

炭黑吸碘值测定结果不确定度的评估

王 成, 刘 健

(中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川 自贡 643000)

摘要:对炭黑吸碘值测定结果的不确定度进行评估。炭黑吸碘值测定结果不确定度来源包括硫代硫酸钠标准溶液浓度标定、天平称量、移液管允许误差、滴定管允许误差、试验温度、碘元素物质的量和方法的重复性等。计算结果表明, 炭黑吸碘值测定结果的主要影响因素是方法的重复性和硫代硫酸钠标准溶液浓度标定。

关键词:炭黑; 吸碘值测定; 不确定度

中图分类号: TQ330.38⁺1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)02-0115-04

吸碘值是表征炭黑比表面积的主要参数, 炭黑与碘分子在一定条件下完成吸附平衡, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定未被吸附的碘, 从而计算炭黑吸碘值。本工作对炭黑吸碘值测定结果的不确定度进行评估, 从而确定影响炭黑吸碘值测定结果的主要因素。

1 计算公式

炭黑吸碘值计算公式如下:

$$I = \frac{V_0 - V_1}{V_2} \cdot V \cdot C_N \cdot \frac{M_I}{m}$$

式中 I ——炭黑吸碘值, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 V_0 ——滴定空白碘溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL ;
 V_1 ——滴定炭黑试样碘溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL ;
 V_2 ——完成吸附后分离液的取用体积, mL ;
 V ——吸取原始碘溶液体积, mL ;
 C_N ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 M_I ——碘原子的相对物质的量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 m ——炭黑试样质量, g 。

2 测定结果不确定度来源分析及分量计算

炭黑吸碘值测定结果不确定度来源包括硫代

硫酸钠标准溶液浓度标定、天平称量^[1]、移液管允许误差、滴定管允许误差、试验温度、碘元素物质的量和方法的重复性。

2.1 硫代硫酸钠标准溶液浓度的标定

硫代硫酸钠标准溶液浓度由碘酸钾基准试剂标定^[2]。

(1) 基准试剂纯度为 $(99.96 \pm 0.02)\%$ 。按通行方法, 假设含量偏差是均匀分布, 包含因子(K)取 $\sqrt{3}$, 则纯度的标准不确定度(u_p)如下:

$$u_p = \frac{0.000\ 2}{\sqrt{3}} = 0.000\ 115\ 5$$

纯度的相对不确定度 $u_{pr} = 0.000\ 115\ 5 / 100\% = 0.000\ 115\ 5$

(2) 碘酸钾基准溶液浓度(C_K)按下式计算:

$$C_K = \frac{m_K p}{V_K M_K}$$

式中 m_K ——碘酸钾基准试剂的质量, $1.405\ 4\ \text{g}$;
 p ——碘 酸 钾 基 准 试 剂 的 纯 度, $(99.96 \pm 0.02)\%$;
 V_K ——定容体积, $1\ \text{L}$;
 M_K ——碘酸钾的相对物质的量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
计算得 C_K 为 $0.039\ 4\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
碘酸钾中各元素的相对物质的量见表 1。

碘酸钾相对物质的量标准不确定度(u_K)如下:

$$u_K = [(1/6 \times 0.000\ 058)^2 + (1/6 \times 0.000\ 017\ 4)^2 + (1/6 \times 0.000\ 174 \times 3)^2]^{1/2} = 0.006\ 45$$

式中, $1/6$ 为方程式配平带入的系数, 则其相对不

作者简介:王成(1982—), 男, 山东梁山县人, 中橡集团炭黑工业研究设计院工程师, 学士, 主要从事炭黑质量检测工作。

表 1 碘酸钾中各元素的相对物质的量

元 素	相对物质的量/ (g · mol ⁻¹)	不确定度	标准不确定度
K	39.098 3	±0.000 1	0.000 058
I	126.904 47	±0.000 03	0.000 017 4
O	15.999 4	±0.000 3	0.000 174

确定度 $u_{K_r}=0.006\ 45/35.666\ 8=0.000\ 18$ 。

(3)所用 1 000 mL 容量瓶为 A 级,最大允许误差为±0.40 mL。在没有给出置信水平或分布的情况下,假设其服从三角分布(容量瓶分度线宽度不大于 0.4 mm,读数时靠近分度线中点的数值比接近两边界的多), K 为 $\sqrt{6}$,则其标准不确定度 $u_v=0.4/\sqrt{6}=0.163\ \text{mL}$,相对不确定度 $u_{v_r}=0.163/1\ 000=0.000\ 163$ 。

(4)用移液管量取各溶液时均会有允许误差带来的不确定度。

①20 mL 移液管为 A 级,最大允许误差为±0.030 mL,假设为均匀分布, K 取 $\sqrt{3}$,则其标准不确定度 $u_{Y_1}=0.030/\sqrt{3}=0.017\ 32\ \text{mL}$,相对不确定度 $u_{Y_1r}=u_{Y_1}/20=0.000\ 87$ 。

②25 mL 移液管为 A 级,最大允许误差为±0.040 mL,假设为均匀分布, K 取 $\sqrt{3}$,则其标准不确定度 $u_{Y_2}=0.040/\sqrt{3}=0.023\ 09\ \text{mL}$,相对不确定度 $u_{Y_2r}=u_{Y_2}/25=0.000\ 92$ 。

(5)采用 A 级 25 mL 滴定管,最大允许误差为±0.04 mL,假设为均匀分布, K 取 $\sqrt{3}$,则其标准不确定度 $u_D=0.04/\sqrt{3}=0.023\ 09\ \text{mL}$,相对不确定度 $u_{Dr}=u_D/25=0.000\ 92$ 。

硫代硫酸钠标准溶液浓度计算公式如下:

$$C_N = \frac{C_K V_K}{V_N}$$

式中, V_N 为硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL。

硫代硫酸钠标准溶液浓度合成相对不确定度(u_{Cr})按下式计算:

$$u_{Cr}=(0.000\ 115\ 5^2+0.000\ 18^2+0.000\ 163^2+0.000\ 87^2+0.000\ 92^2)^{1/2}=0.001\ 245$$

2.2 天平称量

对样品进行称量时均会存在 0.1 mg 的天平不确定度, K 取 $\sqrt{3}$,得到质量标准不确定度(u_m)

如下:

$$u_m=0.1/\sqrt{3}=0.057\ 7\ \text{mg}=0.000\ 057\ 7\ \text{g}$$

2.3 温度

实验室温度控制为 $(23\pm2)\ ^\circ\text{C}$,水的膨胀系数为 $2.1\times10^{-4}\ ^\circ\text{C}^{-1}$,假设温度变化呈反正弦分布, K 取 $\sqrt{2}$,则其相对不确定度 $u_{Tr}=2\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{2}=0.000\ 30$ 。

2.4 碘元素物质的量

查 2007 年 IUPAC 元素周期表得 Ar(I) 为 126.904 47(3),则其标准不确定度 $u_i=0.000\ 03$,相对不确定度 $u_{ir}=0.000\ 03/126.904\ 47=2.36\times10^{-7}$,不确定度分量太小,不予考虑。

2.5 重复性

试验过程中炭黑有 0.500 0,0.250 0,0.125 0 和 0.062 5 g 四个称样量。

标准规定样品应进行平行测试,因此,测定结果的重复性对不确定度有影响。实验室某 8 个样品的重复性数据统计结果见表 2。不同称样量时炭黑吸碘值测定结果的重复性数据见表 3。

表 2 称样量为 0.500 0 g 时炭黑吸碘值测定的重复性

炭黑品种	测试值/(g · kg ⁻¹)			I ₁ -I ₂
	I ₁	I ₂	平均值	
N330	82.7	82.5	82.6	0.2
N326	80.1	79.9	80.0	0.2
N220	124.0	124.1	124.1	0.1
N234	122.4	122.1	122.3	0.3
N550	41.3	41.2	41.3	0.1
N660	38.9	38.7	38.8	0.2
N375	93.2	93.5	93.4	0.3
N339	91.5	91.1	91.3	0.4
平均值			84.2	0.225

假设数据为均匀分布,由此得到称样量为 0.500 0 g 时重复性的标准不确定度 $u_w=0.225/\sqrt{3}=0.129\ 9\ \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对不确定度 $u_{wr}=0.129\ 9/84.2=0.001\ 543$,质量称量引起的相对不确定度 $u_{mr}=0.000\ 057\ 7\ \text{g}/0.500\ 0\ \text{g}=0.000\ 115\ 4$ 。

称样量为 0.500 0 g 时炭黑吸碘值测定结果相对合成不确定度为

$$u_{Hr1}=(0.001\ 245^2+0.000\ 92^2+0.000\ 87^2+0.000\ 92^2+0.000\ 30^2+0.000\ 115\ 4^2+0.001\ 543^2)^{1/2}=0.002\ 546$$

表 3 不同称样量时炭黑吸碘值测定结果的重复性数据

g · kg⁻¹

项 目	样品编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0.250 0 g 称样量								
测定值	136.75	136.00	135.25	137.00	136.25	136.50	135.75	136.25
平均值				136.22				
0.125 0 g 称样量								
测定值	450.0	455.0	452.2	453.5	451.0	450.5	451.5	453.0
平均值				452.09				
0.062 5 g 称样量								
测定值	665	663	670	672	668	664	662	666
平均值				666.25				
极差				10				

称样量为 0.250 0 g 时,由贝塞尔公式可求得:

$$S(x)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^8(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}=0.558\ 0$$

一般测定以 2 份样品的测定平均值为报告结果,故其标准差 $U(x)=0.558\ 0/\sqrt{2}=0.394\ 6$,相对于吸碘值为 136.22 g · kg⁻¹来说,其相对不确定度为 0.002 897,称量引起的相对不确定度 $u_{mr}=0.000\ 057\ 7\ g/0.250\ 0\ g=0.000\ 230\ 8$ 。

称样量为0.250 0 g的炭黑吸碘值测定结果相对合成不确定度为

$$u_{Hr2}=(0.001\ 245^2+0.000\ 92^2+0.000\ 87^2+0.000\ 92^2+0.000\ 30^2+0.000\ 230\ 8^2+0.002\ 897^2)^{1/2}=0.003\ 540$$

称样量为 0.125 0 g 时,由贝塞尔公式可求得 $S(x)$ 为 1.68,标准差为 1.188,相对于吸碘值为 452.09 g · kg⁻¹来说,相对不确定度为 0.002 628,质量称量引起的相对不确定度 $u_{mr}=0.000\ 057\ 7\ g/0.125\ 0\ g=0.000\ 461\ 6$ 。

称样量为 0.125 0 g 的炭黑吸碘值测定结果相对合成不确定度为

$$u_{Hr3}=(0.001\ 245^2+0.000\ 92^2+0.000\ 87^2+0.000\ 92^2+0.000\ 30^2+0.000\ 461\ 6^2+0.002\ 628^2)^{1/2}=0.003\ 348$$

称样量为 0.062 5 g 时,样品的重复性较差,此时不适合用贝塞尔公式计算,一般用极差法替代, $S(x)=R/C$, R 为 8 个样品的极差,查极差系数 C 及自由度表得 $C=2.85$, $S(x)=3.508\ 8$,故其标准差为 2.481 5,相对于吸碘值为 666.25

g · kg⁻¹来说,相对不确定度为0.003 7,质量称量引起的相对不确定度 $u_{mr}=0.000\ 057\ 7\ g/0.062\ 5\ g=0.000\ 923\ 2$ 。

称样量为 0.062 5 g 的炭黑吸碘值测定结果相对合成不确定度为

$$u_{Hr4}=(0.001\ 245^2+0.000\ 92^2+0.000\ 87^2+0.000\ 92^2+0.000\ 30^2+0.000\ 923\ 2^2+0.003\ 7^2)^{1/2}=0.004\ 316$$

3 相对合成不确定度及扩展不确定度

各不确定度来源的相对不确定度或相对合成不确定度见表 4。

由于无法确定其不确定度分布,因此按常规取 K 为 2。不同称样量的扩展不确定度如表 5 所示。

4 不确定度主要来源分析及对策

由以上计算可以看出,炭黑吸碘值测定结果相对不确定度最大的是方法重复性和硫代硫酸钠标准溶液浓度标定。因此在测定过程中应注意以下事项。

(1)碘溶液移取时要准确,尤其在移取 20 mL 碘溶液时,平行测定移液管读数必须一致。

(2)硫代硫酸钠标准溶液滴定碘溶液过程中,2 次测定滴定管液面读数间隔一致。

(3)测试过程中温度保持在(23±2)℃。

(4)第 1 次测试前先将碘溶液和硫代硫酸钠标准溶液轻轻摇均匀。

(5)碘酸钾基准试剂的纯度为(99.96±0.02)%,要保证硫代硫酸钠标准溶液浓度 $C_N=$

表 4 各不确定来源的相对或相对合成不确定度

不确定度来源	相对或相对合成不确定度
25 mL 移液管允许误差	0.000 92
20 mL 移液管允许误差	0.000 87
硫代硫酸钠标准溶液浓度标定	0.001 245
碘原子物质的量	2.36×10^{-7}
温度	0.000 30
天平称量	
称样量为 0.500 0 g	0.000 115 4
称样量为 0.250 0 g	0.000 230 8
称样量为 0.125 0 g	0.000 461 6
称样量为 0.062 5 g	0.000 923 2
重复性	
称样量为 0.500 0 g	0.002 546
称样量为 0.250 0 g	0.003 540
称样量为 0.125 0 g	0.003 348
称样量为 0.062 5 g	0.004 316

(0.039 4±0.000 08) mol·L⁻¹,碘标准溶液浓度 C_I=(0.047 3±0.000 03) mol·L⁻¹。

(6)滴定过程中锥形瓶振摇速度不宜过快。

表 5 不同称样量的扩展不确定度

称样量/g	相对合成 不确定度	合成标准不确定度/ (g·kg ⁻¹)	扩展不确定度/ (g·kg ⁻¹)
0.500 0	0.002 546	0.21	0.42
0.250 0	0.003 540	0.48	0.96
0.125 0	0.003 348	1.54	3.08
0.062 5	0.004 316	2.86	5.72

5 结语

通过对炭黑吸碘值测定结果影响因素不确定度分量的分析,由实际测试数据及计算结果,得出炭黑吸碘值测定结果的最大影响因素是方法的重复性和硫代硫酸钠标准溶液浓度的标定,为炭黑吸碘值测定结果影响因素分析提供了依据。

参考文献:

[1] JJF 1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
[2] GB/T 3780.1—2006,吸碘值实验方法[S].

收稿日期:2012-08-21

绿色轮胎协同创新中心将建

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

青岛科技大学近日召开绿色轮胎协同创新中心建设工作研讨会,宣布将与软控股份有限公司、北京化工大学、杭州中策橡胶有限公司等联合申报建设绿色轮胎协同创新中心。

协同创新中心将依托青岛科技大学优势学科及国家、省部级研究平台,联合软控股份有限公司、北京化工大学、杭州中策橡胶有限公司等优势资源,构建“一院一谷”模式。按照“协同研发、成果共享”原则建设绿色轮胎研究院,组建六大技术创新平台,进行关键技术攻关;按照“股份捆绑、共赢共担”原则打造“橡胶谷”,搭建六大产业功能平台,加速科研成果的转化和孵化,形成科研与生产的良性循环。

绿色轮胎协同创新中心的目的是,建设成为一个相对独立运行的创新实体、世界水平行业人才的集聚高地、世界先进水平行业技术开发推广中心和高等学校内部管理体制改革的试验田。

(摘自《中国化工报》,2012-12-11)

一种橡胶混炼过程中门尼粘度的预报方法

中图分类号:TQ330.7+3 文献标志码:D

由浙江大学申请的专利(公开号 CN 101863088A,公开日期 2010-10-20)“一种橡胶混炼过程中门尼粘度的预报方法”,提供了一种橡胶混炼过程中门尼粘度的预报方法,即首先以工艺生产中积累的工艺参数和门尼粘度作为数据样本建立 1 个初始的离线模型,然后将这个离线模型运用到实际工艺线上,采集新的样本数据。若模型对新样本的预测误差超过预测误差阈值,则将此样本判断为有效样本,并将此有效样本加入到模型中,对模型参数进行在线动态更新,当模型中的样本个数超过预设的最大样本个数时将模型中的冗余样本剔除,使模型的样本个数控制在最大样本个数内。该发明基于可裁剪技术在不断提高模型精度的同时,能够有效控制模型复杂度,模型具有较好的收敛效果,可降低现有模型的计算量,能够对橡胶混炼过程中的门尼粘度提供准确的在线实时预报。

(本刊编辑部 赵 敏)