

# 纺织品水萃取液中 pH 值测定的 不确定度评估

张 鹏

广州市纺织纤维检验所

**摘 要** 根据不确定度评估的通用方法对纺织品水萃取液中 pH 值测定试验过程中不确定度的引入进行系统分析, 在此基础上给出试验结果不确定度的大小。

**关键词** 水萃取液 pH 值 测定 不确定度 评估

## 1 前言

ISO/IEC 17025: 1999 《检测和校准实验室能力的通用要求》规定, 检测实验室都必须制定测定不确定度评定的程序, 并且还应该在具体的检测工作中应用这些程序来进行测定不确定度的评定。

近年来, 随着人们对纺织品安全性能的重视, 相关的测试项目越来越普及。今年开始实施的强制性国家标准 GB 18401—2003 《国家纺织产品基本安全技术规范》中对 pH 值做出了不同的限制要求。因此, 正确评估 pH 值的测定不确定度具有重要的现实意义。

## 2 试验过程

### 2.1 试验方法

GB/T 7573—2002 《纺织品 水萃取液 pH 值的测定》。

### 2.2 试验原理

在室温下, 用带有玻璃电极的 pH 计测定纺织品水萃取液的 pH 值。

### 2.3 建立数学模型

使用 pH 计测定溶液的 pH 值主要基于电位分析

法的理论, 即用电位计测定含  $H^+$  溶液电池的电动势。此电池中包括电位已知的参比电极和电位未知的指示电极, 将两个电极插入待测溶液组成电池, 参比电极作为标准电极提供标准电位, 测量电极的电位将随  $H^+$  的浓度而改变, 由已知的电极电位和所测电池电动势来计算待测溶液的 pH 值。

由上可知, 溶液的 pH 值可由式 (1) 计算:

$$pH = -\lg [H^+] = (E - E^0) / K \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$[H^+]$  ——水萃取液中氢离子浓度, mol/L;

$E$  ——水萃取液的电动势, V;

$E^0$  ——缓冲液的电动势, V;

$K$  ——电极常数。

### 2.4 试验结果

为获得测定重复性引起的不确定度, 对试样平行测试 10 次, 结果见表 1。

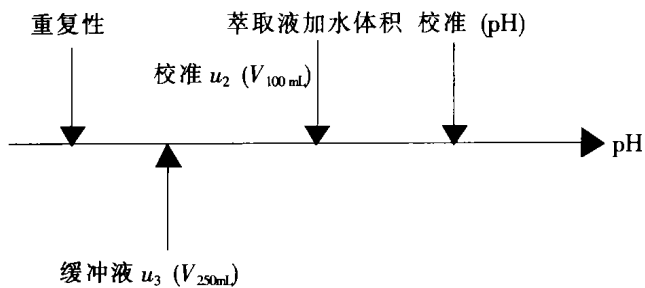
表 1 测试结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
pH 值	6.70	6.61	6.64	6.56	6.64	6.62	6.59	6.54	6.65	6.57	6.60

## 3 不确定度评估

### 3.1 不确定度因素分析

## 检测研究



### 3.2 测定重复性

#### 3.2.1 重复测定引入的不确定度 $u_1$

$$u_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} = 0.016$$

#### 3.2.2 自由度 $v_1$

$$v_1 = 10 - 1 = 9$$

#### 3.3 样品萃取液加水体积的不确定度 $u_2$

用量筒量取 100 mL 三级水加入三角烧瓶中, 摇动烧瓶以使试样润湿。根据计量检定证书给出的结果, 100 mL 量筒的容量误差为  $\pm 1$  mL, 按均匀分布, 取因子  $k = \sqrt{3}$ , 按分散区间半宽  $\alpha = 1$  mL。

$$u_2 = \alpha/k = 1/\sqrt{3} = 0.58 \text{ (mL)}$$

由于检定证书提供的数据具有较高的可靠性, 因此取自由度  $v_2 = \infty$ 。

#### 3.4 缓冲液的不确定度 $u_3$

缓冲液的不确定度主要来源于配制缓冲液的容量瓶。该容量瓶的容积为 250 mL, 根据计量检定证书给出的结果, 250 mL 容量瓶的容量误差为  $\pm 0.15$  mL, 按均匀分布, 取因子  $k = \sqrt{3}$ , 按分散区间半宽  $\alpha = 0.15$  mL。

$$u_3 = \alpha/k = 0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ (mL)}$$

由于检定证书提供的数据具有较高的可靠性, 因此取自由度  $v_3 = \infty$ 。

#### 3.5 pH 计计量所得的不确定度 $u_4$

pH 计的计量检定证书给出:  $u(\text{pH}) = 0.02$ ;  $k=2$ , 即:

$$u_4 = 0.02/2 = 0.01$$

由于检定证书提供的数据具有较高的可靠性, 因此取自由度  $v_4 = \infty$ 。

#### 3.6 pH 值的相对标准不确定度的合成

$$\frac{u(\text{pH})}{\text{pH}} = \sqrt{\left(\frac{u_1}{\text{pH}}\right)^2 + \left(\frac{u_2}{V_{100}}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{V_{250}}\right)^2 + \left(\frac{u_4}{14}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{0.016}{6.60}\right)^2 + \left(\frac{0.58}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.087}{250}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{14}\right)^2} = 0.0063$$

### 3.7 扩展不确定度

#### 3.7.1 有效自由度 $v_{\text{eff}}$

$$v_{\text{eff}} = \frac{[u(\text{pH})/\text{pH}]^4}{\frac{[u_1/\text{pH}]^4}{v_1} + \frac{[u_2/V_{100}]^4}{v_2} + \frac{[u_3/V_{250}]^4}{v_3} + \frac{[u_4/14]^4}{v_4}} = 410$$

#### 3.7.2 扩展不确定度 $U(\text{pH})$

选取置信水平  $p=95\%$ , 按有效自由度  $v_{\text{eff}}=410$ , 查  $t$  分布临界值  $t_p(v)$ , 得包含因子为  $k_p = t_p(v) = 1.960$ , 则扩展不确定度为:

$$U(\text{pH}) = 6.60 \times k_p \times \frac{u(\text{pH})}{\text{pH}} = 0.10$$

### 3.8 结果报告

样品水萃取液中的 pH 值:  $6.60 \pm 0.10$ , 有效自由度  $v_{\text{eff}}=410$ 。

## 4 结果讨论

将总不确定度的各项分量按比例绘图, 如图 1:

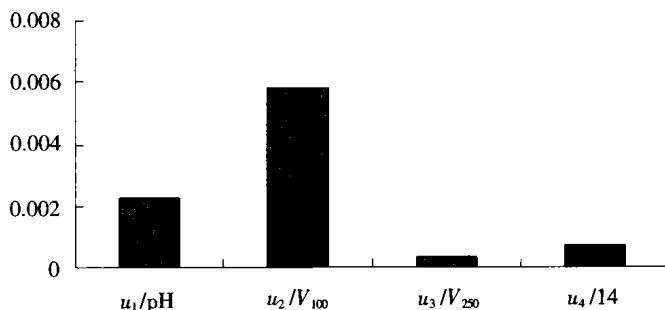


图 1 总不确定度分量图

从图 1 可以看出, 在本次试验条件下,  $u_1$  和  $u_2$  对不确定度总量贡献较大, 因此在试验中, 可以考虑增加平行试验的次数, 或改用移液管量取三级水, 从而降低合成不确定度。▲

### 参考文献

- [1] 倪育才. 实用测量不确定度评定. 北京: 中国计量出版社, 2004
- [2] 谢慧, 张曦. 纺织品水萃取液 pH 值测定中的基础化学. 中国纤检, 2004 (6): 11~12

