

## 摘要

标准溶液作为分析测试的“标准物质”，广泛用于工业、农业、食品、卫生、环保、技监、商贸及社会的各个领域。保证标准溶液的准确定值意义重大。

本文应用质量滴定法为硝酸银标准溶液定值，按照国家颁布的国家计量技术规范《测量不确定度评定与表示》JJF1059—1999的规定建立了硝酸银标准溶液不确定度的评定步骤。分析了容量滴定和质量滴定两种定值方法，分析工作者应根据实际需要选用合适的定值方法。比较了有证二级标准物质和工作基准试剂，使用有证标准物质代替工作基准试剂，提高测量结果的可信度。比较了不同水质（自来水、去离子水、蒸馏水、膜过滤水、灭菌水）配制的硝酸银标准溶液的稳定性，发现由蒸馏水配制的溶液稳定性较好，常温下可稳定一个月。最后用蒸馏水配制的硝酸银标准溶液测定了工业铵梯炸药中食盐的含量。

关键词：标准溶液 不确定度 质量滴定 稳定性

## Abstract

Reference solution is used as the “reference materials” in many fields such as industrial, agriculture, food, sanitation, environmental protection, technology supervision and economical trade. Keeping the correct value of the reference solution makes great sense.

The value of reference solution is measured by gravimetric titrimetry in this paper. The process of evaluating uncertainty is established according to JJF1059-1999 *Evaluation and Expression of Uncertainty in Measurement*. Both traditional titrimetry and gravimetric titrimetry are analyzed. The worker should choose method according to practical needs. The certified reference materials and working primary reagent are compared. We should choose CRM when permitted. The stable ability of  $\text{AgNO}_3$  reference solution made by different kinds of water (tap water, deionized water, distilled water, water passing membrane and sterilized water) are studied. It is found that the reference solution made by distilled water is better. It is stable for one month in the ordinary temperature. We use the  $\text{AgNO}_3$  reference solution to measure the content of  $\text{NaCl}$  in practice.

**Key word:** reference solution, uncertainty, gravimetric titrimetry, stability

## 声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名： 王承涛 2006年6月26日

## 学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名： 王承涛 2006年6月26日

## 1 绪论

### 1.1 标准溶液的配制

标准溶液作为分析测试的“标准物质”，广泛用于工业、农业、食品、卫生、环保、技监、商贸及社会的各个领域，用来测量被测成分的含量。保证标准溶液在一段时间内的准确性是非常重要的。标准溶液配制时在方法、使用仪器、量具、试剂等方面都有严格的要求，一般按照GB601—2002《标准溶液配制和标定标准》的要求进行，标准溶液的制备过程每一步都要做到精密、准确。然而，一些标准溶液配制复杂<sup>[1]</sup>，操作繁琐<sup>[2]</sup>，成本较高<sup>[3]</sup>，还可能会造成污染<sup>[4]</sup>。科研人员希望研制出稳定的准确的标准溶液，可以直接使用。目前已有科研工作者从配制方法<sup>[5][6]</sup>、稳定性<sup>[7][8]</sup>等方面入手进行了研究。

#### 1.1.1 标准物质 (Reference Material) 的要求

按照“国际标准化组织指南 30-1981<sup>[9]</sup>” (ISO Guide 6)，标准物质是具有一种或多种足够均匀并很好地确定了特征量值，用于校准仪器、评定测试方法或给材料赋值的物质或材料。<sup>[10]</sup>标准物质可以在一地与另一地之间传递量值（物理的、化学的、生物的、工程的）。<sup>[11]</sup>有证标准物质 (CRM) 是赋有证书的标准物质，其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定，使之可溯源到准确复现的用于特性值的计量单位，而且每个标准值都附有给定置信水平的不确定度<sup>[11]</sup>。

标准物质是以特性量值的稳定性、均匀性和准确性为主要特征的。这三个特性也是标准物质的基本要求。

稳定性是指标准物质在规定的时间内和环境条件下，其特性量值保持在规定范围内的能力。影响因素有：光、温度、湿度等物理因素；溶解、分解、化合等化学因素和细菌作用等生物因素。稳定性表现在：固体物质不风化、不分解、不氧化；液体物质不产生沉淀、不发霉；气体和液体物质对容器内壁不腐蚀、不吸附等等。

均匀性是物质的一种或几种特性具有相同的组分或相同的结构的状态。从理论上讲，如果物质各部分之间的特性没有差异的话，那么该物质就之一定义的特性而言是完全均匀的。然而，物质之间特性量值是否存在差异，必须用实验的方法才能确定。因此，所谓均匀性指的是物质各部分之间特性差异不能用实验的方法检测出来。这样，均匀性的实际概念就包括物质本身的特性和所用的计量方法的某些参数。

准确性是指标准物质具有准确计量的或严格定义的标准（亦可称保证值或鉴定值）。当用计量方法确定标准值时，标准值是被鉴定特性量之真值的最佳估计，标准值与真值的偏离不超过计量不确定度。

我国将标准物质分为基准物质、一级标准物质和二级标准物质。基准物质采用公

认的并经过量值比对的绝对测量法或是国家批准的基准装置定值,其量值可直接溯源到国际单位,具有最高的准确度。一级和二级标准物质时采用多种定值方法,准确度分别达到国内作高水平 and 满足实际需要的标准物质<sup>[12]</sup>。

任何测量,特别是任何定量化学分析,都必须使用参比要素,以便确保对于相关的基本量具有证据的溯源性。这是结果准确的基本条件<sup>[13]</sup>。通过具有规定的不确定度的连续比较链,使测量结果或标准的量值能够与规定的参比基准,通常是与国家基准或国际基准联系起来,这就是溯源性的定义<sup>[14]</sup>。参比基准可以是SI的基本单位或其导出单位,也可以是某一习用标度,也可以使国家的或是国际标准中描述的方法所得到的值为基础而建立的。关于溯源性还应考虑“连续比较链”的要求。作为化学成分的测量,建立溯源性常常涉及到许多步骤,例如被分析物需采样、溶解萃取以及色谱分离等过程之后才能通过分析仪器的物理响应来测定,任一步骤溯源链的断裂都会导致测量的错误。

溯源性表达了“一条通往一些较高水平或权威机构的连续通道”,这条通道畅通的情况需要有不确定度来表达,也就是说溯源性程度的量化需要由不确定度来描述。不确定度小表示这个连续通道没有什么障碍,溯源性好。因此,在溯源性的定义中,在比较链的概念中,即要求其连续性,有要求以规定的不确定度进行比较,只有这样才能保证最终测量结果能以确定的不确定度溯源至基本单位或标准。为了保证化学分析的溯源性使用有证标准物质近年来越来越多<sup>[15]</sup>,只要有证标准物质可以供应,今后使用还会继续增加。

### 1.1.2 配制水质的要求

根据中华人民共和国国家标准GB6682-92《分析实验室用水规格及试验方法》(见附录A)的规定,分析实验室用水分为三个级别:一级水、二级水和三级水。

一级水用于有严格要求的分析实验,包括对颗粒有要求的试验,如高效液相色谱用水。一级水可用二级水经过石英设备蒸馏或离子交换混合床处理后,再经过0.2 μm微孔滤膜来制取。二级水用于无机痕量分析等试验。二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。三级水用于一般的化学分析实验。三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

长久以来,各院校化学实验室普遍反映制水劳动强度大,制水成本高,水质不稳定。人们也在寻找改进的方法。采用复一混床制水系统,树脂再生在带过滤装置的再生桶中进行,可大大降低制备成本,提高水质<sup>[16]</sup>。采用高温离子交换树脂提高吸附能力<sup>[17]</sup>。对离子交换纯水机,其阴树脂的再生处理要依次进行酸洗—碱洗的步骤<sup>[18]</sup>。近年来膜分离技术被广泛用于化工<sup>[19]</sup>、医药<sup>[20][21]</sup>、电子<sup>[22][23]</sup>等行业所用纯水的制备中。膜分离技术主要包括反渗透<sup>[24]</sup>、纳滤<sup>[25][26]</sup>、超滤<sup>[27]</sup>、微滤<sup>[28]</sup>。膜分离技术不存在相互

转换,不需加热,能耗少,分离效率高,操作简单,在国内外得到了迅速的发展<sup>[29]</sup>。

配制溶液所用水的水质对溶液的保质期有很大的影响。配制高锰酸钾溶液一般使用去离子水,去离子水中的一些还原性有机物如游离甲醇、甲醛等能使 $\text{KMnO}_4$ 溶液分解,影响溶液稳定性<sup>[30]</sup>。用普通去离子水代替去离子除氧水,以用同样方法配制的硫化物标准使用液,贮于棕色瓶子中,在冰箱中密封保存,亦可稳定半年以上<sup>[31]</sup>。

因此在配制标准溶液时应选择合乎要求的最佳水质,然而在国内并没有对配制标准溶液的水质给以足够的重视,国家标准中对配制标准溶液的水质也没有明确的规定。

## 1.2 标准溶液的定值

标定时,不可忽略GB601—2002《标准溶液配制和标定标准》的规定(平行试验次数不得少于8次,两人各作4次)。此外,标准溶液必须由专人配制。制备好的标液,在标签上除注明名称、浓度、配制日期外,还应注明保质期和标定人,这样既可以有效地保证标准溶液的浓度质量,又可以增强标定人的责任感,以保证标定的标准溶液浓度准确可靠。

### 1.2.1 标定方法

对溶液标定的方法有很多种,最常见的是容量滴定法,它操作简便快速,但是它要求标定标准溶液时必须分别独立对2~3份基准试剂平行测定,平行测定结果的相对误差要小于2%,但由于容量法本身的缺陷,其环境、人为造成的误差因素较多,所以对这样技术要求很高的标定方法,不是每个分析人员都能完全胜任的。近年来有人提出标定的其他方法,如光度标定法<sup>[32]</sup>、质量滴定法等。

### 1.2.2 终点确定

电位滴定法是利用电极电位的变化来指示滴定终点的容量分析方法。电位滴定法测定的是被测离子的总浓度。电位滴定法能够根据电极电位的突跃来指示滴定终点的到达。电位滴定的终点不必知道终点电位的准确值,只需知道电位值得变化。确定终点的方法有作图法和二级微商法。实际中,分析工作者已经使用电位滴定法测定被测物含量<sup>[33]</sup> <sup>[34]</sup>。特别是当被测物分析流程长<sup>[35]</sup>、终点颜色变化不明显<sup>[36]</sup>、或成分复杂,干扰物质较多时,电位滴定法显示出它的优越性<sup>[37]</sup>。

### 1.2.3 不确定度的评定

#### 1.2.3.1 不确定度的意义及国际动态

在科学技术和生产中,认识事物需要大量的测量工作。测量结果的质量如何,要

用不确定度来说明。不确定度,顾名思义即测量结果的不能肯定程度,反过来也即表明该结果的可信赖程度。它是测量结果质量的指标。不确定度越小,所述结果与被测量真值越接近,质量越高,其使用价值也越高;不确定度越大,测量结果的质量越低,其使用价值也越低。在报告物理量的测量结果时,必须给出相应的不确定度,一方面便于使用它的人评定其可靠性,另一方面也增强了测量结果之间的可比性。测量不确定度必须正确评定。不确定度如果评定过大,会使用户认为现有的测量水平不能满足需要而去购买更加昂贵的仪器,导致不必要的投资,造成浪费,或对检定实验室的服务工作产生干扰;不确定度评定过小,会因要求过于严格对产品质量、生产加工造成危害,使企业蒙受经济损失。不确定度在本质上是由于测量技术水平、人类认识能力所限造成的<sup>[39]</sup>。同时它也是判定基准标准精度、检定测试水平高低、测量设备质量的一个重要依据。在ISO/IEC导则25“校准实验室与测试实验室能力的通用要求”中指明,实验室的每个证书或报告必须包含有关评定校准或测试结果不确定度的说明。ISO9001中规定使用时应保证所用设备的测量不确定度已知。1927年,海森堡提出了量子力学的不确定关系,又称测不准关系,1970年前后,一些学者逐渐使用不确定度一词,但其含义不清。鉴于国际间理解和表示不确定度的不一致,1980年国际计量局(BIPM)在征求各国及国际专业组织意见的基础上,提出了实验不确定度建议书INC-1(1980),该建议书得到了国际计量委员会的批准。1986年,国际标准化组织ISO,国际电工委员会(IEC),国际计量委员会(CIPM),国际法制计量组织(OIML)组成了国际不确定度工作组,负责制定在标准化、检定、实验室认证及计量服务中使用的测量不确定度指南<sup>[39]</sup>。国际不确定度工作组经多年研究、讨论,征求各国及国际专业组织意见,反复修改,1993年制定了《测量不确定度表示指南》(简称指南GUM)<sup>[40]</sup>,由ISO出版成为国际组织的重要权威文献。

GUM自1993年出版以来,在世界范围内得到了广泛的应用和发行。美国标准与技术研究院(NIST)于1993年制定了基于GUM的《NIST评定与表示测量结果不确定度准则》,所有NIST报告均以它为依据。欧洲实验室认证合作体(EAL,加拿大国家研究委员会(NEC),北美测量标准协作体(NORAMET),北美校准合作体(NACC),新加坡实验室认证体(SINGLAS),英国国家实验室认可委员会(NAMAS)都已采用GUM。我国有关部门及人士对此也极为重视,中国计量科学院于1996年11月制定了《测量不确定度规范》。1999年1月又发布了国家计量技术规范《测量不确定度评定与表示》JJF1059——1999<sup>[41]</sup>。GUM的颁布与实施,使不确定度的评定与表示在世界范围内有了统一标准,从而推动不确定度的研究和应用进入一个新阶段。

### 1.2.3.2 我国的形势

我国不确定度的应用刚刚起步,虽然有文献介绍不确定度的应用<sup>[42-48]</sup>,但是要真

正科学地把现代不确定度理论用于实践,还有很大的差距,在从传统方式向现代不确定度的转变过程中存在着混乱和许多错误。目前不确定度的应用大多仅限于校准测试实验室<sup>[49-51]</sup>、仪器分析测试<sup>[52-57]</sup>,而在实际生产维护应用较少。在实际生产现场对不确定度的理解、应用,都存在很大的问题,如误差、准确度、精密度与不确定度等概念的混淆,从而引起这些概念在使用中的混乱。

### 1.2.3.3 不确定度对化学测量的影响

在过去十年,人们试图避免夸大国家国际基准测量的可靠性,因而不确定度的概念随之发展<sup>[58]</sup>。这些基准通过逻辑和物理的传递可转移到其他实验室,从而不同时间和不同地点的测量具有可比性。如果不存在测量系统的可比性和溯源性,科学家和工程师的劳动将没有用处。

通过分配给CRM(认证标准物质)一个认证值。不确定度传递到国家标准局的化学家。CRM是有确切固定含量的细心制备的物质。制备的实验室花费很大努力确保均匀性、降低偏倚和随机误差。最后的目的是在高的置信水平下使真值存在于一个区间内。不确定度提供一个窄的区间,传递到其他实验室评估相同材料中去<sup>[59]</sup>。

不确定度的概念应用到分析化学CRM上是成功的。分配的浓度值在量级上是可靠的。但由于物理测量内部固有的变化和化学操作的变化而具有不确定度。然后这些标准物质成为国家标准物质的参考点,国家标准物质来用于实验室间和不同测量间的比较<sup>[60]</sup>。然而每产生一个新测量值,由于不确定度传递而使不确定度增加,对分析结果评定和表征不确定度带来影响<sup>[61]</sup>。不确定度将提供有力的工具来正确表达测量结果,包括选择有效数字位数。估计不确定度的过程将更清晰地鉴别出分析方法的弱点使实验室注重关键步骤或考虑替代措施。数据使用者将被告知不确定度的含义,避免迷惑,一旦这一概念通用,它将有助于顾客提出质量要求,根据质量成本平衡选择合适的实验室。同样,不确定度会帮助实验室容易地选择合适的方法以达到要求的数据质量。在解释数据判断合格与否时必须考虑不确定度区间。

化学测量的不确定度是分析工作者的质量指标。分析工作的品质保证就是确保分析数据的不确定度满足使用者的需求。化学分析的不确定度的引入明确了分析的质量指标,解决了单值测量结果可能引起的异议和误判,分析结果的不确定度的引入使得分析结果更明确,减少了使用中的不确定性。化学分析的不确定度的评定和使用是一个推广走向标准化的过程,将逐步象误差的概念一样得到广泛的应用。但是国内当前的状况还缺少这种气氛,不确定度的概念不被分析工作者清晰了解,不确定度的应用并未普及<sup>[62]</sup>。相比物理测量中不确定度的评定还有很长的差距要弥补。当前应用中,分析数据的不确定度评定或以其他概念代替,新方法的不确定度未提供,旧有的分析方法的不确定度尚待评定。总之,不确定度的评定和推广要很多工作者的努力,使之

为新一代的化学分析质量标准。

化学测量中绝大部分利用标准物质。量值的溯源是通过各级标准量具传递到下一级。化学测量量值的溯源性通过标准物质逐级传递。标准物质的等级和质量是确保化学计量准确的关键。不确定度在整个化学分析领域的广泛应用首先要从标准物质的不确定度评定做起。标准物质的不确定度评定是化学分析领域的一项基础性工作。标准溶液在化学分析尤其是仪器分析中占有相当比例。而当前公开发表的文献鲜有标准溶液不确定度评定方面的报道,只有在一些标准物质研制报告中有少数不确定度评定的资料<sup>[63]</sup>,缺少对于标准溶液不确定度评定方面的系统全面的研究与应用<sup>[64]</sup>。因此,对标准溶液检测不确定度的全面而正确评定,已经成为当前我国化工行业生产及质量保证中急待解决的问题。

### 1.3 标准溶液的贮存

标准溶液的贮存容器要求具有吸附性小,水溶性小,渗水性小,化学稳定性好,密封性好,便于保存等特性。玻璃由于具备了以上特点,所以实验室通常使用玻璃试剂瓶贮存标准溶液。最新实验证明:塑料瓶保存标准溶液的效果优于玻璃瓶,原因有二:其一,在贮存溶液时,玻璃本身所含的各种微量元素被侵蚀而有痕量离子溶入溶液<sup>[65]</sup>。其二,在溶液挥发的问题上塑料瓶保存标准溶液的效果也优于玻璃瓶<sup>[66]</sup>。因此,贮存低浓度的溶液时,最好选用塑料瓶。

标准溶液贮存容器的洗涤也是一种技术性的工作。洗涤是否符合要求,直接影响标准物质的准确度和精密度。针对不同的容器和不同沾污物质,采用不同洗涤液能有效地洗净容器<sup>[67]</sup>。

### 1.4 标准溶液的使用

配制好的标准溶液在使用时,必须以不影响标准溶液准确度为指导思想。

①测定使用的标准溶液必须在有效期限内,超过有效期限的标准溶液必须重新配制或标定。

②标准溶液使用时的条件尽量与标定时条件相同,以减少系统误差。

③用移液管从标准溶液中吸取溶液时,移液管必须是洗涤干净的,且外表面不应留有水分,特别是下端部分。

④滴定管在装标准溶液之前,必须先将其洗涤干净,然后用标准溶液润洗3遍以上,最后将标准溶液加至“0”刻度以上,使用时,每次都从“0”开始,以减少系统误差。

### 1.5 本论文的研究内容和目的

本文选择有代表性的硝酸银标准溶液为对象,通过对不确定度的来源深入了解和

认识,对不确定度进行全面评估和正确评定,形成评定标准溶液不确定度的一般程序。  
分析标准溶液不确定度的影响因素,从而对配制过程中的重要环节加以重视。

应用质量滴定法、容量滴定法对标准溶液定值,并对两种方法进行了分析;

将有证标准物质同工作基准试剂比较,倡导推广使用有证标准物质;

比较不同水质对标准溶液稳定性的影响,对比分析了配制硝酸银溶液的较佳条件;

质量滴定法、容量滴定法在工业炸药中组分测定中的应用。

## 2 硝酸银标准溶液配置研究

许多因素影响标准溶液定值的准确性,溶剂的选择就是其中之一。水中含有多种杂质,如电解质、有机物、颗粒物、微生物和溶解气体。这些杂质有可能与硝酸银反应影响定值的准确性。本章中针对水中的电解质、有机物、颗粒物和微生物等杂质,采取了离子交换、蒸馏、膜过滤、灭菌等步骤对自来水进行了处理,对不同水配制的硝酸银标准溶液并对溶解过程进行了热分析。

### 2.1 材料与方法

#### 2.1.1 主要仪器

C-80 微热量热仪 (附录 E)	SETAREM 公司
磁力加热搅拌器	上海南汇电讯器材厂
pHS-25 数显 pH 计	上海精密科学仪器有限公司
216 型银电极	上海精密科学仪器有限公司
232 型甘汞电极	上海光电器件厂
110 型电子分析天平	中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司
DDS-11A 电导率仪	上海第二分析仪器厂
强碱性苯乙烯系阴离子交换柱	国药集团化学试剂有限公司
强酸性苯乙烯系阳离子交换柱	中国医药上海化学试剂公司
0.22 $\mu$ 膜过滤器	上海新亚净化器件厂
电热手提压力蒸汽消毒器	上海医用核子仪器厂
茂福炉	埠新市仪器厂
电热液浴恒温箱	华东工学院工厂
4300 pro 紫外可见分光光度计	Amerham Bioscience 公司

#### 2.1.2 主要药品

硝酸银	天津市科密欧化学试剂开发中心
氯化钠——二级标准物质	国家标准物质研究中心

#### 2.1.3 水的制备方法

##### 2.1.3.1 去离子水的制备

利用阴、阳离子交换树脂上的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$  分别与溶液中的其他阴、阳离子交换的能力制备去离子水。

### 2.1.3.2 蒸馏水的制备

使用石英亚沸蒸馏器制备蒸馏水。

### 2.1.3.3 膜过滤水的制备

将蒸馏水通过 0.22 $\mu$  的微孔滤膜得到膜过滤水。

### 2.1.3.4 灭菌水的制备

用上海医用核子仪器厂生产的电热手提压力蒸汽消毒器对膜过滤水进行灭菌得到灭菌水。

## 2.1.4 水质测定方法

### 2.1.4.1 pH 值的测定

用 pHS-25 数显 pH 计测定。

### 2.1.4.2 电导率的测定

用 DDS-11A 电导率仪测定。

### 2.1.4.3 吸光度的测定

用 4300 pro 紫外可见分光光度计测定。

## 2.1.5 硝酸银标准溶液标定方法

称取 0.1g 于 (500~600)  $^{\circ}\text{C}$  灼烧至恒重的基准氯化钠, 称重至 0.0001g。溶于 35mL 不同的水中, 加 5mL 淀粉溶液 (10g/L), 用配制好的硝酸银溶液滴定。用 216 型银电极作指示电极, 用 232 型甘汞电极作参比电极。按 GB9725 (见附录 B) 中二级微商法确定终点。实验装置图见附录 D。

硝酸银溶液的质量分数按式 (2.1.5.1) 计算:

$$m\%_{\text{AgNO}_3} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times m_{\text{NaCl}} \times P_{\text{NaCl}}}{m_{\text{AgNO}_3\text{溶液}} \times M_{\text{NaCl}}} \times 100 \quad (2.1.5.1)$$

式中  $m\%_{\text{AgNO}_3}$  ——硝酸银的质量分数

$m_{\text{AgNO}_3\text{溶液}}$  ——硝酸银溶液的质量

$M_{\text{AgNO}_3}$  ——硝酸银的分子量

$m_{\text{NaCl}}$  ——氯化钠的质量

$P_{NaCl}$  ——氯化钠的纯度

$M_{NaCl}$  ——氯化钠的分子量

### 2.1.6 不确定度评定方法

#### 2.1.6.1 标准 A 类不确定度评定 (type A evaluation of uncertainty)

##### 2.1.6.1.1 定义

用对观测列进行统计分析的方法来评定标准不确定度。

##### 2.1.6.1.2 A 类不确定度评定的自由度和评定流程

对于独立重复测试, 自由度  $\nu = n - 1$  ( $n$  为测量次数)。

对于最小二乘法<sup>[68]</sup>, 自由度  $\nu = n - t$  ( $n$  为数据个数,  $t$  为未知数个数)。

A 类不确定度的评定流程如图 2.1.6.1.2.1:

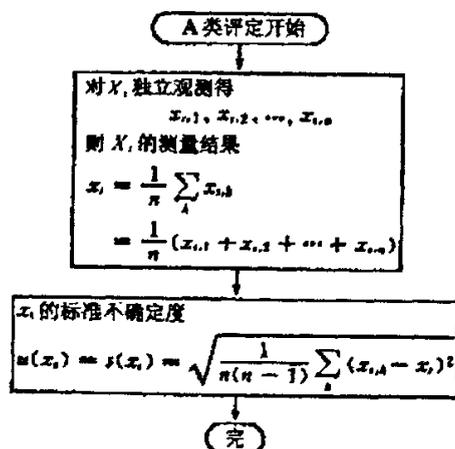


图 2.1.6.1.2.1 A 类不确定度的评定流程

评定的基本方法见附录 C.1。

#### 2.1.6.2 B 类不确定度 (type B evaluation of uncertainty)

##### 2.1.6.2.1 定义

用不同于观测列进行统计分析的方法来评定标准不确定度。

##### 2.1.6.2.2 来源

如果实验室拥有足够的时间和资源, 我们就可以对不确定度的每个了解到的原因进行详尽的统计研究。譬如, 采用不同类型的仪器、不同的测量方法、方法的不同

应用以及测量理论模型的不同近似等。于是，所有这些不确定度份量就可以用观测列的统计标准差来表征。换言之，所有的不确定度分量都可以用 A 类评定得到。然而，这样的研究并非经济可行，很多不确定度分量实际上还必须用别的方法来评定。当被测量  $X$  的估计值  $x_i$  不是由重复观测得到的，其标准不确定度  $u(x_i)$  可用  $x_i$  的可能的有关信息或资料来评定。

B 类评定的信息来源由以下六项：

- A) 以前得观测数据
- B) 对有关技术资料 and 测量仪器特性的了解和经验
- C) 生产部门提供的技术说明文件
- D) 校准证书、检定证书或其他文件提供的数据、准确度的等别或级别，包括目前暂在使用的极限误差等；
- E) 手册或某些资料给出的参考数据集气不确定度
- F) 规定实验方法的国家标准或类似技术文件中给出的重复性限  $r$  或复限性限  $R$ 。

用这类方法得到估计方差  $u^2(x_i)$  可简称为 B 类方差。

### 2.1.6.2.3 B 类不确定度评定的自由度和评定流程

B 类不确定度的自由度与所得的标准不确定度  $u(x_i)$  的相对不确定度

$\sigma[u(x_i)]/u(x_i)$  有关，其关系为：

$$v \approx \frac{1}{2} \frac{u^2(x_i)}{\sigma^2[u(x_i)]} \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{u(x_i)}{\sigma[u(x_i)]} \right]^2 \quad (2.1.6.2.3.1)$$

B 类不确定度的评定流程如图 2.1.6.2.3.1

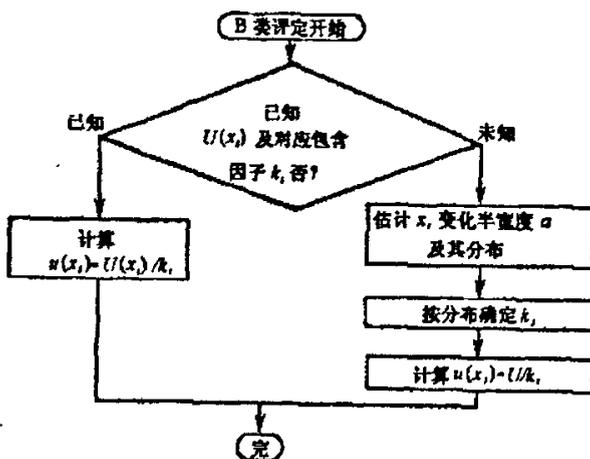


图 2.1.6.2.3.1 B 类不确定度的评定流程

评定的基本方法见附录 C.2。

### 2.1.6.3 合成不确定度 (combined standard uncertainty)

#### 2.1.6.3.1 定义

当测量结果是由若干个其它量的值求得时,按其它各量的方差和协方差算得的标准不确定度。

#### 2.1.6.3.2 合成不确定度的自由度和计算流程

$u_c(y)$  称为有效自由度  $\nu_{eff}$ , 如果  $u_c^2(y)$  是两个或是多个估计方差分量的合成, 即

$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i)$ , 则即使当每个  $x_i$  均服从正态分布的输出量的估计值时, 变量

$(y - Y) / u_c(y)$  可近似为 t 分布, 其有效自由度  $\nu_{eff}$  可由韦尔奇——塞特斯韦特

(Welch\_Satterthwaite) 公式计算:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad (2.1.6.3.2.1)$$

合成标准不确定度的计算流程如图2.1.6.3.2.1

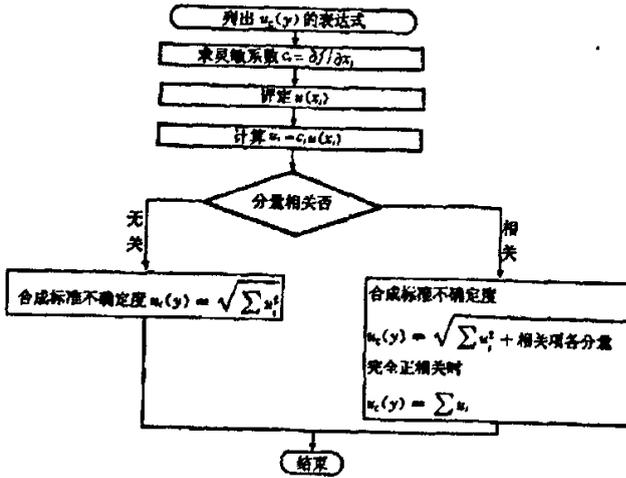


图2.1.6.3.2.1 合成标准不确定度的计算流程

评定的基本方法见附录C.3。

### 2.1.6.4 扩展不确定度 (expanded uncertainty)

#### 2.1.6.4.1 定义

确定测量结果区间的量，合理赋予被测量之值分布的大部分可望含于此区间。

#### 2.1.6.4.2 扩展不确定度的评定流程

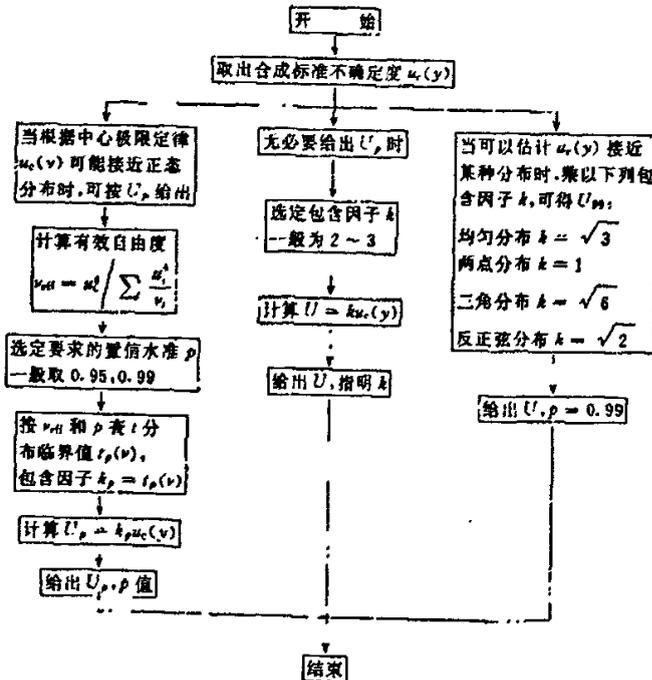


图2.1.6.4.2.1 扩展不确定度评定流程图

评定的基本方法见附录C.4。

2.1.6.5 测量不确定度的报告与表示<sup>[69]</sup>

对于比较重要的测量，不确定度的报告一般包括以下内容：

- a) 有关输入量和输出量的函数关系以及灵敏系数  $c_i$ ；
- b) 修正值和常数的来源及其不确定度；
- c) 输入量  $X_i$  的是氧观测数据及其估计值  $x_i$ ，表针不确定度  $u(x_i)$  的评定方法及其

量值、自由度  $\nu_i$ ，并将它们列成表格；

d) 对所有相关输入量给出其协方差或相关系数  $r$  及其获得方法；

e) 测量结果的数据处理程序，该程序应易于重复，必要时报告结果的计算应能独立重复。

2.1.6.6 测试不确定度的总流程

在介绍了不确定度评定的各个部分之后，测试不确定度的总流程可用下图简单表示：

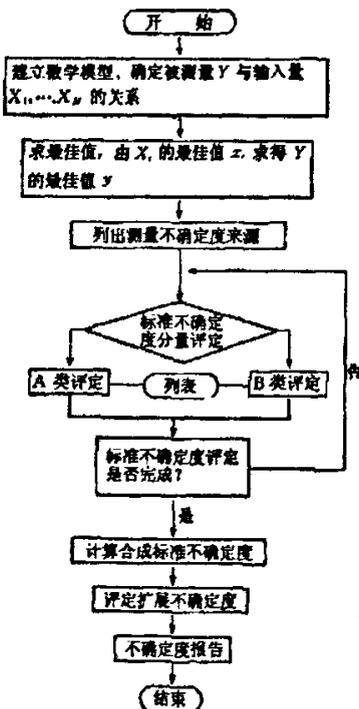


图2.1.6.6.1 测试不确定度的总流程

### 2.1.7 硝酸银溶解热的测量方法

将0.1g的硝酸银固体溶于2mL水中，用C-80微热量热仪测试溶解热。

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 制备水的水质

本实验所用的各种水都是自行制备的，自来水通过阴阳离子交换柱、蒸馏、0.22 $\mu$ m的膜、灭菌后水质指标如表 2.2.1.1 所示：

表 2.2.1.1 实验所用的各种水质一览表

	自来水	去离子水	蒸馏水	膜过滤水	灭菌水
PH 值 (25 $^{\circ}$ C)	7.9	8.19	5.89	6.12	6.5
电导率 ( $\mu$ s/cm)	$0.22 \times 10^3$	$0.74 \times 10^2$	$0.24 \times 10$	$0.40 \times 10$	$0.70 \times 10$
吸光度 (254nm,1cm 光程)	0.118	0.114	0.07	0.127	0.09

从表中可以看出，自来水通过阴阳离子交换树脂柱后电导率减小，是因为通过离子交换去除了杂质离子，电导率减小。由于杂质离子不挥发，经过蒸馏以后，去除了大量的杂质离子，电导率减小。蒸馏水经过膜过滤后电导率增加了，原因可能是水中的微生物和颗粒物不能通过微滤膜，而离子或是小分子能过透过<sup>[70]</sup>，原先吸附在微生物和颗粒物表面的离子通过了膜使制得的膜过滤水电导率略微增加。高质量的纯水与与空气接触后，极易被空气中的二氧化碳或尘埃污染，使其电导率上升，质量降低。水的纯度越高，在空气中的稳定性越差。灭菌水的电导率下降可能是由于水在灭菌后测量，与空气接触后极易被污染，电导率上升。

通过和国家实验室用水标准比较可以看出，本实验制备的水中只有膜过滤水和蒸馏水能够达到国家实验使用水三级水的标准。

### 2.2.2 各种水质配制硝酸银标准溶液定值

#### 2.2.2.1 自来水配制的硝酸银标准溶液的定值

$m\%_{AgNO_3}$  的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  称液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ 。

下面我们来定量的确定每个不确定度分量：

##### (1) $m_{NaCl}$

根据南京市计量测试所的检定证书(证书编号：力字第 00117430-1 号)，中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司生产的这台 110 型电子分析天平符合 ( I ) 级  
温度：10 $^{\circ}$ C 相对湿度 60%

表 2.2.2.1.1 天平检定结果

测定项目	测定结果	法定允差
实际分度值 (d)	0.1mg	-----
检定分度值 (e)	1 mg	-----
天平的鉴别力	/	/
天平的四角误差	0.3 mg	±0.5
天平最大允许误差	0.1 mg	±1.0e
天平重复性误差	0.4 mg	1.0e

天平的不确定度来自两方面:

① 天平的最大允许误差带来的不确定度为  $\frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mg}$

② 天平重复性误差带来的不确定度为  $\frac{0.4}{2.83} = 0.1413 \text{ mg}$

标准不确定度为  $u(m_{\text{NaCl}}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

8次使用的氯化钠的质量如表 2.2.2.1.2 所示

表 2.2.2.1.2 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{\text{NaCl}}$	0.1001	0.1003	0.1004	0.1002	0.1003	0.1002	0.1000	0.1001

$m_{\text{NaCl}} = 0.1002 \text{ g}$

相对不确定度为  $u_{\text{rel}}(m_{\text{NaCl}}) = 0.1526 \times 10^{-3} / 0.1002 = 1.523 \times 10^{-3}$

(2)  $P_{\text{NaCl}}$

$P_{\text{NaCl}}$  为  $(100 \pm 0.02) \%$ 。供应商在目录中没有给出不确定度的进一步的信息,因此,将该不确定度视为矩形分布。

标准不确定度为  $u(P_{\text{NaCl}}) = \frac{0.02}{\sqrt{3}} = 0.0115 \%$

相对不确定度为  $u_{\text{rel}}(P_{\text{NaCl}}) = \frac{0.0115}{100} = 1.15 \times 10^{-4}$

(3)  $M_{\text{NaCl}}$

根据从IUPAC最新版原子量表<sup>[71]</sup>中查得的NaCl中各元素的原子量和不确定度如

表所示:

表 2.2.2.1.2 NaCl 中各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
Na	23.065	0.005	0.0029
Cl	35.453	0.002	0.0012

对于每一元素来说, 它的标准不确定是将 IUPAC 所列出的不确定度作为矩形分布的极差计算得到的。因此相应的不确定度的数值等查到的不确定度除以  $\sqrt{3}$ 。

各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量如表 2.2.2.1.3 所示

表 2.2.2.1.3 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
Na	$23.065 \times 1$	23.065	0.0029
Cl	$35.453 \times 1$	35.453	0.0012

NaCl 的摩尔质量为

$$M_{NaCl} = 23.065 + 35.453 = 58.518 \text{ g/mol}$$

上式为各独立数值之和, 因此标准不确定度  $u(M_{NaCl})$  就等于各不确定度分量平

方和的平方根:

$$u(M_{NaCl}) = \sqrt{0.0029^2 + 0.0012^2} = 0.0031 \text{ g/mol}$$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$$

(4)  $M_{AgNO_3}$

根据从 IUPAC 最新版原子量表中查得的  $AgNO_3$  中各元素的原子量和不确定度如表 2.2.2.1.4 所示:

表 2.2.2.1.4  $AgNO_3$  中各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
Ag	107.8682	0.0002	0.00012
N	14.0067	0.0002	0.00012
O	15.9994	0.0003	0.00017

对于每一元素来说, 它的标准不确定是将 IUPAC 所列出的不确定度作为矩形分布的极差计算得到的。因此相应的不确定度的数值等查到的不确定度除以  $\sqrt{3}$ 。

各元素对摩尔质量的贡献及其不确定度分量如表 2.2.2.1.5 所示:

表 2.2.2.1.5 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
Ag	$107.8682 \times 1$	107.8682	0.00012
N	$14.0067 \times 1$	14.0067	0.00012
O <sub>3</sub>	$15.9994 \times 3$	47.9982	0.00051

AgNO<sub>3</sub> 的摩尔质量为

$$M_{AgNO_3} = 107.8682 + 14.0067 + 47.9982 = 169.8731 \text{ g/mol}$$

上式为各独立数值之和，因此标准不确定度  $u(M_{AgNO_3})$  就等于各不确定度分量

平方和的平方根：

$$u(M_{AgNO_3}) = \sqrt{0.00012^2 + 0.00012^2 + 0.00051^2} = 0.00054 \text{ g/mol}$$

$$\text{相对不确定度 } u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$$

(5)  $m_{AgNO_3}$  溶液

① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验，所用硝酸银标准溶液的质量如表 2.2.2.1.6 所示：

表 2.2.2.1.6 所用自来水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3}$ 溶液	17.9054	17.8653	17.5327	17.5548	17.7257	18.1128	17.3658	17.3407

对数据进行统计分析，结果如表 2.2.2.1.7 所示

表 2.2.2.1.7 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
滴定实验—自来水	8	.7721	17.3407	18.1128	17.675400	.2740164
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.6754 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}} - m_{AgNO_3 \text{ 溶液}})^2}{n-1}} = 0.2740$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.2740}{\sqrt{8}} = 0.0969 \text{ g}$$

②校准

天平的不确定度来自两方面：

天平的最大允许误差带来的不确定度为  $\frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mg}$

天平重复性误差带来的不确定度为  $\frac{0.4}{2.83} = 0.1413 \text{ mg}$

标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

③电位计引入的不确定度

根据上海精密科学仪器有限公司对 pH S-25 数显 pH 计的生产报告。该仪器级别 0.1 级。根据相关规定<sup>[72]</sup>

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.0969^2 + 0.001526^2 + 0.02^2} = 0.0989 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.0989}{17.6754} = 0.00560$$

合成不确定度的计算

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 \quad (2.2.2.1.1)$$

对于乘法表示式 (2.2.2.1.1)，可按下式先求出相对不确定度，再计算出标准不确定度<sup>[73]</sup>。

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00563$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1002 \times 100\%}{17.6754 \times 58.518} \times 100 = 1.6456\%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{rel}(m\%_{AgNO_3}) = 1.6456 \times 0.00563 = 0.00926\%$$

扩展不确定度 U 由合成不确定度  $u_c$  乘以包含因子 k，取 k=2

$$U = ku_c = 2 \times 0.00926 = 0.01852\%$$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.6456 \pm 0.0185)\%$ ;  $k=2$

### 2.2.2.2 去离子水配制的硝酸银标准溶液的定值

$m\%_{AgNO_3}$  的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  溶液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ 。

(1)  $m_{NaCl}$

$$\text{标准不确定度为 } u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$$

8 次使用的氯化钠的质量如表 2.2.2.2.1 所示

表 2.2.2.2.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1020	0.1016	0.1018	0.1020	0.1024	0.1018	0.1020	0.1021

$$m_{NaCl} = 0.1020 \text{ g}$$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.1526 \times 10^{-3} / 0.1020 = 1.496 \times 10^{-3}$$

(2)  $P_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.0115}{100} = 1.1547 \times 10^{-4}$$

(3)  $M_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$$

(4)  $M_{AgNO_3}$

$$\text{相对不确定度 } u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$$

(5)  $m_{AgNO_3}$  溶液

① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验, 所用硝酸银标准溶液的质量如表所示:

表 2.2.2.2.2 去离子水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3}$ 溶液	17.6340	17.7220	17.4487	17.5605	17.8906	17.8174	17.4761	17.2121

对数据进行统计分析, 结果如表 2.2.2.2.3 所示

表 2.2.2.2.3 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
滴定实验—去离子水	8	.6785	17.2121	17.8906	17.591350	.2191795
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.5914 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{AgNO_3\text{溶液}} - m_{AgNO_3\text{溶液}})^2}{n-1}} = 0.2192$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.2192}{\sqrt{8}} = 0.0775 \text{ g}$$

②校准

$$\text{天平的标准不确定度为 } u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.0774^2 + 0.001523^2 + 0.02^2} = 0.0800 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.0800}{17.5914} = 0.00455$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00459$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1020 \times 100\%}{17.9514 \times 58.518} \times 100 = 1.6832\%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{rel}(m\%_{AgNO_3}) = 1.6832 \times 0.00459 = 0.00773\%$$

扩展不确定度  $U = ku_c = 2 \times 0.00773 = 0.01545\%$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155)\%$ ;  $k=2$

### 2.2.2.3 蒸馏水配制的硝酸银标准溶液的定值

$m\%_{AgNO_3}$  的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  溶液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ 。

(1)  $m_{NaCl}$

标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

8 次使用的氯化钠的质量如表 2.2.2.3.1 所示

表 2.2.2.3.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1003	0.1002	0.1004	0.1001	0.1009	0.1004	0.1005	0.1006

$m_{NaCl} = 0.1004 \text{ g}$

相对不确定度为  $u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.1526 \times 10^{-3} / 0.1004 = 1.520 \times 10^{-3}$

(2)  $P_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.0115}{100} = 1.15 \times 10^{-4}$

(3)  $M_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$

(4)  $M_{AgNO_3}$

相对不确定度  $u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$

(5)  $m_{AgNO_3}$  溶液

#### ① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验，硝酸银标准溶液的质量如表 2.2.2.3.2 所示：

表 2.2.2.3.2 蒸馏水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3}$ 溶液	17.8238	17.9233	17.6708	17.6187	17.5048	17.6825	17.0343	17.7253

对数据进行统计分析, 结果如表 2.2.2.3.3 所示

表 2.2.2.3.2 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
滴定实验—蒸馏水	8	.7895	17.0343	17.8238	17.533725	.2736807
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.5337 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{iAgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{iAgNO_3\text{溶液}} - m_{AgNO_3\text{溶液}})^2}{n-1}} = 0.2737$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{iAgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.2737}{\sqrt{8}} = 0.0968 \text{ g}$$

②校准

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.0968^2 + 0.001526^2 + 0.02^2} = 0.0988 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.0988}{17.5337} = 0.00564$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00567$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1004 \times 100\%}{17.5337 \times 58.518} \times 100 = 1.6622\%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{rel}(m\%_{AgNO_3}) = 1.6622 \times 0.00567 = 0.00942\%$$

扩展不确定度  $U = ku_c = 2 \times 0.00942 = 0.01885\%$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.6622 \pm 0.0189)\%$ ;  $k=2$

2.2.2.4 膜过滤水配制的硝酸银标准溶液的定值

$m\%_{AgNO_3}$  的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  溶液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ 。

(1)  $m_{NaCl}$

标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

8 次使用的氯化钠的质量如表 2.2.2.4.1 所示

表 2.2.2.4.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1008	0.1007	0.1011	0.1013	0.1009	0.1010	0.1011	0.1012

$m_{NaCl} = 0.1010 \text{ g}$

相对不确定度为  $u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.1526 \times 10^{-3} / 0.1010 = 1.512 \times 10^{-3}$

(2)  $P_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.0115}{100} = 1.1547 \times 10^{-4}$

(3)  $M_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$

(4)  $M_{AgNO_3}$

相对不确定度  $u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$

(5)  $m_{AgNO_3}$  溶液

① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验，硝酸银标准溶液的质量如表 2.2.2.4.2 所示：

表 2.2.2.4.2 膜过滤水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3}$ 溶液	16.7971	16.7756	16.8257	17.3011	17.2409	1.7699	16.5832	16.7063

对数据进行统计分析, 结果如表 2.2.2.4.3 所示

表 2.2.2.4.3 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
滴定实验—膜过滤水	8	.7179	16.5832	17.3011	16.941138	.2909056
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.3011 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} - m_{AgNO_3 \text{ 溶液}})^2}{n-1}} = 0.2909$$

$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = s(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = \frac{s(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.2909}{\sqrt{8}} = 0.1028 \text{ g}$$

②校准

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = \sqrt{0.1028^2 + 0.001526^2 + 0.02^2} = 0.1048 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = \frac{0.1048}{17.3011} = 0.00606$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3 \text{ 溶液}})}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00609$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1010 \times 100\%}{17.3011 \times 58.518} \times 100 = 1.6947\%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{rel}(m\%_{AgNO_3}) = 1.6947 \times 0.00609 = 0.01032\%$$

扩展不确定度  $U = ku_c = 2 \times 0.01032 = 0.02064\%$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206)\%$ ;  $k=2$

### 2.2.2.5 灭菌水配制的硝酸银标准溶液的定值

$m\%_{AgNO_3}$  的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  溶液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ ,

(1)  $m_{NaCl}$

标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

8 次使用的氯化钠的质量如表 2.2.2.5.1 所示

表 2.2.2.5.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1005	0.1009	0.1001	0.1005	0.1001	0.1002	0.1004	0.1004

$m_{NaCl} = 0.1004 \text{ g}$

相对不确定度为  $u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.1526 \times 10^{-3} / 0.1004 = 1.520 \times 10^{-3}$

(2)  $P_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.0115}{100} = 1.1547 \times 10^{-4}$

(3)  $M_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$

(4)  $M_{AgNO_3}$

相对不确定度  $u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$

(5)  $m_{AgNO_3}$  溶液

#### ① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验, 硝酸银标准溶液的质量浓度如表 2.2.2.5.2 所示:

表 2.2.2.5.2 灭菌水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3}$ 溶液	17.0745	16.9498	16.7535	16.9431	16.6785	16.9449	16.8124	17.0201

对数据进行统计分析, 结果如表 2.2.2.5.3 所示

表 2.2.2.5.3 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
滴定实验—灭菌水	8	.3960	16.6785	17.0745	16.897100	.1359406
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.0745 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{iAgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{iAgNO_3\text{溶液}} - m_{AgNO_3\text{溶液}})^2}{n-1}} = 0.1359$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{iAgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.1359}{\sqrt{8}} = 0.0480 \text{ g}$$

②校准

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.0480^2 + 0.0000577^2 + 0.02^2} = 0.0520 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.0520}{17.0745} = 0.00305$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00305$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1004 \times 100\%}{17.0745 \times 58.518} \times 100 = 1.7069 \%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{rel}(m\%_{AgNO_3}) = 1.7069 \times 0.00305 = 0.00521$$

扩展不确定度  $U = ku_c = 2 \times 0.00521 = 0.0104\%$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.7069 \pm 0.0104)\%$ ;  $k=2$

分析各个不确定的分量我们发现，不确定度主要来自于  $m_{AgNO_3}$  溶液，它对合成不确定度的贡献最大。在对  $m_{AgNO_3}$  溶液的不确定度的评定当中，我们可以看出滴定溶液质量重复性分量带来的不确定度最大。这说明在实际的测量中应尽可能的减小重复性带来的不确定度。在实际工作中我们会发现，无论怎样控制环境条件以及各类对测量结果可能产生影响的因素，而最终的测量结果总会存在一定的分散性，即多次测量的结果不完全相等。这种现象是一种客观存在，是由一些随机效应造成的。但是分析工作者应尽可能的减少这种差异，可以通过使用相同的测量程序，相同的观测者在相同的条件、相同的地点使用相同的测量仪器，在短时间内重复测量。

### 2.2.3 溶解过程分析

C80 量热仪采用差示热流式微量热计原理不仅可用来测试单一样品在恒温条件下发生分解、相变、氧化、裂解等物理化学变化时吸收或释放的热量，而且可测量固-固、固液、气-固、液-液等两相物质混合、吸附、脱附或发生反应时产生的热量吸收或放出。

(1) 硝酸银溶于自来水的溶解热谱图如图 2.2.3.1

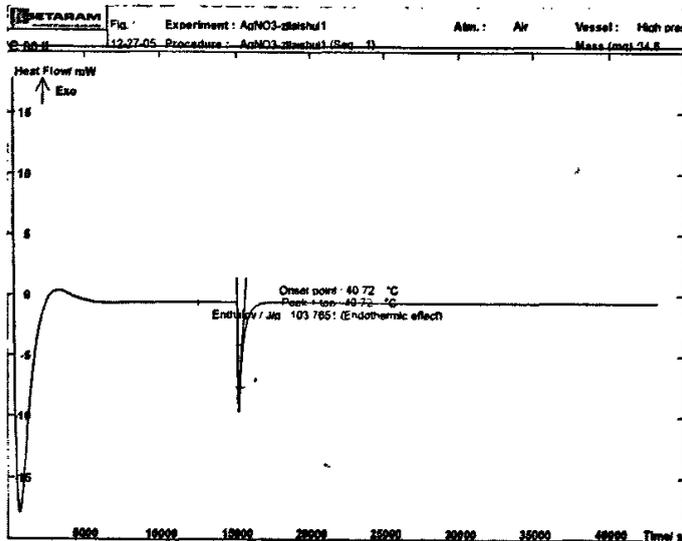


图 2.2.3.1 硝酸银溶于自来水的放热谱图

从谱图上看，硝酸银溶解只有一个放热峰，溶解热为 103.7651 J/g。

(2) 硝酸银溶于去离子水的溶解热谱图如图 2.2.3.2

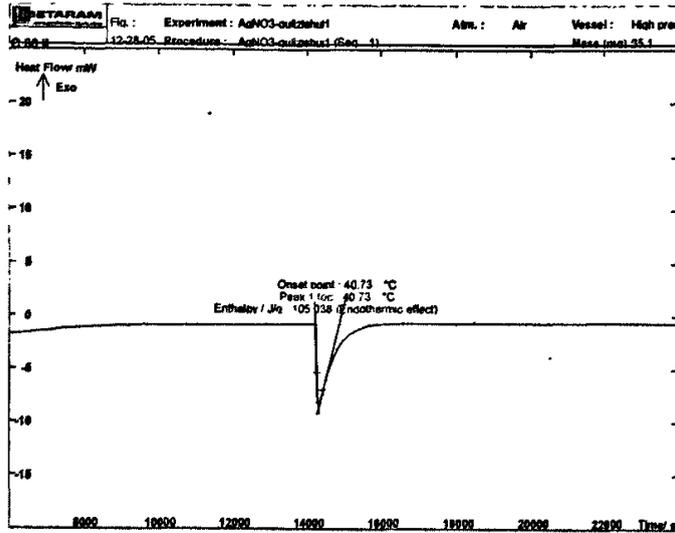


图 2.2.3.2 硝酸银溶于去离子水的放热谱图

从谱图上看，硝酸银溶解只有一个放热峰，溶解热为 105.038 J/g。

(3) 硝酸银溶于去蒸馏水的溶解热谱图如图 2.2.3.3

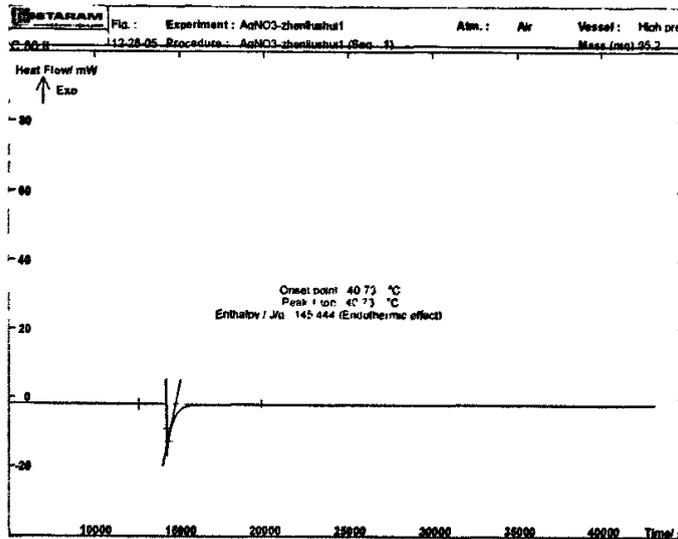


图 2.2.3.3 硝酸银溶于蒸馏水的放热谱图

从谱图上看，硝酸银溶解只有一个放热峰，溶解热为 145.444 J/g。

硝酸银溶于自来水、去离子水、蒸馏水的溶解热各不相同，只有一个放热峰说明只有一个溶解过程，水中的杂质对硝酸银的溶解过程影响较小。这种差异可能是因为各种水的电导率不同。

## 2.2.4 小结

(1)通过离子交换、蒸馏、膜过滤、灭菌对自来水进行了处理，用以配制不同的标

准溶液。

(2)自来水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6456 \pm 0.0185)\%$ ;  $k=2$

去离子水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155)\%$ ;  $k=2$

蒸馏水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6622 \pm 0.0189)\%$ ;  $k=2$

膜过滤水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206)\%$ ;  $k=2$

灭菌水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.7069 \pm 0.0104)\%$ ;  $k=2$

(3)硝酸银溶于自来水的溶解热为 103.7651 J/g。

硝酸银溶于去离子水的溶解热为 105.038 J/g。

硝酸银溶于蒸馏水的溶解热为 145.444 J/g。

只有一个放热峰说明只有一个溶解过程，水中的杂质对硝酸银的溶解过程影响较小。硝酸银溶于自来水、去离子水、蒸馏水的溶解热各不相同，这种差异可能是因为水质的不同造成的。

### 3 不同定值方法的分析

标准溶液定值的差异可能来自滴定方法的选择和标准物质的选用。

#### 3.1 质量滴定法与容量滴定法的分析

本实验我们使用质量滴定法对标准溶液进行定值。质量滴定法的基本原理与容量滴定法的基本原理相同，只是计量单位不同。容量滴定法采用体积摩尔浓度（摩尔/升），而质量滴定法采用质量分数。在测定的过程中，使用天平称量针管，计算出滴定所消耗的重量，从而求出被测物质的浓度或含量。

##### 3.1.1 材料与方法

###### 3.1.1.1 主要仪器

磁力加热搅拌器	上海南汇电讯器材厂
pHS-25 数显 pH 计	上海精密科学仪器有限公司
216 型银电极	上海精密科学仪器有限公司
232 型甘汞电极	上海光电器件厂
110 型电子分析天平	中国轻工业机械总公司常熟衡器工业公司
DDS-11A 电导率仪	上海第二分析仪器厂
强碱性苯乙烯系阴离子交换柱	国药集团化学试剂有限公司
强酸性苯乙烯系阳离子交换柱	中国医药上海化学试剂公司
0.22 $\mu$ 膜过滤器	上海新亚净化器件厂
电热手提压力蒸汽消毒器	上海医用核子仪器厂
茂福炉	埠新市仪器厂

###### 3.1.1.2 主要试剂

同 2.1.2 节。

###### 3.1.1.3 容量滴定的方法

称取 0.1g 于 (500~600) °C 灼烧至恒重的基准氯化钠，称重至 0.0001g。溶于 35mL 去离子水，加 5mL 淀粉溶液 (10g/L)，用配制好的硝酸银溶液滴定。用 216 型银电极作指示电极，用 232 型甘汞电极作参比电极。按 GB9725 中二级微商法确定终点。

硝酸银标准溶液浓度按式计算：

$$c_{AgNO_3} = \frac{m_{NaCl} P_{NaCl} \times 1000}{V_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \quad (3.1.1.3.1)$$

式中  $c_{AgNO_3}$  ——硝酸银标准溶液之物质的量浓度, mol/L;

$m_{NaCl}$  ——氯化钠之质量, g;

$P_{NaCl}$  ——氯化钠的纯度, %;

$M_{NaCl}$  ——氯化钠的摩尔质量;

$V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$  ——硝酸银溶液之用量, ml;

### 3.1.2 结果与讨论

#### 3.1.2.1 不确定度的评定

$c_{AgNO_3}$  的不确定度来源于四个方面即  $m_{NaCl}$ 、 $M_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$ 。下面我们定量的确定每个不确定度分量:

(1)  $m_{NaCl}$

$$\text{标准不确定度为 } u(m_{NaCl}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mg}$$

8 次使用的氯化钠的质量如表 3.1.2.1 所示

表 3.1.2.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1034	0.1039	0.1039	0.1034	0.1038	0.1036	0.1035	0.1040

$$m_{NaCl} = 0.1037 \text{ g}$$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.0577 \times 10^{-3} / 0.1037 = 5.56 \times 10^{-4}$$

(2)  $P_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.0115}{100} = 1.1547 \times 10^{-4}$$

(3)  $M_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$$

(4)  $V_{AgNO_3}$  溶液

① 滴定溶液体积的重复性

通过 8 次平行实验，硝酸银标准溶液的体积如表 3.1.2.2 所示：

表 3.1.2.2 去离子水配制的硝酸银标准溶液的体积

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{AgNO_3}$ 溶液	18.61	17.63	17.76	17.55	17.55	17.56	17.38	17.64

对数据进行统计分析，结果如表 3.1.2.3 所示

表 3.1.2.3 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
容量滴定—去离子水	8	1.23	17.38	18.61	17.7100	.37917
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $V$  为

$$V_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum V_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.71 \text{ mL}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum (m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}} - m_{AgNO_3 \text{ 溶液}})^2}{n-1}} = 0.3792$$

$V_{AgNO_3}$  溶液 由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = s(V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}) = \frac{s(V_{iAgNO_3 \text{ 溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.3792}{\sqrt{8}} = 0.1341 \text{ g}$$

② 滴定管

使用一只 50ml 的滴定管，按制造商给出的校准不确定度  $\pm 0.05 \text{ mL}$ ，换算成标准偏差，按三角分布为  $0.05/\sqrt{6} = 0.02 \text{ mL}$ 。

由于滴定管的使用时与校正时的温度不同，相差  $3^\circ\text{C}$  造成的不确定度转化成标准偏差为：

$$\frac{50 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.016 \text{ mL}$$

滴定管的标准不确定度为  $\sqrt{0.02^2 + 0.016^2} = 0.026 \text{ mL}$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量

$$u(V_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.1314^2 + 0.026^2 + 0.02^2} = 0.1354 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.1354}{17.71} = 0.0079$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(c_{AgNO_3})}{c_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{AgNO_3\text{溶液}})}{V_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.0079$$

$$c_{AgNO_3} = \frac{m_{NaCl} P_{NaCl} \times 1000}{V_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} = \frac{0.1037 \times 100\% \times 1000}{17.71 \times 58.518} = 0.1001 \text{ mol/L}$$

$$u_c(c_{AgNO_3}) = c_{AgNO_3} \times u_{rel}(c_{AgNO_3}) = 0.1001 \times 0.0079 = 0.00079$$

$$\text{扩展不确定度 } U = k u_c = 2 \times 0.0079 = 0.0158 \text{ mol/L}$$

$$\text{所以 } c_{AgNO_3} = (0.1001 \pm 0.0158) \text{ mol/L}; k=2$$

### 3.1.2.2 容量滴定和质量滴定对比分析

通过质量滴定法测得的硝酸银标准溶液的质量分数为

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155) \%; k=2$$

通过容量滴定法确定的硝酸银标准溶液的浓度为

$$c_{AgNO_3} = (0.1001 \pm 0.0158) \text{ mol/L}; k=2$$

分析两种滴定方法我们可以看到:

1. 单位不同。质量滴定得到的单位是质量分数%，容量滴定得到的单位是mol/L。分析者可根据实际情况和需要，选择合适的定值方法。
2. 使用的仪器设备不同。质量滴定使用的是天平，容量滴定使用的是滴定管。
3. 不确定度的来源不同。由于使用仪器的不同，所以不确定度的来源也随之不同。质量滴定考虑天平带来的不确定度。容量滴定考虑的是滴定管带来的不确定度。
4. 在高含量和纯物质的分析中，但由于滴定管的量程有限及准确度所限等，分析误差较大，因而通常采用减杂质的办法求得主量。为此提出了“尾数微滴”和“尾数稀释”滴定等方法<sup>[74, 75]</sup>，这些方法对提高高含量物质滴定的分析准确度是有效的，

但是操作和计算较繁琐。在高含量或纯物质的分析中,由于滴定管的量程有限及准确度(只能估读到消0.01mL)所限制,分析不确定度较大。用准确度高的分析天平称量计量代替滴定管读数计量,由于可以读到0.0001g,准确度就能提高1~2数量级,量程也扩大,滴定不确定度可以满足高含量或纯物质的分析需要。

5. 质量滴定法<sup>[76]</sup>(Gravimetric Titrimetry),由于技术上的长期限制,长期未能被采用。目前的情况则不同了,用分析天平称量及用性能优越的塑料针管滴定,不需要对容量器皿进行繁琐的体积、温度校正;反复装加溶液、调零、读数,更不会出现令人烦恼的挂水珠、漏水、排气泡、堵塞等现象<sup>[77]</sup>。遗憾的是尽管有人推荐此法<sup>[78]</sup>,目前只在测定高纯物质时见到应用<sup>[79][80]</sup>。

6. 从不确定度评定方面看,质量滴定不需要对容量器皿进行繁琐的体积、温度校正,较为简便。

### 3.2 有证二级标准物质与工作基准试剂的比较

#### 3.2.1 材料与方法

##### 3.2.1.1 主要仪器

同2.1.1节。

##### 3.2.1.2 主要试剂

硝酸银

天津市科密欧化学试剂开发中心

氯化钠——工作基准物质

天津市化学试剂研究所

#### 3.2.2 结果与讨论

##### 3.2.2.1 不确定度评定

$m\%_{AgNO_3}$ 的不确定度来源于五个方面即  $m_{AgNO_3}$  称液、 $M_{AgNO_3}$ 、 $m_{NaCl}$ 、 $P_{NaCl}$  和  $M_{NaCl}$ 。

(1)  $m_{NaCl}$

$$\text{标准不确定度为 } u(m_{NaCl}) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mg}$$

8次使用的氯化钠的质量如表3.2.2.1所示

表 3.2.2.1 氯化钠的质量

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{NaCl}$	0.1029	0.1028	0.1031	0.1032	0.1032	0.1033	0.1030	0.1035

$$m_{NaCl} = 0.1031 \text{ g}$$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(m_{NaCl}) = 0.0577 \times 10^{-3} / 0.1031 = 5.60 \times 10^{-4}$$

(2)  $P_{NaCl}$

$P_{NaCl}$  为  $(100 \pm 0.05\%)$ 。供应商在目录中没有给出不确定度的进一步的信息，因此，将该不确定度视为矩形分布。

$$\text{标准不确定度为 } u(P_{NaCl}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029\%$$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(P_{NaCl}) = \frac{0.029}{100} = 2.9 \times 10^{-4}$$

(3)  $M_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$$

(4)  $M_{AgNO_3}$

$$\text{相对不确定度 } u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$$

(5)  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$

① 滴定溶液质量的重复性

通过 8 次平行实验，硝酸银标准溶液的质量如表所示：

表 3.2.2.2 膜过滤水酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3	4	5	6	7	8
$m_{AgNO_3\text{溶液}}$	16.8992	16.7444	18.4412	17.6001	18.4349	17.3003	17.0405	17.2051

对数据进行统计分析，结果如表 3.2.2.3 所示

表 3.2.2.3 统计分析

Descriptive Statistics						
	N	Range	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
基准物质—膜过滤水	8	1.6968	16.7444	18.4412	17.458213	.6574653
Valid N (listwise)	8					

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.4582 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum(m_{AgNO_3\text{溶液}} - \bar{m}_{AgNO_3\text{溶液}})^2}{n-1}} = 0.6574$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.6574}{\sqrt{8}} = 0.2324 \text{ g}$$

### ②校准

天平估计的真值在分散区间  $\pm 0.1\text{mg}$  内为矩形，按矩形分布计算：

$$\text{标准不确定度为 } u = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577 \text{ mg} = 0.0000577 \text{ g}$$

### ③电位计引入的不确定度

$$u(\text{pH}) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.2324^2 + 0.0000577^2 + 0.02^2} = 0.2333 \text{ g}$$

$$u_{\text{rel}}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.2333}{17.4582} = 0.0134$$

合成不确定度

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.01036$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1031 \times 100\%}{17.4582 \times 58.518} \times 100 = 1.7143\%$$

$$u_c(m\%_{AgNO_3}) = m\%_{AgNO_3} \times u_{\text{rel}}(m\%_{AgNO_3}) = 1.7143 \times 0.01036 = 0.0178\%$$

$$\text{扩展不确定度 } U = k u_c = 2 \times 0.0178 = 0.0355\%$$

所以  $m\%_{AgNO_3} = (1.7143 \pm 0.0355)\%$ ;  $k=2$

### 3.2.2.2 有证二级标准物质和工作基准试剂对比分析

通过有证二级标准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206) \% ; k=2$$

通过工作基准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.7143 \pm 0.0355) \% ; k=2$$

比较二级有证标准物质氯化钠和工作基准试剂氯化钠可以看出：

(1)二级标准物质是由工业主管部门确认的机构生产的。是通过用两种以上原理不同的准确、可靠的方法计量定值，或是多个实验室用准确可靠的方法协作定值，或用精密计量法与一级标准物质直接比较定值。工作基准物质的定值没有这么高的准确性。

(2)二级标准物质氯化钠的氯化量为 $(100.00 \pm 0.02) \%$ ，工作基准试剂氯化钠含量 $(99.5—100.05) \%$ 。二级标准物质的测量不确定度小于工作基准试剂，保证了后续测量量值的准确性。用二级标准物质定值最终得到的不确定也小于用工作基准物质定值的不确定度。

(3)从溯源性上看，二级有证标准物质的溯源性高于工作基准物质，使用有证标准物质的优点就是用户评定其测量方法的正确度和精密度并能建立起其结果的计量溯源性。如果有证标准物质供应充足或来源充足且价格低廉，最好还是使用有证标准物质代替工作基准试剂，因为这样可以提高测量结果的可信度。

### 3.3 小结

(1) 通过质量滴定法测得的硝酸银标准溶液的质量浓度为

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155) \% ; k=2$$

通过容量滴定法确定德硝酸银标准溶液的浓度为

$$c_{AgNO_3} = (0.1001 \pm 0.0158) \text{ mol/L} ; k=2$$

(2) 两种定值方法单位不同。质量滴定得到的单位是质量分数%，容量滴定得到的单位是mol/L.分析者可根据实际情况和需要，选择合适的定值方法。

(3) 通过有证二级标准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206) \% ; k=2$$

通过工作基准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.7143 \pm 0.0355) \% ; k=2$$

(4)用二级标准物质定值最终得到的不确定也小于用工作基准物质定值的不确定度。

## 4 硝酸银标准溶液稳定性研究

水中含有电解质、有机物、颗粒物、微生物和溶解性气体等杂质，由于可能存在的沉淀、化合等作用，这些杂质对标准溶液的稳定性有一定的影响。本章通过对在高温高湿条件下和常温条件下保存一段时间后的硝酸银标准溶液质量分数的标定，分析影响硝酸银标准溶液稳定性的各种因素。

### 4.1 材料与方法

#### 4.1.1 主要仪器

高低温湿热环境试验箱（附录 F）                      CLIMATS 公司

#### 4.1.2 主要试剂

同 2.1.2 节。

#### 4.1.3 加速实验方法

将自来水、去离子水、蒸馏水、膜过滤水、灭菌水配制的硝酸银标准溶液装入 50ml 的塑料瓶中，密封，放入高低温湿热环境试验箱中。设置试验箱的温度为 60℃，相对湿度为 70%，在 150 小时，300 小时和 450 小时后测定硝酸银溶液的质量分数。

#### 4.1.4 常温实验方法

将经不同方法处理的水配制的硝酸银标准溶液装入 50ml 的塑料瓶中，避光保存。在一个月、两个月后测定硝酸银溶液的质量分数。

### 4.2 结果与讨论

#### 4.2.1 加速实验

##### 4.2.1.1 自来水配制的硝酸银标准溶液加速实验

(1)将自来水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 150 小时后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.1.1 所示

表 4.2.1.1.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1020	0.1021	0.1022

$$m_{NaCl}=0.1021 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.1.2 所示：

表 4.2.1.1.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.8988	17.5867	17.8192

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.7682 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1021 \times 100\%}{17.7682 \times 58.518} \times 100 = 1.6681\%$$

(2)将自来水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 300 小时后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.1.3 所示

表 4.2.1.1.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1028	0.1029	0.1030

$$m_{NaCl}=0.1029 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.1.4 所示：

表 4.2.1.1.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.3996	17.3189	17.2831

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.3339 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1029 \times 100\%}{17.3339 \times 58.518} \times 100 = 1.7232\%$$

(3)将自来水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 450 小时后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.1.5 所示

表 4.2.1.1.5 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1001	0.0996	0.1000

$$m_{NaCl} = 0.0999 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.1.6 所示：

表 4.2.1.1.6 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.3573	17.5566	17.3275

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.4138 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.0999 \times 100\%}{17.4138 \times 58.518} \times 100 = 1.6654\%$$

(4)硝酸银溶液经过放置在高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数如表 4.2.1.1.7 所示

表 4.2.1.1.7 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

初始质量分数	150 小时	300 小时	450 小时	
质量分数	1.6456±0.0185	1.6681	1.7232	1.6654

根据表 4.2.1.1.7 作图 4.2.1.1.1

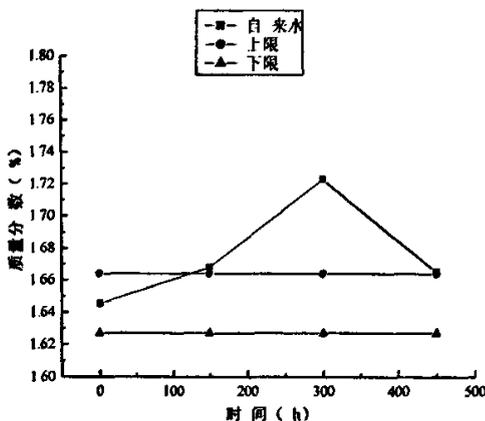


图 4.2.1.1.1 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

由上图可以看出，自来水配制的硝酸银溶液在高温条件下 150 小时后质量分数就

超过了不确定度的范围,在实际应用中已不能作为标准溶液标定其他物质,如果要使用应重新标定。在300小时内硝酸银溶液的质量分数呈上升趋势,主要是因为溶剂挥发的结果。在高温的条件下,水的挥发速度快,导致溶液的质量分数上升。300小时后,溶液的质量分数下降,是因为硝酸银与水中的OH<sup>-</sup>离子结合生成氢氧化银,氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上。两三天后在容器的壁上可以明显的看出有析出的氧化银。随着时间的增加,容器壁的颜色越来越深,这就意味着附着在容器壁上的氧化银越来越多。

#### 4.2.1.2 去离子水配制的硝酸银标准溶液加速实验

(1)将去离子水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱150小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表4.2.1.2.1所示

表 4.2.1.2.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1018	0.1020	0.1017

$$m_{NaCl}=0.1018\text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表4.2.1.2.2所示:

表 4.2.1.2.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.4099	17.3994	17.0740

最佳估计值m为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.2944\text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1018 \times 100\%}{17.2944 \times 58.518} \times 100 = 1.7087\%$$

(2)将去离子水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱300小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表4.2.1.2.3所示

表 4.2.1.2.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1025	0.1023	0.1024

$$m_{NaCl} = 0.1024 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.2.4 所示：

表 4.2.1.2.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.9207	16.6136	16.7064

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 16.7469 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1024 \times 100\%}{16.7469 \times 58.518} \times 100 = 1.7750\%$$

(3)将去离子水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 450 小时后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.2.5 所示

表 4.2.1.2.5 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.0993	0.0994	0.0994

$$m_{NaCl} = 0.0994 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.2.6 所示：

表 4.2.1.2.6 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.0446	17.6584	17.7950

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.4993 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.0994 \times 100\%}{17.4993 \times 58.518} \times 100 = 1.6489\%$$

(4)硝酸银溶液经过放置在高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数如表 4.2.1.2.7 所示

表 4.2.1.2.7 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

初始质量分数	150 小时	300 小时	450 小时	
质量分数	1.6832±0.0155	1.7087	1.7750	1.6489

根据表 4.2.1.2.7 作图 4.2.1.2.1

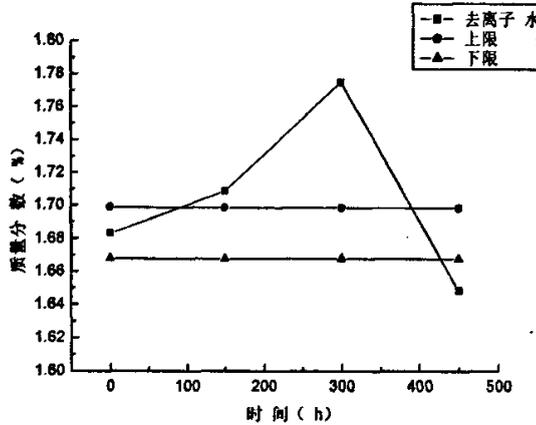


图 4.2.1.2.1 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

由上图可以看出，去离子水配制的硝酸银溶液在高温条件下 150 小时后质量分数就超过了不确定度的范围，在实际应用中已不能作为标准溶液标定其他物质，如果要使用的话应重新标定。在 300 小时内硝酸银溶液的质量分数呈上升趋势，主要是因为溶剂挥发的结果。300 小时后，溶液的质量分数迅速下降，是因为硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup> 离子结合生成氢氧化银，氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上。本实验使用的去离子水的 pH 值在 8 左右，偏碱性。溶液中 OH<sup>-</sup> 的浓度较大，Ag<sup>+</sup> 同 OH<sup>-</sup> 结合的机率较大，导致溶液中的 Ag<sup>+</sup> 浓度明显下降。所以配制硝酸银标准溶液时不能选用偏碱性的溶剂。

#### 4.2.1.3 蒸馏水配制的硝酸银标准溶液加速实验

(1)将蒸馏水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境箱 150 小时后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.3.1 所示

表 4.2.1.3.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1006	0.1009	0.1009

$$m_{NaCl} = 0.1017 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.3.2 所示：

表 4.2.1.3.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.3993	17.6677	17.3336

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.4669 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1017 \times 100\%}{17.4669 \times 58.518} \times 100 = 1.6902\%$$

(2)将蒸馏水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 300 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.3.3 所示

表 4.2.1.3.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1018	0.1010	0.1014

$$m_{NaCl} = 0.1014 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.3.4 所示:

表 4.2.1.3.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.7801	16.6654	16.8334

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.7596 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1014 \times 100\%}{16.7596 \times 58.518} \times 100 = 1.7563\%$$

(3)将蒸馏水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 450 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.3.5 所示

表 4.2.1.3.5 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1002	0.1008	0.1006

$$m_{NaCl} = 0.1005 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.3.6 所示：

表 4.2.1.3.6 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.9479	17.1161	17.4076

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.1572 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1005 \times 100\%}{17.1572 \times 58.518} \times 100 = 1.7004\%$$

(4)硝酸银溶液经过放置在高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数如表 4.2.1.3.7 所示

表 4.2.1.3.7 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

	初始质量分数	150 小时	300 小时	450 小时
质量分数	1.6622±0.0189	1.6902	1.7563	1.7004

根据表 4.2.1.3.7 作图 4.2.1.3.1

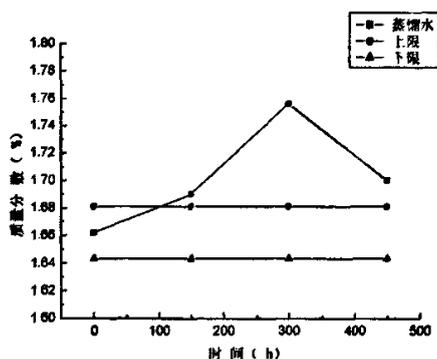


图 4.2.1.3.1 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

由上图可以看出，蒸馏水配制的硝酸银溶液在高温条件下 150 小时后质量分数就超过了不确定度的范围，在实际应用中已不能作为标准溶液标定其他物质，如果要使用应重新标定。在 300 小时内硝酸银溶液的质量分数呈上升趋势，主要是因为溶剂挥发的结果。随着内外蒸汽压的逐渐平衡，溶剂挥发的速率逐渐减小。溶液的质量分数下降，是因为硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup> 离子结合生成氢氧化银，氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上。在实验的后期，质量分数减小是因为氧化银的分解占据了主导地位。

#### 4.2.1.4 膜过滤水配制的硝酸银标准溶液加速实验

(1)将膜过滤水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 150 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.4.1 所示

表 4.2.1.4.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1028	0.1030	0.1025

$$m_{NaCl} = 0.1028 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.4.2 所示:

表 4.2.1.4.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.6864	16.9576	16.5683

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.7374 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1028 \times 100\%}{16.7374 \times 58.518} \times 100 = 1.7830\%$$

(2)将膜过滤水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 300 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.4.3 所示

表 4.2.1.4.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1002	0.1005	0.1000

$$m_{NaCl} = 0.1002 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.4.4 所示:

表 4.2.1.4.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.7413	16.6535	16.3746

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.5898 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1002 \times 100\%}{16.5898 \times 58.518} \times 100 = 1.7443\%$$

(3)将膜过滤水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 450 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.4.5 所示

表 4.2.1.4.5 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1002	0.1005	0.1000

$$m_{NaCl} = 0.1002 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.4.6 所示:

表 4.2.1.4.6 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.7413	16.6535	16.3746

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.5898 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1002 \times 100\%}{16.5898 \times 58.518} \times 100 = 1.7533\%$$

(4)硝酸银溶液经过放置在高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数如表 4.2.1.4.7 所示

表 4.2.1.4.7 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

	初始质量分数	150 小时	300 小时	450 小时
质量分数	1.6947±0.0206	1.7830	1.7443	1.7533

根据表 4.2.1.4.7 作图 4.2.1.4.1

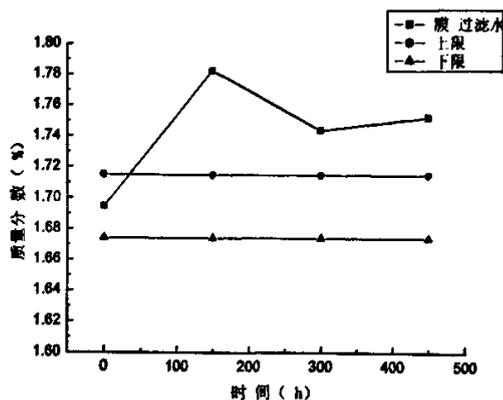


图 4.2.1.4.1 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

由上图可以看出,膜过滤水配制的硝酸银溶液在高温条件下 150 小时时质量浓度迅速上升就超过了不确定度的范围,在实际应用中已不能作为标准溶液标定其他物质,如果要使用的话应重新标定。水经过膜过滤后去除了部分细菌和颗粒物质,电导率增加。在 150 小时后硝酸银溶液的质量分数呈下降趋势,可能与水质有关。

#### 4.2.1.5 灭菌水配制的硝酸银标准溶液加速实验

(1)将灭菌水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 150 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.5.1 所示

表 4.2.1.5.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1013	0.1012	0.1011

$$m_{NaCl} = 0.1012 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.5.2 所示:

表 4.2.1.5.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
$m$	17.1120	16.8313	16.8173

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 16.9202 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1012 \times 100\%}{16.9202 \times 58.518} \times 100 = 1.7362\%$$

(2)将灭菌水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 300 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.5.3 所示

表 4.2.1.5.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1003	0.0998	0.1001

$$m_{NaCl} = 0.1001$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.5.4 所示:

表 4.2.1.5.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.0511	16.9521	16.7255

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 16.9096 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1001 \times 100\%}{16.9096 \times 58.518} \times 100 = 1.7184\%$$

(3)将灭菌水配制的硝酸银标准溶液放入高低温环境湿热箱 450 小时后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.1.5.5 所示

表 4.2.1.5.5 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1002	0.1003	0.1002

$$m_{NaCl} = 0.1002 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.1.5.6 所示:

表 4.2.1.5.6 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.5431	17.1424	17.0501

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.2452 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1002 \times 100\%}{17.2452 \times 58.518} \times 100 = 1.6867\%$$

(4)硝酸银溶液经过放置在高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数如表 4.2.1.5.7 所示

表 4.2.1.5.7 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

初始质量分数	150 小时	300 小时	450 小时	
质量分数	1.7069±0.0104	1.7362	1.7184	1.6867

根据表 4.2.1.5.7 作图 4.2.1.5.1

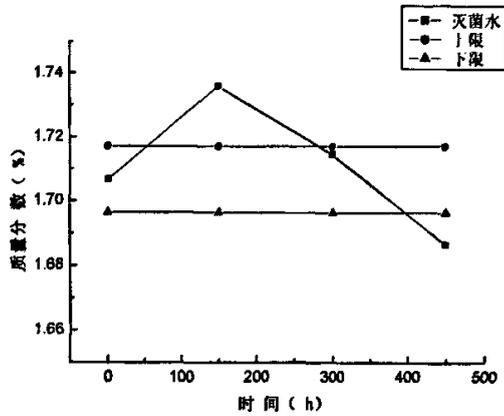


图 4.2.1.5.1 高温高湿条件下 150、300、450 小时后的质量分数

由上图可以看出,灭菌水配制的硝酸银溶液在高温条件下 150 小时质量浓度就超过了不确定度的范围,在实际应用中已不能作为标准溶液标定其他物质,如果要使用的话应重新标定。在 150 小时内硝酸银溶液的质量分数呈上升趋势,主要是因为溶剂挥发的结果,导致溶液的质量分数上升。150 小时后,溶液的质量分数迅速下降,是因为硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup>离子结合生成氢氧化银,氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上。

#### 4.2.1.6 不同水质配制硝酸银溶液加速实验分析

将由自来水、去离子水、蒸馏水、膜过滤水、灭菌水配制的硝酸银标准溶液在高温条件下保存150小时、300小时、450小时的质量分数变化作图4.2.1.6.1

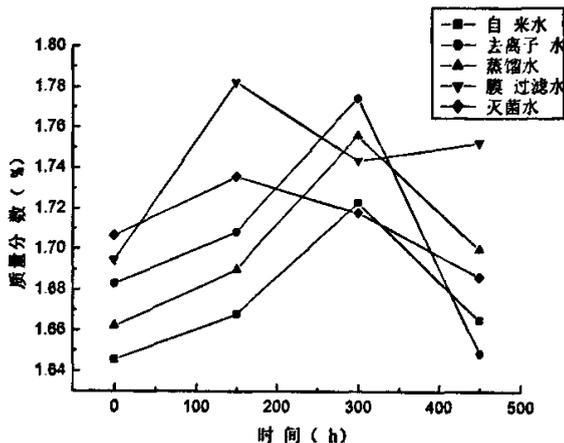


图 4.2.1.6.1 硝酸银标准溶液在高温条件下保存 150 小时、300 小时、450 小时的质量分数变化

从图中可以看出，各种水配制的硝酸银标准溶液基本经历了一个质量分数从上升到下降的过程。这是由于影响硝酸银标准溶液质量分数变化的因素有两个：一个是溶剂的蒸发，会使得硝酸银溶液的质量分数升高，另一原因是硝酸银的分解变成氧化银，使得硝酸银溶液的值来能过分数降低。从图中可以看出在实验的初期，溶剂挥发这个因素占了主导地位，使得硝酸银溶液的质量浓度有了很大的提高。随着时间的增加，容器内外的蒸汽压力逐渐平衡，溶剂的挥发速度下降。在实验的中后期，硝酸银的以氧化银的形式析出这个因素开始占主导地位，使得硝酸银的质量分数下降。

自来水的条件不稳定，每次使用的自来水条件都会有差异，对标准溶液造成的影响也很难考察。自来水中含有  $Cl^-$ ，会与  $Ag^+$  结合生成  $AgCl$  沉淀，有效性差。

本实验所用的去离子水的 pH 值在 8 左右，偏碱性。溶液中  $OH^-$  的浓度较大， $Ag^+$  同  $OH^-$  结合的机率较大，氢氧化银分解生成氧化银附着在容器壁上，导致溶液中的  $Ag^+$  浓度明显下降，溶液不稳定。

蒸馏水的电导率小，性质稳定，效果较好。

膜过滤水和灭菌水配制的硝酸银溶液的质量分数都是从 150 小时开始下降的，说明从那时开始  $Ag^+$  的损失开始成为主导因素，不如蒸馏水配制的稳定。

#### 4.2.2 常温实验

将配制的硝酸银溶液常温下避光保存，考察他们的稳定期。

##### 4.2.2.1 自来水配制的硝酸银标准溶液常温实验

(1)将自来水配制的硝酸银标准溶液避光保存一个月后取出，用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.1.1 所示

表 4.2.2.1.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1003	0.1006	0.1003

$$m_{NaCl} = 0.1004 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.1.2 所示:

表 4.2.2.1.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.5437	17.9345	17.6795

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.7192 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1004 \times 100\%}{17.7192 \times 58.518} \times 100 = 1.6448\%$$

(2)将自来水配制的硝酸银标准溶液避光保存两个月取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.1.3 所示

表 4.2.2.1.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1005	0.0999	0.1001

$$m_{NaCl} = 0.1002$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.1.4 所示:

表 4.2.2.1.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.3202	16.9879	17.0171

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.1084 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1002 \times 100\%}{17.1084 \times 58.518} \times 100 = 1.7002\%$$

(3)硝酸银溶液在常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化如表 4.2.2.1.5 所示:

表 4.2.2.1.5 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

初始质量分数	一个月	两个月	
质量分数 (%)	1.6456±0.0185	1.6448	1.7002

由表 4.2.2.1.5 作图 4.2.2.1.5.1 得

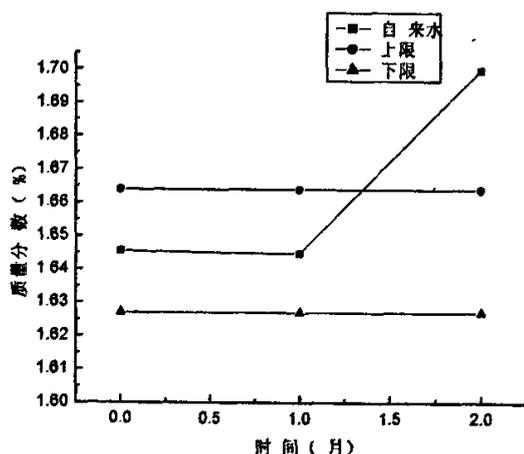


图 4.2.2.1.5.1 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

由上图可以看出,在一个月內自来水配制的硝酸银标准溶液的质量分数在不确定允许的范围之内,使用时无需重新标定。两个月时质量分数超出不确定度的范围,使用时需要重新标定。溶液质量分数的升高主要是由于溶剂挥发的原因。标准溶液稳定期一个月。

#### 4.2.2.2 去离子水配制的硝酸银标准溶液常温实验

(1)将去离子水配制的硝酸银标准溶液避光保存一个月后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.2.1 所示

表 4.2.2.2.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1013	0.1014	0.1011

$$m_{NaCl} = 0.1013 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.2.2 所示:

表 4.2.2.2.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.1659	17.4450	16.9535

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.1881 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1013 \times 100\%}{17.1881 \times 58.518} \times 100 = 1.7109\%$$

(2)将去离子水配制的硝酸银标准溶液避光保存两个月取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.2.3 所示

表 4.2.2.2.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1004	0.1005	0.1005

$$m_{NaCl} = 0.1005 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.2.4 所示:

表 4.2.2.2.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.8785	16.8768	16.8156

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.8570 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1005 \times 100\%}{17.8570 \times 58.518} \times 100 = 1.6338\%$$

(3)硝酸银溶液在常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化如表 4.2.2.2.5 所示:

表 4.2.2.2.5 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

	初始质量分数	一个月	两个月
质量分数 (%)	1.6832 ± 0.0155	1.7109	1.6338

由表 4.2.2.2.5 作图 4.2.2.2.1 得

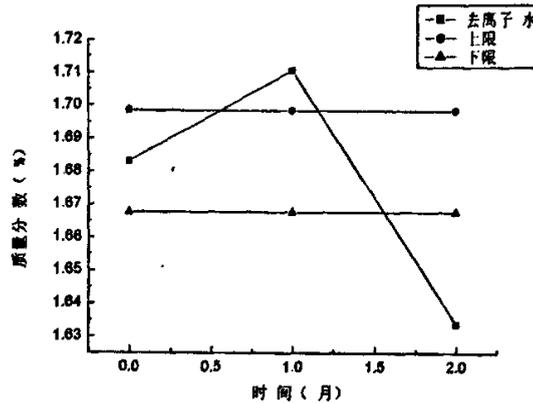


图 4.2.2.2.1 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

由上图可以看出,在一个月内存去离子水配制的硝酸银标准溶液的质量分数超出确定允许的范围,使用时需要重新标定。溶液质量分数的升高主要是由于溶剂挥发的原因。两个月时硝酸银标准溶液的质量分数大幅度下降,主要是由于本实验所用的去离子水的 pH 值在 8 左右,偏碱性。溶液中 OH<sup>-</sup>的浓度较大,Ag<sup>+</sup>同 OH<sup>-</sup>结合的机率较大,导致溶液中的 Ag<sup>+</sup>浓度明显下降。

#### 4.2.2.3 蒸馏水配制的硝酸银标准溶液常温实验

(1)将蒸馏水配制的硝酸银标准溶液避光保存一个月后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3 次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.3.1 所示

表 4.2.2.3.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1014	0.1016	0.1014

$$m_{NaCl} = 0.1005 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.3.2 所示:

表 4.2.2.3.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.1908	17.4756	17.7139

最佳估计值 m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 17.4601 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1005 \times 100\%}{17.4601 \times 58.518} \times 100 = 1.6709\%$$

(2)将蒸馏水配制的硝酸银标准溶液避光保存两个月取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.3.3 所示

表 4.2.2.3.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1020	0.1023	0.1021

$$m_{NaCl} = 0.1022 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.3.4 所示:

表 4.2.2.3.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
$m$	16.9864	17.0026	17.2271

最佳估计值 $m$ 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.0720 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1022 \times 100\%}{17.0720 \times 58.518} \times 100 = 1.7378\%$$

(3)硝酸银溶液在常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化如表 4.2.2.3.5 所示:

表 4.2.2.3.5 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

	初始质量分数	一个月	两个月
质量分数 (%)	1.6622±0.0189	1.6709	1.7378

由表 4.2.2.3.5 作图 4.2.2.3.1 得

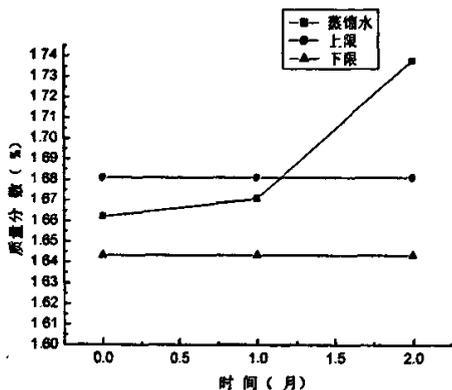


图 4.2.2.3.1 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

由上图可以看出,在一个月內蒸馏水配制的硝酸银标准溶液的质量分数在不确定允许的范围之内,使用时无需重新标定。两个月时质量分数超出不确定度的范围,使用时需要重新标定。溶液质量分数的升高主要是由于溶剂挥发的原因。

#### 4.2.2.4 膜过滤水配制的硝酸银标准溶液常温实验

(1)将膜过滤水配制的硝酸银标准溶液避光保存一个月后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.4.1 所示

表 4.2.2.4.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1010	0.1005	0.1008

$$m_{NaCl} = 0.1008 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.4.2 所示:

表 4.2.2.4.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.4363	17.0476	16.3308

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 16.9382 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1008 \times 100\%}{16.9382 \times 58.518} \times 100 = 1.7275\%$$

(2)将膜过滤水配制的硝酸银标准溶液避光保存两个月取出,用质量滴定法确定它

的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.4.3 所示

表 4.2.2.4.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1003	0.1001	0.1006

$$m_{NaCl} = 0.1003 \text{ g}$$

到达滴定终点时，所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.4.4 所示：

表 4.2.2.4.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.4738	16.4988	16.5474

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.5067 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1003 \times 100\%}{16.5067 \times 58.518} \times 100 = 1.7639\%$$

(3)硝酸银溶液在常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化如表 4.2.2.4.5 所示：

表 4.2.2.4.5 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

初始质量分数	一个月	两个月	
质量分数 (%)	1.6974 ± 0.0206	1.7275	1.7639

由表 4.2.2.4.5 作图 4.2.2.4.1 得

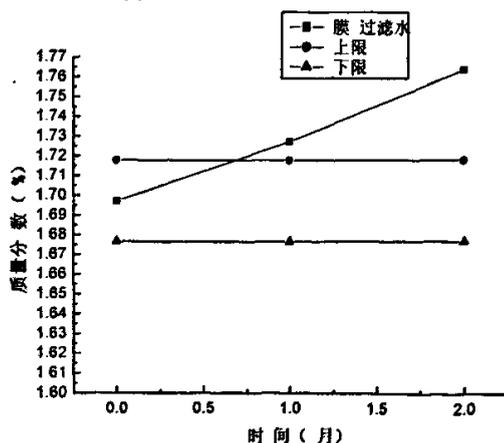


图 4.2.2.4.1 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

由上图可以看出,由膜过滤水配制的硝酸银溶液在一个月时质量分数超出了不确定度允许的范围,如果使用需要重新标定。

#### 4.2.2.5 灭菌水配制的硝酸银标准溶液常温实验

(1)将灭菌水配制的硝酸银标准溶液避光保存一个月后取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.5.1 所示

表 4.2.2.5.1 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1008	0.1010	0.1005

$$m_{NaCl}=0.1008 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.5.2 所示:

表 4.2.2.5.2 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	17.5068	16.9402	17.1952

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 17.2141 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1008 \times 100\%}{17.2141 \times 58.518} \times 100 = 1.6998\%$$

(2)将灭菌水配制的硝酸银标准溶液避光保存两个月取出,用质量滴定法确定它的质量分数。

3次滴定使用的氯化钠的质量如表 4.2.2.5.3 所示

表 4.2.2.5.3 氯化钠的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{NaCl}$	0.1004	0.1003	0.1002

$$m_{NaCl}=0.1003 \text{ g}$$

到达滴定终点时,所用的硝酸银标准溶液质量如表 4.2.2.5.4 所示:

表 4.2.2.5.4 硝酸银标准溶液质量

滴定次数	1	2	3
m	16.8873	16.7609	16.8060

最佳估计值m 为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{AgNO_3\text{溶液}}}{n} = 16.8181 \text{ g}$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1003 \times 100\%}{16.8181 \times 58.518} \times 100 = 1.7312\%$$

(3)硝酸银溶液在常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化如表 4.2.2.5.5 所示:

表 4.2.2.5.5 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

	初始质量分数	一个月	两个月
质量分数 (%)	1.7069±0.0104	1.6998	1.7312

由表 4.2.2.5.5 作图 4.2.2.5.1 得

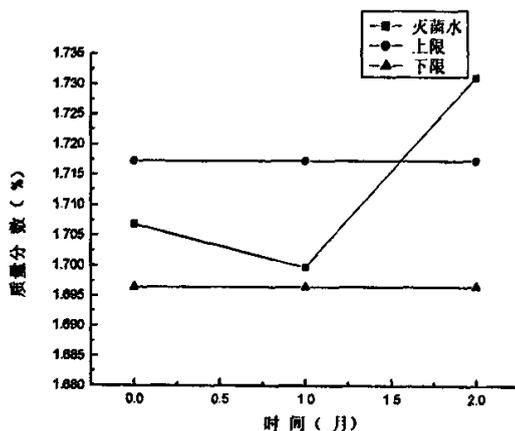


图 4.2.2.5.1 常温下放置一个月、两个月后的质量分数变化

由上图可以看出,在一个月內灭菌水配制的硝酸银标准溶液的质量分数在不确定允许的范围之内,使用时无需重新标定。但是标准溶液的质量分数下降,是由于是因为硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup> 离子结合生成氢氧化银,氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上。两个月时质量分数超出不确定度的范围,使用时需要重新标定。溶液质量分数的升高主要是由于溶剂挥发的原因。

#### 4.2.2.6 不同水质配置的硝酸银标准溶液稳定性分析

将由自来水、去离子水、蒸馏水、膜过滤水、灭菌水常温下保存一个月、两个月的质量分数的变化作图,如图 4.2.2.6.1

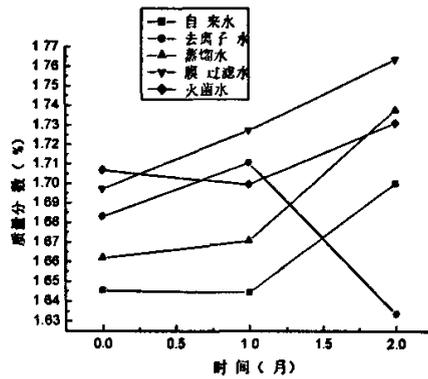


图 4.2.2.6.1 自来水、去离子水、蒸馏水、膜过滤水、灭菌水常温下保存一个月、两个月的质量分数

从上图可以看出，除去离子水外其他水配制的硝酸银溶液的质量分数呈上升趋势变化，可见，在自然的状态下，溶剂的挥发成为导致溶液不稳定的主要因素。

不推荐自来水和去离子水的原因在上文已有表述，膜过滤水配制的硝酸银溶液的质量分数在一个月就超出了不确定度的允许范围。灭菌水的制备过程复杂，操作条件苛刻，并且在空气中很容易被污染。

比较两种保存条件，对于硝酸银标准溶液，高温高湿条件下，一方面溶剂挥发速率快导致质量分数不稳定；另一方面，高温条件下， $Ag^+$ 和 $OH^-$ 结合的速率也比常温条件快，氧化银的析出速率也快，可以看到高温条件下的存储容器上明显吸附氧化银，而在常温保存的条件下没有。所以硝酸银溶液应在低温的条件下保存，降低硝酸银与水中杂质反应的速率。自来水和去离子水配制的硝酸银溶液本身很不稳定，稳定时间不长。膜过滤水和灭菌水配制的溶液与蒸馏水配制的硝酸银标准溶液相比，在稳定性上没有明显的优势。但是制备工艺复杂，成本较高，并且实验条件苛刻。

### 4.3 小结

在加速实验中：

(1)自来水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.6681%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7232%。450 小时后的质量分数为 1.6654%。

(2)去离子水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7083%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7750%。450 小时后的质量分数为 1.6489%。

(3)蒸馏水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.6902%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7563%。450 小时后的质量分数为 1.7004%。

(4)膜过滤水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7830%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7443%。450 小时后的质量分数为 1.7533%。

(5)灭菌水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7362%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7184%。450 小时后的质量分数为 1.6867%。

[6]蒸馏水配制的硝酸银标准溶液性质较其他几种水稳定。

(7)在标准溶液保存的过程中要注意溶剂挥发的问题,尽可能的选择密封性好的容器,减少溶剂的挥发。

(8)硝酸银溶液配制时要注意水的 pH 值,水的 pH 值要小于 7,否则硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup>离子结合生成氢氧化银,氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上,标准溶液的质量分数会迅速下降。

在常温实验中:

(1)自来水配制的硝酸银标准溶液一个月后的质量分数为 1.6448%,两个月后的质量分数为 1.7002%,稳定期为 30 天。

(2)去离子水配制的硝酸银标准溶液一个月后的质量分数为 1.7109%,两个月后的质量分数为 1.6338%,稳定期为 30 天。

(3)蒸馏水配制的硝酸银标准溶液一个月后的质量分数为 1.6709%,两个月后的质量分数为 1.7378%,稳定期为 30 天。

(4)膜过滤水配制的硝酸银标准溶液一个月后的质量分数为 1.7275%,两个月后的质量分数为 1.7639%。

[6]灭菌水配制的硝酸银标准溶液一个月后的质量分数为 1.6998%,两个月后的质量分数为 1.7312%,稳定期为 30 天。

(7)硝酸银溶液应密封低温保存。

(8)配制所用水的 pH 值不能超过 7。

## 5 硝酸银标准溶液的应用

食盐是目前工业炸药中普遍使用的抑制剂,对可燃性气尘发生氧化作用具有阻滞作用,调节炸药的爆炸性能。煤矿许用炸药的安全性大小是通过合适的活性成分和有效的惰性成分混合实现的。一般来说,在炸药处于稳定爆轰条件下,抑制剂的添加量是越多越好,但是当炸药发生燃烧或爆燃时,许多抑制剂具有催化作用,对炸药的安全造成不利影响。氯化钠对某些炸药的燃烧具有催化作用,促进和加剧燃烧的进程,所以国家对炸药中食盐的含量有严格的规定。本章应用质量滴定法对工业粉状铵梯炸药中食盐的组分含量进行了测定。

### 5.1 材料与方法

#### 5.1.1 主要仪器

同 2.1.1 节。

#### 5.1.2 主要药品

蒸馏水配制的硝酸银标准溶液

工业粉状铵梯炸药

#### 5.1.3 测定铵梯炸药中食盐成分的方法

##### (1) 抽样程序与方案

组分测定的样本在送检炸药样本中随机抽去,每一种包抽取一根,共 4 根药卷。送检的散装炸药样本分上、中、下不同部位抽去,采样量为 300g。

若检验结果不符合相应技术要求需要复验时,在原采样包装中随机抽取双倍样本,进行复验。

##### (2) 试样准备

将抽取的 4 根药卷各取其半,将两根药卷的捏头端及两根药卷的底端的炸药倒入广口瓶中混合备用。

将从散装炸药不同部位抽取的样本,放入广口瓶中,混匀备用。

检验煤矿许用粉状铵梯炸药组分的样本允许研磨。研磨方法:将所需样本过试验筛,筛上物(仅有食盐)经研磨应全部通过实验筛,筛网上附着物应刷净,并入样本,混合备用。

##### (3) 食盐含量的检验

将测定梯恩梯和抗水剂总量的残渣用热蒸馏水溶洗,直至滤液中部含硝酸根和氯根为止(用二苯胺硫酸溶液检查不呈蓝色;用硝酸银检验无白色沉淀)。将滤液收集

于 250ml 容量瓶中，待冷却至室温后用蒸馏水稀释至刻度，震荡均匀备用。

用大肚吸管吸取 25ml 滤液于烧杯中，再加入 25ml 的蒸馏水。使用蒸馏水配制的硝酸银标准溶液进行标定，确定食盐的质量分数。

如果使用质量滴定法食盐的质量分数按下式计算：

$$m\%_{NaCl} = \frac{m_{AgNO_3溶液} \times m\%_{AgNO_3} \times 0.3441 \times 10}{m_{干样}} \times 100$$

$m\%_{NaCl}$  — 食盐的质量分数

$m_{AgNO_3溶液}$  — 硝酸银溶液的质量

$m\%_{AgNO_3}$  — 硝酸银的质量分数

$m_{干样}$  — 干燥炸药的质量

$$0.3441 = \frac{M_{NaCl}}{M_{AgNO_3}}$$

$$10 = \frac{250mL}{25mL}$$

如果使用容量滴定法食盐的质量分数按下式计算：

$$m\%_{NaCl} = \frac{c_{AgNO_3} \times V_{AgNO_3溶液} \times M_{NaCl} \times 10}{m_{干样}} \times 100$$

$m\%_{NaCl}$  — 食盐的质量分数

$V_{AgNO_3溶液}$  — 硝酸银溶液的体积

$c_{AgNO_3}$  — 硝酸银的浓度

$m_{干样}$  — 干燥炸药的质量

$M_{NaCl}$  — 氯化钠的摩尔质量

$$10 = \frac{250mL}{25mL}$$

## 5.2 结果与讨论

### 5.2.1 质量滴定法测定铵梯炸药中食盐含量

质量滴定法中  $m\%_{NaCl}$  的不确定度来源于五个方面即  $m\%_{AgNO_3}$ 、 $m_{AgNO_3\text{溶液}}$ 、 $m_{\text{干样}}$ 、

$$\frac{M_{NaCl}}{M_{AgNO_3}} \text{ 和 } \frac{250mL}{25mL}。$$

(1)  $m\%_{AgNO_3}$

由滴定实验部分可知，蒸馏水配制的硝酸银标准溶液的相对不确定度为

$$\frac{u_c(m\%_{AgNO_3})}{m\%_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{AgNO_3})}{M_{AgNO_3}}\right]^2 + \left[\frac{u(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{m_{AgNO_3\text{溶液}}}\right]^2}$$

$$= 0.00567$$

$$m\%_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3} \times m_{NaCl} \times P_{NaCl}}{m_{AgNO_3\text{溶液}} \times M_{NaCl}} \times 100 = \frac{169.8731 \times 0.1004 \times 100\%}{17.5337 \times 58.518} \times 100 = 1.6622$$

(2)  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$

#### ① 滴定溶液质量的重复性

通过 3 次平行实验，硝酸银标准溶液的质量如表 5.2.1.1 所示：

表 5.2.1.1 蒸馏水配制的硝酸银标准溶液的质量

滴定次数	1	2	3
$m_{AgNO_3\text{溶液}}$	9.7894	9.9543	9.5215

对数据进行统计分析，结果如表 5.2.1.2 所示

表 5.2.1.2 统计分析

Descriptive Statistics

	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
应用实验	3	9.5215	9.7894	9.618000	.1488291
Valid N (listwise)	3				

最佳估计值  $m$  为

$$m_{AgNO_3\text{溶液}} = \frac{\sum m_{iAgNO_3\text{溶液}}}{n} = 9.6180 \text{ g}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum(m_{AgNO_3\text{溶液}} - m_{AgNO_3\text{溶液}})}{n-1}} = 0.1488 \text{ g}$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(m_{AgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.1488}{\sqrt{3}} = 0.0859 \text{ g}$$

②校准

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

③电位计引入的不确定度

$$u(pH) = 0.02$$

合并各不确定度分量的到  $m_{AgNO_3\text{溶液}}$  的不确定度

$$u(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.0859^2 + 0.001526^2 + 0.02^2} = 0.0882 \text{ g}$$

$$u_{rel}(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.0882}{9.6180} = 0.00917$$

(3)  $m_{\text{干样}}$

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

相对不确定度为  $u_{rel}(m_{\text{干样}}) = \frac{0.1526}{4.1371} = 0.037$

(4)  $\frac{M_{NaCl}}{M_{AgNO_3}}$

①  $M_{NaCl}$

相对不确定度为  $u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$

②  $M_{AgNO_3}$

相对不确定度  $u_{rel}(M_{AgNO_3}) = \frac{0.00054}{169.8731} = 3.2 \times 10^{-6}$

(5)  $\frac{250\text{mL}}{25\text{mL}}$

① 250mL 容量瓶带来的不确定度

容量瓶中的溶液体积主要有三个不确定度来源：第一是确定容量瓶内部体积时的不确定度，制造商提供的容量瓶在 20℃ 时的体积为 (250±0.1) mL，给出的不确定

度的数值没有置信水平或分布情况，假定是三角分布，标准偏差为：

$$\frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ mL}$$

第二是充满容量瓶至刻度线的随机变化，可通过反复充满容量瓶进行称量来评估。根据贝赛尔公式计算得出为 0.02 mL。

第三是容量瓶和溶液温度与容量瓶体积校准时的温度不同产生的不确定度。假设相差 3℃，由于水的体积膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ，因此，产生的体积变化为  $\pm 250 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.158 \text{ mL}$ ，假定按照均匀分布，标准偏差为  $\frac{0.158}{\sqrt{3}} = 0.0912 \text{ mL}$

$$\text{合成不确定度为 } \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.0912^2} = 0.1016 \text{ mL}$$

$$\text{相对不确定度为 } \frac{0.1016}{250} = 0.0004$$

② 25mL 大肚吸管带来的不确定度

大肚吸管的溶液体积主要有三个不确定度来源：第一是确定大肚吸管内部体积时的不确定度，制造商提供的容量瓶在 20℃ 时的体积为  $(25 \pm 0.01) \text{ mL}$ ，给出的不确定度的数值没有置信水平或分布情况，假定是三角分布，标准偏差为：

$$\frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.004 \text{ mL}$$

第二是充满容量瓶至刻度线的随机变化，可通过反复充满容量瓶进行称量来评估。根据贝赛尔公式计算得出为 0.01 mL。

第三是容量瓶和溶液温度与容量瓶体积校准时的温度不同产生的不确定度。假设相差 3℃，由于水的体积膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ，因此，产生的体积变化为  $\pm 25 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.0058 \text{ mL}$ ，假定按照均匀分布，标准偏差为  $\frac{0.0058}{\sqrt{3}} = 0.0036 \text{ mL}$

$$\text{合成不确定度为 } \sqrt{0.004^2 + 0.01^2 + 0.0036^2} = 0.014 \text{ mL}$$

$$\text{相对不确定度为 } \frac{0.014}{25} = 0.0006$$

$$\begin{aligned} m\%_{\text{NaCl}} &= \frac{m_{\text{AgNO}_3 \text{标准}} \times m\%_{\text{AgNO}_3} \times 0.3441 \times 10}{m_{\text{干样}}} \times 100 \\ &= \frac{9.6180 \times 1.6622 \times 0.3441 \times 10}{4.1371} \times 100 = 13.30\% \end{aligned}$$

相对不确定度

$$u_{rel}(m\%_{NaCl}) = \sqrt{0.00567^2 + 0.00917^2 + 0.037^2 + (5.3 \times 10^{-5}) + (3.2 \times 10^{-6}) + 0.0004^2 + 0.0004^2} \\ = 0.039$$

标准不确定为:  $u(m\%_{NaCl}) = 13.30 \times 0.039 = 0.5187\%$

扩展不确定度为  $0.5187 \times 2 = 1.0374\%$

所以,  $m\%_{NaCl} = (13.30 \pm 1.04)\%$

### 5.2.2 容量滴定法测定铵梯炸药中食盐含量

容量滴定法中  $m\%_{NaCl}$  的不确定度来源于五个方面即  $c_{AgNO_3}$ 、 $V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$ 、 $m_{\text{干样}}$ 、 $M_{NaCl}$  和  $\frac{250mL}{25mL}$ 。

(1)  $c_{AgNO_3}$

由滴定实验部分可知, 去离子水配制的硝酸银标准溶液的相对不确定度为

$$\frac{u_c(c_{AgNO_3})}{c_{AgNO_3}} = \sqrt{\left[\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{AgNO_3 \text{ 溶液}})}{V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}\right]^2} \\ = 0.0079$$

$$c_{AgNO_3} = \frac{m_{NaCl} \cdot P_{NaCl} \times 1000}{V_{AgNO_3 \text{ 溶液}} \times M_{NaCl}} = \frac{0.1037 \times 100\% \times 1000}{17.71 \times 58.518} = 0.1001 \text{ mol/L}$$

$$u_c(c_{AgNO_3}) = c_{AgNO_3} \times u_{rel}(c_{AgNO_3}) = 0.1001 \times 0.0079 = 0.00079 \text{ mol/L}$$

所以  $c_{AgNO_3} = (0.1001 \pm 0.0158) \text{ mol/L}$ ;  $k=2$

(2)  $V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$

① 滴定溶液质量的重复性

通过 3 次平行实验, 硝酸银标准溶液的体积如表 5.2.2.1 所示:

表 5.2.2.1 去离子水配制的硝酸银标准溶液的体积

滴定次数	1	2	3
$V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}$	9.96	9.76	10.16

最佳估计值  $m$  为

$$V_{AgNO_3 \text{ 溶液}} = \frac{\sum V_{AgNO_3 \text{ 溶液}}}{n} = 9.96 \text{ mL}$$

由贝赛尔公式求得的单次测量的标准差为

$$s(V_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{\frac{\sum(V_{AgNO_3\text{溶液}} - \bar{V}_{AgNO_3\text{溶液}})^2}{n-1}} = 0.2000$$

$m_{AgNO_3\text{溶液}}$  由测量重复性导致的标准不确定度

$$u_1(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = s(m_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{s(V_{AgNO_3\text{溶液}})}{\sqrt{n}} = \frac{0.2000}{\sqrt{3}} = 0.1155 \text{ mL}$$

② 滴定管

使用一只50ml的滴定管，按制造商给出的校准不确定度 $\pm 0.05 \text{ mL}$ ，换算成标准偏差，按三角分布为 $0.05/\sqrt{6} = 0.02 \text{ mL}$ 。

由于滴定管的使用时与校正时的温度不同，相差 $3^\circ\text{C}$ 造成的不确定度转化成标准偏差为：

$$\frac{50 \times 2.10 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.016 \text{ mL}$$

滴定管的标准不确定度为 $\sqrt{0.02^2 + 0.016^2} = 0.026 \text{ mL}$

③ 电位计引入的不确定度

$$u(\text{pH}) = 0.02$$

合并各不确定度分量

$$u(V_{AgNO_3\text{溶液}}) = \sqrt{0.1155^2 + 0.026^2 + 0.02^2} = 0.1201 \text{ mL}$$

$$u_{rel}(V_{AgNO_3\text{溶液}}) = \frac{0.1201}{9.96} = 0.0121$$

(3)  $m_{\text{干样}}$

天平的标准不确定度为  $u(m_{NaCl}) = \sqrt{0.0577^2 + 0.1413^2} = 0.1526 \text{ mg}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(m_{\text{干样}}) = \frac{0.1526}{4.1371} = 0.037$$

(4)  $M_{NaCl}$

$$\text{相对不确定度为 } u_{rel}(M_{NaCl}) = \frac{0.0031}{58.518} = 5.3 \times 10^{-5}$$

(5)  $\frac{250 \text{ mL}}{25 \text{ mL}}$

③ 250mL 容量瓶带来的不确定度

容量瓶中的溶液体积主要有三个不确定度来源：第一是确定容量瓶内部体积时的不确定度，制造商提供的容量瓶在 20℃ 时的体积为 (250 ± 0.1) mL，给出的不确定度的数值没有置信水平或分布情况，假定是三角分布，标准偏差为：

$$\frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ mL}$$

第二是充满容量瓶至刻度线的随机变化，可通过反复充满容量瓶进行称量来评估。根据贝赛尔公式计算得出为 0.02 mL。

第三是容量瓶和溶液温度与容量瓶体积校准时的温度不同产生的不确定度。假设相差 3℃，由于水的体积膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ，因此，产生的体积变化为  $\pm 250 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.158 \text{ mL}$ ，假定按照均匀分布，标准偏差为  $\frac{0.158}{\sqrt{3}} = 0.0912 \text{ mL}$

$$\text{合成不确定度为 } \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.0912^2} = 0.1016 \text{ mL}$$

$$\text{相对不确定度为 } \frac{0.1016}{250} = 0.0004$$

#### ④ 10mL 大肚吸管带来的不确定度

大肚吸管的溶液体积主要有三个不确定度来源：第一是确定大肚吸管内部体积时的不确定度，制造商提供的容量瓶在 20℃ 时的体积为 (25 ± 0.01) mL，给出的不确定度的数值没有置信水平或分布情况，假定是三角分布，标准偏差为：

$$\frac{0.01}{\sqrt{6}} = 0.004 \text{ mL}$$

第二是充满容量瓶至刻度线的随机变化，可通过反复充满容量瓶进行称量来评估。根据贝赛尔公式计算得出为 0.01 mL。

第三是容量瓶和溶液温度与容量瓶体积校准时的温度不同产生的不确定度。假设相差 3℃，由于水的体积膨胀系数是  $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$ ，因此，产生的体积变化为  $\pm 25 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} = \pm 0.0063$ ，假定按照均匀分布，标准偏差为  $\frac{0.0063}{\sqrt{3}} = 0.0036 \text{ mL}$

$$\text{合成不确定度为 } \sqrt{0.004^2 + 0.01^2 + 0.0036^2} = 0.014 \text{ mL}$$

$$\text{相对不确定度为 } \frac{0.014}{25} = 0.0006$$

$$m\%_{\text{NaCl}} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3 \text{ 溶液}} \times M_{\text{NaCl}} \times 10}{m_{\text{样}}} \times 100$$

$$= \frac{0.1001 \times 9.96 \times 10^{-3} \times 58.518 \times 10}{4.1371} \times 100 = 14.10\%$$

相对不确定度

$$u_{rel}(m\%_{NaCl}) = \sqrt{0.0079^2 + 0.0121^2 + 0.037^2 + (5.3 \times 10^{-5}) + 0.0006^2} = 0.040$$

标准不确定为:  $u(m\%_{NaCl}) = 14.10 \times 0.040 = 0.56\%$

扩展不确定度为  $0.56 \times 2 = 1.12\%$

所以,  $m\%_{NaCl} = (14.10 \pm 1.12)\%$

## 6 结论

(1) 自来水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6456 \pm 0.0185)\%$ ;  $k=2$

去离子水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155)\%$ ;  $k=2$

蒸馏水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6622 \pm 0.0189)\%$ ;  $k=2$

膜过滤水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206)\%$ ;  $k=2$

灭菌水配制的硝酸银标准溶液  $m\%_{AgNO_3} = (1.7069 \pm 0.0104)\%$ ;  $k=2$

(2) 硝酸银溶于自来水的溶解热为 103.7651 J/g。

硝酸银溶于去离子水的溶解热为 105.038 J/g。

硝酸银溶于蒸馏水的溶解热为 145.444 J/g。

硝酸银溶于自来水、去离子水、蒸馏水的溶解热各不相同，这种差异可能是因为水质的不同造成的。只有一个放热峰说明只有一个溶解过程，水中的杂质对硝酸银的溶解过程影响较小。

(3) 通过质量滴定法测得的硝酸银标准溶液的质量浓度为

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6832 \pm 0.0155)\%; k=2$$

通过容量滴定法确定德硝酸银标准溶液的浓度为

$$c_{AgNO_3} = (0.1001 \pm 0.0158) \text{ mol/L}; k=2$$

两种定值方法单位不同。质量滴定得到的单位是质量分数%，容量滴定得到的单位是 mol/L。分析者可根据实际情况和需要，选择合适的定值方法。

(4) 通过有证二级标准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.6947 \pm 0.0206)\%; k=2$$

通过工作基准物质定值的硝酸银溶液的质量分数为：

$$m\%_{AgNO_3} = (1.7143 \pm 0.0355)\%; k=2$$

用二级标准物质定值最终得到的不确定小于用工作基准物质定值的不确定度。

(5) 自来水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.6681%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7232%。450 小时后的质量分数为 1.6654%。去离子水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7083%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7750%。450 小时后的质量分数为 1.6489%。蒸馏水

配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.6902%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7563%。450 小时后的质量分数为 1.7004%。膜过滤水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7830%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7443%。450 小时后的质量分数为 1.7533%。灭菌水配制的硝酸银标准溶液 150 小时后的质量分数为 1.7362%，超出不确定度范围。300 小时后的质量分数为 1.7184%。450 小时后的质量分数为 1.6867%。

(6) 加速实验中蒸馏水配制的硝酸银标准溶液性质较其他几种水稳定。

(7) 自来水配制的硝酸银标准溶液常温保存一个月后的质量分数为 1.6448%，两个月后的质量分数为 1.7002%，稳定期为 30 天。去离子水配制的硝酸银标准溶液常温保存一个月后的质量分数为 1.7109%，两个月后的质量分数为 1.6338%，稳定期为 30 天。蒸馏水配制的硝酸银标准溶液常温保存一个月后的质量分数为 1.6709%，两个月后的质量分数为 1.7378%，稳定期为 30 天。膜过滤水配制的硝酸银标准溶液常温保存一个月后的质量分数为 1.7275%，两个月后的质量分数为 1.7639%。灭菌水配制的硝酸银标准溶液常温保存一个月后的质量分数为 1.6998%，两个月后的质量分数为 1.7312%，稳定期为 30 天。

(8) 在标准溶液保存的过程中要注意溶剂挥发的问题，尽可能的选择密封性好的容器，减少溶剂的挥发。为了降低硝酸银与水中杂质反应的速率应在低温下避光保存。

(9) 硝酸银溶液配制时要注意水的 pH 值，水的 pH 值要小于 7，否则硝酸银与水中的 OH<sup>-</sup> 离子结合生成氢氧化银，氢氧化银分解生成氧化银附着在容器的壁上，标准溶液的质量分数会迅速下降。

(10) 应用质量滴定法用蒸馏水配制的硝酸银标准溶液测得工业铵梯炸药样品中食盐的质量分数为  $m\%_{NaCl} = (13.30 \pm 1.04)\%$ 。应用容量滴定法用去离子水配制的硝酸银标准溶液测得工业铵梯炸药样品中食盐的质量分数为  $m\%_{NaCl} = (14.10 \pm 1.12)\%$ 。

## 致谢

本课题的研究及论文撰写工作即将结束，两年的研究生学习阶段也接近尾声。在此，我首先要感谢南京理工大学刘大斌教授和潘峰副教授，在整个研究生阶段对我悉心的指导。导师渊博的专业知识、严谨的治学态度、忘我的工作精神以及科学的思维方法都对我的工作、学习和生活产生了深刻的影响，使我受益非浅，并成为了我今后人生道路上的楷模。跟随刘老师和潘老师学习的日子，将成为我人生道路上一段难忘的经历，永远珍藏在我的记忆中。再次对他们表示我最衷心的感谢。

本实验室唐淑娟老师、刘静平老师和高贫老师在我毕业设计阶段，给了我很多的帮助和指导，从他们那里学到了实验实际操作的经验。因为他们的帮助使本论文研究得以顺利完成，在此，对他们表达我最真挚的谢意。

在本课题的实验研究及论文撰写过程中本人还得到了教研室顾娟硕士、谢丽硕士、韦侠硕士大力协助，对这些同学的帮助表示衷心的感谢。

我还要感谢我的父母，他们对我的支持和关爱永远是我不断进步与奋斗最大的动力，感激他们多年来的养育之恩。

最后，感谢所有关心和帮助过我的人们！

## 参考文献

- 1 彭跃, 韩熔红. 酚标准溶液的稳定性实验. 辽宁城乡环境科技. 2000, 20(1):34~35
- 2 周绣华, 王勇. 氟化物标准溶液系列稳定性试验. 环境监测管理与技术. 2002, 14(1): 43~44
- 3 丁锦春, 黄向荣. 气相色谱分析有机氯农药混合标准溶液的稳定性. 中国卫生检验杂志. 2000, 10(3): 295~296
- 4 付淑惠. SO<sub>2</sub>标准溶液保存期的探讨. 环境监测管理与技术. 2003, 15(2): 44
- 5 黄兰芳. 硫化物标准溶液配制方法的改进. 分析科学学报. 2003, 19(2): 193~194
- 6 马传芳. 氯化钾标准溶液制备技术研究. 海洋技术. 2000, 19(3): 74~80
- 7 施杏芬, 金海丽. 维生素 A 和维生素 E 保存方法探讨. 中国饲料. 2004(7): 32~33
- 8 伍小明. 六价铬标准溶液保存时间的实验. 环境监测管理与技术. 2004, 16(3): 36
- 9 韩永志, 赵敏. 国际标准化组织/标准物质委员会值南汇编译文集(一). 第1版. 北京: 地质矿产标准化技术咨询服务中心, 1986
- 10 ISO Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials. First edition, 1981
- 11 ISO Guide6, Mention of reference materials in International Standards. Fourteenth edition, 1995
- 12 国家标准物质研究中心. 我国的标准物质及其发展. 中国计量. 1996(5): 50
- 13 ISO Guide 32, Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials. First edition, 1997
- 14 全国化工标准物质委员会. 分析测试质量保证. 第1版. 沈阳: 辽宁大学出版社, 2004
- 15 王应文. 使用标准物质提高化学检测质量. 标准化报道. 1999, 20(1): 40~42
- 16 何红运, 彭建辉. 纯水制备方法的新改进. 实验室研究与探索. 2000(6): 60~62
- 17 曹道锦, 张启修. 高温离子交换树脂筛选实验研究. 工业水处理. 2003, 23(12): 41~43
- 18 鲁晓红, 张东民. 实验室用纯水制备方法. 中国卫生检验杂志. 2000, 10(6): 733~734
- 19 介晓东, 吴尚军. 反渗透装置在工业纯水制备中的作用. 机械管理开发. 2000(3): 60~61
- 20 黄海明, 王国华. 制药用纯水制备中二级反渗透系统的设计和应用. 水处理技术. 2005, 31(7): 76~77
- 21 李明凯, 韩京华. 全自动封闭式医用纯水制备系统的研制与应用. 医疗设备. 2000,

- 10: 1~3
- 22 王琪, 潘巧明. 反渗透技术在电子工业废水处理和回用中的应用. 水处理技术. 2005, 31 (8): 76~77
- 23 张琳. 半导体工业中超纯水制备工艺的特点和发展. 洁净与空调技术. 2001, 4: 32~37
- 24 Alexei G.Pervov, Eugene V. Dudkin. RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintains techniques. Desalination. 2000(132):315~321
- 25 Bernt Ericsson, Magnus Hallberge. Nanofiltration of highly colored raw water for drinking water production. Desalination.1996(108):129~141
- 26 B.Van der Bruggen, K.Everaert. Application of nanofiltration for removal of pesticides,nitrate and hardness from ground water:rejection properties and economic evaluation. Journal of Membrane Science. 2001(193):239~248
- 27 M.H.Shinde, S.S Kuarni. Improvement of the water purification of poly(acrylonitrile) ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science.1999(162):9~22
- 28 Shoichi Kunikane, Yansumoto Magara. A comparative study on the application of membrane technology to the public water supply. Journal of Membrane Science. 1995(102):149~154
- 29 陈一鸣, 刘玉荣. 膜分离技术在我国水处理领域的应用实例. 化工装备制水. 2000, 21 (1): 33~34
- 30 尚杰锋, 李金利, 荣中波. 高锰酸钾标准溶液的稳定性及标定准确性探讨. 大氮肥, 2003, 26(2):106~108
- 31 姜晓波, 张素荣, 王丽. 硫化物标准使用液的稳定性实验. 工业水处理. 2003, 23(12): 51~52
- 32 黄孟玮. 光度法标定标准溶液方法探讨. 干旱环境监测. 2001, 15(2):119~120
- 33 张高波, 王洪. 电位滴定法测定成品尿素中的微量氯. 安庆石化. 2001, 23(1): 61~62
- 34 傅雪琴. 自动电位滴定法测定微量氯. 四川化工与腐蚀控制. 2000, 3: 12~13
- 35 邵青海. 电位滴定法测定铜离子电解液中的氯离子. 冶金分析. 2001, 21 (4): 65~66
- 36 程云峰、王光华. 电位滴定法测定克林霉素磷酸酯氯化钠注射液中氯化钠的含量. 安徽制药. 2005, 9 (1): 40
- 37 黄碧瑛. 碱残渣中二价硫及硫醇的测定. 福建分析测试. 2005, 14 (1): 2175~2177
- 38 刘智敏. 不确定度及其实践(第1版). 北京: 中国标准出版社, 2000
- 39 尚德军, 王军. 测量不确定度的研究和应用进展. 理化检验—化学分册. 2004, 40

- (10) : 623~625
- 40 谢兴尧, 张艳华. ISO/IEC/OIML/BIPM, 1993《测量不确定度的表示方法指南》简介. 实用测试技术. 1994, 3:43~45
- 41 中华人民共和国国家计量技术规范. JJF1059—1999
- 42 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第一讲 测量不确定度的基本概念及 A 类标准不确定度. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (1) : 57~60
- 43 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第二讲 B 类和其他类型的标准不确定度. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (2) : 115~116
- 44 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第三讲 测量不确定度的表示、有效位数及评定步骤. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (3) : 167~170
- 45 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第四讲 金属材料拉伸试验检测结果测量不确定度的评定. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (4) : 220~224
- 46 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第五讲 金属材料拉伸试验检测结果测量不确定度的评定续. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (5) : 275~278
- 47 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第六讲 试验机载荷示值及等离子光谱法测量结果不确定度的评定. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (6) : 328~332
- 48 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用——第七讲 不确定度与误差的区别及在评定中应注意的几个问题. 理化检验 2 物理分册. 2003, 39 (7) : 382~386
- 49 崔启明. ICP—OES 不确定度评定模型的探讨. 上海计量测试. 2005, 2:11~13
- 50 王彦刚. 化学实验室仪器分析法不确定度计算. 计量技术. 2003, 11: 56~58
- 51 王斗文, 刘兴荣. 分析测试实验室内部质量控制中移动极差合并统计监控技术下的不确定度动态测量评估. 分析测试学报. 2004, 23 (5) : 32~37
- 52 任松. 冷原子荧光法测定近海沉积物中汞含量的不确定度探讨. 海洋科学. 2004, 28 (11) : 6~9
- 53 杨红斌, 庄马展. 离子色谱法分析水、降水中常见阴离子的不确定度评定. 现代测试与实验室管理. 2005 (2) : 26~27
- 54 张炳谦, 王继忠. 气相色谱法测定人体血液中乙醇含量的测量不确定度评定. 化学分析计量. 2005, 14 (2) : 4~7
- 55 陈世山, 高建国. 气相色谱-质谱联用法测定水果中环氧七氯残留量的不确定度评定. 化学计量分析. 2005, 14 (2) : 8~11
- 56 刘燕兰, 肖红宇. 原子荧光光度法测定水中汞的不确定度分析. 中国环境监测. 2005, 21 (1) : 47~50
- 57 李燕群. 原子吸收光谱法测定低合金钢中锰含量的不确定度评定. 冶金分析. 2004,

- 24 (6) : 69~72
- 58 Willian Horwitz. The concept of Uncertainty as applized to Chemical Measurement. *Analyst*, 1997 (122) : 615~617,
- 59 李慎安. 测量不确定度表达百问. 第1版. 北京: 中国计量出版社, 2000
- 60 韩永志. 标准物质的现状及其发展. 全国标准样品技术委员会2001年年会暨全国标准样品学术研讨会论文汇编, 2001
- 61 Leopoldo Cortez. Future Trends in Analytical Quality Assurance—The Estimate of uncertainty. *Mickrochim. Acta*, 1995, (119): 323-8
- 62 张健, 雷小杰. 测量不确定度与测量误差的区别及评定方法. *金属制品*, 2004, 10 (9) : 43~45
- 63 黄雪琳, 罗建波. 理化检验中标准物质和不确定度. *广东卫生防疫*, 1999, 25 (2) : 96~97
- 64 黄锦荣. 自配标准物质溶液不确定度的评定. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14 (6) : 780
- 65 关娜. 标准溶液配制如何保证量值准确. *化学分析计量*, 2000, 9 (1) : 30
- 66 马红权, 胡晓燕. 溶剂挥发对标准溶液浓度的影响. *化学分析计量*, 2001, 10 (6) : 1~2
- 67 杨恩蝉. 如何保证标准溶液的量值准确. *大众标准化*, 2004 (9) : 36~37
- 68 陈金东, 李蔚. HPLC法测定肉中五种磺胺兽药残留量及其不确定度评估. *中国卫生检验杂志*, 2004, 14 (6) : 673~676
- 69 钱绍圣. 测量不确定度实验数据的处理与表示. 北京: 清华大学出版社, 2002
- 70 周祖康, 顾惕人. 胶体化学基础. 第2版. 北京大学出版社, 1996
- 71 IUPAC. ATOMIC WEIGHTS OF THE ELEMENTS 2001. *Pure Appl. Chem.* 2003, 75 (8) : 1107-1122
- 72 全国计量标准、计量检定人员可贺委员会. 测量不确定度评定与表示实例. 第1版. 北京: 中国计量出版社, 2001
- 73 魏昊. 分析化学中不确定度的评估指南. 北京: 中国计量出版社, 2002
- 74 袁秉鉴. 理化分册-化学分册, 1987, 23 (1) : 29
- 75 黄尽忠. 理化分册-化学分册, 1990, 26 (3) : 188
- 76 I. M. 柯尔蜀夫等著, 梁树权译. 容量分析 (卷二). 北京: 科学出版社, 1958: 13
- 77 燕庆元. 重量滴定法在高含量物质分析中的应用. *理化检验—化学分册*, 1995, 31 (3) : 165~166
- 78 Butler E A, Swift E H. *J. Chem. Edu.*, 1972, 49(6): 425
- 79 王铭. 重量滴定法测定纯铝. *云南冶金*, 1999, 26 (5) 58~59

80 李小燕, 刘凡. 高纯苯甲酸的重量滴定分析. 理化检验—化学分册. 1999, 35 (3): 124~126

## 附录

### 附录 A 中国国家实验使用水规格 GB6682-92

表 A.1 中国国家实验使用水规格 GB6682-92

名称		一级	二级	三级
PH 值范围 (25℃)	≤	—	—	5.0—7.5
电导率 (25℃), mS/m	≥	0.01	0.1	0.5
比电阻 (MΩ.cm25℃)	<	10	1	0.2
可氧化物, mg/L	<	—	0.08	0.4
吸光度 (254nm,1cm 光程)	≤	0.001	0.01	—
蒸发残渣, mg/L	≤	—	1.0	2.0
可溶性硅, mg/L	<	0.01	0.02	—

### 附录 B 中华人民共和国国家标准 9725

#### 化学试剂电位滴定法通则

Chemical reagent general rules for potentiometric titration

本标准等效采用国际标准ISO6353/1-1982《化学分析试剂——第一部分：通用试验方法》中GM31.2 “电位滴定”

#### 主题内容与适用范围

本标准规定了通过测量电极电位来确定滴定终点的方法。

本标准适用于酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定和非水滴定。特别适用于混浊、有色溶液的滴定以及缺乏合适指示剂的滴定分析方法。

#### 引用标准GB601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备方法原理

将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，在滴定的过程中，参比电极的电位保持恒定，指示电极的电位不断改变。在化学剂量点前后，溶液中被测物质浓度的微小变化会引起指示电极电位的剧烈变化，指示电极的突跃点就是滴定终点。

#### 试剂

本标准中所采用的标准溶液按GB601之规定配制。

实验用水应符合GB6682中三级水的规格。

#### B.1 仪器和装置

##### B.1.1 一般实验室仪器

B. 1. 2 酸度计或电位计：应具有0. 1pH单位或10mV的精确度。精确的实验室应采用0. 02pH单位或2mV精确度的仪器。

### B. 1. 3 电极

#### B. 1. 3. 1 指示电极

##### B. 1. 3. 1. 1 玻璃电极

##### B. 1. 3. 1. 2 铈电极

##### B. 1. 3. 1. 3 银电极

##### B. 1. 3. 1. 4 铂电极

#### B. 1. 3. 2 参比电极

##### B. 1. 3. 2. 1 饱和甘汞电极

##### B. 1. 3. 2. 2 双盐桥饱和甘汞电极

##### B. 1. 3. 2. 3 铍电极

### B. 1. 4 电磁搅拌器

## B. 2 操作步骤

### B. 2. 1 滴定

按图1连接好装置

按产品标准的规定取样并制备试液。插入规定的指示电极和参比电极，开动电磁搅拌器，用规定的标准溶液滴定。从滴定管中滴入约为滴定体积的百分之九十的标准溶液，测量指示电极的电位或pH值，融作图法或是二级微商法确定滴定终点。

#### B. 2. 2 终点的确定

##### B. 2. 2. 1 作图法

以指示电极的电位（mV）或pH值为纵坐标，以滴定管的读书（mL）为横坐标绘制滴定曲线。做两条与横坐标成 $45^\circ$ 的滴定曲线的切线，并在两切线之间作一与两切线距离相等的平行线，该线与滴定曲线的交点即为滴定终点。交点的横坐标为滴定终点时的标准溶液的用量，交点的纵坐标为滴定终点时的电位或是pH值。

##### B. 2. 2. 2 二级微商法

将滴定管读数 $V$ （mL）和对应的电位 $E$ （mV）或pH值列成表格，并计算下列数值：每次滴加标准溶液引起的电位或pH值得变化（ $\Delta E$ 或 $\Delta pH$ ）。

一级微商值。即单位体积标准溶液引起的电位或pH值得变化，数值上等于 $\Delta E/\Delta V$ 或 $\Delta pH/\Delta V$ 。

二级微商值。数值上等于相邻的一级微商之差。

一级微商最大值，二级微商等于零时就是滴定终点。

滴定终点时标准溶液的用量按下式计算：
$$V_0 = V + \left(\frac{a}{a-b} \times \Delta V\right) \quad (\text{B. 2. 2. 2. 1})$$

式中： $V_0$ ——滴定终点时标准溶液的用量，mL；

$a$ ——二级微商为零前的二级微商值；

$b$ ——二级微商为零后的二级微商值；

$V$ ——二级微商为 $a$ 时标准溶液的用量，mL；

$\Delta V$ ——由二级微商为 $a$ 至二级微商为 $b$ 所加的标准溶液的体积，mL。

### 附录 C 不确定度评定方法

#### C.1 A类不确定度评定基本方法

在重复性条件下或复现性条件下得出的  $n$  个观测结果  $x_k$ ，随机变量  $x$  的期望值  $\mu_x$  的最佳估计是  $n$  次独立观测结果的算术平均值  $\bar{x}$  ( $\bar{x}$  又称为样本平均值)：

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_k \quad (\text{C.1.1})$$

由于影响量的随机变化或随机效应时空影响的不同，每次独立观测值  $x_k$  不一定相同，它与  $\bar{x}$  之差称为残差  $v$ ，

$$v_k = x_k - \bar{x} \quad (\text{C.1.2})$$

观测值的实验方差按照式 (2.1.6.1.2.3) 为：

$$s^2(x_k) = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 \quad (\text{C.1.3})$$

式中  $s^2(x_k)$  是  $x_k$  的概率分布的总体方差  $\sigma^2$  的无偏估计，其正平方根  $s(x_k)$  表征了  $x_k$  的分散性。确切的说，表征了它在  $\bar{x}$  上下的分散性。 $s(x_k)$  称为样本标准偏差或实验标准差，表示实验测量列中任一次测量结果的标准差。通常以独立观测列的算术平均值作为测量结果，测量结果的标准不确定度为

$$s(\bar{x}) = s(x_k) / \sqrt{n} = u(\bar{x}) \quad (\text{C.1.4})$$

测量次数  $n$  充分多，以使  $\bar{x}$  成为  $x$  的期望值  $\mu_x$  的可靠估计值，并使  $s^2(x_k)$  称为  $\sigma^2$  的可靠估计值；从而也使  $u(x_k)$  更为可靠。

尽管方差  $s^2(x_k)$  在不确定度评定中表示中是更为基本的量，但由于标准差  $s(x_k)$  于  $x_k$  有相同的量纲，较直观和便于理解，故使用的更为广泛。

对一个测量过程，如采用核查标准或控制图的方法使其处于统计状态，则该统计控制下，测量过程的合并（组合）样本标准差  $s_p$  表示为：

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{k}} \quad (C.1.5)$$

式中， $s_i$  为每次核查的样本标准差； $k$  为核查次数。在相同的情况下，由该测量过程对被测量  $x$  进行  $n$  次重复测量，以算术平均值  $\bar{x}$  作为测量结果，该测量结果的不确定度为

$$u(\bar{x}) = s_p / \sqrt{n} \quad (C.1.6)$$

在规范化的常规测量中，如对被测量  $x_i$  都进行了重复性条件下或复现性条件下的  $n$  次独立观测，有  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$ ，其平均值为  $\bar{x}_i$ ，如有  $m$  组这样的被测量，按下式可得

$$s_p^2(x_i) = \frac{1}{m(n-1)} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = u^2(x_i) \quad (C.1.7)$$

如这  $m$  组已分别按重复次数算出了各次实验标准差  $s_i$ ，则  $s_p$  可按下式给出：

$$s_p^2(x_i) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2 = u^2(x_i) \quad (C.1.8)$$

式 (2.1.6.1.2.7) 和 (2.1.6.1.2.8) 给出的  $s_p$ ，自由度为  $m(n-1)$ 。

如对  $m$  个被测量  $X_i$  所重复的次数不完全相同，设各为  $n_i$ ，而  $X_i$  的标准差  $s(x_i)$  的各自自由度为  $\nu_i = n_i - 1$ ，通过  $m$  个  $s_i$  与  $\nu_i$  可得  $s_p^2$  为：

$$s_p^2(x_i) = \frac{1}{\sum \nu_i} \sum \nu_i s_i^2 = u^2(x_i) \quad (C.1.9)$$

自由度为  $\nu = \sum_{i=1}^m \nu_i$

在重复条件或复现条件下，对  $X_i$  进行  $n$  次独立观测，计算结果中的最大值与最

小值之差  $R$  (称为级差), 在  $X_i$  可以估计接近正态分布的前提下, 单次测量结果  $x_i$  的实验标准差  $s(x_i)$  可按下式近似的评定:

$$s(x_i) = \frac{R}{C} = u(x_i) \quad (C.1.10)$$

一般在测量次数较小时采用该法。

### C.2 B类不确定度评定基本方法

已知扩展不确定度  $U$  和包含因子  $k$ , 如估计值  $x_i$  的来源于制造部门的说明书、校准书、手册或其他资料, 其中同时还明确给出了其不确定度  $U(x_i)$  是标准差  $s(x_i)$  的  $k$  倍, 指明了包含因子  $k$  的大小, 则标准不确定度  $u(x_i)$  可取  $U(x_i)/k$ , 而估计方差  $u^2(x_i)$  是其平方。

已知扩展不确定度  $U_p$  和置信水准  $p$  的正态分布, 如  $x_i$  的扩展不确定度不是按标准差  $s(x_i)$  的  $k$  倍给出, 而是给出了置信概率  $p$  为 90%、95% 或 99% 的置信区间的半宽  $U_{90}$ 、 $U_{95}$  和  $U_{99}$ , 除非另有说明, 一般按正态分布考虑评定其标准不确定度  $u(x_i)$  为  $u(x_i) = U_p/k_p$ 。

已知置信区间和包含因子, 根据经验和相关信息或资料, 先分析或判断测量值落入的区间  $[\bar{x}-a, \bar{x}+a]$ , 并估计区间内被测量的概率分布, 再按置信水准  $p$  来估计包含因子  $k$ , 则 B 类不确定度  $u(x_i)$  为  $u(x_i) = a/k$

已知扩展不确定度  $U_p$  和置信水准  $p$  与有效自由度  $\nu_{eff}$  的  $t$  分布, 如  $x_i$  的扩展不确定度不仅给出了扩展不确定度  $U_p$  和置信水准  $p$  而且给出了有效自由度  $\nu_{eff}$  或包含因子  $k$ , 这是必须按  $t$  分布处理。

$$u(x_i) = \frac{U_p}{t_p(\nu_{eff})}$$

界限不对称的考虑, 在输入量可能值的下界  $a_-$  和上界  $a_+$  相对于其最佳估计值  $x_i$  并不对称的情况下, 这时  $x$  不处在区间  $[a_-, a_+]$  的中心, 在缺乏准确判定其分布状态的信息时, 按均匀分布处理, 近似评定为:  $u^2 = \frac{(a_+ - a_-)^2}{12}$

有重复性限或复现性求不确定度, 在规定实验方法的国家标准或是类似技术文件中, 按规定的测量条件, 当明确指出两次测量结果之差的重复性限  $r$  或复现性限  $R$  时, 如无特殊说明, 则测量结果标准不确定度为  $u^2(x_i) = r/2.83$  或  $u^2(x_i) = R/2.83$

### C.3 合成不确定度评定基本方法

当全部输入量  $X_i$  是彼此独立或不相关时, 合成标准不确定度  $u_c(y)$  由下式得出

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) \quad (C.3.1)$$

式 (2.1.6.3.2.1) 中, 标准不确定度  $u(x_i)$  既可以按A类, 也可以按B类方法评定。 $u_c(y)$  是个估计的标准差, 表征合理赋予被测量Y之值的分散性。式 (C.3.1) 是基于  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  的泰勒级数的一阶近似, 称为“不确定度传播律”。但当  $f$  是明显非线性时, 式 (2.1.6.3.2.1) 中还应包括泰勒级数的高阶项, 当每个输入量  $X_i$  都对其平均值  $x_i$  对称分布时, 加进式 (2.1.6.3.2.1) 的下一高阶的主要项为:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right]^2 + \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial^3 f}{\partial x_i \partial x_j^2} \right\} u^2(x_i) u^2(x_j)$$

偏导数  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  是在  $X_i = x_i$  时导出的, 这些偏导数称为灵敏系数, 符号为  $c_i$ , 即  $c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$ 。它描述输出估计值  $x_i$  的微小变化引起的  $y$  的变化。式 (C.3.1) 在  $X_i$  互不相关时, 可表达为:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (C.3.2)$$

当输出量之间明显相关时, 就必须考虑其相关性。相关性常有相同的原因所致, 比如当两个输出量使用了同一台测量仪器, 或者使用了相同的事物标准或参考数据, 则这两个输出量之间就会存在较大的相关性。

当测量结果相关是, 测量结果  $y$  的合成方差  $u_c(y)$  的表达式为:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (\text{C. 3. 3})$$

式(C.3.3)中,  $x_i$ 和 $x_j$ 分别是 $X_i$ 和 $X_j$ 的估计值, 而协方差 $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ , 则 $x_i$ 和 $x_j$ 之间的相关系数可用相关系数来表示,

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)}$$

#### C.4 扩展不确定度评定基本方法

扩展不确定度分为两种:

(1) 在合成标准不确定度 $u_c(y)$ 确定后, 乘以一个包含因子, 即 $U = ku_c(y)$ 可以期望在 $y-U$ 至 $y+U$ 的区间包含了测量结果可能值的较大部分。 $k$ 值一般取2—3。多数情况下取 $k=2$ , 取其他值时, 应说明其来源。

(2) 将 $u_c(y)$ 乘以概率 $p$ 的包含因子 $k_p$ , 从而得到不确定度 $U_p$ 。可以期望在 $y-U_p$ 至 $y+U_p$ 的区间内, 以概率 $p$ 包含了测试结果的可能性。 $k_p$ 与 $y$ 的分布有关。当可以按中心极限定理估计接近正态分布时,  $k_p$ 采用 $t$ 分布临界值。 $k_p = t_p(v_{\text{eff}})$ , 一般采用的 $p$ 值为99%和95%。多数情况下、采用 $p=95\%$ 。对某些测量标准的检定或校准, 根据有关规定采用 $p=99\%$ 。当 $v_{\text{eff}}$ 充分大时, 可近似的认为 $k_{95} = 2$ ,  $k_{99} = 3$ , 从而分的得出 $U_{95} = 2u_c(y)$ 、 $U_{99} = 3u_c(y)$ 。

#### 附录D 质量滴定装置图



图 D.1 质量滴定装置图

附录 E C-80 微热量热仪

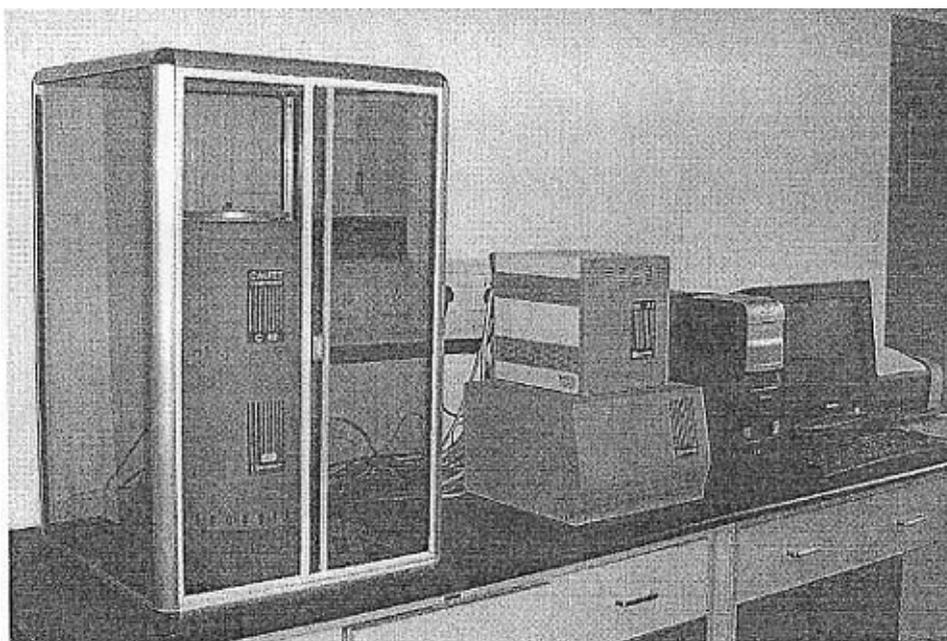


图 E.1 C-80 仪器图

附录 F 高低温实验箱



图 F.1 高低温环境湿热箱