

酸碱滴定不确定度计算软件的研发

魏 峰,狄 蕊,陈钦保

(黄山学院 现代教育技术中心,安徽 黄山245041)

摘 要:在综合考虑了酸碱滴定中普遍存在的不确定度分量的基础上,按照实验测定的步骤,使用Del-Phi语言,设计了一款计算酸碱滴定不确定度的软件,并对该软件的理论基础和程序的设计方法进行了介绍。该软件拥有友好的界面,易于使用,可用于教学过程中各种酸碱滴定法检测结果的不确定度计算。

关键词:不确定度;酸碱滴定;计算软件

中图分类号:O655.22 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2010)03-0043-03

不确定度可以表征被测量值的分散性,是表示被测量估计值的可能误差的度量,其概念在定量分析实验数据处理中已经普遍采用。^[1]而作为一种经典的容量分析方法,酸碱滴定法为农产品及饲料检测中的常用方法。酸碱滴定法的操作步骤一般包括,溶液的标定、取样以及样品的测定等环节,其中每一个步骤都可能会受到试剂纯度、环境温度、仪器设备、人员操作等诸多因素的影响,使其不可避免地具有不确定度。计算酸碱滴定不确定度的软件的研发将有助于简化该操作方法的的不确定度评价过程,提高对实验结果的分析能力。

1 酸碱滴定不确定度计算软件的模块设计

不确定度计算的步骤一般包括:1.识别不确定度的来源。例如取样、基体效应和干扰、环境条件、质量和容量仪器的不确定度以及随机变化等,这些因素都要尽可能考虑。2.分析不确定度的分量。在计算总不确定度时,要分析不确定度的每一个来源并分别处理,以确定其对总不确定度的贡献,每个贡献量即为一个不确定度分量。3.不确定度的计算。先计算每一个分量的标准不确定度,再对每个不确定度分量的结果进行总结,得到合成标准不确定度。

通过对酸碱滴定法的检测过程进行总结,本研究确定合成标准不确定度的各分量为:1. 基准物的质

量;2.基准物的摩尔质量;3.基准物的纯度;4.用基准物标定时所消耗的酸或碱标准溶液的体积;5. 样品的体积或质量(包括取样以及样品处理过程中引起的不确定度);6.测定样品时所消耗的酸或碱标准溶液的体积;7.实验的重复性。各不确定度分量的模块设计如图1所示。

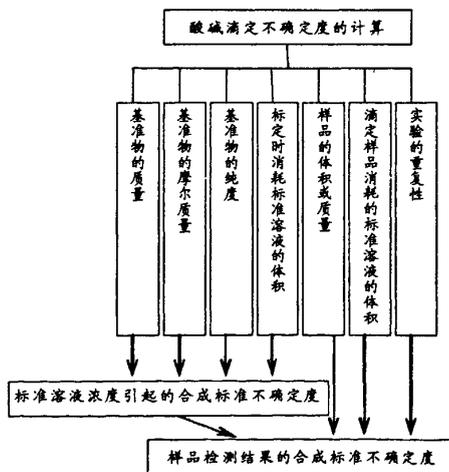


图1 软件的模块设计

2 程序的计算依据及主要功能的实现

2.1 基准物的质量 m_0

对于称量来说,由于一般使用减量法称量,因

收稿日期:2009-10-28

作者简介:魏 峰(1979-),黄山学院现代教育技术中心讲师,研究方向为食品化学分析。

此要考虑称量的变动性 (如历史记载, 50g 以内, 变动性的标准偏差为 0.07), 但如果已经确定了要对实验各步骤的重复性进行合成, 则没有必要考虑称量的变动性, 天平量程范围内的系统偏移将被抵消。此时, 不确定度仅限于天平的线性不确定度。例如天平计量证书标明其线性为 $\pm 0.15\text{mg}$, 该数值代表了托盘上被称量的实际重量与从天平所读取的数值的最大差值。线性分量假设为矩形分布, 换算成标准不确定度为:

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087\text{mg}$$

上述分量必须计算二次, 一次作为空盘, 另一次为毛重, 因为每一次称重均为独立的观测结果, 两者的线性影响是不相关的。由此得到质量 m_0 的标准不确定度 $u(m_0)$ 数值为:

$$u(m_0) = \sqrt{2 \times (0.087)^2} = 0.123\text{mg}$$

对于该不确定度分量来说, 涉及到的相关变量为基准物的质量、称量的变动性和天平的线性等。用户通过软件界面输入上述变量即可求得由于称量基准物的质量引起的不确定度分量, 软件界面如图 2。



图 2 基准物质量数据输入界面

2.2 基准物的摩尔质量 M

对于每个元素来说, 其标准不确定度可按 IUPAC 发布的原子量数值以矩形分布求得, 将所给的数值除以 $\sqrt{0.3}$ 可得到其标准不确定度。如邻苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) 中的各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量见表 1。

表 1 元素的标准不确定度

元素	原子量	不确定度	标准不确定度	各元素原子个数	乘以原子个数后的标准不确定度
C	12.0107	± 0.0008	0.00046	8	0.00368
H	1.00794	± 0.00007	0.000040	5	0.00020
O	15.9994	± 0.0003	0.00017	4	0.00068
K	39.0983	± 0.0001	0.000058	1	0.000058

将各元素的标准不确定度数值乘以原子数可

求得基准物中各元素的标准不确定度分量的数值。邻苯二甲酸氢钾的标准不确定度 $u(M_{\text{KHP}})$ 等于各不确定度分量平方和的平方根:

$$u(M_{\text{KHP}}) = \sqrt{0.00368^2 + 0.0002^2 + 0.00068^2 + 0.000058^2} = 0.00375\text{g/mol}$$

由于常用基准物的元素组成一定, 所以根据原子量表中的不确定数据便可求得用于酸碱滴定的常用基准物的摩尔质量引起的不确定度, 在软件中用户选择相应基准物, 软件就会自动将该物质的摩尔质量引起的不确定度带入后续程序中进行计算, 基准物的选择界面见图 2。

2.3 基准物的纯度 P

如基准物证书上的纯度值 P 为 $100\% \pm 0.05\%$, 引其的不确定度考虑为矩形分布, 标准不确定度为:

$$u(P) = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.0002887$$

用户在软件中输入纯度数值即可按上式计算基准物纯度的标准不确定度。以下各分量的数据输入界面与图 2 类似, 本文中省略。

2.4 标定时消耗的标准溶液体积 V_0

标定时消耗的标准溶液体积 V_0 的不确定度由以下分量组成。

1. 滴定体积的重复性。将滴定体积数据输入软件, 软件将求出其标准偏差, 作为重复性引起的不确定度。如果实验有多个步骤都涉及到重复性, 可将实验中涉及的所有重复性进行合并考虑, 在实验的重复性界面中输入, 此处则不用考虑。

2. 容器所标体积的不确定度(校准)。例如对于 25ml 的 A 及滴定管, 滴定体积的准确性范围为 $\pm 0.03\text{ml}$, 假定为三角形分布, 标准不确定度为 $0.03/\sqrt{6} = 0.0122\text{ml}$ 。

3. 温度。假设温度的波动范围为 $n^\circ\text{C}$, 采用矩形分布, 水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。则因温度控制不充分而产生的标准不确定度为: $V_0 \times 2.1 \times 10^{-4} \times n / \sqrt{3} \text{ ml}$ 。^[2]

4. 终点判定偏差。当滴定终点的判定与等当点一致时, 终点判定偏差及其不确定度可以忽略, 不予考虑。如果存在需要考虑的终点偏差, 其引起的标准不确定度可在软件中输入。

上述几项标准不确定度的平方和的平方根即为标定时消耗的标准溶液体积所引起的标准不确定度。^[3]

2.5 样品的体积(V_1)或质量(m_1)

若所用的样品是以体积来计量, 则需要用移液

管取液。其不确定度的计算与2.4中1-3一致。若所用的样品是以质量来计量,则其不确定度 j 计算方法同2.1一致。

2.6 测定样品所消耗的标准溶液的体积(V_2)

其不确定度的计算与2.4一致。

2.7 实验的重复性

若实验有多个涉及到重复性的步骤组成,所有重复实验引起的不确定度都可以合并成一个分量,作为实验总的重复性 $u(rep)$,可将 n 次测定结果求其标准偏差作为重复性引起的不确定度。对于一般的滴定操作来说,3次平行测定的结果表明长期的实验平均标准偏差为0.001(以RSD表示),因此一般滴定实验的独立测定的标准不确定度由0.001除以 $\sqrt{3}$ 得到0.00058,该数值可作为一般滴定实验的总的重复性 $u(rep)$ 。

2.8 合成标准不确定度的计算

若计算的是样品的合成标准不确定度,则样品浓度的计算式为:

$$c_{\#} = \frac{1000 \cdot m_0 \cdot P \cdot V_2}{V_1 \cdot M \cdot V_0} \times rep$$

其相对标准不确定度的计算式为 $\frac{u_c(c_{\#})}{c_{\#}} =$

$$\sqrt{\left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(rep)}{rep}\right)^2}$$

上述计算方法是样品以体积为计量的条件下进行的,而在样品以质量计量的条件下,计算方法与其类似。将合成标准不确定度乘以包含因子2即是扩展不确定度 U 。

3 计算结果及显示

该软件主要是计算有关酸碱滴定实验的不确定度。例如氢氧化钠溶液的标定和酸碱滴定实验的数值如表2所示,将实验数据对应输入到该软件中,计算后的终界面如图3所示。

表2 实验数据

	实验数据	酸碱滴定
m_0	邻苯二甲酸氢钾的质量	0.3888g
P	邻苯二甲酸氢钾的纯度	100%±0.05%
M	邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量	204.2212g/mol
V_1	滴定邻苯二甲酸氢钾消耗 NaOH 的体积	18.64ml
VHCl	移取的 HCl 的体积	15ml
V_2	滴定 HCl 消耗 NaOH 的体积	14.89ml
rep	重复性	0.1%



图3 酸碱滴定的计算结果图

4 前景及意义

本软件拥有友好的界面,并按照实验测定者的实验步骤进行设计,思路清晰、易于使用。本软件综合考虑了酸碱滴定中普遍存在的不确定度分量,可用于各种酸碱滴定法检测结果的不确定度的计算。该软件的研发简化了人工计算不确定度的复杂步骤,并为其他不确定度计算软件的研制提供了思路和很好的参考及模板。

参考文献:

- [1] 中国实验室国家认可委员会.CNAS-GL06 化学分析中不确定度的评估指南[M].北京:中国计量出版社出版,2006:53.
- [2] 洪红,黄亚娟,黄建勤.不确定度评定在标准滴定溶液浓度标定中的应用[J].广州食品工业科技,2004,20(2):115-118.
- [3] 邓乐平.氢氧化钠标准溶液浓度不确定度的评定[J].化学分析计量,2004,13(3):1-5.

责任编辑:胡德明

Research and Development of Uncertainty Calculation Software for Acid-Base Titration

Wei Feng, Di Rui, Chen Qinbao,

(Modern Educational Technology Center, Huangshan University, Huangshan 245041,China)

Abstract: Based on an overall consideration of uncertainties common in acid-base titration, a software for calculating uncertainty in acid-base titration is designed in Delphi programming language, in accordance with the experimental steps. The theoretical basis and the program design methods of the software are introduced. With a friendly interface, the software is easy to use. It can be used for the uncertainty calculation of various acid-base titration test results in the process of teaching.

Key words: uncertainty; acid-base titration; calculation software

酸碱滴定不确定度计算软件的研发

作者: [魏峰](#), [狄蕊](#), [陈钦保](#), [Wei Feng](#), [Di Rui](#), [Chen Qinbao](#)
 作者单位: [黄山学院现代教育技术中心, 安徽, 黄山, 245041](#)
 刊名: [黄山学院学报](#)
 英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
 年, 卷(期): 2010, 12(3)
 被引用次数: 0次

参考文献(3条)

1. 中国实验室国家认可委员会 [CNAS-GL06化学分析中不确定度的评估指南](#) 2006
2. [洪红](#), [黄亚娟](#), [黄建勤](#) [不确定度评定在标准滴定溶液浓度标定中的应用](#) 2004(2)
3. [邓乐平](#) [氢氧化钠标准溶液浓度不确定度的评定](#) 2004(3)

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [王琛](#) [酸碱滴定不确定度的分析](#) -[职业与健康](#)2003, 19(10)
 由于测定用的仪器和工具的限制, 方法和分析操作和测试环境的变化, 以及测试人员本身的技术水平、经验的影响, 使分析检测结果总带有误差。
2. 期刊论文 [陶晓武](#), [曾卓](#) [水中总碱度测定的不确定度评估](#) -[城市公用事业](#)2006, 20(4)
 不确定度是对测量结果可能误差的度量, 也是定量说明测量结果质量好坏的一个参数. 一个完整的测量结果, 除了应给出被测量的最佳估计值外, 还应同时给出测量结果的不确定度. 该文介绍了一种水中总碱度滴定法测定结果不确定度的评定方法, 为建立有效的质量控制方法提供科学依据。
3. 期刊论文 [韩永志](#) [统计学在理化检验中的应用第十讲某些分析测定不确定度的计算示例](#) -[理化检验-化学分册](#) 2000, 36(9)
 1 酸碱滴定不确定度的估计
 1.1 酸碱滴定度的分析
 测定某HCl浓度(大约为0.1mol·L⁻¹), 使用NaOH溶液进行标定, 而NaOH溶液浓度又是通过邻苯二甲酸氢钾(KHP)作为基准物质测得的. 现分析HCl浓度的不确定度。
4. 期刊论文 [李慎安](#) [JJF 1059-1999《测量不确定度评定与表示》讨论之三十酸碱滴定测量不确定度评定中的若干问题](#) -[工业计量](#)2010, 20(5)
 1 一般过程与数学模型
 设通过用NaOH溶液来滴定HCL溶液, 被测量为HCL的物质的量浓度c(HCL), 以邻苯二甲酸钾(KHP)标定NaOH溶液, 再以NaOH溶液来标定HCL溶液。
5. 期刊论文 [陆丽君](#), [蔡玉曼](#), [侯鹏飞](#), [LU Li-jun](#), [CAI Yu-man](#), [HOU Peng-fei](#) [酸碱滴定法测定天然石膏中碳酸盐的不确定度评定](#) -[岩矿测试](#)2008, 27(3)
 对酸碱滴定法测定天然石膏中碳酸盐的结果进行不确定度评定. 测量过程中的不确定度主要来源于样品制备过程引入的不确定度、滴定导致的不确定度、标定NaOH标准溶液和HCl标准溶液引起的不确定度及重复性实验引起的不确定度等. 合成各不确定度分量, 并乘以扩展因子2得到扩展不确定度. 对于CO₂平均含量为8.66%(质量分数)的天然石膏样品, 其扩展不确定度为0.17%。
6. 期刊论文 [洪霞](#) [饼干中碱度测定的不确定度分析](#) -[中国新技术新产品](#)2009(14)
 不确定度的大小反映了测量结果的可信程度的高低. 本文利用酸碱滴定法对饼干中的碱度含量进行了测定, 并对测量中可能引入的不确定度来源进行了分析, 以不确定度的形式给出了测量结果。
7. 期刊论文 [郑弘毅](#), [ZHENG Hong-yi](#) [终点误差导致的测量不确定度计算](#) -[计量学报](#)2009, 30(4)
 对酸碱滴定法和络合滴定法中存在的终点误差所导致的不确定度进行了分析讨论. 基于溶液四大平衡理论, 按照林邦误差公式的处理原则, 分别导出两组南终点误差导致的滴定剂体积测量误差的6个计算公式. 根据有关不确定度评定规范的原则, 对公式的计算结果进行了评定, 并列出了相关的实例作为评定示范. 对于有关化学滴定分析中的不确定度评定具有一定的指导和应用价值。
8. 会议论文 [赵容超](#), [范晓芸](#) [氟离子标准溶液浓度值校验方法的不确定度评定](#) 2006
 用离子交换-酸碱滴定法对标准溶液的配制值进行校验, 可进一步证实其配制值的准确可靠, 对校验方法的不确定度进行合理的评定, 对引起不确定度的各种影响因素进行综合分析, 得出其扩展不确定度, 并以氟离子标准溶液为例进行分析。
9. 期刊论文 [蔡成翔](#), [CAI Cheng-xiang](#) [pH计指示电位滴定法测定陈醋中的总酸及其不确定度评定](#) -[广西右江民族师专学报](#)2006, 19(3)
 采用传统方法酿制的陈醋由于自身成分复杂, 色泽黑紫, 采用普通指示剂酸碱滴定法测定总酸, 终点颜色变化易被其本色掩盖. 文章采用pH计指示电位滴定法进行测定, 具有设备简单、操作简便、精确度高等优点, 减少了人为因素带来的影响。
10. 期刊论文 [叶学胜](#), [Ye Xuesheng](#) [白酒中总酸含量测量不确定度的评定](#) -[福建分析测试](#)2005, 14(3)
 酸碱滴定法测量白酒中总酸含量不确定度的影响, 对测量不确定度的各个因素的评定, 得到白酒中总酸测定结果的合成不确定度为4.36×10⁻³(g/L)。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxyxb201003015.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: cddb6d6d-a6a3-4e30-b937-9ebd00ae05e0

下载时间：2011年4月6日