

过硫酸铵氧化滴定法测定不锈钢 中铬量的不确定度评定

刘自强¹, 李启华²

(1. 重庆铁马集团公司, 四川 重庆 400050;

2. 兵器工业部西南地区理化检测中心, 四川 重庆 400023)

摘要: 采用国际通用的方法研究了过硫酸铵氧化滴定法测定不锈钢中铬量(标液法)的不确定度, 分析了不确定度的主要来源, 评定了不确定度分量及总不确定度。结果表明: 铬量的不确定度评定, 即 $w(\text{Cr}) = 18.01\% \pm 0.11\%$, 包含因子 $k = 2$ 。

关键词: 标准溶液; 过硫酸铵氧化滴定法; 不锈钢; 铬量; 不确定度

中图分类号: O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005—6084 (2006) 03—37—05

EVALUATION OF UNCERTAINTY OF Cr CONTENT THAT DETERMINED BY AMMONIUM PERSULFATE OXIDATION TITRIMETRY IN STAINLESS STEEL

LIU Zi - qiang¹, LI Qi - hua²

(1. Quality Guarantee Department, Chongqing TieMa Group, Chongqing 400050, China; 2. Physics and Chemistry Test Center of the Southwest Area, the Weaponry Industry Department, Chongqing 400023, China)

ABSTRACT: The uncertainty of Cr content that determined by ammonium persulfate oxidation titrimetry in stainless steel was studied by adopting the current international method. The main sources for the uncertainty was analyzed as well as the uncertainty degree and total uncertainty were evaluated. The report of evaluation for the uncertainty of Cr content was: $w(\text{Cr}) = 18.01\% \pm 0.11\%$, embodied divisor $k = 2$.

KEY WORDS: standard solution; ammonium persulfate oxidation titrimetry; stainless steel; Cr content; uncertainty

采用不确定度评定与表示^[1]、检测实验室能力的通用要求^[2], 按测量不确定度评定流程^[3], 使用基准重铬酸钾试剂溶液(标液法), 对不锈钢中铬量进行测量不确定度研究。通过对不确

定度主要来源包括溶液体积、基准试剂纯度、称取质量、铬相对原子质量、重铬酸钾相对分子质量和重复性等不确定度的分析, 评估了标准不确定度、合成标准不确定度和扩展不确定

收稿日期: 2006—02—26

作者简介: 刘志强 (1972—), 男, 工程师, 主要从事化学分析工作。

度的数值。

1 技术要求

测量方法：过硫酸铵氧化滴定法。

环境温度：15 ~25 。

测量标准：基准重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)，纯度为 99.95% ~100.05%。

被测对象：33# 1Cr₁₈Ni₉Ti 不锈钢中的铬量。

测量过程：准确称取 2.451 5 g 基准重铬酸钾，用去离子水溶解并稀释至 1 000 mL 容量瓶中。用移液管移取 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液置于 250 mL 锥形瓶中，以下随同试料操作。另称取 0.100 0 g 不锈钢试料，经酸溶解及前处理后，在硫酸—磷酸混合酸介质中，以硝酸银为催化剂，过硫酸铵将三价铬氧化为六价铬。用 50 mL 酸式滴定管，以硫酸亚铁铵溶液 (20 g/L) 滴定移取的重铬酸钾标准溶液和不锈钢试料溶液。根据消耗的硫酸亚铁铵溶液的体积，计算出不锈钢中的铬量。

评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定；其它情况可使用本不确定度的评定方法。

2 数学模型

重铬酸钾标准溶液的滴定度 $T(Cr)$ ：

$$T_{K_2Cr_2O_7/Cr} = \frac{V_0}{V_1} = \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{m_0 \cdot P}{V} \cdot \frac{M(Cr)}{M_r}$$

式中 $T_{K_2Cr_2O_7/Cr}$ 为重铬酸钾标准溶液的滴定度，g/mL； V_0 为基本单元铬的重铬酸钾标准溶液的质量浓度，g/mL； V 为重铬酸钾标准溶液的总容积，mL； V_0 为移取的重铬酸钾标准溶液体积，mL； V_1 为滴定移取重铬酸钾标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，mL； V_2 为滴定试料溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的体积，mL； P 为基准重铬酸钾纯度，%； m_0 为称取基准重铬酸钾的质量，g； m 为称取的试料质量，g； $M(Cr)$ 为铬的相对原子质量； M_r 为重铬酸钾的相对分子质量。

试料中铬的质量分数 $w(Cr)$ 为：

$$w(Cr) = \frac{T_{K_2Cr_2O_7/Cr} \cdot V_2}{m} \times 100\% \\ = \frac{V_2 \cdot V_0 \cdot m_0 \cdot P \cdot M(Cr)}{V_1 \cdot V \cdot m \cdot M_r} \times 100\%$$

3 不确定度来源分析

试料中铬的质量分数的不确定度主要来源于十个方面：重铬酸钾标准溶液的总容积、移取的重铬酸钾标准溶液体积、滴定移取的重铬酸钾标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的体积、滴定试料溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液的体积、基准重铬酸钾纯度、称取的基准重铬酸钾质量、称取的试料质量、铬的相对原子质量、重铬酸钾的相对分子质量和试料检测重复性不确定度。

4 标准不确定度分量的评定

4.1 体积标准不确定度 $u(V)$ 、 $u(V_0)$ 、 $u(V_1)$ 和 $u(V_2)$

4.1.1 重铬酸钾标准溶液的总容积标准不确定度 $u(V)$

(1) 体积的不确定性。对于 1 000 mL A 级容量瓶，其最大允许差^[1]为 ± 0.40 mL，按均匀分布，当标准偏差保留两位有效数字时，按“不为零即进一”原则进行修约处理^[1]。其标准不确定度为 $0.4/\sqrt{3} = 0.24$ (mL)。

(2) 重复性。用同一只 1 000 mL A 级容量瓶充满蒸馏水至刻度 11 次，并用天平称量其质量，测试结果经温度校正后，计算出标准不确定度为：0.14 mL。

(3) 温度的差异性。若使用温度与校准温度相差 ± 5 ，水的膨胀系数为： $2.1 \times 10^{-4} \text{ } ^{-1}$ ，按正态分布，则置信概率为 95% 时，温差引起的标准不确定度为：

$$\frac{1\ 000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.54 \text{ (mL)}$$

由以上三项合成得到 1 000 mL A 级容量瓶的总容积标准不确定度为：

$$u(V) = \sqrt{0.24^2 + 0.14^2 + 0.54^2} = 0.61 \text{ (mL)}$$

4.1.2 移取的重铬酸钾标准溶液体积标准不确定度 $u(V_0)$

(1) 体积的不确定性。对于 25 mL A 级移液管，其最大容许差为 ± 0.030 mL，按均匀分布，其标准不确定度为： $0.030/\sqrt{3} = 0.018$ (mL)。

(2) 重复性。用同一只 25 mL A 级移液管充满蒸馏水至刻度 11 次，并用天平称量其质量，测试结果经温度校正后，计算出标准不确定度为：0.000 8 mL。

(3) 温度的差异性。若使用温度与校准温度相差 ± 5 ，水的膨胀系数为： $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{-1}$ ，按正态分布，则置信概率为 95% 时，温差引起的标准不确定度为：

$$\frac{25 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.014 \text{ (mL)}$$

由以上三项合成得到 25 mL A 级移液管的体积标准不确定度为：

$$u(V_0) = \sqrt{0.018^2 + 0.0008^2 + 0.014^2} = 0.023 \text{ (mL)}$$

4.1.3 移取的重铬酸钾标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积标准不确定度 $u(V_1)$

(1) 体积的不确定性。对于 50 mL A 级酸式滴定管，其最大容许差为 ± 0.05 mL，按均匀分布，其标准不确定度为： $0.05/\sqrt{3} = 0.029$ (mL)。

(2) 重复性。通过重复性测定进行统计，用同一只 50 mL A 级酸式滴定管对移取的 11 次 25.00 mL 重铬酸钾标准溶液进行滴定所消耗硫酸亚铁铵溶液体积平均值为 25.63 mL，测试结果经温度校正后，计算出标准不确定度为 0.022 mL。

(3) 温度的差异性。标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积为 25.63 mL，若使用温度与校准温度相差 ± 5 ，水的膨胀系数为： $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{-1}$ ，按正态分布，则置信概率为 95% 时，温差引起的标准不确定度为：

$$\frac{25.63 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.014 \text{ (mL)}$$

由以上三项合成得到 50 mL A 级酸式滴定管体积标准不确定度为：

$$u(V_1) = \sqrt{0.029^2 + 0.022^2 + 0.014^2} = 0.039 \text{ (mL)}$$

4.1.4 试料溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积标准不确定度 $u(V_2)$

(1) 体积的准确性。对于 50 mL A 级酸式滴定管，其最大容许差为 ± 0.05 mL，按均匀分布，其标准不确定度为： $0.05/\sqrt{3} = 0.029$ (mL)。

(2) 重复性。通过重复性测定进行统计，用同一只 50 mL A 级酸式滴定管对 11 次试料溶液进行滴定，平均值为 28.22 mL，其不确定度约相当于重铬酸钾标准溶液进行滴定所消耗硫酸亚铁铵溶液体积的不确定度，即 0.022 mL。

(3) 温度的差异性：试料溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积为 28.22 mL，若使用温度与校准温度相差 ± 5 ，水的膨胀系数为： $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^{-1}$ ，按正态分布，则置信概率为 95% 时，温差引起的标准不确定度为：

$$\frac{28.22 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 5}{1.96} = 0.016 \text{ (mL)}$$

由以上三项合成得到 50 mL A 级酸式滴定管体积标准不确定度为：

$$u(V_2) = \sqrt{0.029^2 + 0.022^2 + 0.016^2} = 0.040 \text{ (mL)}$$

4.2 基准重铬酸钾纯度标准不确定度 $u(P)$

基准重铬酸钾纯度为 99.95% ~ 100.05%，因此 P 等于 1.000 0 $\pm 0.000 5$ 。按均匀分布，其标准不确定度为： $u(P) = 0.000 5/\sqrt{3} = 2.9 \times 10^{-4}$ 。

4.3 质量标准不确定度 $u(m_0)$ 和 $u(m)$

称取基准重铬酸钾质量 $m_0 = 2.451 5$ g 和称取的试料质量 $m = 0.100 0$ g，由 BS210S 电子天平称量引起的不确定度，按检定证书 (ALF 字第 FF024 号) 给出的扩展不确定度在 95% 置信概率时为 ± 0.15 mg ($k = 2.01$)，其质量标准不确定度为 $u(m_0) = 0.15 \div 2.01 = 0.075$ (mg) = 0.000 075 g； $u(m) = 0.15 \div 2.01 = 0.075$ (mg) = 0.000 075 g。

4.4 铬的相对原子质量标准不确定度 $u[M(\text{Cr})]$

按照 IUPAC 发布的各元素的相对原子质量如表 1 所示。由表 1 可知，铬的相对原子质量为 51.996 1，引用不确定度为 $\pm 0.000 6$ ，按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u[M(\text{Cr})] = \frac{0.000 6}{\sqrt{3}} \times 2 = 0.000 70$$

4.5 重铬酸钾的相对分子质量标准不确定度 $u(M_r)$

根据表 1, 将所列引用不确定度按均匀分布, 计算出各元素的标准不确定度, 即相应的标准不确定度为查得数值除以 $\sqrt{3}$ 。

表 1 各元素的相对原子质量

元素	相对原子质量	引用不确定度	标准不确定度
K	39.098 3	$\pm 0.000 1$	0.000 058
Cr	51.996 1	$\pm 0.000 6$	0.000 35
O	15.999 4	$\pm 0.000 3$	0.000 18

在基准重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 中, 按直接相加得到 K_2 标准偏差为 $2 \times 0.000 058 = 0.000 12$ 。同理, Cr_2 标准偏差为 $2 \times 0.000 35 = 0.000 70$; O_7 标准偏差为 $7 \times 0.000 18 = 0.001 3$; $K_2Cr_2O_7$ 相对分子质量 $M_r = 2 \times 39.098 3 + 2 \times 51.996 1 + 7 \times 15.999 4 = 294.184 6$ 。

重铬酸钾的相对分子质量标准不确定度 $u(M_r)$ 为:

$$u(M_r) = \sqrt{0.000 12^2 + 0.000 70^2 + 0.001 3^2} = 0.001 5$$

4.6 试料重复性检测标准不确定度 u_{rep}

按测量过程对 33# 1Cr₁₈Ni₉Ti 不锈钢试料进行 11 次重复检测, 所得铬的质量分数为, %: 17.92, 18.02, 18.00, 17.98, 17.96, 18.11, 18.04, 18.09, 17.96, 17.93, 18.05。

当标准偏差保留两位有效数字时, 按“不为零即进位”原则进行修约处理^[5]。检测结果的修约按数值修约规则^[6]处理。

通过计算可以得到其算术平均值 $\bar{x} = 18.01\%$, 标准偏差 $S = 0.063\%$ 。根据格拉布斯 (Grubbs) 准则^[7], 当 $|x_i - \bar{x}| > (n-1) \cdot S$ 时, 则 x_i 应剔除。其中 $(n-1)$ 是与给定的显著性水平及测定次数 n 有关的数值, 可通过查 $(n-1, \alpha)$ 数值表得到, 当 α 取值选择为 0.05 时, $(10, 0.05) = 2.355\%$, $S = 0.15\%$, 所以无剔除掉。

试料的重复性检测标准不确定度 $u_{rep} = S/\sqrt{n} = 0.063\%/\sqrt{11} = 0.019\%$ 。

5 合成标准不确定度的评定

5.1 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总情况见表 2。

表 2 标准不确定度汇总

不确定度分量	不确定度来源	数值	标准不确定度 u	相对标准不确定度 $u_{rel}/\%$
$u(V)$	标准溶液的总体积	1 000 mL	0.61 mL	0.061
$u(V_0)$	移取标准溶液体积	25.00 mL	0.023 mL	0.092
$u(V_1)$	标准溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积	25.63 mL	0.039 mL	0.16
$u(V_2)$	试料溶液所消耗硫酸亚铁铵溶液体积	28.22 mL	0.040 mL	0.15
$u(P)$	基准重铬酸钾纯度	1.000 0	2.9×10^{-4}	0.029
$u(m_0)$	称取重铬酸钾质量	2.451 5 g	0.000 075 g	0.003 1
$u(m)$	称取的试料质量	0.100 0 g	0.000 075 g	0.075
$u[M(Cr)]$	铬的相对原子质量	51.996 1	0.000 70	0.002 8
$u(M_r)$	重铬酸钾的相对分子质量	294.184 6	0.001 5	0.000 51
u_{rep}	重复性检测	18.01%	0.019%	0.11

5.2 合成相对标准不确定度的计算

$$u_{e,rel} = \sqrt{\sum u_{i,rel}^2} = [(0.061\%)^2 + (0.092\%)^2 + (0.16\%)^2 + (0.15\%)^2 + (0.029\%)^2 + (0.003 1\%)^2 + (0.075\%)^2 + (0.002 8\%)^2 + (0.000 51\%)^2 +$$

$$(0.11\%)^2]^{1/2} = 0.29\%$$

6 扩展不确定度

根据不确定度 $u_c = \bar{x} \times u_{c,rel}$, 则 $u_c = 18.01\%$

$\times 0.29\% = 0.053\%$ ，采用简易法表示扩展不确定度^[7]，取包含因子 $k=2$ ，故扩展不确定度为 $U = k \times u_c = 2 \times 0.053\% = 0.106\%$ 。

7 测定结果

根据测量结果的修约区间应等于 U 的修约区间； U 的第一个有效数字为 1、2 时， U 取两位有效数字，按“不为零即进位”原则进行修约处理^[8]； U 的第一个有效数字为 3 或 3 以上时， U 只取一位有效数字^[8]，按“三分之一”原则进行修约。故使用基准重铬酸钾试剂，过硫酸铵氧化滴定法测定不锈钢中铬量（标液法）的不确定度评定报告^[9]为：包含因子 $k=2$ 时， $w(\text{Cr}) = 18.01\% \pm 0.11\%$ 。

8 结 语

在符合上述技术条件下，一般可直接使用本不确定度的评定，其它情况可使用本不确定度的评定方法。当然在化学分析测试中，由于步骤较多，消耗时间长，同时测试过程涉及的

试剂、标准物质、测试人员等因素的变化，不确定度是不断变化的，所以在实际测试的工作中，实验室要不断积累测试数据，更新测定方法的不确定度，这样得到的不确定度才比较可信、合理。

参考文献：

- [1] JJF 1059—1999，测量不确定度评定与表示 [S]
- [2] GJB 15481—2001，检测实验室和校准实验室能力的通用要求 [S]
- [3] 王承中. 测量不确定度原理及在理化检验中的应用 [M] 理化检验—物理分册，2003.
- [4] B 12808—91，实验室玻璃仪器. 玻璃量器 [S]
- [5] 国防科工委科技与质量司组织编写. 计量技术基础 [M] 北京：原子能出版社，2002.
- [6] B/T 8170—1987，数值修约规则 [S] 1300.
- [7] 全 浩，韩永志. 标准物质及其应用技术（第 2 版） [M] 北京：中国标准出版社，2003.
- [8] 刘志敏. 不确定度及其实践 [M] 北京：中国标准出版社，2000.
- [9] 国家认可委员会. 化学分析中不确定度评估指南 [M] 北京：中国计量出版社，2002.

《湖南冶金》 通告

凡投稿《湖南冶金》的作者，必须按本刊要求自撰中、英文标题、摘要（100~150字）、关键词（不低于3个）和单位全称。另附作者简介（包括出身年份，性别，学历，职称或职务，从事的主要工作或研究方向），联系方式（详细地址和电话号码），直接发邮件到编辑部，以便稿件的及时处理。

E—mail：hunanyejin @ sohu. com