

ACQ 木材防腐剂中 DDAC 含量测定的不确定度评定

张燕君 陈利芳

(广东省林业科学研究院 广州 510520)

摘要 文章分析了 ACQ 木材防腐剂中 DDAC 活性成分测量不确定度的来源,并对测定过程中产生的不确定度分量进行了评估,结果表明样品重复测定的准确度是影响 DDAC 测量不确定度的主要因素,DDAC 扩展不确定度为 0.059%。

关键词 ACQ 木材防腐剂 DDAC 含量 测量不确定度 评定

中图分类号: S781.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4427(2008)02-0018-04

Evaluation of Uncertainty in the Determination of DDAC in ACQ Wood Preservatives

Zhang Yanjun Chen Lifang

(Guangdong Academy of Forestry, Guangzhou, 510520)

Abstract The uncertainty in the determination of DDAC ingredient of the ACQ wood preservatives was evaluated in this paper. The results showed that the accuracy of the repeatability in determination the same sample is the main influence factor, and expanded uncertainty of DDAC is 0.059%.

Key words ACQ wood preservatives, DDAC content, uncertainty, evaluation

ACQ 木材防腐剂是目前国际上发展迅速、应用前景广泛的水溶性防腐剂之一。ACQ 对木材具有良好的渗透性和抗流失性,能有效地处理大规格、难处理的木材及胶合板、刨花板、纤维板等木质复合材料;ACQ 作为一种环保型的木材防腐剂,不仅没有砷、铬等对人畜有害的物质,而且对抵抗木腐菌、白蚁及木材钻孔虫的侵蚀方面并不亚于传统的 CCA 防腐剂^[1]。

ACQ 是季铵铜的缩写,常用的有 ACQ-B 型和 ACQ-D 型,其主要活性成分是氧化铜和二甲基二癸基氯化铵(DDAC)。DDAC 是一种阳离子表面活性剂,对木材具有天然的亲和力,通过阳离子交换作用固定在木材上,能在地面接触场合的木材防腐剂中使用。DDAC 的含量是决定 ACQ 木材防腐剂质量优劣的重要指标之一,其测量结果的质量直接影响 ACQ 木材防腐配方标准的评价和 ACQ 木材防腐剂质量优劣的判断。测量不确定度是对测量结果质量的定量表征,因此对 ACQ 木材防腐剂中 DDAC 测量不确定度评定的研究是非常必要的。本文 DDAC 的检测采用 SB/T10404-2006《水载型防腐剂和阻燃剂主要成分的测定》^[2],DDAC 测量的不确定度根据国家计量技术规范 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》^[3]的要求进行评定^[4]。

1 测定不确定度的方法与计算

1.1 测量不确定度的方法

按照 SB/T10404-2006 标准测定 DDAC。结合本研究的具体过程,DDAC 的测定步骤为:称取 0.5 g(精确到 0.1 mg) ACQ 木材防腐剂试样放进 125 mL 的锥形瓶中,加入 25 mL 蒸馏水,滴入 20% 的磷酸溶液,将溶液中和至 pH≈7,加 14 滴 2',7'-二氯荧光黄指示剂溶液,该溶液将呈桃红色。

再用四苯硼钠标准溶液滴定至出现柠檬绿色,表明已到终点,记下所用四苯硼钠(STPB)的体积(mL)。

1.2 测量不确定度的计算

DDAC 质量百分数按(1)式计算:

$$W = V \times c \times M_w / 10m \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: W 为试样中 DDAC 的含量(%), V 为滴定所用四苯硼钠溶液的体积(mL), c 为四苯硼钠标准溶液的浓度(mol/L), M_w 为季铵盐分子质量, DDAC = 362.1, m 为试样重量(g)。

2 测量不确定度分析和评定

通过研究分析, DDAC 测量不确定度分量的来源包括以下几个方面:

(1) 重复测量 DDAC 产生的不确定度; (2) 滴定试样(ACQ 木材防腐剂)消耗四苯硼钠标准溶液体积产生的不确定度; (3) ACQ 木材防腐剂试样称量产生的不确定度; (4) 四苯硼钠标准溶液浓度产生的不确定度。

2.1 重复测量 DDAC 产生的不确定度

重复测量产生的不确定度属于 A 类评定。对 DDAC 重复测量 8 次, 其结果见表 1。

表 1 ACQ 木材防腐剂 DDAC 重复测量结果

序号	样品称量(g)	标准溶液用量(mL)	DDAC 含量(%)	标准偏差
1	0.4193	14.25	5.329	0.0784
2	0.4228	14.40	5.340	
3	0.4877	15.90	5.112	
4	0.3753	12.40	5.180	
5	0.5974	19.78	5.191	
6	0.7367	24.60	5.236	
7	0.6786	22.65	5.233	
8	0.6237	21.05	5.292	
平均	0.5427	18.13	5.239	

注: 四苯硼钠标准溶液浓度(mol/L) $c = 0.004\ 330$

重复测量 DDAC 产生的标准不确定度为:

$$u(c) = s/\sqrt{n} = 0.0784/\sqrt{8} = 0.027\ 7$$

相对标准不确定度 u_c 为:

$$u(c)/c = 0.027\ 7/5.239 = 0.005\ 29$$

2.2 滴定试样溶液消耗四苯硼钠标准溶液体积产生的不确定度

ACQ 木材防腐剂试样滴定采用 25 mL A 级滴定管, 其最大允许误差为 0.04 mL。该不确定度属 B 类评定, 按均匀分布考虑, 包含因子 $k = \sqrt{3}$, 则滴定样品溶液消耗四苯硼钠标准溶液体积量产生的标准不确定度为: $0.04/\sqrt{3} = 0.023$ (mL), 相对标准不确定度 u_v 为: $0.023/V = 0.023/18.13 = 0.001\ 27$ 。

2.3 ACQ 木材防腐剂称量产生的不确定度

天平计量证书标明其扩展不确定度为 0.3 mg, 包含因子 $k = 2$, 属 B 类评定, 则称量 ACQ 木材防腐剂样品产生的标准不确定度为: $u(m) = u/k = 0.000\ 3/2 = 0.000\ 15$ 。相对标准不确定度 u_m 为: $u(m)/m = 0.000\ 15/0.542\ 7 = 0.000\ 276$ 。

2.4 四苯硼钠标准溶液浓度产生的不确定度

四苯硼钠标准溶液根据标准方法配制和标定, 其浓度由(2)式计算而得。因此, 四苯硼钠标准溶液的浓度产生的不确定度是由重复标定产生的不确定度、海明标准溶液产生的不确定度(由海明称量产生的不确定度、稀释过程引入的不确定度、海明纯度产生的不确定度合成)、标定消耗海明标准溶液用量产生的不确定度合成。

$$\text{四苯硼钠浓度 } c_2 \text{ 按下式计算: } c_2 = c_1 V_1 / V_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: c_2 为四苯硼钠溶液的浓度(mol/L); c_1 为海明 1622 标准溶液的浓度(mol/L); V_1 为滴定时吸取海

明 1622 标准溶液的体积(mL); V_2 为滴定所用四苯硼钠溶液的体积(mL)。

2.4.1 重复标定产生的标准不确定度 重复标定四苯硼钠标准溶液 8 次,结果见表 2,重复标定产生的不确定度属于 A 类评定。

表 2 标定四苯硼钠标准溶液浓度测量结果

序号	四苯硼钠用量(mL)	四苯硼钠浓度(mol/L)	标准偏差
1	9.62	0.004327	5.35×10^{-6}
2	9.63	0.004323	
3	9.62	0.004327	
4	9.62	0.004327	
5	9.60	0.004336	
6	9.60	0.004336	
7	9.60	0.004336	
8	9.62	0.004327	
平均值	9.61	0.004330	

海明 1622 标准溶液的浓度(mol/L) = 0.004 163,滴定时吸取海明 1622 标准溶液的体积(mL) = 10.00,重复标定产生的标准不确定度为: $u(c) = s/\sqrt{n} = 0.000\ 005\ 35/\sqrt{8} = 0.000\ 001\ 89$,相对标准不确定度为: $u(c)/c = 0.000\ 001\ 89/0.004\ 330 = 0.000\ 436\ 5$ 。

2.4.2 海明标准溶液产生的不确定度 海明标准溶液产生的不确定度由称量产生的不确定度、稀释过程引入的不确定合成。海明标准溶液配制过程为:在 105℃ 将海明烘至恒重,然后称取 1.75 ~ 1.85 g(准确至 0.1 mg)用蒸馏水溶解,转移到容量瓶中并稀释至 1 000 mL。

海明标准溶液浓度依据式(3)计算得来。 $c_1 = m/448.1$ (3)

式中: c_1 为海明 1622 标准溶液浓度(mol/L); m 为海明 1622 质量(g);实际称量 1.865 4 g。

(1) 称量产生的不确定度

由海明称量产生的不确定度按 2.3 分析,得 $u(m) = 0.000\ 3/2 = 0.000\ 15$ 。相对标准不确定度为: $u(m)/m = 0.000\ 15/1.865\ 4 = 0.000\ 080\ 41$ 。

(2) 稀释过程引入的不确定度

稀释过程引入的不确定度是由容量瓶体积引入的不确定度。根据 JJG196-1990《常用玻璃量具》规定,20℃ 时 1 000 mL 容量瓶(A 级)的容量允差为 ± 0.4 mL,不确定度属 B 类评定,按均匀分布考虑,包含因子 $k = \sqrt{3}$,则容量瓶体积带来的不确定度: $u(V_{容}) = 0.4/\sqrt{3} = 0.230\ 9$,相对标准不确定度为: $u_{rel}(V_{容}) = u(V_{容})/V_{容} = 0.230\ 9/1\ 000 = 0.000\ 230\ 9$,故海明标准溶液产生的不确定度 $u_{海} = \sqrt{0.000\ 080\ 41^2 + 0.000\ 230\ 9^2} = 0.000\ 244\ 5$ 。

2.4.3 标定四苯硼钠时消耗海明标准溶液体积产生的不确定度 根据 JJG646-1990《常用玻璃量具》规定,10 mL A 级移液管,其最大允许误差为 0.02 mL。该不确定度属 B 类评定,按均匀分布考虑,包含因子 $k = \sqrt{3}$,则标定消耗海明标准溶液体积产生的标准不确定度为: $u(V_{移}) = 0.02/\sqrt{3} = 0.011\ 55$ (mL),相对标准不确定度为: $u_{rel}(V_{移}) = u(V_{移})/V_{移} = 0.011\ 55/10 = 0.001\ 155$ 。

以上 3 个不确定度分量互不相关,则四苯硼钠标准溶液浓度的相对标准不确定度 $u(c)/c$ 由该 3 个相对不确定分量合成得到 u_c ,即: $u_c = \sqrt{0.000\ 436\ 5^2 + 0.000\ 244\ 5^2 + 0.001\ 155^2} = 0.001\ 26$ 。

3 ACQ 木材防腐剂 DDAC 合成标准不确定度 $u(w)$

测定 DDAC 过程中,各分量相对标准不确定度互不相关,则各分量标准不确定度及其相对合成标准不确定度见表 3。

表 3 各标准不确定度分量及相对合成标准不确定度

序号	不确定度来源	符号	数值
1	实验的重复测量	u_a	0.005290
2	滴定试样消耗四苯硼钠标准溶液体积	u_v	0.001270
3	ACQ 木材防腐剂样品称量	u_m	0.000276
4	四苯硼钠标准溶液浓度	u_c	0.001260
	相对合成标准不确定度	u_w	0.005590

其中,相对合成标准不确定度由下式计算。 $u_w = u(w)/w = \sqrt{u_a^2 + u_v^2 + u_m^2 + u_c^2} = \sqrt{0.00529^2 + 0.00127^2 + 0.000276^2 + 0.00126^2} = 0.00559$ 。

合成标准不确定度 $u(w)$, 则为: $u(w) = 0.00559 \times w = 0.00559 \times 5.239 = 0.0293\%$ 。

4 扩展不确定度及测定结果的表示

本研究采用合成标准不确定度 $u(w)$ 乘以一个包含因子 K 的方法评定扩展不确定度, 并取包含因子 $k = 2$, 则扩展不确定度 $u = u(w) \times k = 0.0293\% \times 2 = 0.059\%$ 。

测定结果表示为: $w = 5.239 \pm 0.059\% (k = 2)$

5 结语

从以上分析可知,测定 DDAC 扩展不确定度为 0.059%, 实验的重复测定是影响 DDAC 不确定度的主要因素。

参考文献

- [1] 金重为,施振华,张祖雄. ACQ 木材防腐剂及防腐处理木材[J]. 木材工业,2004(18):34-36.
- [2] 木材节约发展中心. SB/T10404—2006 水载型防腐剂和阻燃剂主要成分的测定[S]. 中国标准出版社,2006.
- [3] 国家质量技术监督局. JJF1059—1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国计量出版社,1999.
- [4] 王庆玉,韩秀艳. 大豆油酸价测量不确定度的评定[J]. 吉林粮食高等专科学校学报,2004,19(2):10-14.