 IUPIC 最新版的相对原子质量表中查得的 $K_2Cr_2O_7$ 中各元素的相对原子质量及其不确定度见表 1。将所列不确定度作为矩形分布的极差计算出每种元素的标准不确定度, 即每种元素的标准不确定度为对应相对原子质量的不确定度除以 $\sqrt{3}$ ^[5]。

表 1 各元素的相对原子质量和不确定度

元素	相对原子质量	不确定度	标准不确定度
K	39.098 3	± 0.0001	0.000058
Cr	51.996 1	± 0.0006	0.00035
O	15.999 4	± 0.0003	0.00017

各元素对重铬酸钾摩尔质量的贡献及其不确定度分量见表 2。各数值的不确定度由各元素的标准不确定度数值乘以原子数计算得到。

重铬酸钾的摩尔质量引起的标准不确定度为:

$$u(M_0) = \sqrt{0.00012^2 + 0.00069^2 + 0.0012^2} = 0.0014$$

2.4 铬的相对原子质量引入的不确定度 $u(M)$

由表 1 查得铬的相对原子质量为 51.996 1, 不

表 2 各元素对 $K_2Cr_2O_7$ 摩尔质量的贡献及其不确定度分量

元素	计算式	结果	标准不确定度
K_2	2×39.0983	78.196 6	0.00012
Cr_2	2×51.9961	103.992 2	0.00069
O_7	7×15.9994	111.995 8	0.0012

确定度为 ± 0.0006 , 其标准不确定度为:

$$u(M) = \frac{0.0006 \times 2}{\sqrt{3}} = 0.00069$$

2.5 称量引入的不确定度 $u(m_0)$ 和 $u(m)$

测量时共进行了两次称量, 基准重铬酸钾的质量 $m_0 = 2.8289$ g, 试样称取量 $m = 0.1000$ g。

由称量引起的不确定度主要来源于两个方面:

- (1) 天平校正产生的不确定度;
- (2) 称量的不准确性引起的不确定度。

检定证书给出的天平校正产生的不确定度为 ± 0.1 mg。一般认为称量时准确至 ± 0.2 mg 即达到要求, 由称量不准确性引起的不确定度按均匀分布, 其标准不确定度为 $0.2/\sqrt{3} = 0.115$ (mg)。此两项合成得出称量引起的标准不确定度为:

$$u(m_0) = u(m) = \sqrt{0.1^2 + 0.115^2} = 0.00015(g)$$

2.6 溶液的体积引入的不确定度 $u(V_0)$ 、 $u(V_1)$ 、 $u(V_2)$ 、 $u(V)$

溶液的体积引入的不确定度主要有三个来源:

- (1) 由容量瓶、移液管、活塞滴定管体积的准确性引起的不确定度;
- (2) 充满液体至刻度的准确性;
- (3) 容量瓶、移液管、活塞滴定管和溶液的温度与校准温度的不同引起的不确定度。

2.6.1 1 000 mL 容量瓶引入的体积不确定度 $u(V)$

(1) 校准。对于 1 000 mL 容量瓶, 制造商给定的不确定度为 ± 0.3 mL, 假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.3/\sqrt{6} = 0.12$ (mL)。

(2) 重复性。重复用同一 1 000 mL 容量瓶充满 10 次, 并用天平称其质量, 得出充满液体至刻度的准确性引起的不确定度为 0.05 mL。

(3) 温度变化。假定使用温度与校准温度波动范围为 $-5 \sim 5$ °C (置信水平为 95%), 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/$ °C, 则温差引起的标准不确定度为:

$$\frac{1.000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.54(\text{mL})$$

由以上 3 项合成得到 1 000 mL 容量瓶的标准不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{0.12^2 + 0.05^2 + 0.54^2} = 0.56(\text{mL})$$

2.6.2 20 mL 移液管引入的体积不确定度 $u(V_0)$

(1) 校准。对于 20 mL 移液管, 制造商给定的不确定度为 $\pm 0.03 \text{ mL}$, 假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.03/\sqrt{6} = 0.012(\text{mL})$ 。

(2) 重复性。用同一 20 mL 移液管充满 10 次, 并用天平称其质量, 得出充满液体至刻度的准确性引起的不确定度为 0.005 mL。

(3) 温度变化。假定使用温度与校准温度波动范围为 $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ (置信水平为 95%), 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 则温差引起的标准不确定度为:

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 20}{1.96} = 0.011(\text{mL})$$

由以上 3 项合成得到 20 mL 移液管的标准不确定度为:

$$u(V_0) = \sqrt{0.012^2 + 0.005^2 + 0.011^2} = 0.017(\text{mL})$$

2.6.3 滴定标准溶液所消耗滴定液体积引入的不确定度 $u(V_1)$

(1) 校准滴定管。对于 25 mL 活塞滴定管, 制造商给定的不确定度为 $\pm 0.03 \text{ mL}$, 假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.03/\sqrt{6} = 0.012(\text{mL})$ 。

(2) 重复性。用同一 25 mL 活塞滴定管充满 10 次, 并用天平称量其质量, 得出充满液体至刻度的准确性引起的不确定度为 0.005 mL。

(3) 温度变化。标定铬标准溶液消耗硫酸亚铁铵

表 3 滴定中的数值与不确定度

项目	不确定度分量	数值	标准不确定度	相对标准不确定度
x_i	重复性	17.67%	0.020%	0.0011
m_0	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量	2.8289 g	0.00015 g	0.000053
M	2Cr 的相对原子质量	103.9922	0.00069	0.0000066
M_0	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔质量	294.1846	0.0014	0.0000048
m	试样称取质量	0.1000 g	0.00015 g	0.0015
V	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的总体积	1.000 mL	0.56 mL	0.00056
V_0	分取铬标准溶液的体积	20.00 mL	0.017 mL	0.00085
V_1	标定消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积	23.35 mL	0.018 mL	0.00077
V_2	滴定铬样品溶液消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积	20.00 mL	0.016 mL	0.00080
P	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的纯度	1.000	0.00058	0.00058

由式(2)合成各不确定度分量:

$$\frac{u(w_{\text{Cr}})}{w_{\text{Cr}}} = \sqrt{\left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(M_0)}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2} \quad (2)$$

把表 3 中的相关数据代入(2)式, 得: $\frac{u(w_{\text{Cr}})}{w_{\text{Cr}}} = 0.0025$, 则 $u(w_{\text{Cr}}) = w_{\text{Cr}} \times 0.0025 = 17.67\% \times 0.0025 = 0.044\%$ 。

4 扩展不确定度

取 $k = 2$, 则 $U = u(w_{\text{Cr}}) \times k = 0.044\% \times 2 =$

溶液 23.35 mL, 则温差引起的标准不确定度为:

$$\frac{23.35 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.13(\text{mL})$$

由以上 3 项合成得到用 25 mL 活塞滴定管标定铬标准溶液时消耗滴定液体积的标准不确定度为:

$$u(V_1) = \sqrt{0.012^2 + 0.013^2 + 0.005^2} = 0.018(\text{mL})$$

2.6.4 滴定样品溶液消耗滴定液体积引入的不确定度 $u(V_2)$

(1) 校准。对于 25 mL 活塞滴定管, 制造商给定的不确定度为 $\pm 0.03 \text{ mL}$, 假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.03/\sqrt{6} = 0.012(\text{mL})$ 。

(2) 重复性。用同一 25 mL 活塞滴定管充满 10 次, 并用天平称量其质量, 得出充满液体至刻度的准确性引起的不确定度为 0.005 mL;

(3) 温度变化。滴定试样消耗的硫酸亚铁铵溶液大约为 20 mL, 则温差引起的标准不确定度为:

$$\frac{2.1 \times 10^{-4} \times 20 \times 5}{1.96} = 0.011(\text{mL})$$

由以上 3 项合成得到用 25 mL 活塞滴定管滴定试样的标准不确定度为:

$$u(V_2) = \sqrt{0.012^2 + 0.005^2 + 0.011^2} = 0.017(\text{mL})$$

3 合成标准不确定度

表 3 列出了上述各项的数值、标准不确定度和相对标准不确定度。

表 3 滴定中的数值与不确定度

0.09%。测量结果可表示为: $w_{\text{Cr}} = (17.67 \pm 0.09)\%$, $k = 2$ 。

5 结论

通过评定发现, 除重复性外, 试样称取质量的不确定度对总不确定度的贡献最大, 因此, 实际工作中应正确使用天平, 天平应定期检定, 以保证天平的稳

定性、准确性和灵敏度,发现异常立即停止使用,在方法允许的情况下样品称取量应尽可能大一些,以减小测量不确定度,使测试结果更加准确、可靠。

参 考 文 献

1 GB/T 233.11—1991 钢铁及合金化学分析方法 过硫酸铵氧化容量法测定铬量。

- 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. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- 3 JJF 1059—1999 测量不确定度评定与表示.
- 4 中国实验室国家认证委员会. 注册评审员培训教材. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- 5 韩永志. 统计学在理化检验中的应用. 理化检验: 化学分册, 2000, 36(9): 424

UNCERTAINTY EVALUATION OF DETERMINATION OF CHROMIUM CONTENT IN 1Cr18Ni9Ti

He Lunying, Xu Lihui

(Chongqing Instrument Materials Research Institute, Chongqing 400700, China)

ABSTRACT The evaluation of uncertainty of ammonium persulfate oxidation volumetric method determination of chromium content was proposed. Precision of the sample mass, solution volume, temperature, uncertainty of the certified values of standard reference materials used in measurement were considered as the main sources of the combined standard uncertainty. The combined standard uncertainty and expanded uncertainty were calculated.

KEYWORDS uncertainty of measurement, volumetric method, chromium

分析化学亟待求新突破

随着生命、环境、新材料科学的发展,以及计算机、光学、微加工、数据处理和模拟技术的引入,分析化学进入了一个新的阶段。中科院有关专家认为,虽然近几年来我国分析化学的成就显著,但总体上与国际水平仍有较大的差距,特别是在新技术、新方法和新仪器的研究和应用方面的差距更为明显,我国在科学仪器产业化方面存在问题。缺乏先进的分析方法和分析仪器技术,科学的研究和国家经济都将受到影响。随着基因组学研究迅速取得成功,蛋白组学、糖组学、代谢组学、金属组学、系统生物学等一系列研究也相继提出,但其瓶颈显然在于没有有效的分析方法。在环境科学领域,对复杂污染物样本中微量有害组分的剖析及其对生物植物毒害机制的研究,要求有更加灵敏有效的研究技术和样品处理方法。在纳米材料研究方面,缺乏有效的表征和分析技术,最终会使该领域的发展受阻。缺乏高水平的分析测试方法、仪器和标准,事实上降低了我国农产品的出口竞争力和对进口物品的制衡能力。

据介绍,分析化学的前沿研究方向包括:高通量分析,即在单位时间内可分析测试大量的样品;极端条件分析,其中单分子单细胞分析与操纵为目前热门的课题;在线、实时、现场或原位分析,即从样品采集到数据输出,实现快速的或一条龙的分析;联用技术,即将两种(或两种以上)分析技术联接,互相补充,从而完成更复杂的分析任务。联用技术及联用仪器的组合方式,特别是三联甚至四联系统的出现,已成为现代分析仪器发展的重要方向;阵列技术,如果把联用分析技术看成计算机中的串行方法,那么阵列技术就等同于计算机中的并行运算方法。和计算机一样,阵列方法是大幅度提高分析速度或样品批处理量的最佳方案。一旦将并行阵列思路与集成

和芯片制作技术完美结合,分析化学就将向新的领域进发。

(王红)

我国推广食品安全有害物质“ELISA 检测”

近年来,食品安全问题已成为国家关注的重点内容之一,因有毒残留物质超标造成的食品污染事件以及出口受阻频频发生,已引起了国家有关部门的高度重视,并连续启动了无公害农产品及食品安全等行动计划及农产品市场准入制度,研制开发食品中各种有害物质的快速检测技术及产品成为重要需求。

目前,国际上应用最广泛且最有前景的速测法是酶联免疫吸附分析“Enzyme-Linked Immunoassay Sorbent Assay, 简称 ELISA”,它是将抗体抗原反应的高度特异性、敏感性与酶的高度催化性有机地结合,在不同的载物上进行有毒物质残留分析的方法。

中国农业大学有关技术专家在承担农业部项目“一种新型农产品农药残留快速检测技术的引进”的基础上,已成功开发出对硫磷、甲基对硫磷、甲萘威、2,4-D、吡虫啉、五氯硝基苯、呋喃丹、瘦肉精、氯霉素等几种食品有毒物免疫快速检测技术及产品,并分别通过了农业部和陕西省科技厅专家的鉴定,技术水平达到了国内领先水平。目前正与西安绿盾生物科技发展有限公司开展产业化示范,其中瘦肉精、氯霉素等试剂盒已推向市场。

通过项目实施,可以建立起我国自主技术创新体系,替代同类型进口产品,并为生产及进口企业、农产品批发市场、国家检验检疫部门及消费者提供现场快速检测相关的技术和产品,提高检测效率,降低成本,有效避免经营、收购、出口的农产品因出现这些残留物被检出或超标造成的损失,使我国在此领域的监控和检测水平与国际接轨。(许)