

碘酸钾滴定法测定钽铁、铌铁精矿中锡量的 的不确定度评定*

张 天 姣

广州有色金属研究院, 广东 广州 510650

摘 要:对碘酸钾滴定法测定钽铁、铌铁精矿中锡量的不确定度进行了评估,建立了数学模型,认为测量过程中不确定度主要来源于重复性实验,样品制备与分取,标准溶液配制与分取,滴定管及实验人员读数估计产生的不确定度.当锡的平均含量为 4.55%时,评定其扩展不确定度为 0.05%($k=2$).
关键词:钽铁精矿; 铌铁精矿; 锡; 不确定度评定
中图分类号: O65 **文献标识码:** A

测量结果的不确定度是经典误差理论发展和完善的产物,用于表征合理地赋予被测量之值的分散性,是与测量结果相关联的一个参数^[1-2].本文依照文献^[3]对钽铁、铌铁精矿中锡量的测量结果建立了评定体系和模型,提供了对测量结果进行比较的基础,通过对不确定度来源的分析,找出主要影响因素,以便在日常分析测试中加以改进.

1 实验步骤

称取 1.00 g 试样,精确到 0.0001 g,加过氧化钠熔融分解,以水浸取后将溶液定容至 200 mL 容量瓶中.干过滤,分取 50.00 mL 滤液于 300 mL 锥形瓶中,经盐酸酸化、铝片还原后,以碘酸钾标准滴定溶液滴定.碘酸钾标准滴定溶液的标定,用配制的锡标准溶液按分析步骤来进行.

2 数学模型

碘酸钾标准滴定溶液对锡的滴定度 T 由式(1)计算:

$$T=\frac{V_1\cdot\rho}{V_2-V_0} \tag{1}$$

式(1)中: T —碘酸钾滴标准滴定溶液对锡的滴定度,mg/mL; ρ —锡标准溶液的浓度,mg/mL; V_0 —空白消耗碘酸钾滴标准滴定溶液的毫升数,mL; V_1 —移取锡标准溶液的体积,mL; V_2 —标准消耗碘酸钾滴标准滴定溶液的毫升数,mL;

锡的测定结果由式(2)计算:

$$w(\text{Sn})=\frac{T(V_3-V_4)\times 10^{-3}}{m_0}\times 100. \tag{2}$$

式(2)中: T —碘酸钾滴标准滴定溶液对锡的滴定度,mg/mL; V_3 —试料消耗碘酸钾滴标准滴定溶液的毫升数,mL; V_4 —空白消耗碘酸钾滴标准滴定溶液的毫升数,mL; m_0 —试料质量,g

3 不确定度来源

根据数学模型,测量结果的不确定度来源于以下几方面:(1) 测量重复性引入的不确定度分量;(2) 试样称量天平示值误差引入的不确定度分量;(3)定容体积引入的不确定度;(4)分取溶液体积引

收稿日期: 2015-05-11
* 基金项目: 广东省金属材料与加工专业镇联合创新公共平台(2013B091602002); 广东省主体科研机构创新能力建设专项项目(粤科规财字[2014]208 号)
作者简介: 张天姣(1981-),女,湖北潜江人,工程师.

入的不确定度；(5) 金属锡纯度引入的不确定度；(6) 由滴定管校准引入的不确定度；(7) 实验人员体积读数估计引入的不确定度。

4 不确定度的评定

4.1 测量重复性引入的不确定度

为获得重复性测量的不确定度，从同一样品中独立称取试样 10 次，分别进行测量，测得结果分别为 4.65%，4.57%，4.48%，4.51%，4.59%，4.66%，4.53%，4.50%，4.55% 及 4.48%，测量结果的平均值 $\bar{x}=4.55\%$ ，标准偏差 $S=0.065\%$ ，其标准不确定度 μ_A 为：

$$\mu_A=\frac{S}{\sqrt{n}}=\frac{0.065\%}{\sqrt{10}}=0.021\%.$$

其相对标准不确定度 μ_{relA} 为：

$$\mu_{relA}=\frac{\mu_A}{\bar{x}}=\frac{0.021}{4.55}=0.0046.$$

4.2 由天平示值误差引起的标准不确定度

电子天平线性检定证书表明其线性误差为 ± 0.1 mg，采用矩形分布将线性分量转化为标准不确定度：

$$\mu=\frac{0.1\text{mg}}{\sqrt{3}}=0.058\text{ mg},$$

由于称量是分两次进行的，一次为毛重，一次为皮重，每次称量均为独立观测结果，此分量必须计算两次。因此，称量标准不确定度为：

$$\sqrt{2\times(0.058\text{mg})^2}=0.082\text{ mg}.$$

样品称量的相对标准不确定度为：

$$\mu_{relm_0}=\frac{8.2\times10^{-5}}{1.00}=8.2\times10^{-5}.$$

金属锡称样量相对标准不确定度为：

$$\mu_{relm_1}=\frac{8.2\times10^{-5}}{2.0000}=4.1\times10^{-5}.$$

4.3 定容体积引入的不确定度

试样溶液定容到 200 mL 容量瓶(A 级，容量允差为 ± 0.15 mL).按三角形分布，其体积的标准不确定度为：

$$\mu_{v1.1}=\frac{0.15\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.062\text{ mL}.$$

由于使用温度与校准温度的不同所引起的不确定度：容器的容积相对误差考虑水的膨胀系数为

$2.1\times10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ，实验室温度在 $\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间波动时，容器容量的变化为 $200\times4\times2.1\times10^{-4}=0.168\text{ mL}$ ，假设温度变化是矩形分布，由温度引入的不确定度为：

$$\mu_{v1.2}=\frac{0.168\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.096\text{ mL},$$

则由 200 mL 容量瓶的容量引起的不确定度为：

$$\mu_{v1}=\sqrt{\mu_{v1.1}^2+\mu_{v1.2}^2}=\sqrt{0.062^2+0.096^2}=0.11,$$

其相对标准不确定度为：

$$\mu_{relv1}=\frac{0.11}{200}=0.00055.$$

锡标准溶液配制定容 1000 mL 容量瓶 (A 级，容量允差为 ± 0.4 mL)，按上述步骤计算不确定度：体积的标准不确定度为：

$$\mu_{v2.1}=\frac{0.4\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.164\text{ mL},$$

由温度引入的不确定度为：

$$\mu_{v2.2}=\frac{0.84\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.48\text{ mL},$$

则由 1000 mL 容量瓶的容量引起的不确定度为：

$$\mu_{v2}=\sqrt{\mu_{v2.1}^2+\mu_{v2.2}^2}=\sqrt{0.164^2+0.48^2}=0.51,$$

其相对标准不确定度为：

$$\mu_{relv2}=\frac{0.51}{1000}=0.00051.$$

4.4 分取溶液体积引入的不确定度

标定碘酸钾滴标准滴定溶液时移取了 10.00 mL 锡标准溶液，10.00 mL 移液管(A 级)的容量允差为 ± 0.02 mL.按三角形分布，其体积的标准不确定度为：

$$\mu_{v3.1}=\frac{0.02\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.0082\text{ mL}.$$

由温度引入的不确定度为：

$$\mu_{v3.2}=\frac{0.0084\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.0048\text{ mL},$$

则由 10 mL 移液管的容量引起的不确定度为：

$$\mu_{v3}=\sqrt{\mu_{v3.1}^2+\mu_{v3.2}^2}=\sqrt{0.008^2+0.0048^2}=0.0093,$$

其相对标准不确定度为：

$$\mu_{relv3}=\frac{0.0093}{10}=0.00093.$$

同理，计算分取 50.00 mL 移液管(A 级)的不确定度，其体积的标准不确定度为：

$$\mu_{v4.1}=\frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.02\text{ mL},$$

由温度引入的不确定度为:

$$\mu_{v4.2}=\frac{0.042\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.024\text{ mL},$$

则

$$\mu_{v4}=\sqrt{\mu_{v4.1}^2+\mu_{v4.2}^2}=\sqrt{0.02^2+0.024^2}=0.031,$$

其相对标准不确定度为:

$$\mu_{\text{rel}v4}=\frac{0.031}{50}=0.00062.$$

4.5 金属锡纯度引入的不确定度

标准物质金属锡的纯度为 $w(\text{Sn})\geq 99.95\%$, 不确定度为 0.05%, 以矩形分布估计, 其相对标准不确定度为 $\mu_p=\frac{0.0005}{\sqrt{3}}=0.00029$.

4.6 由滴定管校准引入的不确定度

采用A级50 mL滴定管(容量允差为 $\pm 0.05\text{ mL}$), 按三角分布, 则标准不确定度为:

$$\mu_{v5.1}=\frac{0.05\text{mL}}{\sqrt{6}}=0.0204\text{ mL}.$$

温度影响: 实验室温度在 $\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$ 之间变动时, 体积变化为 $50\times 4\times 2.1\times 10^{-4}=0.042\text{ mL}$, 假设温度变化是矩形分布, 则由温度引入的不确定度

$$\mu_{v5.2}=\frac{0.042\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.0242\text{ mL}$$

引起的不确定度为:

$$\mu_{v5}=\sqrt{\mu_{v5.1}^2+\mu_{v5.2}^2}=\sqrt{0.0204^2+0.0242^2}=0.032,$$

$$\mu_{\text{rel}(w\text{Sn})}=\sqrt{\mu_{\text{rel}a}^2+\mu_{\text{rel}m_0}^2+\mu_{\text{rel}m_1}^2+\mu_{\text{rel}v_1}^2+\mu_{\text{rel}v_2}^2+\mu_{\text{rel}v_3}^2+\mu_{\text{rel}v_4}^2+\mu_{\text{rel}v_5}^2+\mu_p^2+\mu_{\text{rel}e_1}^2+\mu_{\text{rel}e_2}^2}=0.0050,$$

$$\mu_{(w\text{Sn})}=4.55\%\times 0.0050=2.3\times 10^{-4}.$$

扩展不确定度与分析结果的表示: 取扩展因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U_{(w\text{Sn})}=2.3\times 10^{-4}\times 2=0.046\%,$$

则测定钽铁、铌铁精矿中锡量的结果可表示为:

$$w(\text{Sn})=(4.55\pm 0.05)\%, k=2.$$

6 结 论

对总不确定度影响的因素以重复性的贡献最大. 重复性是在整个测定过程中将各个步骤所涉及的重性因素全部纳入, 作为一个整体来对待. 在测定过程中应注意控制好试验设备、试剂及环境条件等, 保

其相对标准不确定度为:

$$\mu_{\text{rel}v5}=\frac{0.032}{50}=0.00064.$$

4.7 实验人员体积读数估计引入的不确定度

测试过程采用最小分度值为 0.10 mL 的 50 mL 滴定管, 实验人员读数估计准确度在 $\pm 0.01\text{ mL}$. 按矩形分布考虑, 则估计读数引入的不确定度为:

$$\mu_e=\frac{0.01\text{mL}}{\sqrt{3}}=0.0058\text{ mL}.$$

由于实际消耗体积是由初读数和后读数两部分组成的, 每次读数均为独立观测的结果, 此分量必须计算两次. 因此体积读数标准不确定度为:

$$\sqrt{2\times (0.0058\text{mL})^2}=0.0082\text{ mL},$$

碘酸钾标准滴定溶液标定体积约为 19.80 mL, $w(\text{Sn})=4.55\%$ 的样品滴定体积约为 11.20 mL, 则两次读数的相对标准不确定度分别为:

$$\mu_{\text{rel}e1}=\frac{0.0082\text{mL}}{19.8\text{mL}}=0.00042$$

和

$$\mu_{\text{rel}e2}=\frac{0.0082\text{mL}}{11.2\text{mL}}=0.00073.$$

5 合成不确定度

由于各不确定度分量互不相关, 则合成标准不确定度为:

证试验条件一致; 还可以采取多测定几份平行样品的措施来减小测定结果的不确定度.

参考文献:

[1] 叶德培, 赵峰, 施昌彦, 等. JJF1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
[2] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL06:2006 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国质检出版社, 2006.
[3] 潘建忠, 蔡学键, 叶春生, 等. YS/T358.10-2011 碘酸钾滴定法测定钽铁、铌铁精矿中锡含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

Evaluation of uncertainty for determination of tin content in potassium iodate titration method of tantalite, columbite concentrate

ZHANG Tianjiao

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: The measurement uncertainty of tin determination results for tantalite, columbite concentrate by potassium iodate titration method was evaluated and the mathematical model of uncertainty was also established. The measurement uncertainty originated from the sub-uncertainties of repetitive experiments, sample preparation, preparation of standard solution, burette and the volume estimation from the experimental persons. When the average concentration of Sn in samples was 4.55%, the expanded uncertainty was 0.05% ($k=2$).

Key words: tantalite concentrate; columbite concentrate; tin; uncertainty evaluation

(上接第 196 页)

Research on preparation of micaceous iron oxide from specularite

HAN Zhaoyuan, WANG Guosheng, GAO Yude, XU Xiaoping, WAN Li

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: Aiming at a certain ore containing iron with 61.85% in Yunnan, the ore is mainly composed of specularite. In addition, there still exists quartz, the specularite concentrate was selected firstly by the grinding ore-weak magnetic separation process and fine grinded-classified later. The grey mica iron oxide can be prepared by iron (66.78%, wt), particle size 0.01-0.063 mm, and reddish-brown micaceous iron oxide can be prepared by iron (61.54%, wt), particle size -0.01mm, satisfied with requirement for chemical industry standard HG/T3006-2012.

Key words: specularite; micaceous iron oxide; low intensity magnetic separation; classification