

络合滴定法测定化合物中钯量的不确定度评定

邢银娟, 甘建壮, 金娅秋, 曾荷峰, 马媛, 陶赛祥, 杨梅英, 钱彦林
(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: 对二甲基乙二醛析出-EDTA络合滴定法测定系列钯化合物中钯量的不确定度进行了分析与评定, 并计算出扩展不确定度。结果表明, 测定二氯化钯、醋酸钯、二氯四氨钯、硝酸钯溶液和硫酸钯溶液中 59.59%、47.73%、42.46%、17.64%和 4.01%的钯含量, 扩展不确定度分别为 0.30%、0.26%、0.24%、0.10%和 0.03%。不确定度主要来源于终点判断和标定过程。

关键词: 分析化学; 不确定度; 络合滴定; 钯化合物

中图分类号: O652.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0060-06

Evaluation of Uncertainty for Palladium Content in Palladium Compounds by Complexometric Titration

XING Yinjuan, GAN Jianzhuang, JIN Yaqiu, ZENG Hefeng,
MA Yuan, TAO Saixiang, YANG Meiyong, QIAN Yanlin

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The uncertainty for complexometric titration of EDTA to determine the palladium contents in palladium compounds was evaluated, and the expanded uncertainties were calculated. Results indicated that the expanded uncertainties are 0.30%, 0.26%, 0.24%, 0.10% and 0.03% for palladium contents of 59.59% (PdCl₂), 47.73% (Pd(OAc)₂), 42.46% (Pd(NH₃)₄Cl₂), 17.64% (Pd(NO₃)₂ solution) and 4.01% (PdSO₄ solution) in palladium compounds, respectively. The uncertainty mainly came from the end judgment and calibration process.

Key words: analytical chemistry; uncertainty; complexometric titration; palladium compounds

钯化合物广泛应用于石油化工、精细化工、汽车催化剂、医药、电镀等领域, 用作制备催化剂和涂层的前体, 是金属钯的一种重要应用形式。随着市场对钯化合物需求量的不断增加, 化合物中钯含量的确定更显重要。不确定度评定作为判断测定结果可靠性的方法, 对含量确定具有重要的意义。

为保证测定结果的准确性, 常量元素的测定通常采用容量(滴定)法或重量法。容量法测定不确定度评定的报道较多^[1-2], 贵金属元素测定的不确定度评定也有少量报道^[3-4]。化合物中钯的测定采用二甲基乙二醛析出-EDTA络合滴定法^[5], 本文采用这

一方法对系列钯化合物(二氯化钯、醋酸钯、二氯四氨钯、硝酸钯溶液、硫酸钯溶液)进行测定, 并根据规范^[6]进行不确定度分析及评定, 找出不确定度的主要来源。

1 实验

1.1 仪器设备、计量器具及标准物质

天平: 0~40 g, 最小分度值 0.00001 g, 最大允许误差为±0.00005 g; 具塞滴定管: A 级 25 mL, 允差±0.04 mL; 吸量管: A 级 10 mL, 允差±0.020 mL;

容量瓶: 100 mL, A 级, 允差±0.10 mL; 高纯钡:
 $\omega_{\text{Pd}} > 99.99\%$ 。

1.2 实验方法

按表 1 称取样品(为减少量取误差, 溶液样品也采用称量取样), 用 10 mL 盐酸和 5 mL 硝酸溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 分取 10 mL, 按标准方法^[5]进行处理, 用锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为红色即为终点。

表 1 样品称取量

Tab.1 Weight for samples

样品	钡含量/%	称样量/g
氯化钡	59.59	0.20202, 0.20204
醋酸钡	47.73	0.20023, 0.20021
二氯四氨钡	42.46	0.20716, 0.20720
硝酸钡溶液	17.64	0.50098, 0.50100
硫酸钡溶液	4.01	1.52172, 1.52176

2 不确定度的来源

2.1 方法原理

二甲基乙二醛肟析出-EDTA 络合滴定法测定化合物中钡量, 主要是通过加入过量的 EDTA 络合钡及其他金属离子, 加乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 二甲酚橙作指示剂, 在 $\text{pH} \approx 5.8$ 用锌标准滴定溶液滴定过量 EDTA, 加二甲基乙二醛肟析出与钡络合的 EDTA, 用三氯甲烷萃取二甲基乙二醛肟-钡沉淀, 以锌标准滴定溶液测定钡量。

2.2 数学模型

锌标准滴定溶液标定计算公式为:

$$c = \frac{c_0 \times V_1}{(V_2 - V_0) \times 106.42} \quad (1)$$

式(1)中, c 为锌标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; c_0 为钡标准溶液的质量浓度, mg/mL; V_0 为空白实验所消耗的锌标准滴定溶液的体积, mL; V_1 为移取钡标准溶液的体积, mL; V_2 为标定时所消耗的锌标准滴定溶液的体积, mL; 106.42 为钡的摩尔质量, g/mol。

钡含量计算公式为:

$$\text{Pd}(\%) = \frac{c \times (V_3 - V_0) \times V_4 \times 106.42 \times 10^{-3}}{m_0 V_5} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中, c 为锌标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; V_3 为滴定试液时, 所消耗的锌标准滴定溶液的体积, mL; V_4 为试液总体积, 100 mL; V_5 为分取试

液体积, 10.00 mL; m_0 为试料的质量, g; 106.42 为钡的摩尔质量, g/mol。

2.3 不确定度来源分析

根据实验方法、方法原理及数学模型式, 分析钡含量测定值的不确定度来源有 10 方面: 锌标准滴定溶液的实际浓度 c 的不确定度 $u(c)$; 测量重复性 $u(r)$; 滴定过程引入的不确定度 $u(g)$; 滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液体积 V_3 的不确定度 $u(V_3)$; 空白实验所消耗的锌标准滴定溶液体积 V_0 的不确定度 $u(V_0)$; 试液总体积 V_4 的不确定度 $u(V_4)$; 分取试液体积 V_5 的不确定度 $u(V_5)$; 试料质量 m_0 的不确定度 $u(m_0)$; 取样引入的不确定度 $u(q)$; 终点判断引入的不确定度 $u(z)$ 。

3 不确定度的评定

3.1 锌标准滴定溶液浓度 c 的不确定度 $u(c)$

式(1)中: $c_0 = 1.000 \text{ mg/mL}$, $V_1 = 10 \text{ mL}$, $V_0 = 0 \text{ mL}$, $V_2 = 18.79 \text{ mL}$, 计算得到 $c = 0.0050009 \text{ mol/L}$ 。从式(1)可知 c 的不确定度来源于钡标准溶液浓度 c_0 、钡标准溶液移取体积 V_1 和滴定钡标准溶液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_2 共 3 个因素。

3.1.1 钡标准溶液浓度 c_0 的不确定度 $u(c_0)$

钡标准溶液的配制: 称取 0.10000 g 高纯钡, 用 10 mL 盐酸和硝酸混合酸(3:1)溶解, 定容于 100 mL 容量瓶, 其不确定度由以下 3 个因素组成:

3.1.1.1 钡纯度的不确定度 $u(c_0-1)$

高纯钡($\omega_{\text{Pd}} > 99.99\%$), 均匀分布,

$$u(c_0-1) = \frac{1-0.9999}{\sqrt{3}} = 0.0000577 \quad (3)$$

$$u_{\text{rel}}(c_0-1) = \frac{0.0000577}{99.99\%} = 0.00577\% \quad (4)$$

3.1.1.2 高纯钡称量的不确定度 $u(c_0-2)$

采用去皮称量方式, 称取试样量 $m_{\text{标}} = m_{\text{总}} - m_{\text{皮}}$ 。

1) 试样和容器总质量 $m_{\text{总}}$ 的标准不确定度 $u(m_{\text{总}})$

① 天平最大允差 $\pm 0.00005 \text{ g}$, 均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 不确定度为:

$$u(m_{\text{总}}-1) = \frac{0.00005}{\sqrt{3}} = 0.0000289 \text{ g} \quad (5)$$

② 称量重复性。用天平重复称量 $m_{\text{总}}$ 10 次, 称重数据分别为: 4.59025、4.59025、4.59026、4.59024、4.59028、4.59025、4.59022、4.59026、4.59025、4.59024 g。得到称量的标准偏差 $s = 0.00002 \text{ g}$, 不确定度为:

$$u(m_{\text{总}-2}) = \frac{0.00002}{\sqrt{3}} = 0.0000115 \text{ g} \quad (6)$$

③ 由以上合成 $m_{\text{总}}$ 的标准不确定度 $u(m_{\text{总}})$ 为:

$$\begin{aligned} u(m_{\text{总}}) &= \sqrt{u^2(m_{\text{总}-1}) + u^2(m_{\text{总}-2})} \\ &= \sqrt{0.0000289^2 + 0.0000115^2} \\ &= 0.0000311 \text{ g} \end{aligned} \quad (7)$$

2) 容器质量 $m_{\text{皮}}$ 的标准不确定度 $u(m_{\text{皮}})$

$$m_{\text{皮}} \approx m_{\text{总}}, u(m_{\text{皮}}) = u(m_{\text{总}}) = 0.0000311 \text{ g}.$$

3) 不确定度合成

由 1)、2) 合成得到高纯钡称量不确定度 $u(c_0-2)$ 。

$$\begin{aligned} u(c_0-2) &= u(m_{\text{标}}) = \sqrt{u^2(m_{\text{总}}) + u^2(m_{\text{皮}})} \\ &= \sqrt{0.0000311^2 + 0.0000311^2} \\ &= 0.0000440 \text{ g} \end{aligned} \quad (8)$$

相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(c_0-2) = 0.0000440 / 0.10000 = 0.0440\% \quad (9)$$

3.1.1.3 钡标准溶液定容体积的不确定度 $u(c_0-3)$

高纯钡溶解后定容在 100 mL 容量瓶 V 中。其不确定度来源有 3 方面。

1) 容量瓶体积校准不确定度 $u(V-1)$

A 级 100 mL 容量瓶的允差 ± 0.10 mL, 三角分布, $k = \sqrt{6}$,

$$u(V-1) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.04082 \text{ mL} \quad (10)$$

2) 容量瓶体积重复性不确定度 $u(V-2)$

用 100 mL 容量瓶重复量取水溶液 10 次, 并称重复换算为体积, 数据分别为 (mL): 99.98, 99.97, 100.02, 99.95, 99.94, 100.01, 99.98, 99.95, 99.96, 99.94。计算其重复性得到标准偏差 $s = 0.02789$ mL, 均匀分布, 不确定度为:

$$u(V-2) = \frac{0.02789}{\sqrt{3}} = 0.01610 \text{ mL} \quad (11)$$

3) 温度影响的不确定度 $u(V-3)$

实验室的温度在 $20 \pm 4^\circ\text{C}$ 之间变化, 均匀分布, $k = \sqrt{3}$, 查水的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, 不确定度为:

$$u(V-3) = \frac{100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.04850 \text{ mL} \quad (12)$$

4) 不确定度的合成

合成上述 1)~3) 不确定度分量, 得到钡标准溶液定容体积 V 的标准不确定度, 此值即为 $u(c_0-3)$ 。

$$\begin{aligned} u(c_0-3) &= u(V) \\ &= \sqrt{u^2(V-1) + u^2(V-2) + u^2(V-3)} \\ &= \sqrt{0.04082^2 + 0.01610^2 + 0.04850^2} \\ &= 0.06540 \text{ mL} \end{aligned} \quad (13)$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c_0-3) = \frac{0.06540}{100} = 0.0654\% \quad (14)$$

3.1.1.4 钡标准溶液浓度 c_0 不确定度的合成

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(c_0) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_0-1) + u_{\text{rel}}^2(c_0-2) + u_{\text{rel}}^2(c_0-3)} \\ &= \sqrt{0.0000577^2 + 0.000440^2 + 0.000654^2} \\ &= 0.0790\% \end{aligned} \quad (15)$$

3.1.2 钡标准溶液移取体积 V_1 的不确定度 $u(V_1)$

移取钡标准溶液的体积 $V_1 = 10$ mL。其不确定度由 3 个因素组成。

1) 移液管体积校准不确定度 $u(V_1-1)$

A 级 10 mL 移液管的允差为 ± 0.020 mL, 三角分布, $k = \sqrt{6}$, 不确定度为:

$$u(V_1-1) = \frac{0.020}{\sqrt{6}} = 0.00816 \text{ mL} \quad (16)$$

2) 移液管体积重复性不确定度 $u(V_1-2)$

用 10 mL 移液管重复移取水溶液 10 次, 并称重复换算为体积, 数据分别为 (mL): 9.9985, 9.9983, 9.9977, 9.9973, 9.9986, 9.9965, 9.9985, 9.9964, 9.9974, 9.9988。移液的标准偏差 $s = 0.00088$ mL, 均匀分布, 不确定度为:

$$u(V_1-2) = \frac{0.00088}{\sqrt{3}} = 0.00051 \text{ mL} \quad (17)$$

3) 温度影响不确定度 $u(V_1-3)$

同 3.1.1.3 第 3) 项:

$$u(V_1-3) = \frac{10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00485 \text{ mL} \quad (18)$$

4) 不确定度的合成

合成上述 1)~3) 不确定度分量, 得到钡标准溶液移取体积 V_1 的标准不确定度。

$$\begin{aligned} u(V_1) &= \sqrt{u^2(V_1-1) + u^2(V_1-2) + u^2(V_1-3)} \\ &= \sqrt{0.00816^2 + 0.00051^2 + 0.00485^2} \\ &= 0.00951 \text{ mL} \end{aligned} \quad (19)$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_1) = 0.00951 / 10 = 0.0951\% \quad (20)$$

3.1.3 滴定钡标准溶液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_2 的不确定度 $u(V_2)$

滴定钡标准溶液所消耗的锌标准滴定溶液的平均体积 $V_2 = 18.79$ mL。其不确定度由 4 个因素组成。

1) 滴定管体积校准不确定度 $u(V_2-1)$

A 级 25 mL 滴定管的允差为 ± 0.04 mL, 三角分布, $k = \sqrt{6}$, 不确定度为:

$$u(V_2-1) = \frac{0.04}{\sqrt{6}} = 0.01633 \text{ mL} \quad (21)$$

2) 滴定体积重复性不确定度 $u(V_{2-2})$

用 25 mL 滴定管重复滴水 20 mL, 10 次, 并称重换算为体积, 数据分别为: 19.9945、19.9878、19.9848、19.9922、19.9881、19.9857、19.9867、19.9921、20.0028、19.9913 mL。标准偏差 $s=0.00534$ mL, 均匀分布, 不确定度为:

$$u(V_{2-2}) = \frac{0.00534}{\sqrt{3}} = 0.00308 \text{ mL} \quad (22)$$

3) 温度影响 $u(V_{2-3})$

同 3.1.1.3 第 3) 项:

$$u(V_{2-3}) = \frac{18.79 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.00911 \text{ mL} \quad (23)$$

4) 标定锌标准滴定溶液重复性 $u(V_{2-4})$

平行标定 8 份钡标准溶液, 平均所消耗的锌标准滴定液为: 18.79 mL, 标准偏差 s 为 0.00756 mL, 不确定度为:

$$u(V_{2-4}) = \frac{0.00756}{\sqrt{8}} = 0.00267 \text{ mL} \quad (24)$$

5) 不确定度的合成

合成上述 1)~4) 不确定度分量, 得到滴定钡标准溶液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_2 的标准不确定度。

$$u(V_2) = \sqrt{0.01633^2 + 0.00308^2 + 0.00911^2 + 0.00267^2} = 0.01914 \text{ mL} \quad (25)$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_2) = 0.01914/18.79 = 0.1019\% \quad (26)$$

3.1.4 锌标准滴定溶液浓度 c 的不确定度合成

由 3.1.1~3.1.3 合成锌标准滴定溶液浓度 c 的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(c) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(c_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} = \sqrt{0.000790^2 + 0.000951^2 + 0.001019^2} = 0.1602\% \quad (27)$$

$$u(c) = 0.1602\% \times 0.0050009 = 0.0000080 \text{ mol/L} \quad (28)$$

3.2 样品滴定测量重复性不确定度 $u(r)$

以二氯化钡为例, 在重复性条件下, 对同一样品进行 10 次平行测定, 测定结果为: 59.60%、59.61%、59.58%、59.57%、59.60%、59.59%、59.59%、59.61%、59.58%、59.57%, 测定平均值为 59.59%, 测定标准偏差 $s = 0.01491\%$ 。在日常分析中, 通常称取称取两份样品进行测量, 因此, 重复测定引入的不确定度为:

$$u(r) = \frac{0.01491}{\sqrt{2}} = 0.01054\% \quad (29)$$

相对不确定度:

$$u_{\text{rel}}(r) = 0.01054/59.59 = 0.0177\% \quad (30)$$

3.3 滴定过程引入的不确定度 $u(g)$

主要由滴定过程中二甲基乙二醛析出与钡络合的 EDTA, 析出是否完全。用三氯甲烷萃取二甲基乙二醛钡-钡沉淀, 萃取是否完全构成。以二氯化钡为例, 分别称取 0.20202、0.20204 g 样品, 定容于 100 mL 容量瓶中, 分取 10 mL, 钡总量(\sum_i)分别为 12038、12040 μg , 用分液漏斗将滴定溶液与三氯甲烷萃取的二甲基乙二醛钡-钡沉淀进行分离, 将滴定溶液浓缩, 定容于 10 mL 容量瓶中, 采用 ICP-AES 法平行测定溶液 2 次, 测得钡总量分别为 (\sum_j)3.11、2.95 μg , 样品回收率为:

$$\text{Pd}(\%) = 100 \times (\sum_j - \sum_i) / \sum_i$$

测得回收率为 $\text{Pd}_{\text{max}} = 99.975\%$, $\text{Pd}_{\text{min}} = 99.974\%$, 平均值 $\text{Pd}_{\text{ave}} = 99.974\%$ 。 $b_+ = \text{Pd}_{\text{max}} - 100\% = -0.025\%$; $b_- = 100\% - \text{Pd}_{\text{min}} = 0.026\%$, 滴定过程引入的标准不确定度为:

$$u(g) = [(b_+ + b_-)^2 / 4]^{1/2} = 0.00050\% \quad (31)$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(g) = 0.0005\% \quad (32)$$

3.4 滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_3 的不确定度 $u(V_3)$

滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_3 的标准不确定度与 3.1.3 相同, 为 0.01914 mL。平行滴定 2 份溶液, 标准不确定度为:

$$u(V_3) = \frac{u(V_2)}{\sqrt{2}} = \frac{0.01914}{\sqrt{2}} = 0.01353 \text{ mL} \quad (33)$$

以二氯化钡滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的平均体积 $V_3 = 22.62$ mL 为例, 其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_3) = 0.01353/22.62 = 0.0598\% \quad (34)$$

3.5 空白实验所消耗的锌标准滴定溶液的体积 V_0 的不确定度 $u(V_0)$

随同试料做空白实验, 得到 $V_0 = 0$ mL。因此, V_0 引起的不确定度可以忽略。

3.6 试液总体积 V_4 的不确定度 $u(V_4)$

$$u(V_4) = u(c_0 - 3) = 0.06540 \text{ mL} \quad (35)$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V_4) = 0.0654\% \quad (36)$$

3.7 分取试液的体积 V_5 的不确定度 $u(V_5)$

分取 10 mL 试液, $u(V_5)$ 标准不确定度与钡标准溶液移取体积 $u(V_1)$ 相当, $u(V_5) = u(V_1) = 0.00951$ mL, $u_{\text{rel}}(V_5) = 0.0951\%$ 。

3.8 试料的质量 m_0 的不确定度 $u(m_0)$

m_0 为 2 次称量, 标准不确定度为:

$$u(m_0) = \frac{u(c_0 - 2)}{\sqrt{2}} = 0.00003 \text{ g} \quad (37)$$

以二氯化钯 2 次称量平均 m_0 为 0.20203 g 为例, 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_0) = 0.00003/0.20203 = 0.0148\% \quad (38)$$

3.9 取样引入的不确定度 $u(q)$

粉末样品充分混匀后随机取样, 可认为样品均匀, 溶液样品自身均匀, 因此取样不确定度可忽略。

3.10 终点判断引入的不确定度 $u(z)$

按经验, 滴定时肉眼判断终点的标准不确定度约为 0.03 mL; 二氯化钯滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的体积 $V_3=22.62$ mL, 其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(z) = 0.03/22.62 = 0.1326\% \quad (39)$$

3.11 合成标准不确定度 $u(\text{Pd})$ 和扩展不确定度 U

合成相对不确定度 $u(\text{Pd})$ 的计算公式为:

$$u_{\text{rel}}(\text{Pd}) = \sqrt{\sum u_{\text{rel}}^2(i)} \quad (40)$$

根据 3.1~3.10 的数值, 计算出对测定二氯化钯的合成相对不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\text{Pd}) &= (0.1602\%^2 + 0.0177\%^2 + 0.0005\%^2 + 0.0598\%^2 + \\ &0.0654\%^2 + 0.0951\%^2 + 0.0148\%^2 + 0.1326\%^2)^{1/2} \\ &= 0.246\% \quad (41) \end{aligned}$$

样品中钯含量为 59.59%, 标准不确定度为:

$$u(\text{Pd}) = 59.59\% \times 0.246\% = 0.147\% \quad (42)$$

取 $k=2$, 扩展不确定度为:

$$U = 2 \times u(\text{Pd}) = 2 \times 0.147\% = 0.30\% \quad (43)$$

按类似的方式测定醋酸钯、二氯四氨钯、硝酸钯溶液和硫酸钯溶液, 并进行测量不确定度量评定, 数据汇总列于表 2。

表 2 系列钯化合物测定不确定度值

Tab.2 The uncertainty values in determination results of palladium compounds

不确定度分量项目	测量值	标准不确定度值 u_i	相对不确定度值 $u_{i \text{rel}}/\%$	在合成不确定度中的比例/%	
$u(c)$ (锌标准滴定溶液的实际浓度)	二氯化钯	0.005009 mol/L	0.0000080 mol/L	29.34	
	醋酸钯			27.02	
	二氯四氨钯			26.14	
	硝酸钯溶液			26.64	
	硫酸钯溶液			22.43	
$u(r)$ (测量重复性)	二氯化钯	59.59%	0.01054%	0.0177	3.24
	醋酸钯	47.73%	0.00693%	0.0145	2.45
	二氯四氨钯	42.46%	0.00581%	0.0137	2.24
	硝酸钯溶液	17.64%	0.00213%	0.0121	2.01
	硫酸钯溶液	4.01%	0.00043%	0.0107	1.50
$u(g)$ (滴定过程引入的不确定度)	二氯化钯	3.03 μg	0.00050%	0.0005	0.09
	醋酸钯	3.06 μg	0.00050%	0.0005	0.08
	二氯四氨钯	2.92 μg	0.00050%	0.0005	0.08
	硝酸钯溶液	2.95 μg	0.00050%	0.0005	0.08
	硫酸钯溶液	2.62 μg	0.00100%	0.0010	0.14
$u(V_3)$ (滴定试液所消耗的锌标准滴定溶液的体积)	二氯化钯	22.62 mL	0.01353 mL	0.0598	10.95
	醋酸钯	17.96 mL		0.0753	12.70
	二氯四氨钯	16.53 mL		0.0819	13.36
	硝酸钯溶液	16.61 mL		0.0815	13.55
	硫酸钯溶液	11.46 mL		0.1181	16.53
$u(V_4)$ (试液总体积)	二氯化钯	100 mL	0.06540 mL	11.98	
	醋酸钯			11.30	
	二氯四氨钯			10.67	
	硝酸钯溶液			10.87	
	硫酸钯溶液			9.16	
$u(V_5)$ (分取试液体积)	二氯化钯	10.00 mL	0.00951 mL	17.41	
	醋酸钯			16.04	
	二氯四氨钯			15.52	
	硝酸钯溶液			15.81	
	硫酸钯溶液			13.31	

续表 2 (Tab.2 continued)

不确定度分量项目	测量值	标准不确定度值 u_i	相对不确定度值 $u_{i\text{rel}}/\%$	在合成不确定度中的比例/%
$u(m_0)$ (试料质量)	二氯化钯	0.20203 g		2.71
	醋酸钯	0.20022 g		2.53
	二氯四氨钯	0.20718 g	0.00003 g	2.37
	硝酸钯溶液	0.50099 g		1.00
	硫酸钯溶液	1.52174 g		0.28
$u(z)$ (终点判断引入的不确定度)	二氯化钯	22.62 mL		24.28
	醋酸钯	17.96 mL		28.16
	二氯四氨钯	16.53 mL	0.03 mL	29.62
	硝酸钯溶液	16.61 mL		30.03
	硫酸钯溶液	11.46 mL		36.65
$u(\text{Pd})$ (合成标准不确定度)	二氯化钯	59.59%	0.147%	$U_{(k=2)}=0.30\%$
	醋酸钯	47.73%	0.129%	$U_{(k=2)}=0.26\%$
	二氯四氨钯	42.46%	0.119%	$U_{(k=2)}=0.24\%$
	硝酸钯溶液	17.64%	0.049%	$U_{(k=2)}=0.10\%$
	硫酸钯溶液	4.01%	0.014%	$U_{(k=2)}=0.03\%$

由表 2 数据可见, 在不确定度的构成中, 钯标准滴定溶液的实际浓度 c 的不确定度 $u(c)$ 、终点判断引入的不确定度 $u(z)$ 对不确定度贡献最大, 在总不确定度中的比例分别达到 22.43%~29.34%、24.28%~36.65%。在实际测定操作中应对这些项目加以更好的控制。

4 结论

本文对络合滴定法测定钯化合物中钯含量测量的不确定度进行了评定。钯含量为 59.59%、47.73%、42.46%、17.64% 和 4.01% 的 5 种钯化合物(二氯化钯、醋酸钯、二氯四氨钯、硝酸钯溶液和硫酸钯溶液), 测定结果的扩展不确定度分别为 0.30%、0.26%、0.24%、0.10% 和 0.03%。

由不确定度分量在合成不确定度中的比例分析可知, 不确定度主要来源于终点判断和钯标准滴定溶液的标定, 容量瓶、移液管也有一定的影响。因此在测定操作中, 提高测试人员终点判断能力及标定水平, 采用精密的玻璃量器有利于降低测定结果不确定度, 保证结果的准确性。

参考文献:

- [1] 王景凤. EDTA 容量法测定粗铅中铅的测量不确定度评定[J]. 甘肃冶金, 2013, 35(1): 75-77.
WANG J F. Evaluation of uncertainty in the determination

of lead in crud lead by volumetric dilatation of EDTA[J]. Gansu metallurgy, 2013, 35(1): 75-77.

- [2] 张蕾. EDTA 容量法测定铁矿石中全铁的测量不确定分析[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 182-183.
ZHANG L. Uncertainty evaluation of total iron content in iron ore by EDTA volumetric method[J]. Guangdong chemical industry, 2012, 39(2): 182-183.
- [3] 刘文, 李楷中, 李勇, 等. 硫酸亚铁电位滴定法测定金、钯合金中金的不确定度[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 69-74.
LIU W, LI K Z, LI Y, et al. Evaluation of uncertainty for potentiometric titration of gold in gold palladium alloys using ferrous sulfate[J]. Precious metals, 2013, 34(3): 69-74.
- [4] 闫中健. 电位滴定法测定银饰品银含量的测量不确定度评定[J]. 山西科技, 2016, 31(2): 52-54.
YAN Z J. The uncertainty evaluation on measurement of silver jewelry's silver content with the potentiometric titration[J]. Shanxi science and technology, 2016, 31(2): 52-54.
- [5] 贵研铂业股份有限公司. 钯化合物化学分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛析出-EDTA 络合滴定法: GB/T 23276-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.