

常用玻璃量器的不确定度评定

王雪 宫小飞

(朝阳市计量测试所 辽宁 朝阳 122000)

[摘要] 为评定测量结果的不确定度,按JJG196-2006《常用玻璃量器4》检定规程和JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》校准规范所推荐的评估方法,以下给出应予以考虑的测量不确定度分量和玻璃量器测量结果的扩展不确定度。

[关键词] 滴定管; 不确定度; 检定分析

引言

滴定管是指在滴定操作中盛装滴定剂溶液的量器。滴定管是一种细长、内径大小均匀而具有刻度的玻璃管,管的下端有玻璃尖嘴,有25ml、50ml等不同的容积。

滴定管是滴定分析法所用的主要量器、滴定管的容积与其所标出的体积并非完全一致,在准确度要求较高的分析工作中须进行校准,由于玻璃具有热胀冷缩的特性,在不同温度下,滴定管的体积不同。校准时,必须规定一个共同的温度值,这一规定温度值为标准温度。国际上规定玻璃容量器皿的标准温度为20℃,即在校准时都将玻璃容量器皿的容积校准到20℃时的实际容积。

滴定管的校准采用称量法,即根据纯水在不同温度下具有不同的密度,称量测量温度下滴定管不同刻度处水的质量,根据 $V=m/\rho$,计算该温度下纯水的体积,即为该滴定管在该刻度处的真实容积。

1 数学模型

采用衡量法,调整被检玻璃量器液面的同时,应观察测温桶内的水温,读数应准确到0.1℃。玻璃量器在标准温度20℃时的实际容量按下式计算:

$$V_{20} = \frac{m(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_W - \rho_A)} [1 + \beta(20 - t)] \quad (1)$$

式中: V_{20} —标准温度20℃时的被检玻璃量器的实际容量, mL;

ρ_B —砝码密度,取8.00g/cm³;
 ρ_A —测定实验室内的空气密度,取0.0012g/cm³;
 ρ_W —蒸馏水t℃时的密度, g/cm³;
 β —被检玻璃量器的体胀系数, °C⁻¹;
 t—检定时的蒸馏水的温度, °C;

m—被检玻璃量器内所能容纳水的表现质量值, g;
 为了简便计算过程,也可将式(1)化为下式形式:

$$V_{20} = m \cdot K(t) \quad (2)$$

$$\text{其中 } K(t) = \frac{(\rho_B - \rho_A)}{\rho_B(\rho_W - \rho_A)} [1 + \beta(20 - t)]$$

$K(t)$ 值列于JJG196-2006《常用玻璃量器》检定规程附录B中。根据测定的质量值(m)和测定水温所对应的 $K(t)$ 值,即可由式(2)求出被检玻璃量器在20℃的实际容量。

2 不确定度分量的分析

由(2)式得知50mL滴定管测量结果的不确定度

- (1) 被检玻璃量器内所能容纳水的表现质量引起的;
- (2) 衡量仪器引起的;
- (3) 标准砝码引起的;
- (4) $K(t)$ 因测定水温变化0.1℃引起的。

3 不确定度分量的评定

3.1.1 衡量过程的标准不确定度分量 $u_w(\Delta m_c)$

在标准温度20℃时(水的密度为1 g/cm³)对于50mL滴定管点10mL处进行10次重复测量,测量值为:9.997g、10.008g、10.004g、10.007g、9.998g、9.996g、10.004g、10.003g、10.002g、10.005g,所给测量结果为10次重复测量的平均值 $\overline{\Delta m_c} = 10.002g$,则该平均值的实验标准差,即衡量过程的标准不确定度:

$$s_w(\Delta m_c) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (\Delta m_{ci} - \overline{\Delta m_c})^2}{n-1}} = 4.1 \times 10^{-3} g$$

式中: n —测量次数;

Δm_{ci} —第*i*次测量的质量差值;

$\overline{\Delta m_c}$ —衡量过程中质量差值的平均值。

凡使用需要实际值的检定,其检定次数至少2次,并取2次的平均值。

$$u_w(\overline{\Delta m_c}) = s_w(\overline{\Delta m_c}) / \sqrt{2} = 3.4 mg = 2.4 \times 10^{-3} g$$

3.2 与天平有关的标准不确定度分量 u_{ba} :

包括分辨力 u_d 和偏载误差 u_E

3.2.1 衡量仪器显示的分辨力 u_d

$$\text{标尺分度值 } d = 0.1 mg \quad u_d = \left(\frac{d/2}{\sqrt{3}}\right) \times \sqrt{2} = 0.041 mg$$

3.2.2 偏载误差 u_E

$$u_E = \frac{d_1 \times D}{2 \times \sqrt{3}}$$

其中: D 为天平按照相应检定规程进行偏载测量时最大值与最小值之间的差, d_1 为估计的秤盘中心到砝码中心的距离, d_2

为秤盘中心到一个角的距离,取 $\frac{d_1}{d} = 1$ 。由于本次比对,采用

10次重复测量,不确定度分量 u_E 通常被检定过程中的不确定度 u_w 所覆盖,可忽略不计。所以: $u_E = 0$

3.2.3 天平合成标准不确定度 u_b :

$$u_b = \sqrt{u_d^2 + u_E^2} = 0.041 mg = 4.1 \times 10^{-5} g$$

3.3 标准砝码的标准不确定度分量 u_r :

对于F₂级砝码扩展不确定度极限值,30g砝码最大允许误差的绝对值是0.6mg 则标准砝码的标准不确定度:

$$u_r = 0.6/9 = 0.067 mg = 6.7 \times 10^{-5} g$$

3.4 $K(t)$ 因测定水温变化0.1℃引起的标准不确定度分量 u_k

根据规程要求水温与室温之差不得大于2℃,50mL滴定管材质是硼硅玻璃,根据测定水温变化18.0℃~20.0℃和20.0℃~22.0℃所对应的 $K(t)$ 值,由JJG196-2006《常用玻璃量器》检定规程附录B中查出,

$$K(18.0) = 1.00247 \quad K(20.0) = 1.00285 \quad K(22.0) = 1.00327 \quad \text{选出变化量最大值}$$

$$u_k = \frac{K(22.0) - K(20.0)}{\sqrt{3}} = 2.4 \times 10^{-4}$$

3.5 视觉误差引起的标准不确定度分量 u_s

观察玻璃量器液面时,液面形成弯月面,产生了视觉误差,根据玻璃量器分度值(0.1mL)估算出其标准不确定度分量

$$u_s = 0.1 / (10 \times \sqrt{3}) = 0.006 mL$$

4 合成标准不确定度:在标准温度20℃时水的密度为1 g/cm³

$$u_c = \sqrt{u_w^2(\overline{\Delta m_c}) + u_r^2 + u_b^2 + u_k^2 + u_s^2} = 0.006 mL$$

5 扩展不确定度

$$U = 2u_c = 0.012 mL \quad k = 2$$

参考文献

- [1] JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程
- [2] JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》校准规范
- [3] 陈时洪主编. 分析化学实验: 中国农业出版社, 2013. 05