

仪器示值误差的不确定度评定示例

1 测量方法

滴定仪按说明书安装调试好后,将滴定仪上的极化电压设置为 50 mV,称取磺胺嘧啶纯度标准物质 0.2 g,准确称量至 0.0001 g,置于 250 mL 烧杯中,加蒸馏水 40 mL 和盐酸溶液(1→2) 15 mL,搅拌溶解后,再加溴化钾 1g,搅拌同时插入洗净的铂-铂电极,在 30℃ 以下用 0.1 mol/L 亚硝酸钠容量分析用标准物质滴定,滴定至终点后记录消耗的亚硝酸钠滴定液的体积,按下式计算磺胺嘧啶的纯度。

$$W = \frac{25.03 \times V \times c}{0.1 \times m} \times 100\%$$

式中: W ——磺胺嘧啶纯度, %;

V ——滴定至终点时消耗亚硝酸钠滴定液的体积, mL;

c ——亚硝酸钠容量分析用标准物质浓度标准值, mol/L;

0.1——亚硝酸钠标准溶液理论浓度, mol/L;

m ——磺胺嘧啶的质量, mg;

25.03——与 1ml 亚硝酸钠滴定液(0.1 mol/L)相当的磺胺嘧啶的质量(mg)。

重复测定 6 次,并按下式计算仪器示值误差:

$$\Delta W = \bar{W} - W_s$$

式中: ΔW ——仪器示值误差, %;

$\bar{W}$ ——磺胺嘧啶纯度测量值平均值, %;

W_s ——磺胺嘧啶纯度标准值, %。

2 测量模型及不确定度计算公式

2.1 测量模型

$$\Delta W = \bar{W} - W_s \quad (\text{E.1})$$

2.2 不确定度计算公式

$$\text{方差: } u_c^2(\Delta W) = c^2(\bar{W})u^2(\bar{W}) + c^2(W_s)u^2(W_s)$$

$$\text{灵敏系数: } c(\bar{W}) = \frac{\partial \Delta W}{\partial \bar{W}} = 1, \quad c(W_s) = \frac{\partial \Delta W}{\partial W_s} = -1$$

$$\text{故: } u_c^2(\Delta W) = u^2(\bar{W}) + u^2(W_s)$$

3 不确定度分量来源分析

3.1 磺胺嘧啶纯度标准物质引入的不确定度分量 $u(W_s)$

查证书可知磺胺嘧啶纯度标准物质浓度不确定度为 $U=0.5\%$, $k=2$ 。则有

$$u(W_s) = \frac{0.5\%}{2} = 0.25\%$$

3.2 仪器测量值引入的不确定度分量 $u(\bar{W})$

3.2.1 滴定管容量误差引入的不确定度分量 $u_{rel,2.1}(\bar{W})$

滴定选择 50 mL 滴定管，A 级容量允差为 ± 0.05 mL，服从均匀分布，则有

$$u_{容} = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.0289 \text{ mL}$$
$$u_{rel,2.1}(\bar{W}) = \frac{0.0289}{50} \times 100\% = 0.058\%$$

3.2.2 容量分析用标准物质引入的不确定度分量 $u_{rel,2.2}(\bar{W})$

查证书可知亚硝酸钠容量分析用标准物质浓度不确定度为 $U_{rel}=1.5\%$ ， $k=2$ 。则有

$$u_{rel,2.2}(\bar{W}) = \frac{1.7\%}{2} = 0.85\%$$

3.2.3 样品称量过程引入的不确定度分量 $u_{rel,2.3}(\bar{W})$

样品磺胺嘧啶通过电子天平称量 0.2 g，天平的最小分度为 0.0001 g，MPE: ± 0.0005 g，服从均匀分布，则有

$$u_{rel,2.3}(\bar{W}) = \frac{0.0005}{\sqrt{3} \times 0.2} \times 100\% = 0.144\%$$

以上三项合成，得

$$u_{rel,2}(\bar{W}) = \sqrt{0.058\%^2 + 0.85\%^2 + 0.144\%^2} = 0.864\%$$

3.3 结果测量重复性引入的不确定度分量 $u_{rel,1}(\bar{W})$

按 E.1 的测量方法重复测量 10 次，得到磺胺嘧啶的纯度结果分别为 98.74%、99.51%、99.76%、99.25%、99.00%、99.00%、99.51%、99.76%、99.25%、99.00%；用贝塞尔公式计算标准偏差可得 $s=0.349\%$ ，相对标准偏差 $s_R=0.38\%$ ，平均值为 99.28%。

实际测量情况，结果取六次测量的平均值，则有

$$u_{rel,1}(\bar{W}) = \frac{0.38\%}{\sqrt{6}} = 0.16\%$$

得到

$$u_{rel}(\bar{W}) = \sqrt{u_{rel,1}^2(\bar{W}) + u_{rel,2}^2(\bar{W})} = \sqrt{0.864\%^2 + 0.16\%^2} = 0.879\%$$

因测量结果平均值为 99.28%，则仪器测量值引入的不确定度为

$$u(\bar{W}) = 0.879\% \times 99.28\% = 0.873\%$$

3.4 合成标准不确定度 u_c

$$u_c(\Delta W) = \sqrt{u^2(\bar{W}) + u^2(W_s)} = \sqrt{0.25\%^2 + 0.873\%^2} = 0.908\%$$

3.5 扩展不确定度 U

取 $k=2$ ，则有

$$U = u_c \times k = 0.908\% \times 2 = 1.8\%$$