

矿石中总铁含量测定结果不确定度的评定

蔡发 刘心同 王境堂 庄经明 周海

(青岛出入境检验检疫局,青岛 266002)

摘要 采用直观的因果图,对矿石中总铁含量测量不确定度的来源及其对测量不确定度的影响进行分析。建立有效的数学模型,利用相对标准不确定度分步计算及整体合成进行测定结果不确定度的评定。

关键词 矿石 铁 含量 测量 不确定度

ISO/IEC 17025 - 1999 (E) 中规定测试实验室应建立并实施测量不确定度评估程序,当客户、测试方法、认可机构要求表达测量不确定度时,实验室能够对不确定度作出合理评估和表述^[1]。笔者结合检验方法和实际操作情况,对按照 ISO 9507 - 1990 (E)^[2]测定矿石中总铁含量的不确定度,依据文献^[3]规定进行评定,采用直观的因果图,对方法中各种不确定度来源及其对测量结果的影响进行分析,通过建立有效的数学模型,对各种不确定度分量进行定量,利用相对标准不确定度^[4]进行分步计算和整体合成,为正确评价和使用检测数据提供了科学依据。

1 测定方法

1.1 基本原理

矿石样品用盐酸溶解,过滤后所得残渣用焦硫酸钾熔融,所得滤液以三氯化钛还原,用重铬酸钾稀溶液氧化过剩的三氯化钛,以二苯胺磺酸钠作指示剂,用标准重铬酸钾溶液滴定并求得铁的含量。

1.2 测定步骤

称取预先经过干燥的试样,将试样放入烧杯中,加入适量盐酸并加热溶解。用致密滤纸过滤残渣,把滤液和洗涤液收集在烧杯中。将滤纸和残渣放入铂坩埚中灼烧,用硫酸湿润残渣,加氢氟酸除去二氧化硅。用焦硫酸钾熔融残渣,加水和盐酸溶解熔融物。将该溶液和烧杯中的收集液合并,不沸腾状况下蒸发至约 100 mL,向溶液中滴加高锰酸钾溶液,充分振摇后再滴加氯化亚锡溶液以还原铁(III),加入二苯胺磺酸钠指示剂,然后滴加三氯化钛溶液至溶液变为蓝色。滴加重铬酸钾稀溶液以氧化过量的三氯化钛。冷却上述溶液,加入硫、磷混酸及二苯胺磺酸钠指示剂,用重铬酸钾标准溶液滴定。

按照与试样相同的操作步骤测定空白值。用氯化亚锡溶液还原后,立即用单刻度移液管加 1.00 mL 铁标准溶液,并用重铬酸钾标准溶液滴定。

主要测定步骤如图 1 所示。

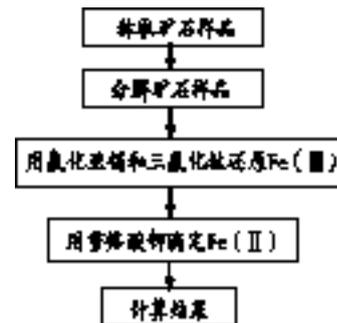


图 1 矿石中总铁含量的测定步骤

1.3 数学模型

考虑重复性试验校正因子影响因素,建立如下数学模型:

$$\omega = \frac{V_1 - V_2}{m} \times c \times M \times 0.6 \times K \times r \quad (1)$$

式中: ω ——矿石中总铁的含量(质量分数),%;

V_1 ——试样消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验消耗的重铬酸钾标准溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

c ——重铬酸钾溶液的浓度, mol/L;

M ——铁的摩尔质量, g/mol;

K ——常数,对预先经过干燥的试样为 1.00, 化合水或易氧化物含量较高的矿石类型需制备空气平衡试样再计算求得;

r ——重复性试验校正因子。

2 不确定度分析

2.1 不确定度来源

不确定度来源及其对被测量的影响可以利用直观的因果图来反映,因果图见图 2。由图 2 可知,方法中求出了总的重复性估计值,因此不需要分别考

虑各步操作产生的重复性分量,对参数 V_1 、 V_2 、 m 、 c 和 K 的影响则分别予以考虑。当测量化合水或易氧化物含量较高的矿石时应考虑 K 的影响,非此类矿石则不考虑 K 的影响。铁的摩尔质量及铁标准溶液对不确定度的影响都很小,可不予考虑。

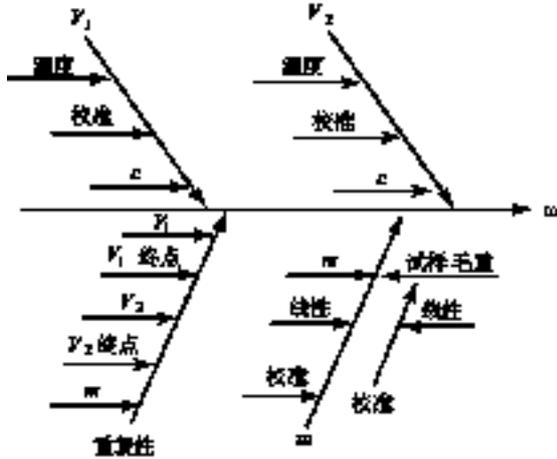


图2 矿石中总铁含量测量不确定度的来源

2.2 不确定度分量

2.2.1 重复性不确定度 $u(x)$

矿石中总铁的含量测量不确定度依据 2.1 所述方法进行评定,重复性测量不确定度属 A 类,试样的总铁含量重复性试验不确定度见表 1。

表 1 试样的总铁含量重复性试验不确定度

测量序号	铁含量 (质量分数)/%	数值 x	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定度 $u(x)/x$
1	66.03	66.09	0.0005	7.5×10^{-6}
2	66.08			
3	66.15			
4	66.04			
5	66.10			
6	66.16			
7	66.06			
8	66.11			
9	66.01			
10	66.08			
11	66.14			

2.2.2 试样质量不确定度 $u(m)$

称量用万分之一天平的线性分量为 ± 0.10 mg, 该数值表示托盘上被称物的实际质量与从天平上读取数值之间的最大差值。线性分量被假设成矩形分布,其标准不确定度为 $\frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.058$ (mg)。线性分量应重复计算两次,一次是空盘,另一次为毛重,因此标准不确定度 $u(m)$ 为:

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

2.2.3 滴定液用量不确定度 $u(V)$

滴定液用量不确定度主要来源于滴定管校准、温度变化及读数。

(1) 滴定管校准导致的标准不确定度

滴定管制造商提供的滴定管容量误差为 ± 0.05 mL,该线性分量近似于矩形分布,标准不确定度为 $\frac{0.05}{\sqrt{3}} = 0.029$ (mL)。

该线性分量应重复计算两次,一次是空白消耗重铬酸钾标准溶液的体积,另一次为滴定样品消耗重铬酸钾标准溶液的体积,由此产生的标准不确定度为 $\sqrt{2 \times 0.029^2} = 0.041$ (mL)。

(2) 温度变化导致的标准不确定度

滴定管的校准温度为 20°C ,实际使用温度可能变化的范围在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 之间,该不确定度分量近似于矩形分布,滴定样品消耗重铬酸钾标准溶液的体积为 46.81 mL,温度对水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,故温度变化导致的标准不确定度为 $46.81 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3/\sqrt{3} = 0.017$ (mL)。

(3) 读数的不确定度

滴定管的最小分度值为 0.1 mL,可以估读到 0.02 mL,读数误差近似于正态分布,按置信度 68% ,该标准不确定度为 0.02 mL。

将 3 个分量合成得标准不确定度 $u(V)$ 为:

$$u(V) = \sqrt{0.041^2 + 0.017^2 + 0.02^2} = 0.049 \text{ (mL)}$$

2.2.4 滴定液浓度的标准不确定度 $u(c)$

滴定液浓度的标准不确定度主要来源于试剂纯度、称量和容量瓶体积。重铬酸钾标准溶液浓度的计算公式为:

$$c = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times p}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V} \quad (2)$$

式中: c ——重铬酸钾溶液的浓度, mol/L;

$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ——重铬酸钾的质量, g;

p ——重铬酸钾的纯度;

$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ——重铬酸钾的摩尔质量, g/mol;

V ——重铬酸钾溶液的体积, L。

式(2)中重铬酸钾摩尔质量 ($M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$) 的不确定度影响可以忽略。

(1) 试剂纯度导致的标准不确定度 $u(p)$

重铬酸钾纯度按供应商提供证书上的数值为 99.9%。其导致的标准不确定度 $u(p)$ 可视为矩形分布, 则 $u(p) = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058$ 。

(2) 质量不确定度 $u(m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7})$

如 2.2.2 所述, 该不确定度为 0.082 mg。

(3) 容量瓶容积不确定度 $u(V_0)$

容量瓶容积不确定度主要取决于校准和重复性。

1000 mL 容量瓶在 20℃ 时的容积为 (1000 ± 0.40) mL, 假设偏差为矩形分布, 容量瓶容积校准所导致的标准不确定度为 $\frac{0.40}{\sqrt{3}} = 0.23$ (mL)。

对 1000 mL 容量瓶进行 10 次重复性容量测定, 测得其标准偏差 (亦即重复性标准不确定度) 为 0.02 mL。

合成上述标准不确定度分量得:

$$u(V_0) = \sqrt{0.23^2 + 0.02^2} = 0.23 \text{ (mL)}$$

滴定液浓度的合成相对标准不确定度^[5] $u_{c,r}(c)$ 则为:

$$\begin{aligned} u_{c,r}(c) &= \frac{u(c)}{c} \\ &= \sqrt{\left[\frac{u(m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7})}{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}\right]^2 + \left[\frac{u(p)}{p}\right]^2 + \left[\frac{u(V_0)}{V_0}\right]^2} \\ &= 6.24 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

取 $c = 0.01667$ mol/L, 则:

$$u(c) = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

2.3 计算合成标准不确定度 $u_c(\omega)$

两次滴定的中间值及其标准不确定度列于表 2。把表 2 中的数据代入 (1) 式得 $\omega = 66.04\%$ 。

各不确定度分量合成后得合成相对标准不确定度 $u_{c,r}(\omega)$:

$$u_{c,r}(\omega) = \frac{u_c(\omega)}{\omega} = 0.0027$$

合成标准不确定度 $u_c(\omega)$ 则为:

$$u_c(\omega) = \omega \times 0.0027 = 0.18\%$$

表 2 不确定度来源及其对应的不确定度

不确定度来源	数值 x	标准不确定度 $u(x)$	相对标准不确定度 $u(x)/x$
重复性	66.09	0.0005	7.5×10^{-6}
样品质量	395.9 mg	0.082 mg	2.07×10^{-4}
消耗滴定液的体积	46.81 mL	0.049 mL	1.05×10^{-3}
试样吸湿换算系数	1.0		
滴定液浓度	0.01667 mol/L	6.24×10^{-4} mol/L	1.04×10^{-5}

注: 重复性不确定度分量可忽略, $r=1$ 。

2.4 扩展不确定度

扩展不确定度 $U(\omega)$ 的计算方式为合成标准不确定度乘以包含因子 2:

$$U(\omega) = 0.18\% \times 2 = 0.36\%$$

则总铁含量为 $(66.04 \pm 0.36)\%$ 。

3 结论

采用直观的因果图对不确定度来源进行分析, 利用相对标准不确定度进行分步计算, 评定了矿石中总铁含量测定结果的不确定度。该方法充分考虑各影响因素, 评定过程简明清晰, 为正确评价和使用有关检测数据提供了科学依据, 保证了测定结果的准确性。

参考文献

- ISO/IEC 17025 - 1999 (E) General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- ISO 9507 - 1990 (E) Iron ores Determination of total iron content Titanium(III) chloride reduction methods.
- BIPM, et al. Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Switzerland: ISO, 1995.
- 李慎安. 测量不确定度表达百问. 北京: 中国计量出版社, 2000.
- 刘智敏. 不确定度及其实践. 北京: 中国标准出版社. 1999. 307

UNCERTAINTY ESTIMATION FOR THE DETERMINATION OF TOTAL IRON CONTENT IN THE ORES

Cai Fa, Liu Xintong, Wang Jingtang, Zhuang Jingming, Zhou Hai

(Qingdao Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

ABSTRACT Adopting the direct chart of the cause and the effect, analyzed all kinds of uncertainty sources in the process of the determination of total iron content in the ores and their influences on the uncertainty. Established the effective mathematical model. The uncertainty estimation of the determination result was carried out by the calculating of the relative standard uncertainty step by step and the compounding wholly.

KEYWORDS ore, iron, content, determination, uncertainty