

标准与检测

橡胶中氧化锌含量测定的不确定度

苍飞飞

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

在科技快速发展的今天, 很多重要的决策都是建立在化学定量分析结果的基础上, 当我们使用分析结果时, 很重要的一点是必须对这些结果的质量有所了解, 换句话说, 就是必须知道用于所需目的时, 这些结果在多大程度上是可靠的。过去我们曾经把重点放在通过特定方法获得的结果的精密性上, 而不是它们对所定义的标准或 SI 单位的溯源性。随着化学技术不断的发展和进步, 度量可信度的一个有用的方法就是测量不确定度。不确定度即表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数。氧化锌是剖析硫化橡胶组成的重要参数之一, 通过对氧化锌的测定以及通过其他化学方法检测分析硫化体系、胶种、含胶量和配合剂含量, 对未知配方的硫化橡胶研究有重要的指导意义。

1 测量方法

试样经灰化, 溶解在盐酸中。加氯化铝和氯化铵使钙和镁以六氟合铝酸盐的形式沉淀, 铁、钛和过量铝的干扰通过与氟离子生成络合物而消除或减小, 最后以双硫脲和次甲基蓝为指示剂, 用 EDTA 二钠盐标准溶液滴定锌。

2 数学模型

$$x(\%) = \text{ZnO}(\%)$$

$$= \frac{V(\text{EDTA}) \times c(\text{EDTA}) \times 0.081379 \times 4}{m(\text{ZnO})} \times 100$$

$$= \frac{V(\text{EDTA}) \times c(\text{EDTA}) \times 81.379 \times 4}{m(\text{ZnO})} \times \frac{1}{10}$$

式中: $c(\text{EDTA})$ ——标液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$V(\text{EDTA})$ ——标液 EDTA 的体积, ml;

$m(\text{ZnO})$ ——样品称样量, g;

81.379——ZnO 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

4——从 100 容量瓶中移取 25 溶液。

3 各不确定度分量计算

根据实验情况分析, 影响测定结果的不确定度分量如下: 由 ZnO (氧化锌) 的摩尔质量 $M(\text{ZnO})$ 引入的不确定度 U_M ; 由标液 EDTA 的体积引入的不确定度 U_V ; 由 ZnO 的称量质量 $m(\text{ZnO})$ 引入的不确定度 U_m ; 由标液 EDTA 的浓度引入的不确定度 U_c 。

3.1 U_M 评估

从 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 最新版的原子量表中查得 ZnO 中各元素的原子量和不确定度, 如表 1 所示。

表 1 元素的原子量和不确定度

元素	原子量	不确定度	标准不确定度
Zn	65.38	± 0.0001	0.000058
O	15.9994	± 0.0003	0.00017

对于每一个元素来说, 标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布的极差计算得到的。因此相应的标准不确定度等于查得数值除以 $\sqrt{3}$ 。

各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量如表 2 所示。

表 2 各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量

	计算式	结果	标准不确定度
Zn	1×65.38	65.38	0.000058
O	1×15.9994	15.9994	0.00017

表 2 各数值的不确定度是由表 1 各元素的标准不确定度数值乘以原子数计算得到的。

ZnO 的摩尔质量为:

$$M(\text{ZnO}) = 65.38 + 15.9994 = 81.3794 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$U_M = \sqrt{(0.000058)^2 + (0.00017)^2} = 0.00018$$

3.2 U_V 评估

3.2.1 滴定体积的重复性

该重复性已通过实验合成重复性考虑了。

3.2.2 校准

检定证书已经给出了滴定体积的准确性范围为 ±0.05, 假定为三角分布。标准不确定度为:

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.0204$$

3.2.3 温度

假定温度的波动范围为 ±3 °C (置信水平为 95%)。同样, 由水的膨胀系数 $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 得到:

$$\frac{19 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.006\text{ml}$$

因此, 因温度控制不充分而产生的标准不确定度为 0.006ml。

合并各不确定度分量得到体积 V (EDTA) 的不确定度 u_v :

$$U_v = \sqrt{0.006^2 + 0.0204^2} = 0.0213\text{ml}$$

3.3 U_m 评估

在称量 ZnO 时, 我们用了 TG328A 型机械天平, 其性能如表 3 所示。

表 3 天平的性能参数

空称天平	$S_0 = 0.1\text{mg}$
全量天平分度值	$S_p = 0.1\text{mg}$
空称天平示值变动性	$\Delta_0 = 0.4$ 分度
全量天平示值变动性	$\Delta_p = 0.7$ 分度
横梁不等臂性误差	$Y = 3.2$ 分度

3.3.1 从天平的分辨率考虑

对分度值为 d 的天平, 估读 d/5, 按均匀分布, 由分辨率带来的标准不确定度为:

$$U_d(\overline{\Delta m}) = \left(\frac{d/5}{\sqrt{3}}\right) \times \sqrt{2} = \frac{0.1\text{mg}/5}{\sqrt{3}} \times \sqrt{2} = 0.016(\text{mg})$$

因子来自二次读数, 一次为标准砝码, 另一次为被测砝码。

3.3.2 线性漂移带来的标准不确定度

估计天平的线性漂移速率, 依据可以是示值变动性, 实际测量 6 次, 每次漂移约为示值变动性的 1/6。

$$U_{\text{drift}}(\overline{\Delta m}) = \frac{\frac{1}{6} \Delta P}{\sqrt{3}} = \frac{\frac{1}{6} \times 0.7}{\sqrt{3}} = 0.0067(\text{分度}) = 0.017(\text{mg})$$

与天平有关的标准不确定度为 U_m :

$$U_m = \sqrt{U_d^2(\overline{\Delta m}) + U_{\text{drift}}^2(\overline{\Delta m})} = \sqrt{0.016^2 + 0.007^2} = 0.017(\text{mg})$$

3.4 U_c 评估

因考虑到标液时实验环境, 条件控制较严格,

双人八平行数据严格把握, 滴定管体积误差, 温度误差均予以补正等因素, U_c 于常量百分含量的结果影响会很小, 因此忽略不计。

4 合成

由公式得:

$$x(\%) = \text{ZnO}(\%) = \frac{14.20 \times 0.01089 \times 81.379 \times 4}{0.5012} \times \frac{1}{10} = 2.51\%$$

对公式求偏导, 将各不确定度合并得:

$$U_x = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial M}\right)^2 \times U_M^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)^2 \times U_V^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)^2 \times U_m^2} \times \left(\frac{1}{10}\right)^2 = \sqrt{\frac{c^2 \times V^2 \times U_M^2}{m^2} + \frac{M^2 \times c^2 \times U_V^2}{m^2} + \frac{M^2 \times c^2 \times V^2 \times U_m^2}{m^4}} \times \left(\frac{1}{10}\right)^2 = \sqrt{3.05 \times 10^{-9} + 1.41846145 \times 10^{-3} + 7.25288413 \times 10^{-1}} \times \frac{1}{100} = 0.085\%$$

5 重新评估显著性不确定度分量

V (EDTA) 不确定度分量是最大的。滴定 ZnO 消耗 EDTA 的体积 V 受三种量的影响: 滴定所消耗体积的重复性、活塞滴定管的校准、滴定管滴定时的温度与滴定管校准时的温度之间差异。对比各分量的大小, 校准是最大的。所以该分量必须研究透彻。

V_T 校准的标准不确定度是由供应商假定为三角形分布计算得到的数据。分布形状选择的影响见表 4。

表 4 不同分布假定的影响

分布	因子	$u(V_{T, \text{cal}}) / \text{ml}$	$u(V_T) / \text{ml}$	$u(c) / (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$
矩形	$\sqrt{3}$	0.017	0.019	0.00011
三角形	$\sqrt{6}$	0.012	0.015	0.00009
正态*	$\sqrt{9}$	0.010	0.013	0.000085

注: 因子 $\sqrt{9}$ 来源于 ISO 导则 4.3.9 注 1 的因子 3

根据 ISO 指南 4.3.9 注 1: “对于正态分布, 期望值为 u , 标准偏差为 σ , 区间 $u \pm 3\sigma$ 覆盖了 99.97% 的分布。因此, 如果上下限 a_+ 和 a_- 规定了 99.73% 的界限, 而不是 100% 的界限, 则 X_j 可以假定大致为正态分布, 而不是对 X_j (在区间内) 所知无几, 那么, $u^2(X_j) = a^2/9$ 。相对地, 半宽度为 a 的对称矩形分布的方差为 $a^2/3$, 而半宽度为 a 的对称三角形分布的方差为 $a^2/6$ 。相对于这三种分布的假定的差别, 这三种分布的方差却处于同一数量级是非常令人惊讶的。”

(下转第 21 页)

个长 6.3mm, 宽 0.2 μ m 的刀刃。随着测试次数的增加, 刀具的锐度会降低, 测试结果也会随之变化。因此保证刀具锐度在一定范围, 控制试验结果是非常重要的。根据表 1 所示, 随着测试次数的增加, 刀具的锐度对测试数据的影响非常明显, 因此根据测试样品的数量应定期用标准橡胶配方制作的胶料进行刀具试验状态的校准, 并将标准胶料测试样品的重量损失控制在一定的范围内。

表 1 切削刀具使用次数对测试结果的影响

切削刀具的使用次数/次	胶料硬度/度	重量损失/g	直径减小/mm
1	64	1.8250	3.16
100	64	1.7747	3.00
200	64	1.6825	2.96
300	64	1.5235	2.86
400	64	1.4424	2.38
500	64	0.9332	1.62
600	64	0.4394	0.40

3.4 测试参数的选择

在测试过程中, 试样轮以一定的速度旋转, 在规定的时间内刀具以一定的打击频率对试样进行磨削。选择不同的打击频率、测试时间、试样轮转速能得到不同的测试结果。表 2~表 4 显示不同的切削频率、测试时间、试样轮转速对测试结果有明显的影响。可以看出随着切削频率的提高, 测试时间的增加, 试样轮转速的增大, 磨削量随之增大。如果切削频率、测试时间、试样轮转速选择过小, 测试结果会偏小, 不利于比较试验结果; 反之, 切削频率和试样轮转速选择过大(切削频率大于或等于每分钟 70 次, 试样轮转速大于或等于 800 rpm)时, 不仅测试结果偏大, 测试中引起悬臂跳动, 测试不稳定, 也影响测试结果和仪器的使用寿命。测试时间过长, 测试结果偏大, 测试耗时, 也增加了仪器的磨损。因此, 为合理科学的进行测试, 推荐使用测试时间: 10min, 试样转速: 750 \pm 10rpm, 切削频率: 60rpm 的测试条件。

(上接第 19 页)

因此, 影响量的分布函数的选择对合成标准不确定度 $U(x)$ 数值的影响并不明显, 所以将之假定为三角形分布有充分的理由。

6 扩展不确定度的评定

取扩展因子 $k=2$, 得扩展不确定度

表 2 不同切削频率对测试结果的影响

样品编号	切削频率次/min	胶料硬度/度	重量损失/g	直径减小/mm
1	30	64	0.6696	1.08
2	40	64	0.7394	1.12
3	50	64	1.1246	1.74
4	60	64	1.4331	2.32
5	70	64	1.8879	3.24
6	80	64	2.7645	5.26

表 3 不同试样转速对测试结果的影响

样品编号	试样轮转速/rpm	胶料硬度/度	重量损失/g	直径减小/mm
1	300	64	0.4118	0.52
2	400	64	0.5444	0.88
3	500	64	0.7677	1.20
4	600	64	1.0657	1.76
5	700	64	1.3312	2.24
6	800	64	1.5167	2.54
7	900	64	1.9168	3.42

表 4 不同测试时间对测试结果的影响

样品编号	测试时间/min	胶料硬度/度	重量损失/g	直径减小/mm
1	5	64	0.6612	0.92
2	10	64	1.6691	2.94
3	15	64	2.3437	4.00
4	20	64	3.3752	6.44
5	25	64	3.9488	7.86

4 用于胶料配方的优选

通过耐切削性能测试方法检测得到的试验数据, 对轮胎产品进行了配方的优选。产品于 2004 年投产后, 经过实际里程的验证, 在矿山、井下等恶劣、苛刻的条件下, 轮胎有良好的耐磨、抗刺扎性能, 轮胎使用寿命平均提高 50% 以上, 客户反映良好。说明该测试方法能够为配方设计提供可靠的数据, 有效的指导胶料配方优选和设计, 预测和评估胶料在苛刻环境下的胶料耐磨性能。

$$U_{rel}[x(\%)]:$$

$$U_{rel}[x(\%)] = 2 \times U_x = 2 \times 0.085\% = 0.17\%$$

7 小结

由以上分析得到此次氧化锌实验结果为 2.51% 时的扩展不确定度为 0.17%。