

工业氢氧化钙中氢氧化钙含量测定的不确定度评定

许小伟 张淑玲 (长兴县质量技术监督检测中心, 浙江 湖州 313100)

周 甦 (浙江长兴绿色动力能源科技有限公司, 浙江 湖州 313100)

摘 要: 根据工业氢氧化钙中氢氧化钙含量的测定原理, 全面考虑了整个分析过程的不确定度来源, 建立其不确定度的测量模型, 并计算其测量全过程的不确定度分量、结果标准不确定度及扩展不确定度。提出的方法适用于工业氢氧化钙中氢氧化钙含量测定的不确定度评定。

关键词: 工业氢氧化钙; 氢氧化钙含量; 不确定度; 评定

根据中国国家认证认可监督管理委员会制定的 RBT 214-2017《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》的规定, 检验检测机构应根据需要建立和保持应用评定测量不确定度的程序, 建立相应数学模型, 给出相应检验检测能力的评定测量不确定度案例。氢氧化钙含量是评价工业氢氧化钙质量的一项重要指标, 作者根据 JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》中不确定度的测量要求和 HG/T4120-2009《工业氢氧化钙》中氢氧化钙含量的测定方法, 对工业氢氧化钙中氢氧化钙含量测定结果的不确定度进行了评定。

1 评定方法

1.1 测定原理

依据 HG/T4120-2009《工业氢氧化钙》标准, 试样用水消解及分散, 加入蔗糖增溶石灰, 再用酚酞作指示剂, 通过盐酸标准溶液滴定, 测定氢氧化钙含量。

1.2 分析步骤

称取约 0.5g 试样, 精确至 0.0001g, 置于锥形瓶中, 加入 50mL 水, 摇匀, 加入 50mL 蔗糖溶液, 搅拌 15min 后加入 2-3 滴酚酞指示剂, 用 0.5mol/L 盐酸标准溶液至溶液无色, 并保持 30s 即为终点。同时做空白实验。

2 测量模型

$$y = \frac{c(V - V_0)}{m \times 1000} \times 37.05 \times 100\%$$

式中: y —试样氢氧化钙含量, %; c —盐酸标准溶液浓度, mol/L; V —试样消耗盐酸标准溶液的体积, mL; V_0 —空白实验消耗盐酸标准溶液的体积, mL; m —试样质量, g; 37.05—氢氧化钙 $1/2\text{Ca}(\text{OH})_2$ 摩尔质量的数值, 单位为 g/mol。

由该测量模型可知, 模型中的 4 个输入量彼此独立,

它们的不确定度均有由随机效应和系统效应所导致的两个分量, 其一可用样品测量的重复性导致的不确定度分量 u_A 来评定, 其二可用各输入量所用仪器的最大允许误差导致的不确定度分量 u_B 来评定, 即逐个用 B 类评定。

因此, 方差:

$$u^2(y) = u_A^2 + u_B^2 = c_1^2 u_{(x)}^2 + c_2^2 u_{(m)}^2 + c_3^2 u_{(V)}^2 + c_4^2 u_{(V_0)}^2 + c_5^2 u_{(c)}^2$$

本次不确定度评定测量, 试样消耗标准溶液 23.65mL, 空白试验消耗标准溶液 0.05mL。由此计算各输入量的灵敏系数如下:

灵敏系数

$$c_1 = \frac{\partial y}{\partial x} = 1$$

$$c_2 = \frac{\partial y}{\partial m} = -\frac{0.03705c(V - V_0)}{m^2} = -1.7488\text{g}^{-1}$$

$$c_3 = \frac{\partial y}{\partial V} = \frac{0.03705c}{m} = 0.03705\text{mL}^{-1}$$

$$c_4 = \frac{\partial y}{\partial V_0} = -\frac{0.03705c}{m} = -0.03705\text{mL}^{-1}$$

$$c_5 = \frac{\partial y}{\partial c} = \frac{0.03705(V - V_0)}{m} = 1.7488\text{g}^{-1}$$

3 标准的不确定度评定

3.1 A 类不确定度计算

本次评定, 我们对该试样的氢氧化钙含量进行了 10 次平行测定, 其结果见表 1。计算得:

$$\bar{x} = 88.27\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.05185\%$$

表 1

测量次数 n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量 y (%)	88.27	88.24	88.27	88.29	88.14	88.31	88.27	88.33	88.29	88.29

表 2

次数 n	1	2	3	4
HCl 标准溶液浓度 (mol/L)	0.5054	0.5054	0.5053	0.5052

$$u_{(x)} = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.01640(\%)$$

3.2 B类不确定度计算

氢氧化钙含量测定中，B类不确定度主要来源于电子天平精度等级引入的不确定度、滴定管精度引入的不确定度以及盐酸标准溶液浓度引入的不确定度等。

3.2.1 电子天平称量引入的标准不确定度 $u_{(m)}$

本次评定使用万分之一电子天平，天平最大允许误差为 $\pm 0.0001g$ ，则：

$$u_{(m)} = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.7735 \times 10^{-5}(g)$$

3.2.2 滴定终点标准滴定溶液体积引入的标准不确定度 $u_{(V)}$

A级 50mL 酸式滴定管最小分度值为 0.1mL，其容量最大允许误差为 $\pm 0.05mL$ ，则：

$$u_{(V)} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.8868 \times 10^{-2}(ml)$$

3.2.3 空白试验消耗标准滴定溶液体积引入的标准不确定度 $u_{(V_0)}$

所用滴定管同 3.2.2。

故：

$$u_{(V_0)} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.8868 \times 10^{-2}(ml)$$

3.2.4 盐酸标准溶液浓度标定引入的标准不确定度 $u_{(c)}$

标定过程：用电子天平称取约 1g 于 270~300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠，溶于 50mL 水中加 10 滴溴甲酚绿 - 甲基红混合指示剂，用配制好的盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸 2min，冷却后连续滴定至暗红色，滴定时用去盐酸标准溶液 37.45mL，同时做空白试验，用去盐酸标准溶液 0.05mL。参照 3.1~3.2.3 计算 $u_{(c)}$

3.2.4.1 标准溶液标定重复性如表 2，其引入的标准不确定度 $u_{(c)1}$

采用极差法计算：R=0.0002

查表可知极差系数：C=2.06

$$u_1 = \frac{R}{C\sqrt{n}} = 4.8544 \times 10^{-5}(mol/L)$$

灵敏系数： $c_{5.1}=1$

$$u_{(c)1} = c_{5.1} \times u_1 = 4.8544 \times 10^{-5}(mol/L)$$

3.2.4.2 电子天平称量引入的标准不确定度 $u_{(c)2}$

$$u_2 = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.7735 \times 10^{-5}(g)$$

$$c_{5.2} = \frac{\partial c}{\partial m} = \frac{1}{(V - V_0) \times 0.05299} = 0.5046(mol/L \cdot g)$$

$$u_{(c)2} = c_{5.2} \times u_2 = 2.9133 \times 10^{-5}(mol/L)$$

3.2.4.3 滴定终点标准滴定溶液体积引入的标准不确定度 $u_{(c)3}$

$$u_3 = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.8868 \times 10^{-2}(ml)$$

$$c_{5.3} = \frac{\partial c}{\partial V} = -\frac{m}{(V - V_0)^2 \times 0.05299} = -0.01349(mol/L \cdot ml)$$

$$u_{(c)3} = u_3 \times c_{5.3} = -3.8943 \times 10^{-4}(mol/L)$$

3.2.4.4 空白试验消耗标准滴定溶液体积引入的标准不确定度 $u_{(c)4}$

$$u_4 = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 2.8868 \times 10^{-2}(ml)$$

$$c_{5.4} = \frac{\partial c}{\partial V_0} = -\frac{m}{(V - V_0)^2 \times 0.05299} \times (-1) = 0.01349(mol/L \cdot ml)$$

$$u_{(c)4} = u_4 \times c_{5.4} = 3.8943 \times 10^{-4}(mol/L)$$

由此计算 u_c ：

$$u_c = \sqrt{u_{(c)1}^2 + u_{(c)2}^2 + u_{(c)3}^2 + u_{(c)4}^2} \\ = \sqrt{(4.8544 \times 10^{-5})^2 + (2.9133 \times 10^{-5})^2 + 2 \times (3.8943 \times 10^{-4})^2} \\ = 5.5364 \times 10^{-4}(mol/L)$$

3.3 合成标准不确定度 u_y

$$u_{(y)} = \sqrt{c_1^2 u_{(x)}^2 + c_2^2 u_{(m)}^2 + c_3^2 u_{(V)}^2 + c_4^2 u_{(V_0)}^2 + c_5^2 u_{(c)}^2} \\ = \sqrt{0.01640^2 + (1.00267 \times 10^{-4})^2 + 2 \times (0.10696 \times 10^{-2})^2 + (9.68206 \times 10^{-4})^2} \\ = 0.01650(\%)$$

3.4 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则扩展不确定度：

$$U_{(Y)} = 2u_{(Y)} = 0.033(\%)$$

4 结果与讨论

当测定工业氢氧化钙中氢氧化钙含量为 88.27% 时，其扩展不确定度：

$$U_{(Y)} = 0.033(\%)，k=2$$

故氢氧化钙含量可表示为：

$$y = (88.27 \pm 0.033)\%，k=2$$

从上述的各个不确定度分量可知，由重复性引起的不确定度对本例的结果影响最大，因此，在实验过程中应对样品进行平行测定。其次，标准溶液的浓度标定引入的不确定度对本例的影响也较大，故在标准溶液标定过程中应严格双人标定，及时做好标准溶液的复标工作。

本次实例比较全面地考虑了氢氧化钙含量测定分析过程中的不确定度来源，并计算其测定全过程的不确定度分量、结果的标准不确定度及扩展不确定度。提出的方法可适用于工业氢氧化钙中氢氧化钙含量测定的不确定度评定。

参考文献：

- [1] JJF1059.1-2012. 测量不确定度评定与表示 [S]. 国家质量监督检验检疫总局, 2013.
- [2] HG/T4120-2009. 工业氢氧化钙 [S]. 中华人民共和国工业和信息化部, 2010.

作者简介：

许小伟 (1972-)，女，汉族，工程师，长兴县质量技术监督检测中心耐火建材检验室。