

三氯化钛还原后滴定法测定铁矿石中全铁含量的测量不确定度评定

李柳应 郭登元 李 瑞 韩文雯

(湖南华菱湘潭钢铁有限公司理化检测中心 湖南湘潭 411101)

摘 要: 本文对三氯化钛还原后滴定法测定铁矿石中全铁含量的测量不确定度进行了评定, 对测定结果的不确定度来源进行了分析, 对不确定度分量进行量化, 给出了全铁含量的实际结果的表示式。

关键词: 滴定法; 铁矿石; 全铁; 不确定度

Evaluation of Uncertainty in Determination of Total Iron Content in Iron Ores with Titrimetric Methods after Titanium(III) Chloride Reduction

Li Liuying, Guo Dengyuan, Li Rui, Han Wenwen

(Chemical and Physical Testing Center of the Hunan Valin Xiangtan Iron & Steel Co., Ltd, Xiangtan City, 411101, China)

Abstract: The method of uncertainty evaluation for determination of total iron content in Iron ores with Titrimetric methods after titanium(III) chloride reduction was introduced. The sources of uncertainty were analyzed. The component of uncertainty was quantified. The mathematical expression of the determination result of total iron content was also given.

keyword: titrimetric method, total iron content, iron ores, uncertainty

铁矿石中全铁含量是钢铁企业进厂原料质量把关的重要指标, 正确评定全铁含量结果的不确定度非常重要, 有利于铁矿石中全铁含量分析检测整体水平提升。本文根据《检测和校准实验室能力认可准则》^[1]要求, 实验室应对认可范围内的检测方法进行不确定度评定。根据中国合格评定国家认可委员会编制的《化学分析中不确定度的评估指南》等相关文献^{[2]-[4]}对 GB/T 6730.5 - 2022《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原后滴定法》^[5]进行铁矿石中全铁含量的测量不确定度评定, 分析了测量不确定度的来源, 识别和量化了各不确定度分量, 确定了实际测量结果的不确定度。

依据

实验部分

仪器与试剂

电子天平: 分辨力: 0.0001g, 最大允差: 0.0002g;

容量瓶: A 级, 1000ml 最大允许差为 ±0.40ml;

滴定管: 50ml A 级, 最大只许差为 ±0.05ml;

重铬酸钾基准物质: 纯度 100 ± 0.05%;

重铬酸钾标准溶液: 0.01667mol/L。

测量方法

参照标准 GB/T 6730.5-2022《铁矿石 全铁含量的测定 三氯化钛还原后滴定法》。试样经碱熔过滤, 沉淀物用氢氧化钠溶液洗涤后, 用盐酸溶解沉淀。大部分铁由氯化亚锡还原, 余下的铁以钨酸钠作指示液由三氯化钛还原, 过剩的三氯化钛用稀重铬酸钾氧化, 以二苯胺磺酸钠作指示剂, 用重铬酸钾标准溶液滴定还原的铁。

数学模型

按式(1)计算测定的全铁含量:

$$\omega_{TFe} = \frac{V_1 - V_2}{m} \times 0.0055847 \times K \times 100 \quad (1)$$

式中:

ω_{TFe} ——试样的质量分数, %

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

0.0055847——1mL (0.01667 mol/L) 重铬酸钾标准溶液相当于铁量, g

K ——对预干燥试样是 1.00

在实际测定工作中, 其中空白试验消耗的重铬酸钾标准溶液体积 V_2 为 0.00mL。

测量不确定度评定

测量不确定度的来源分析

不确定度的来源分为 A 类和 B 类。A 类不确定度来源于滴定管的读数偏差、测量过程室温的变化以及其他一些偶然性变化, B 类不确定度来源于滴定管的示差偏差、天平精度、重铬酸钾标准溶液的不确定度等。

不确定度分量的识别

根据被测量 ω_{TFe} 与输入量的函数关系, 全铁含量的测量不确定度包括测量重复性的不确定度分量 (A 类)、重铬酸钾标准滴定溶液的不确定度分量 (B 类)、滴定消耗的重铬酸钾标准滴定溶液体积的不确定度分量 (B 类)、铁摩尔质量的不确定度分量 (B 类)、试料称量的不确定度分量 (B 类)。

测量不确定度分量的评定

1. 测量重复性的不确定度 $u(s)_{rel}$ 。按照 GB/T 6730.5 规定, 由同一操作者, 对样品编号为 GSB03-2023-2006 的铁矿石标准样品进行 11 次独立测定, 测定结果见表 1:

表 1 铁矿石全铁含量 11 次重复测定结果

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	\bar{x}	S
xi/%	62.16	62.20	62.30	62.24	62.27	62.31	62.22	62.18	62.24	62.35	62.27	62.25	0.0625

注:分析时,重铬酸钾标准滴定溶液温度 22.7℃。

测量重复性的不确定度属于 A 类测量不确定度,采用贝塞尔法进行测量不确定度评定。

按照式(2)计算测量结果的算术平均值 \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 62.25\% \quad (2)$$

按照式(3)计算测量值的标准差 S:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0452\% \quad (3)$$

按照式(4)计算 n 次测量的测量列平均值 \bar{x} 的标准不确定度 $u(s)$:

$$u(s) = S/\sqrt{n} = 0.0625/\sqrt{11} = 0.0188 \quad (4)$$

按照式(5)计算 n 次测量的测量列平均值 \bar{x} 的相对标准不确定度 $u_{rel}(s)$:

$$u_{rel}(s) = \frac{u(s)}{\bar{x}} = \frac{0.0188}{62.25} = 0.000303 \quad (5)$$

2. 重铬酸钾标准滴定溶液的不确定度分量 $u_{rel}(c)$

重铬酸钾标准滴定溶液的配制:称取 4.904g 预先于 150℃ 干燥 2 小时后冷却至室温的重铬酸钾基准试剂(含量为 100±0.05%)于 300mL 烧杯中。加水溶解后定容于 1000mL 容量瓶中。按式(6)计算溶液的浓度 c:

$$C = \frac{m_{基} \times 99.95\%}{M_{基} \times V_{容} \times 10^{-3}} = 0.01666 \text{ mol/L} \quad (6)$$

2.1 由重铬酸钾纯度引入的相对不确定度分量 $u_{rel}(c)$

已知重铬酸钾基准试剂的主含量为 100±0.05%,按均匀分布,其变动性标准不确定度 $u_1(c) = 0.05\%/\sqrt{3} = 0.029\%$,相对标准不确定度为 $u_{rel1}(c) = 0.029\%/100 = 2.9 \times 10^{-4}$ 。

2.2 重铬酸钾质量引起的不确定度 $u_{rel2}(c)$

JJG 1036《电子天平检定规程》规定,电子天平的分辨力为 0.0001g,即天平的称量误差为 ±0.1mg。按均匀分布,其标准不确定度为 $0.1/\sqrt{3} = 0.058(\text{mg})$ 。称量需进行两次,两次称量的标准不确定度为 $0.058 \times \sqrt{2} = 0.082(\text{mg})$ 。

天平称量的重复性 ≤ 0.2mg,按均匀分布,其标准不确定度为 $0.058 \times 2 \times \sqrt{2} = 0.164(\text{mg})$ 。

重铬酸钾质量的标准不确定度为 $u_2(c) = \sqrt{0.058^2 + 0.082^2 + 0.164^2} = 0.192(\text{mg})$;重铬酸钾质量的相对标准不确定度 $u_{rel2}(c) = 0.192/(4.904 \times 1000) = 3.9 \times 10^{-5}$ 。

2.3 稀释体积引起的不确定度 $u_{rel3}(c)$

重铬酸钾标准滴定溶液配制用 1000mL A 级容量瓶。GB/T 12806 中规定的最大允许差为 ±0.40mL,按三角分布,其体积误差的标准不确定度为 $0.4/\sqrt{6} = 0.163(\text{mL})$ 。溶液稀释重复性的标准不确定度为 0.10mL。

稀释体积引起的标准不确定度为 $u_3(c) = \sqrt{0.163^2 + 0.10^2} = 0.19$;稀释体积引起的相对标准不确定度 $u_{rel3}(c) = 0.19/1000 = 1.9 \times 10^{-4}$ 。

2.4 重铬酸钾摩尔质量引起的不确定度 $u_{rel4}(c)$

由 GB/T 28898 可知,重铬酸钾摩尔质量的相对标准不确定度 $u_{rel4}(c)$ 为 5.1×10^{-6} ,相对于其他分量可忽略不计。

2.5 重铬酸钾标准滴定溶液的不确定度 $u_{rel}(c)$

各分量不相关,重铬酸钾标准滴定溶液的相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(c) = \sqrt{u_{rel1}(c)^2 + u_{rel2}(c)^2 + u_{rel3}(c)^2 + u_{rel4}(c)^2} \quad (7)$$

$$= \sqrt{(2.9 \times 10^{-4})^2 + (3.9 \times 10^{-5})^2 + (1.9 \times 10^{-4})^2 + (5.1 \times 10^{-6})^2} = 3.5 \times 10^{-4}$$

3. 滴定消耗重铬酸钾标准滴定溶液体积的不确定度 $u_{rel}(V)$

滴定重铬酸钾标准滴定溶液使用 50mL A 级滴定管,滴定消耗平均体积为 44.59 mL。GB/T 12805 中规定的最大允许差为 ±0.05mL,按三角分布,其标准不确定度为: $u_1(V) = 0.05/\sqrt{6} = 0.021(\text{mL})$ 。

滴定管读数的误差已包括在测量重复性不确定度中,不再重复评定。

用重铬酸钾标准滴定溶液滴定,滴定时与标准溶液配制时的温度(20.0℃)高 0.7℃。水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/\text{℃}$,温差使溶液体积变化 $44.59 \times 2.7 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.025\text{mL}$ 。按均匀分布,温差引起的滴定体积变化的标准不确定度 $u_2(V) = 0.025/\sqrt{3} = 0.014(\text{mL})$ 。

滴定体积的标准不确定度 $u(V)$ 为:

$$u(V) = \sqrt{u_1(V)^2 + u_2(V)^2} = \sqrt{0.021^2 + 0.014^2} = 0.025 \quad (8)$$

滴定体积的标准不确定度 $u_{rel}(V)$ 为:

$$u_{rel}(V) = u(V)/V = 0.025/44.59 = 0.00057 \quad (9)$$

4. 铁摩尔质量引起的不确定度 $u_{rel}(M_{Fe})$

铁的相对原子量为 55.845,其摩尔质量的不确定度为 ±0.002g/mol。按均匀分布,铁的相对原子量的标准不确定度为 $u(M_{Fe}) = 0.002/\sqrt{3} = 0.0012(\text{g/mol})$,相对标准不确定度为 $u_{rel}(M_{Fe}) = 0.0012/55.845 = 2.1 \times 10^{-5}$ 。

5. 称量引起的不确定度 $u_{rel}(m)$

分析时,称取 0.2000g 试样。JJG 1036《电子天平检定规程》规定,电子天平的分辨力为 0.0001g,即天平的称量误差为 ±0.1mg。按均匀分布,其标准不确定度为 $0.1/\sqrt{3} = 0.058(\text{mg})$ 。

称量需进行两次,两次称量的标准不确定度 $u(m)$ 为: $0.058 \times \sqrt{2} = 0.082(\text{mg})$ 。

相对标准不确定度 $u_{rel}(m)$ 为:

$$u_{rel}(m) = u(m)/m = 0.082/(0.4 \times 1000) = 2.1 \times 10^{-4} \quad (10)$$

6. 合成标准不确定度评定 $u_{rel}(\omega_{Fe})$

由于各分量不相关,测量全铁含量的相对合成标准不确定度 $u_{rel}(M_{Fe})$ 为:

$$u_{rel}(\omega_{Fe}) = \sqrt{u_{rel}(s)^2 + u_{rel}(c)^2 + u_{rel}(V)^2 + u_{rel}(M_{Fe})^2 + u_{rel}(m)^2} \quad (11)$$

$$= \sqrt{(0.000303)^2 + (3.5 \times 10^{-4})^2 + (0.00057)^2 + (2.1 \times 10^{-5})^2 + (2.1 \times 10^{-4})^2} = 7.7 \times 10^{-4}$$

测量全铁含量的合成标准不确定度 $u_{rel}(\omega_{Fe})$ 评定为:

$$u_{rel}(\omega_{Fe}) = 62.27\% \times 7.7 \times 10^{-4} = 0.048\%$$

7. 扩展不确定度评定 U

根据 JJF 1059《测量不确定度评定与表示》规定,为简便起见,取 95% 的置信水平, $k=2$,则扩展不确定度 U 为:

$$U = u_{rel}(\omega_{Fe}) \times 2 = 0.09\%$$

8. 测量结果

铁矿石全铁含量为 $62.25\% \pm 0.09\%$, $k=2$ 。

讨论

本文对三氯化钛还原后滴定法测定铁矿石中全铁含量的不确定度进行了评定,确定最终不确定度的主要来源为测量重复性不确定度、试样称量的不确定度和滴定消耗的重铬酸钾标准滴定溶液体积引入的不确定度,测定时应尤其注意这几方面严格控制不确定度。

参考文献:

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. 检测和校准实验室能力认可准则: CNAS-CL01: 2018 [S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2018.
- [2] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-CL06: 2019[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2019.
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. 测量不确定度的要求 CNAS-CL01-G003: 2019 [S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2019.
- [4] 罗建武, 易婷, 廖子云. 重铬酸钾滴定法测定铁矿石全铁含量的不确定度评定[J]. 冶金管理, 2021(01): 28-29.
- [5] 全国铁矿石和直接还原铁标准化技术委员会. 铁矿石全铁含量的测定 三氯化钛还原后滴定法 (GB/T 6730.5-2022) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

作者简介: 李柳应, 女, 湖南双峰人, 汉族, 硕士研究生学历, 工作单位: 湖南华菱湘潭钢铁有限公司理化检测中心, 职称: 化学分析工程师, 研究方向: 冶金分析