



ANNA KUJAWSKA
Główny Urząd Miar



PAWEŁ FOTOWICZ
Główny Urząd Miar

Anna Kujawska, Paweł Fotowicz

Niepewność wyniku miareczkowania

Przedstawiamy kolejny artykuł poświęcony zagadnieniu niepewności pomiaru w chemii analitycznej. Dotyczy on oceny stężenia roztworu wodorotlenku sodu mianowanego względem kwaśnego ftalanu potasu. Przykład obliczeniowy nawiązuje do rozwiązania przedstawionego w Przewodniku EURACHEM/CITAC. Do obliczeń, jak w poprzednich artykułach („Analityka” nr 3/2003, nr 1/2004 i nr 2/2004), zastosowano ten sam probabilistyczny model wielkości mierzonej wyznaczanej metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych.

W celu określenia miana roztworu NaOH miareczkowano nim wzorcowy roztwór kwaśnego ftalanu potasu (KHP). KHP jest wzorcem służącym do wyznaczenia dokładnego stężenia titratów w miareczkowaniu alkacymetrycznym. W opisanym przykładzie zważono 0,3888 g KHP, ponieważ ilość ta odpowiada około 19 cm³ roztworu NaOH o stężeniu około 0,1 mol/dm³. Miareczkowanie wykonano w układzie automatycznym, w którym pojemność biurety tłokowej wynosiła 20 cm³. Punkt końcowy miareczkowania określono na podstawie krzywej przebiegu miareczkowania przy zastosowaniu elektrody pH. Podstawowy wzór na stężenie roztworu wodorotlenku sodu miareczkowanego kwaśnym ftalanem potasu wyraża równanie

$$\rho = \frac{m \cdot P}{M \cdot V} \quad (1)$$

gdzie: m – masa odważki wzorca KHP
 P – czystość wzorca KHP
 M – masa molowa wzorca KHP
 V – objętość roztworu NaOH zużytego do miareczkowania

Wielkości wejściowe m , P , M i V należy rozpatrywać oddzielnie.

Pierwszą z nich jest masa wzorca. Masę odważono na wadze analitycznej, dla której można przedstawić następujące równanie pomiaru

$$m = \bar{m} + \delta m_1 + \delta m_2 + \delta m_3 + \delta m_4 \quad (2)$$

gdzie: \bar{m} – masa odważki wzorca: 0,3888 g
 δm_1 – rozrzut wskazań wagi oszacowany z niepewnością standardową: 0,02 mg

δm_2 – rozdzielczość wskazań wagi: 0,01 mg
 δm_3 – błąd wskazania wagi dla wykonanej odważki: 0,05 mg
 δm_4 – niepewność błędu wskazania wagi: 0,06 mg ($k=2$)

Rozrzut wskazania wagi oceniono na podstawie estymaty połączonej odchylenia standardowego, a błąd wskazania wagi i niepewność jego wyznaczenia odczytano ze świadectwa wzorcowania wagi. Wszystkie informacje, po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 1.

Drugą wielkością wejściową jest masa molowa M wzorca KHP. Aby ją określić, należy wyznaczyć dla KHP względną masę cząsteczkową M_r . Zgodnie ze wzorem chemicznym mającym postać C₈H₅O₄K, cząsteczka KHP zbudowana jest z 8 atomów węgla, 5 atomów wodoru, 4 atomów tlenu i atomu potasu. W związku z tym masę cząsteczkową wyraża równanie

$$M_r = 8 \cdot A_r(\text{C}) + 5 \cdot A_r(\text{H}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) + A_r(\text{K}) \quad (3)$$

gdzie: $A_r(\text{C})$ – względna masa atomowa węgla: 12,0107 ± 0,0008
 $A_r(\text{H})$ – względna masa atomowa wodoru: 1,00794 ± 0,00007
 $A_r(\text{O})$ – względna masa atomowa tlenu: 15,9994 ± 0,0003
 $A_r(\text{K})$ – względna masa atomowa potasu: 39,0983 ± 0,0001

Składowe względnej masy cząsteczkowej zestawiono w tabeli 2, a wyliczona masa molowa wzorca wynosi

$$M = 204,2212(38) \text{ g/mol}$$

Dla wielkości wejściowej, będącej objętością V roztworu NaOH zużytego do miareczkowania, zbudowano równanie

$$V = \bar{V} + \delta V_1 + \delta V_2 \quad (4)$$

gdzie: \bar{V} – odmierzona objętość NaOH zużytego do miareczkowania KHP: 18,64 cm³
 δV_1 – błąd graniczny związany z kalibracją biurety tłokowej: 0,03 cm³

Wynik otrzymanej niepewności nie zależy od zastosowanego sposobu jej obliczania na wielkościach względnych czy metodą bezwzględną.

δV_2 – poprawka temperaturowa objętości spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury $\pm 3^\circ\text{C}$, która dla współczynnika zmiany objętości wody $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ wynosi: $\pm 0,012 \text{ cm}^3$

Wszystkie informacje dotyczące składowych, po odpowiednich przeliczeniach, zapisano w tabeli 3.

Wielkość wejściową P oszacowano na podstawie informacji podanych przez producenta substancji. Dla czystości 99,95% zakres zmienności tej wielkości wynosi $\pm 0,0005 \text{ g/g}$ i przypisano jej rozkład prostokątny.

W równaniu (1) wykładniki wielkości wejściowych są równe 1 i -1, a estymaty przedstawionych wielkości wejściowych są różne od zera. W związku z tym można zastosować równanie względnej niepewności pomiaru w postaci

$$w_c^2(\rho) = w^2(m) + w^2(P) + w^2(M) + w^2(V) \quad (5)$$

w którym występują względne niepewności standardowe wielkości wejściowych. Można je zapisać w tabeli 4.

W procesie miareczkowania należy jeszcze uwzględnić powtarzalność tej czynności. Można przyjąć, że względna niepewność standardowa powtarzalności, wynikająca z danych literaturowych, wynosi 0,05%.

Wielkość wejściowa <i>m</i>			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δm_1	0 mg	0,02 mg	normalny
δm_2	0 mg	0,003 mg	prostokątny
δm_3	0 mg	0,029 mg	prostokątny
δm_4	0 mg	0,03 mg	normalny
<i>m</i>	0,3888 g	0,046 mg	normalny

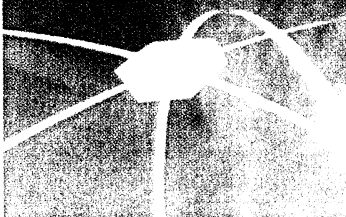
TABELA 1

Wielkość wejściowa <i>M</i>					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Liczba atomów	Udział niepewności
$A_r(\text{C})$	12,0107	$0,462 \cdot 10^{-3}$	prostokątny	8	$3,695 \cdot 10^{-3}$
$A_r(\text{H})$	1,00794	$0,040 \cdot 10^{-3}$	prostokątny	5	$0,202 \cdot 10^{-3}$
$A_r(\text{O})$	15,9994	$0,173 \cdot 10^{-3}$	prostokątny	4	$0,693 \cdot 10^{-3}$
$A_r(\text{K})$	39,0983	$0,058 \cdot 10^{-3}$	prostokątny	1	$0,058 \cdot 10^{-3}$
M_r	204,2212		trapezowy		$3,765 \cdot 10^{-3}$

TABELA 2

Niepewność ta bezpośrednio oddziałuje na wielkość mierzoną *r* i należy ją uwzględnić w obliczeniach niepewności. Zatem równanie pomiaru stężenia NaOH można zmodyfikować do postaci

XRF Support Group
X-ray fluorescence analysis resources



www.xrfsupport.com

Akcesoria i usługi w zakresie analizy XRF

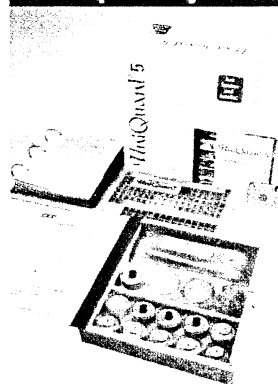


Partner w Polsce:

METIMEX
dr inż. Jerzy Springer
ul. Górnicza 10, 44-120 Pyskowice
tel./fax: +48 32 2332472
www.metimex.com.pl
e-mail: metimex@neostrada.pl

FLUXANA

Aplikacje



Akcesoria



Preparatyka



FLUXANA Dr Rainer Schramm
Bonhoefferweg 1, 47551 Bedburg-Hau
tel. +49 2821 973875
fax +49 2821 973876
www.fluxana.de
e-mail: info@fluxana.de

PRODUKTY:
Analiza XRF
Stapianie i topniki
Materiały referencyjne

$$\rho_{\text{NaOH}} = \rho + \delta\rho \quad (6)$$

gdzie $\delta\rho$ to składowa związana z powtarzalnością procesu miareczkowania, której niepewność standardowa

TABELA 3

Wielkości wejściowa V			
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa
δV_1	0 cm ³	0,017 cm ³	prostokątny
δV_2	0 cm ³	0,007 cm ³	prostokątny
V	18,64 cm ³	0,019 cm ³	trapezowy

TABELA 4

Budzet względnej niepewności				
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Względna niepewność
m	0,3888 g	0,046 mg	normalny	0,012 %
P	1 g/g	0,29 mg/g	prostokątny	0,029 %
M	204,2212 g/mol	0,0038 g/mol	trapezowy	0,002 %
V	18,64 cm ³	0,019 cm ³	trapezowy	0,1 %
ρ	0,10214 mol/dm ³	0,00011 mol/dm ³	trapezowy	0,11 %

TABELA 5

Budzet niepewności w postaci składowej					
Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
ρ	0,10214 mol/dm ³	0,00011 mol/dm ³	trapezowy	1	0,00011 mol/dm ³
$\delta\rho$	0 mol/dm ³	0,00005 mol/dm ³	normalny	1	0,00005 mol/dm ³
ρ_{NaOH}	0,10214 mol/dm ³				0,00012 mol/dm ³

TABELA 6

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m	0,3888 g	0,046 mg	normalny	0,263 mol·g ⁻¹ ·dm ⁻³	1,21·10 ⁻⁵ mol/dm ³
P	1 g/g	0,29 mg/g	prostokątny	0,102 mol·dm ⁻³	2,95·10 ⁻⁵ mol/dm ³
M	204,2212 g/mol	0,0038 g/mol	trapezowy	-0,0005 mol ² ·g ⁻¹ ·dm ⁻³	-1,88·10 ⁻⁶ mol/dm ³
V	18,64 cm ³	0,019 cm ³	trapezowy	-5,479 mol·dm ⁻⁶	-1,02·10 ⁻⁴ mol/dm ³
$\delta\rho$	0 mol/dm ³	5·10 ⁻⁵ mol/dm ³	normalny	1	5·10 ⁻⁵ mol/dm ³
ρ_{NaOH}	0,10214 mol/dm ³				1,2·10 ⁻⁴ mol/dm ³

$$u(\delta\rho) = \rho \cdot w(\delta\rho) = 0,10214 \text{ mol/dm}^3 \cdot 0,05 \% = 0,00005 \text{ mol/dm}^3$$

Dla tak zmodyfikowanego równania można przedstawić ostateczną postać budżetu niepewności w postaci tabeli 5.

Powyższe obliczenia można przeprowadzić, stosując również metodę niepewności bezwzględnej, a równanie pomiaru zapisać w postaci

$$\rho_{\text{NaOH}} = \frac{m \cdot P}{M \cdot V} + \delta\rho \quad (8)$$

dla którego równanie niepewności ma postać

$$u_c^2(\rho_{\text{NaOH}}) = c_1^2 u^2(m) + c_2^2 u^2(P) + c_3^2 u^2(M) + c_4^2 u^2(V) + c_5^2 u^2(\delta\rho) \quad (9)$$

gdzie:

$$c_1 = \frac{\partial \rho_{\text{NaOH}}}{\partial m} = \frac{P}{M \cdot V}$$

$$c_2 = \frac{\partial \rho_{\text{NaOH}}}{\partial P} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Współczynnik rozszerzenia					
k	r _u do wartości	k	r _u do wartości	k	r _u do wartości
1,96	0,5090	1,85	1,6410	1,74	3,1930
1,95	0,6985	1,84	1,7380	1,73	3,4410
1,94	0,8240	1,83	1,8390	1,72	3,7300
1,93	0,9280	1,82	1,9460	1,71	4,0740
1,92	1,0220	1,81	2,0600	1,70	4,4925
1,91	1,1110	1,80	2,1820	1,69	5,0235
1,90	1,1980	1,79	2,3135	1,68	5,7350
1,89	1,2840	1,78	2,4560	1,67	6,7760
1,88	1,3700	1,77	2,6120	1,66	8,5975
1,87	1,4580	1,76	2,7845	1,65	∞
1,86	1,5480	1,75	2,9765		

TABELA 7

$$c_3 = \frac{\partial \rho_{\text{NaOH}}}{\partial M_r} = -\frac{m \cdot P}{M^2 \cdot V}$$

$$c_4 = \frac{\partial \rho_{\text{NaOH}}}{\partial V} = -\frac{m \cdot P}{M \cdot V^2}$$

$$c_5 = \frac{\partial \rho_{\text{NaOH}}}{\partial \delta \rho} = 1$$

są współczynnikami wrażliwości odpowiednich wielkości wejściowych. Wielkości te można zestawić w tabeli 6, będącej pełnym budżetem niepewności stężenia roztworu NaOH.

W obu metodach obliczenia uzyskano ten sam rezultat, w postaci złożonej niepewności standardowej równej 0,00012 mol/dm³. Współczynnik rozszerzenia zapewniający poziom ufności 95 % wyznaczono na podstawie specjalnie opracowanej tabeli 7. Aby z niej skorzystać, należy wyznaczyć iloraz udziału największej składowej o rozkładzie prostokątnym w budżecie niepewności. Składową tą jest wielkość wpływająca oznaczona symbolem dV1 (tabela 3), która jest równocześnie największą składową wielkości wejściowej V. Dla tej składowej wyliczamy iloraz udziału, który wynosi

$$r_u = \frac{|c_4 u(\delta V_1)|}{\sqrt{u_c^2(\rho_{\text{NaOH}}) - c_4^2 u^2(\delta V_1)}} = 1,34 \quad (10)$$

Dla wartości tej odczytany z tabeli 7 współczynnik rozszerzenia wynosi k = 1,88. Zatem niepewność rozszerzona dla poziomu ufności 95 % ma wartość

$$U = k \cdot u_c(\rho_{\text{NaOH}}) =$$

$$= 1,88 \cdot 0,00012 \text{ mol/dm}^3 = 0,00022 \text{ mol/dm}^3$$

Pełen zapis wyniku można przedstawić w postaci

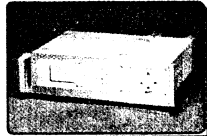
$$\rho_{\text{NaOH}} = (0,10214 \pm 0,00022) \text{ mol/dm}^3$$

Otrzymany wynik pomiaru opisany jest tą samą wartością wielkości mierzonej i jej niepewnością, niezależnie od zastosowanej metody obliczeniowej. Zastosowanie modelowania probabilistycznego ma ten skutek, iż dla tych samych danych wielkości wejściowych zawsze otrzymuje się ten sam rezultat obliczeniowy. Modelowanie to można stosować praktycznie przy opracowaniu wyniku pomiaru każdej wielkości fizykochemicznej, a osiągnięty rezultat pozwala na obiektywną ocenę jakości przeprowadzonego pomiaru i porównywania osiągniętych wyników. ■




WILGOTNOŚĆ

PUNKT ROSY



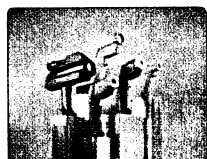
STĘŻENIE CO₂

STĘŻENIE NH₃


BAROMETRY

PRECYZYJNE POMIARY

BEZKONTAKTOWE POMIARY TEMPERATURY



PIROMETRY



TERMOWIZJA

KANALOWE DETEKTORY DYMU
NOKTOWIZORY

WWW.VIGO.COM.PL

tel (22) 666 14 06, 666 14 10
fax (22) 665 21 55
e-mail: mdem@vigo.com.pl

Biurowe Handlowe
ul. Wyki 11a
01-318 Warszawa

VIGO System S.A.
ul. Świeżaków 3
01-389 Warszawa