

碘量法测定水中溶解氧含量测量不确定度的评定

安卫东

陶良瑛

(吉林省计量科学研究院,长春 130022) (四平市环境保护监测站,四平 136000)

摘要 分析碘量法测定水中溶解氧含量测量不确定度的影响因素,对测量不确定度各个分量的评定结果表明,测量重复性的不确定度分量最大,其次是样品溶液的体积、滴定溶液的体积和滴定溶液的浓度等不确定度分量,计算得到水中溶解氧含量测定结果的合成不确定度为0.06 mg/L,扩展不确定度为0.12 mg/L。

关键词 测量不确定度 碘量法 溶解氧 评定

一切测量结果都不可避免地具有不确定度,测量不确定度定义为“表征合理地赋予被测量值的分散性,与测量结果相关联的参数”^[1]。测量不确定度是对测量结果质量的定量表征。测量结果的可靠性在很大程度上取决于其不确定度的大小,所以测量结果必须附有不确定度的说明才是完整并有意义的^[2]。ISO等7个国际组织于1995年修订颁布的《测量不确定度表述导则》(GUM)中指出,检验结果的完整报告中应包含测量不确定度,以定量地说明检测结果的质量,对被测量真值所处区间作出判断,以便确定产品是否合格,国际间的量值比对和实验数据的比较,更是要求提供包含因子或置信水平约定的测量结果的不确定度^[2]。

环境监测是环境科学的研究和环境保护的基础,它所提供的监测数据、监测报告是正确评价环境质量、确定环境污染的控制对策、进行环境管理的科学依据。笔者以《水和废水监测分析方法》中碘量法测定水中溶解氧含量^[3]为例,根据技术规范^[1]的要求,分析计算了该方法的测量不确定度。

1 实验部分

1.1 测定方法和结果计算

吸取100.00 mL水样于250 mL锥形瓶中,加入1 g碘化钾,用已知浓度的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色,加入1mL 10 g/L淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去,记录硫代硫酸钠溶液的用量。

水中溶解氧的含量按式(1)计算:

$$x = \frac{cVM \times 1000}{4 \times V_s} \quad (1)$$

式中: x ——水中溶解氧的含量,mg/L;

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度,mol/L;

V ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液的体积,mL;

M ——氧的摩尔质量,g/mol;

V_s ——水样体积,mL。

1.2 溶液制备

(1) 重铬酸钾标准溶液

称取于105~110℃烘干2 h并冷却的重铬酸钾1.2258 g,溶于水中,移入1000 mL容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。制得重铬酸钾标准溶液的浓度为 4.17×10^{-3} mol/L。

(2) 硫代硫酸钠溶液

称取6.2 g硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于煮沸后放冷的水中,加入0.2 g碳酸钠,用水稀释至1000 mL,贮于棕色瓶中,用重铬酸钾标准溶液标定其浓度。

1.3 硫代硫酸钠溶液的标定

向250 mL碘量瓶中,加入100 mL水和1 g碘化钾,加入10.00 mL重铬酸钾标准溶液及5 mL硫酸溶液(1+5),密塞,摇匀,于暗处静置5 min后,用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色,加入1 mL 10 g/L淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去,记录硫代硫酸钠溶液的用量。

硫代硫酸钠溶液的浓度 c 按式(2)计算:

$$c = \frac{6c_q V_q}{V_T} \quad (2)$$

式中: c_q ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L;

V_q ——重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_T ——滴定消耗的硫代硫酸钠溶液的体积, mL。

2 测量不确定度的来源

由水中溶解氧含量的测定方法和结果计算公式可知,在忽略氧的摩尔质量的不确定度后,该方法的测量不确定度主要来源于:(1)测量重复性;(2)硫代硫酸钠溶液的浓度;(3)硫代硫酸钠溶液的用量;(4)取样的体积。

3 不确定度分量的计算

3.1 测量重复性引起的标准不确定度 $u_r(x)$

在该标准分析方法中, 给出单个实验室测量结果的相对标准偏差为 0.5%^[3], 该数值可以直接作为测量结果的相对标准不确定度, 即: $u_r(x)/\bar{x} = 0.005$ 。

3.2 硫代硫酸钠溶液的浓度 c 引起的标准不确定度 $u(c)$

根据硫代硫酸钠溶液浓度的标定方法和计算公式, 硫代硫酸钠溶液的浓度引起的不确定度主要来源于标定用重铬酸钾溶液的浓度不确定度、重铬酸钾溶液的体积不确定度及标定消耗硫代硫酸钠溶液的体积不确定度。

3.2.1 重铬酸钾溶液的浓度 c_q 引起的标准不确定度 $u(c_q)$

重铬酸钾溶液浓度的不确定度 $u(c_q)$ 来源于该溶液配制过程中重铬酸钾称量的不确定度、重铬酸钾摩尔质量的不确定度、重铬酸钾的纯度不确定度和重铬酸钾溶液配制体积的不确定度。

(1) 称量引起的标准不确定度 $u(m)$

天平检定证书给出的线性为 $\pm 0.2 \text{ mg}$, 将线性分量假设为均匀分布, 换算成标准不确定度为^[4]: $0.2/\sqrt{3} = 0.12 \text{ (mg)}$ 。

在操作过程中共称量两次, 一次为空盘质量, 另一次为托盘加重铬酸钾的质量, 因此称量重铬酸钾质量的标准不确定度 $u(m) = \sqrt{2 \times 0.12^2} = 0.17 \text{ (mg)}$, 相对标准不确定度 $u(m)/m = 0.00017/1.2258 = 0.00014$ 。

(2) 重铬酸钾的摩尔质量引起的标准不确定度

重铬酸钾的摩尔质量引起的标准不确定度很小, 可以忽略。

(3) 重铬酸钾的纯度 P 引起的标准不确定度 $u(P)$

生产商给出重铬酸钾的纯度的不确定度为 ± 0.002 , 可将该不确定度视为均匀分布^[4], 其标准不确定度 $u(P) = 0.002/\sqrt{3} = 0.0012$, 则相对标准不确定度 $u(P)/P = 0.0012/1 = 0.0012$ 。

(4) 配制体积引起的标准不确定度 $u(V_1)$

20℃时, A 级 1000 mL 容量瓶标称容量的允许差为 $\pm 0.40 \text{ mL}$ ^[5], 可以认为是以较大置信水平给出的扩展不确定度^[2], 取 $k=3$, 标准不确定度 $u(V_1) = 0.40/3 = 0.13 \text{ (mL)}$, 相对标准不确定度

$$u(V_1)/V_1 = 0.13/1000 = 1.3 \times 10^{-4}。$$

$u(m)$ 、 $u(P)$ 、 $u(V_1)$ 互相独立, 故重铬酸钾溶液的浓度引起的相对标准不确定度可由式(3)合成:

$$u(c_q)/c_q = \sqrt{[u(m)/m]^2 + [u(P)/P]^2 + [u(V_1)/V_1]^2} \quad (3)$$

把有关数据代入(3)式, 得 $u(c_q)/c_q = 1.2 \times 10^{-3}$, $u(c_q) = 1.2 \times 10^{-3} \times 4.17 \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$ 。

3.2.2 重铬酸钾标准溶液的体积 V_q 引起的标准不确定度 $u(V_q)$

10 mL A 级分度吸管的最大允许误差为 $\pm 0.05 \text{ mL}$ ^[5], 可以认为是以较大置信水平给出的扩展不确定度^[2], 取 $k=3$, 则标准不确定度 $u(V_q)$ 为 $0.05/3 = 0.017 \text{ (mL)}$, 相对标准不确定度 $u(V_q)/V_q = 0.0017$ 。

3.2.3 标定消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 V_T 引起的标准不确定度 $u(V_T)$

25 mL A 级活塞滴定管的最大允许差为 $\pm 0.04 \text{ mL}$ ^[5], 可以认为是以较大置信水平给出的扩展不确定度^[2], 取 $k=3$, 则标准不确定度 $u(V_T) = 0.04/3 = 0.013 \text{ (mL)}$, 标定消耗的硫代硫酸钠溶液的实际体积 $V_T = 10.05 \text{ mL}$, 故 $u(V_T)/V_T = 0.0013$ 。

$u(c_q)$ 、 $u(V_q)$ 与 $u(V_T)$ 独立不相关, 则:

$$u(c)/c = \sqrt{[u(c_q)/c_q]^2 + [u(V_q)/V_q]^2 + [u(V_T)/V_T]^2} = 0.0024$$

3.3 滴定样品消耗的硫代硫酸钠溶液的体积 V 引起的标准不确定度 $u(V)$

按 3.2.3 同法分析可得 $u(V) = 0.013 \text{ mL}$, 实测中消耗硫代硫酸钠溶液的体积为 4.30 mL, 则该项引起的相对标准不确定度 $u(V)/V = 0.013/4.30 = 0.003$ 。

3.4 取样体积 V_s 引起的标准不确定度 $u(V_s)$

100 mL A 级量筒的最大允许误差为 $\pm 1.0 \text{ mL}$ ^[5], 可以认为是以较大置信水平给出的扩展不确定度^[2], 取 $k=3$, 标准不确定度为 $u(V_s) = 1.0/3 = 0.333 \text{ (mL)}$, 相对标准不确定度 $u(V_s)/V_s = 0.003$ 。

4 合成标准不确定度及扩展不确定度

测量重复性、硫代硫酸钠溶液的浓度、硫代硫酸钠溶液的用量、取样体积的不确定度相互独立, 故溶解氧含量的相对合成标准不确定度为:

$$u(x)/x = \sqrt{[u_r(x)/\bar{x}]^2 + [u(c)/c]^2 + [u(V)/V]^2 + [u(V_s)/V_s]^2}$$

=0.0070

实验测得水中溶解氧的含量为 8.56 mg/L, 则测量结果的合成标准不确定度 $u(x) = 8.56 \times 0.0070 = 0.06$ (mg/L)。取包含因子 $k=2$, 得测量结果的扩展不确定度 $U=2 u(x) = 0.12$ mg/L。

5 测量结果表示

水中溶解氧含量测量结果可表示为: (8.56 ± 0.12) mg/L, $k=2$ 。

参考文献

- 1 JJF 1059 - 1999 测量不确定度评定与表示.
- 2 国家技术监督局. 测量不确定度评定与表示指南. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- 3 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 246
- 4 魏昊, 乔东, 江丽媛, 等. 化学分析中不确定度的评估指南. 北京: 中国计量出版社, 2002. 44
- 5 JJF 2024 - 1989 容量计量器具检定系统.

EVALUATION OF THE UNCERTAINTY OF MEASUREMENT FOR THE DETERMINATION OF DISSOLVED OXYGEN CONTENT IN WATER BY IODINIMETRIC METHOD

An Weidong

Tao Liangying

(Jilin Institute of Metrology, Changchun, 130022 China) (Environmental Monitoring Station of Siping, Siping, 136000 China)

ABSTRACT The influencing factors of the uncertainty of measurement in the determination of the dissolved oxygen content in water are discussed. The components of the uncertainty of measurement are analyzed. The maximum component is the repeatability in turn. Next component is the volume of sampling solution, the volume and the concentration of titrating. By calculation, the standard uncertainty and the expanded uncertainty of dissolved oxygen reported are 0.06 mg/L and 0.12 mg/L respectively.

KEYWORDS uncertainty of measurement, iodinimetric method, dissolved oxygen, evalution

生命科学实习基地在兰州挂牌

不久前, 西北师范大学生命科学学院专业实习基地在兰州黄河企业集团公司挂牌成立。黄河集团是西北地区实力较为雄厚的啤酒生产企业, 西北师大生命科学学院在技术创

新、科研开发和人才培养等方面给黄河集团提供了很大的支持, 为此, 黄河集团决定承担起该学院“专业实习基地”的任务, 并以此加强校企合作, 进一步促进科研开发与生产经营相结合, 走产、学、研互惠互利的发展路子。 (林)

欢迎订阅《化学分析计量》和《工程塑料应用》

邮发代号 24-138, 24-42 全国各地邮局均可订阅

2004 年期刊征订工作即将开始, 欢迎您去邮局办理明年《化学分析计量》和《工程塑料应用》的订阅手续, 也可直接通过邮局或银行汇款向《化学分析计量》杂志社订阅, 请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获全国石油和化工行业优秀期刊二等奖和兵器工业优秀期刊二等奖, 并被美国化学文摘(CA)收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 1 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~ 1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	
2000	4	5	20	68
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	
2003	6	6	36	76
2004	6	7	42	
合计	41		202	190

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706 - 808 5947355
电话: (0531) 5816706 - 805, 803, 801 5947355

表 2 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
2004	12	7	84	100

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079