

硫酸亚铁电位滴定法测定金、钯合金中金的不确定度评定

刘文^{1,2}, 李楷中², 李勇^{1,2}, 韩守礼^{1,2}, 贺小塘^{1,2},
曾荷峰¹, 林波¹, 罗仙¹, 王应进², 李光俐², 朱利亚^{1,2*}

(1. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 易门 651100;

2. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 通过硫酸亚铁电位滴定法测定AuBe₁、AuNi₉、AuAgCu₃₅₋₅、PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁合金中Au的实践, 分析了测定不同Au含量过程中的不确定度来源, 建立了数学模型, 计算了各标准不确定度分量、合成标准不确定度和扩展不确定度。结果表明: 测定合金样品中9.99%、60.16%、90.85%、98.93%的Au含量, 扩展不确定度分别为0.02%、0.14%、0.22%、0.24%。

关键词: 分析化学; 不确定度评定; 硫酸亚铁电位滴定法; 金合金; 钯合金

中图分类号: O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0069-06

Evaluation of Uncertainty for Potentiometric Titration of Gold in Gold, Palladium Alloys Using Ferrous Sulfate

LIU Wen^{1,2}, LI Kaizhong², LI Yong^{1,2}, HAN Shouli^{1,2}, HE Xiaotang^{1,2}, ZENG Hefeng¹,
LIN Bo¹, LUO Xian¹, WANG Yingjin², LI Guangli², ZHU Liya^{1,2*}

(1. Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yimen 651100, Yunnan, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The uncertainty for potentiometric titration of gold in AuBe₁, AuNi₉, AuAgCu₃₅₋₅, PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁ alloys using ferrous sulfate was evaluated. The sources of uncertainty in the process of determination of gold contents were analyzed, and the mathematical model was established also. The components of standard uncertainty, combined standard uncertainty and expanded uncertainty were calculated. Results indicated that the expanded uncertainties are 0.02%, 0.14%, 0.22% and 0.24% for gold contents of 9.99%, 60.16%, 90.85% and 98.93% in alloy samples, respectively.

Key words: analytical chemistry; evaluation of uncertainty; ferrous sulfate potentiometric titration; gold alloys; palladium alloys

分析结果的可靠性如何, 不确定度是一个衡量尺度。不确定度越小, 分析结果与真实值越接近, 其可靠性越高。因此, 测量不确定度是对分析结果质量、水平的定量表征, 同时也是国家实验室认可和计量认证的准则^[1]。在ISO/IEC 17025[2]中指出: 实验室的每个检测报告, 必须包含测定结果的扩展不确定度。在化学分析不确定度的评估指南、专著中^[3-4], 已对部分样品及其方法测定元素结果的不确定度评定进行了讨论。关于氢醌滴定法测定矿石中

Au结果不确定度评定的文献已有介绍^[5-6], 但迄今未见题述方法测定Au、Pd合金样品中Au结果不确定度评定的文献报道。本文以硫酸亚铁电位滴定法测定AuBe₁、AuNi₉、AuAgCu₃₅₋₅和PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁合金中不同Au含量为例, 按滴定法测量结果不确定度评定规范^[7], 对可能引入的各种不确定度来源进行分析, 采用简单易算和易懂的方法计算了Au测定结果的各标准不确定度分量、合成标准不确定度和扩展不确定度。

收稿日期: 2012-09-12

基金项目: 国家高技术研究发展计划基金(2012AA063203, 2012AA063207), 云南省科技创新强省计划项目(2011AA004)资助。

第一作者: 刘文, 男, 工程师。研究方向: 贵金属冶金、分析研究。E-mail: liuwen@ipm.com.cn

*通讯作者: 朱利亚, 女, 研究员。研究方向: 贵金属分析应用研究。E-mail: zzly200686@163.com

1 测定方法

分别称取一定量的Au、Pd合金样品,按国家标

准GB/T 15072.1-2008分析方法^[8]测定Au含量。4种Au、Pd合金样品和金标准样的称样量、分取量和样品预处理方法列于表1。

表1 样品和Au标准样取量和预处理

Tab.1 Weight and pretreatment for samples and gold standard

样品	样重/g	分取试液/mL	预处理过程
PdAgCuAuPtZn ₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁	0.10002, 0.10007	—	HCl:HNO ₃ = 30:1溶解样品, CuCl ₂ 还原Au(III)为Au(0)与共存离子分离, HCl、H ₂ O ₂ 溶解Au(0)为Au(III), 水浴蒸至湿盐状。
AuAgCu ₃₅₋₅	0.17001, 0.17003	10/100	
AuNi ₉	0.11009, 0.11005	10/100	
AuBe ₁	0.10006, 0.10004	10/100	王水溶解样品, 水浴蒸至湿盐状, 转入100 mL容量瓶中, 移取10 mL试液。
高纯Au标准	0.10000	10/100	

滴定过程要点为: 于H₂SO₄-H₃PO₄介质中, 用25 mL滴定管, 滴定FeSO₄标准滴定溶液至近终点时的某一准确刻度, 再用1 mL微量滴定管, 滴定FeSO₄标准滴定溶液至电位突跃最大为终点。

2 数学模型

FeSO₄标准滴定溶液的标定计算公式为:

$$C = \frac{C_0 \cdot V_1}{196.967 \times V_2} \quad (1)$$

式中: C—FeSO₄标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; C₀—Au标准溶液的质量浓度, mg/mL; V₁—移取Au标准溶液的体积, mL; V₂—标定时, 滴定Au标准溶液所消耗的FeSO₄标准滴定溶液的体积, mL; 196.967—Au的摩尔质量, g/mol。

测定金含量的计算公式为:

$$\text{Au}(\%) = \frac{C \cdot V_3 \cdot V_4 \times 196.967}{V_5 \cdot m_0} \quad (2)$$

式中: V₃—滴定试液所消耗FeSO₄标准滴定溶液的体积, mL; V₄—定容试液的体积, mL; V₅—分取试液的体积, mL; m₀—试料的质量, g。

所得结果应表示至二位小数。

3 仪器、计量器具及标准物质

pHS-3C型酸度计(最小检出限量1 mV); 磁力搅拌器; 铂指示电极; 饱和氯化钾甘汞参比电极; 天平: 0~40 g, 最小分度值0.00001 g, MPE±0.00005 g; 容量瓶: 100 mL, 允差±0.10 mL; 吸量管: 10 mL, 允差±0.020 mL; 滴定管: 25 mL, 允差±0.04 mL; 微量滴定管: 1 mL, 允差±0.010 mL; 金属Au: Au的质量分数99.999%。所用玻璃计量器皿均为A级。

4 不确定度的来源

根据方法的原理和测定过程, 确定硫酸亚铁电位滴定法测定Au的不确定度来源主要有: ①FeSO₄标准滴定溶液实际浓度的标准不确定度分量 $u(A)$; ②测量样品中Au含量重复性 $u(B)$; ③称量样品过程引入的不确定度分量 $u(C)$; ④处理样品过程引入的不确定度分量 $u(D)$; ⑤定容样品试液过程引入的不确定度分量 $u(E)$; ⑥分取样品试液过程引入的不确定度分量 $u(F)$; ⑦滴定样品试液过程引入的不确定度分量 $u(G)$ 。

5 不确定度的计算

5.1 FeSO₄标准滴定溶液实际浓度的标准不确定度分量 $u(A)$

FeSO₄标准滴定溶液的不确定度分量主要由Au标准溶液质量浓度、移取Au标准溶液体积和滴定Au标准溶液所耗FeSO₄标准滴定溶液体积构成。

5.1.1 Au标准溶液质量浓度不确定度 $u(C_0)$

主要由Au的纯度、称量和配制金标准溶液(1000 μg/mL)容器体积构成。

5.1.1.1 纯度

Au的纯度为(99.999±0.001)%, 标准不确定度: $u(P)=0.001/3^{1/2}=0.000577$ g。

Au的纯度引入的相对标准不确定度: $u_{rel}(P)=0.000577/99.999\%=0.000577$ 。

5.1.1.2 称量

主要由精密电子天平线性和称量重复性构成(称取0.10000 g, 称样2次, 1次空盘调零, 1次称样)。

(1) 天平线性: 天平称量误差±0.00005 g, 均匀分布, 标准不确定度: $0.00005/3^{1/2}=0.0000289$ g, 2次称量的标准不确定度: $(2 \times 0.0000289^2)^{1/2}=0.0000408$ g。

0.0000409 g。

(2) 称量重复性: 0.00001g, 均匀分布, 标准不确定度: $0.00001/3^{1/2}=0.00000577$ g。

合成标准不确定度: $u(m)=(0.0000409^2+0.00000577^2)^{1/2}=0.0000413$ g。

称量Au相对标准不确定度: $u_{rel}(m)=0.0000413/0.10000=0.000413$ 。

5.1.1.3 容器体积

主要由稀释标准溶液体积和重复性构成。

(1) 体积: 100 mL A级容量瓶允差 ± 0.10 mL, 三角分布, 标准不确定度: $0.10/6^{1/2}=0.0408$ mL。

(2) 容量瓶重复性: 从11次实验得, 100 mL A级容量瓶标准偏差 $S=0.00237$ mL, 均匀分布, 标准不确定度: $0.00237/3^{1/2}=0.00137$ mL。溶液配制和稀释温度一致, 不考虑温度对体积的影响。

合成标准不确定度: $u(V_{100})=(0.0408^2+0.00137^2)^{1/2}=0.0408$ mL。

容器体积相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{100})=0.0408/100=0.000408$ 。

Au标准溶液质量浓度相对标准不确定度: $u_{rel}(C_0)=(0.000577^2+0.000413^2+0.000408^2)^{1/2}=0.000819$ 。

5.1.2 分取Au标准溶液体积引入的不确定度 $u(V_{10})$

主要由分取标准溶液体积、重复性、移液管和分取溶液温度构成。

5.1.2.1 分取体积

10 mL A级移液管允差 ± 0.020 mL, 三角分布, 移液管体积标准不确定度: $0.020/6^{1/2}=0.00816$ mL。

5.1.2.2 分取重复性

从11次实验得, 10 mL A级移液管标准偏差 $S=0.000375$ mL, 均匀分布, 标准不确定度: $0.000375/3^{1/2}=0.000217$ mL。

5.1.2.3 移液管和分取溶液温度

玻璃的膨胀系数远小于水的, 可忽略不计。分取溶液时与标准溶液配制时有 $\pm 2^\circ\text{C}$ 温差, 水的膨胀系数 $2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 体积变化: $10.00\times 2\times 2.1\times 10^{-4}=0.0042$ mL, 不确定度: $0.0042/3^{1/2}=0.00242$ mL。

合成标准不确定度: $u(V_{10})=(0.00816^2+0.000217^2+0.00242^2)^{1/2}=0.00851$ mL。

分取体积相对标准不确定度: $u_{rel}(V_{10})=0.00851/10=0.000851$ 。

5.1.3 滴定Au标准溶液引入的不确定度 $u(V_{\text{标}})$

主要由25 mL滴定管体积及其滴定溶液至刻度变动性、1 mL微量滴定管体积及其滴定溶液至滴定管刻度变动性、25 mL滴定管体积读数误差、1 mL

微量滴定管体积读数误差、滴定管和 FeSO_4 滴定溶液温度、标定 FeSO_4 滴定溶液重复性和指示终点电位突跃产生 FeSO_4 标准滴定溶液体积误差构成。

5.1.3.1 25 mL滴定管体积

A级滴定管允差 ± 0.04 mL, 三角分布, 标准不确定度: $0.04/6^{1/2}=0.0163$ mL。

5.1.3.2 滴定溶液至滴定管刻度变动性

从11次实验得, 滴定水至20.00 mL, 计算得其重复性标准偏差 $S=0.00587$ mL, 标准不确定度: $0.00587/3^{1/2}=0.00339$ mL。

5.1.3.3 1 mL微量滴定管体积

A级滴定管的允差 ± 0.01 mL, 三角分布, 标准不确定度: $0.01/6^{1/2}=0.00408$ mL。

5.1.3.4 滴定溶液至滴定管刻度变动性

从11次实验得, 滴定水至1.00 mL, 计算得其重复性标准偏差 $S=0.000355$ mL, 标准不确定度: $0.000355/3^{1/2}=0.000205$ mL。

5.1.3.5 25 mL滴定管体积读数误差

因消耗滴定溶液的体积在某一准确刻度, 已包括在“5.3.1.3”中, 故不再重复计入。

5.1.3.6 1 mL滴定管体积读数误差

A级微量滴定管最小准确刻度为0.010 mL, 即读数小数点后的第3位属估计值。当所消耗滴定溶液的体积未在某一准确刻度时, 由实验得, 肉眼读数时的误差不大于0.002 mL, 标准不确定度: $0.002/3^{1/2}=0.00115$ mL。

5.1.3.7 滴定管和标准滴定溶液温度

玻璃的膨胀系数远小于水的膨胀系数($2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$), 可忽略不计。标准滴定溶液尚属待标定溶液, 即“准”标准滴定溶液, 不考虑温度对体积的影响。

5.1.3.8 标定 FeSO_4 标准滴定溶液重复性

平行标定3次, 所耗 FeSO_4 标准滴定溶液19.602 mL、19.601 mL和19.603 mL, 标准偏差 $S=0.001$ mL, 均匀分布, 标准不确定度: $0.001/3^{1/2}=0.000577$ mL。

5.1.3.9 指示终点电位突跃产生滴定溶液体积误差

终点电位突跃产生约0.001 mL FeSO_4 标准滴定溶液体积误差, 均匀分布, 标准不确定度: $0.001/3^{1/2}=0.000577$ mL。

综上, 滴定Au标准溶液引入合成标准不确定度: $u(V_{\text{标}})=(0.0163^2+0.00339^2+0.00408^2+0.000205^2+0.00115^2+0.000577^2+0.000577^2)^{1/2}=0.0172$ mL。滴定Au标准溶液相对标准不确定度 $u_{rel}(V_{\text{标}})=0.0172/19.602=0.000877$ 。

由式(1)得, FeSO_4 标准滴定溶液浓度: $C=1.0000$ mg

$\times 10 \text{ mL} / [196.967 \text{ g/mol} \times 19.602 \text{ mL}] = 0.00259 \text{ mol/L}$ 。

FeSO₄标准滴定溶液实际浓度的合成相对标准不确定度： $u_{\text{rel}}(A) = [u_{\text{rel}}^2(C_0) + u_{\text{rel}}^2(V_{10}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{标}})]^{1/2} = (0.000819^2 + 0.000851^2 + 0.000877^2)^{1/2} = 0.00147$ 。

FeSO₄标准滴定溶液实际浓度的相对标准不确定度： $u(A) = C \cdot u_{\text{rel}}(A) = 0.00259 \times 0.00147 = 0.00000381 \text{ mol/L}$ 。

5.2 测量样品中Au含量重复性 $u(B)$

在重复性条件下，以PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品为例，平行11次测量Au含量平均值9.99%，标准偏差 $S_1 = 0.0259\%$ 。标准不确定度： $S_1/11^{1/2} = 0.00781\%$ ，PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品中Au含量重复性： $u_{\text{rel}}(B_1) = 0.00781/9.99 = 0.000782$ 。

同理，分别平行11次测量AuAgCu₃₅₋₅、AuNi₉、AuBe₁样品中的Au含量、平均值、标准偏差、不确定度和重复性依次为：

AuAgCu₃₅₋₅：60.16%， $S_2 = 0.0289\%$ ， $S_2/11^{1/2} = 0.00871\%$ ， $u_{\text{rel}}(B_2) = 0.00871/60.16 = 0.000130$ 。

AuNi₉：90.85%， $S_3 = 0.0488\%$ ， $S_3/11^{1/2} = 0.0147\%$ ， $u_{\text{rel}}(B_3) = 0.0147/90.85 = 0.000162$ 。

AuBe₁：98.93%， $S_4 = 0.0564\%$ ， $S_4/11^{1/2} = 0.0170\%$ ， $u_{\text{rel}}(B_4) = 0.0170/98.93 = 0.000172$ 。

5.3 称量样品过程引入的不确定度分量 $u(C)$

主要由精密电子天平线性和称量重复性构成。

以PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品为例，分别称取0.10002 g和0.10007 g样品(碎屑、混匀，不考虑制取样品的影响)。

5.3.1 天平线性

天平称量误差 $\pm 0.00005 \text{ g}$ ，均匀分布，标准不确定度： $0.00005/3^{1/2} = 0.0000289 \text{ g}$ ，2次称量的标准不确定度： $u(C_1) = (2 \times 0.0000289^2)^{1/2} = 0.0000409 \text{ g}$ 。

5.3.2 称量重复性

已包括在“5.2 $u(B)$ ”中，故不再重复计入。

称量的相对标准不确定度： $u_{\text{rel}}(C_1) = 0.0000409/(0.10002 + 0.10007)/2 = 0.000409$ 。

同理，分别称取0.17001、0.17003 g AuAgCu₃₅₋₅，0.11009、0.11005 g AuNi₉，0.10006、0.10004 g AuBe₁样品(碎屑、混匀，不考虑制取样品的影响)。

2次称量的标准不确定度： $u(C_2) = u(C_3) = u(C_4) = u(C_1) = 0.0000409 \text{ g}$ 。

称量的相对标准不确定度依次为：

AuAgCu₃₅₋₅： $u_{\text{rel}}(C_2) = 0.0000409/(0.17001 + 0.17003)/2 = 0.000241$ 。

AuNi₉： $u_{\text{rel}}(C_3) = 0.0000409/(0.11009 + 0.11005)/2$

$= 0.000372$ 。

AuBe₁： $u_{\text{rel}}(C_4) = 0.0000409/(0.10006 + 0.10004)/2 = 0.000409$ 。

5.4 处理样品过程引入的不确定度分量 $u(D)$

主要由PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品试液中，Au(III)被还原为Au(0)沉淀完全与否，以及用酸溶解玻砂漏斗中的Au(0)沉淀时(待滴定溶液)，玻砂漏斗吸附Au(III)构成。称取0.10002、0.10007 g样品，Au总量(Σ_i)分别为9992、9997 μg 。将分离Au(0)沉淀后的滤液，以及用酸煮沸已溶解过Au(0)沉淀的空玻砂漏斗30 min后的溶液浓缩，并转入10 mL容量瓶中，采用AAS法平行测量样品浓缩溶液2次，测得Au总量分别为(Σ_i) 2.06、2.02 μg ，计算样品回收率 $\text{Au}(\%) = 100 \times (\Sigma_i - \Sigma_{\text{沉淀}}) / \Sigma_i$ ，即测得回收率 $\text{Au}_{\text{max}} = 99.980\%$ ， $\text{Au}_{\text{min}} = 99.979\%$ ，平均值 $\text{Au}_{\text{ave}} = 99.980\%$ 。

$b_+ = \text{Au}_{\text{max}} - 100\% = 99.980\% - 100\% = -0.020\%$ ；

$b_- = 100\% - \text{Au}_{\text{min}} = 100\% - 99.979\% = 0.021\%$ 。

标准不确定度： $[(b_+ + b_-)^2/4]^{1/2} = [(-0.019\% + 0.021\%)^2/4]^{1/2} = 0.00100\%$ 。

处理PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品相对标准不确定度： $u_{\text{rel}}(D_1) = 0.001/99.980 = 0.0000100$ 。

5.5 定容样品试液过程引入的不确定度分量 $u(E)$

主要由稀释试液体积和重复性构成。

除PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品试液外，其余样品试液同“5.1.1.3”评定程序，合成标准不确定度： $u(E_2) = u(E_3) = u(E_4) = u(V_{100}) = 0.0408 \text{ mL}$ 。稀释AuAgCu₃₅₋₅、AuNi₉、AuBe₁样品试液体积相对标准不确定度： $u_{\text{rel}}(E_2) = u_{\text{rel}}(E_3) = u_{\text{rel}}(E_4) = u_{\text{rel}}(V_{100}) = 0.0408/100 = 0.000408$ 。

5.6 分取样品试液过程引入的不确定度分量 $u(F)$

主要由10 mL移液管体积、分取试液至吸量管刻度变动性、移液管和溶液温度引入的不确定度构成。

除PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品外，其余同“5.1.2”评定程序，合成标准不确定度： $u(F_2) = u(F_3) = u(F_4) = u(V_{10}) = (0.00816^2 + 0.000217^2 + 0.00242^2)^{1/2} = 0.00851 \text{ mL}$ 。

分取样品试液体积相对标准不确定度： $u_{\text{rel}}(F_2) = u_{\text{rel}}(F_3) = u_{\text{rel}}(F_4) = u_{\text{rel}}(V_{10}) = 0.00851/10 = 0.000851$ 。

5.7 滴定样品试液过程引入的不确定度分量 $u(G)$

主要由25 mL滴定管体积及其滴定溶液至刻度变动性、1 mL微量滴定管体积及其滴定溶液至滴定管刻度变动性、25 mL滴定管体积读数误差、1 mL微量滴定管体积读数误差、滴定管和FeSO₄标准滴定溶液温度构成。

以PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品为例, 滴定试液耗FeSO₄标准滴定溶液平均体积 $V_{\text{样}1}=19.591$ mL。

5.7.1 25 mL滴定管体积

同“5.1.3.1”评定程序, 标准不确定度: $0.04/6^{1/2}=0.0163$ mL。

5.7.2 滴定溶液至滴定管刻度变动性

同“5.1.3.2”评定程序, 标准不确定度: $0.00587/3^{1/2}=0.00339$ mL。

5.7.3 1 mL微量滴定管体积

同“5.1.3.3”评定程序, 标准不确定度: $0.01/6^{1/2}=0.00408$ mL。

5.7.4 滴定溶液至滴定管刻度变动性

同“5.1.3.4”评定程序, 标准不确定度: $0.000355/3^{1/2}=0.000205$ mL。

5.7.5 25 mL滴定管体积读数误差

已包括在“5.3.1.3”中, 故不再重复计入。

5.7.6 1 mL滴定管体积读数误差

已包括在“5.3.1.6”中, 故不再重复计入。

5.7.7 滴定管和FeSO₄标准滴定溶液温度

玻璃的膨胀系数远小于水的, 可忽略不计。滴定FeSO₄标准滴定溶液时与标定时有 $\pm 2^\circ\text{C}$ 温差, 水的膨胀系数 $2.1\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 体积变化: $19.591\times 2\times 2.1\times 10^{-4}=0.00823$ mL。标准不确定度: $0.00823/3^{1/2}=0.00475$ mL。

5.7.8 指示终点电位突跃产生FeSO₄标准滴定溶液体积误差

已包括在“5.1.3.9”中, 故不再重复计入。

综上, 测定样品试液过程引入的合成不确定度分量: $(0.0163^2+0.00339^2+0.00408^2+0.000205^2+0.00475^2)^{1/2}=0.0178$ mL。

平行滴定2份样品试液标准不确定度: $0.0178/2^{1/2}=0.0126$ mL。

滴定样品试液相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(G_1)=0.0126/19.591=0.000643$ 。

同理, 滴定AuAgCu₃₅₋₅、AuNi₉、AuBe₁样品试液耗FeSO₄标准滴定溶液平均体积分别为: $V_{\text{样}2}=20.050$ 、 $V_{\text{样}3}=19.602$ 、 $V_{\text{样}4}=19.396$ mL。滴定管和FeSO₄标准滴定溶液温度体积变化、标准不确定度、合成标准不确定度、平行滴定2份样品试液标准不确定度、滴定样品试液相对标准不确定度依次为:

AuAgCu₃₅₋₅: $20.050\times 2\times 2.1\times 10^{-4}=0.00842$ mL, $0.00842/3^{1/2}=0.00486$ mL, $(0.0163^2+0.00339^2+0.00408^2+0.000205^2+0.00486^2)^{1/2}=0.0178$ mL, $0.0178/2^{1/2}=0.0126$ mL, $u_{\text{rel}}(G_2)=0.0126/20.050=0.000628$ 。

AuNi₉: $19.602\times 2\times 2.1\times 10^{-4}=0.00823$ mL, $0.00823/3^{1/2}=0.00475$ mL, $(0.0163^2+0.00339^2+0.00408^2+0.000205^2+0.00475^2)^{1/2}=0.0178$ mL, $0.0178/2^{1/2}=0.0126$ mL, $u_{\text{rel}}(G_3)=0.0126/19.602=0.000643$ 。

AuBe₁: $19.396\times 2\times 2.1\times 10^{-4}=0.00815$ mL, $0.00815/3^{1/2}=0.00471$ mL, $(0.0163^2+0.00339^2+0.00408^2+0.000205^2+0.00471^2)^{1/2}=0.0178$ mL, $0.0178/2^{1/2}=0.0126$ mL, $u_{\text{rel}}(G_4)=0.0126/19.396=0.000650$ 。

6 计算合成标准不确定度 $u(\text{Au})$ 和扩展不确定度 U

以PdAgCuAuPtZn₃₀₋₁₄₋₁₀₋₁₀₋₁样品为例, 合成标准不确定度:

$$\begin{aligned} u(\text{Au}_1) &= [u^2(A) + u^2(B_1) + u^2(C_1) + u^2(D_1) + u^2(G_1)]^{1/2} \\ &= (0.00000381^2 + 0.000782^2 + 0.000409^2 \\ &\quad + 0.0000100^2 + 0.000643^2)^{1/2} \\ &= 0.00109 \end{aligned}$$

$$u'(\text{Au}_1) = 0.00109 \times 9.99\% = 0.0109\%$$

扩展不确定度: $k=2$, $U=2\times u'(\text{Au}_1)=2\times 0.0109\%=0.0218\%\approx 0.02\%$ 。

同理, AuAgCu₃₅₋₅、AuNi₉、AuBe₁样品中Au含量的合成标准不确定度、扩展不确定度依次如下。

AuAgCu₃₅₋₅:

$$\begin{aligned} u(\text{Au}_2) &= [u^2(A) + u^2(B_2) + u^2(C_2) + u^2(E_2) + u^2(F_2) + u^2(G_2)]^{1/2} \\ &= (0.00000381^2 + 0.000130^2 + 0.000241^2 \\ &\quad + 0.000408^2 + 0.000851^2 + 0.000628^2)^{1/2} \\ &= 0.00117 \end{aligned}$$

$$u'(\text{Au}_2) = 0.00117 \times 60.16\% = 0.0704\%$$

$$U = 2 \times u'(\text{Au}_2) = 2 \times 0.0704\% = 0.141\% \approx 0.14\%$$

AuNi₉:

$$\begin{aligned} u(\text{Au}_3) &= [u^2(A) + u^2(B_3) + u^2(C_3) + u^2(E_3) + u^2(F_3) + u^2(G_3)]^{1/2} \\ &= (0.00000381^2 + 0.000162^2 + 0.000372^2 \\ &\quad + 0.000408^2 + 0.000851^2 + 0.000643^2)^{1/2} \\ &= 0.00121 \end{aligned}$$

$$u'(\text{Au}_3) = 0.00121 \times 90.85\% = 0.110\%$$

$$U = 2 \times u'(\text{Au}_3) = 2 \times 0.110\% = 0.220\% \approx 0.22\%$$

AuBe₁:

$$\begin{aligned} u(\text{Au}_4) &= [u^2(A) + u^2(B_4) + u^2(C_4) + u^2(E_4) + u^2(F_4) + u^2(G_4) \\ &\quad + u^2(H_4)]^{1/2} \\ &= (0.00000381^2 + 0.000172^2 + 0.000409^2 \\ &\quad + 0.000408^2 + 0.000851^2 + 0.000650^2)^{1/2} \\ &= 0.00123 \end{aligned}$$

$$u'(\text{Au}_4) = 0.00123 \times 98.93\% = 0.122\%$$

$U=2\times u'(\text{Au}_4)=2\times 0.122\%=0.244\%\approx 0.24\%$ 。
Au测定结果的各标准不确定度分量、合成标准

不确定度和扩展不确定度等列于表2。

表2 Au测定结果的不确定度

Tab.2 Uncertainty on determination results of gold

u_i	不确定度分量	y 或 x_i 的量值	u_i 的量值	$u_{\text{rel}}=u_i/[(y\text{或}x_i)]$	合成标准不确定度 $u(Au_i)$	扩展不确定度 U_i
$u(A)$	FeSO ₄ 标准滴定 溶液实际浓度	99.999%	0.00259 mol/L	0.000003861 mol/L	/	/
$u(B_1)$	测量Au含量重复性	9.99%	0.00781%	0.000782	0.0109%	0.02%
$u(B_2)$		60.16%	0.00871%	0.000130	0.0704%	0.14%
$u(B_3)$		90.85%	0.0147%	0.000162	0.110%	0.22%
$u(B_4)$		98.93%	0.0170%	0.000172	0.122%	0.24%
$u(C_1)$	平均称量样品	0.10004 g	0.0000409 g	0.000409	/	/
$u(C_2)$		0.17002 g		0.000241		
$u(C_3)$		0.11007 g		0.000372		
$u(C_4)$		0.10005 g		0.000409		
$u(D_1)$	处理样品	2.04 μg	0.00100%	0.0000100	/	/
$u(E_{2-4})$	定容样品试液	100 mL	0.0408 mL	0.000408	/	/
$u(F_{2-4})$	分取样品试液分取	10 mL	0.00851 mL	0.000851	/	/
$u(G_1)$	平均滴定样品试液	19.591 mL	0.0126 mL	0.000643	/	/
$u(G_2)$		20.050 mL	0.0126 mL	0.000628		
$u(G_3)$		19.602 mL	0.0126 mL	0.000643		
$u(G_4)$		19.396 mL	0.0126 mL	0.000650		

7 结论

从综合计算结果可知,测定Au含量的不确定度主要由分取、滴定和定容溶液过程引入,其中容量器皿的理论允差对此的影响较大,但在实际工作中分析人员操作规范、严谨,故引入的实际允差较理论允差小,即实际扩展不确定度应较计算值小。此外,Au含量越高,引入的不确定度也越大。

参考文献:

[1] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.

[2] 国家质量技术监督局计量司. ISO/IEC 17025 校准和检验实验室能力的通用要求[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005.

[3] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.

[4] 李慎安, 王玉莲, 范巧成, 等. 化学实验室测量不确定度[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[5] 陈爱平, 陈志惠, 王苏明, 等. 氢醌滴定法测定金矿石中金的 不确定度 评定 [J]. 岩矿测试, 2006, 25(4):

360-364.

Chen Aiping, Chen Zhihui, Wang Suming, et al. Uncertainty evaluation of measurement results of gold in auriferous ore samples by hydroquinone titration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 360-364.

[6] 张华, 司得勇, 徐忠良, 等. 活性碳富集分离-氢醌容量法测定金矿石中金的 不确定度 评定 [J]. 新疆地质, 2007, 25(2): 210-212.

Zhang Hua, Si Deyong, Xu Zhongliang, et al. Uncertainty evaluation of measurement results for the determination of gold in mine samples by vol of the carbon enriches to gather and separate-C₆H₆O₂ capacity[J]. Xinjiang Geology, 2007, 25(2): 210-212.

[7] 中国金属学会分析测试分会. CSM 01 01 01 01-2006 滴定法测量结果 不确定度 评定 规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[8] 贵研铂业股份有限公司. GB/T 15072.1-2008 贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法 [S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2008.