

碘量法测定阳极铜中铜含量的不确定度评定

刘芳美^{1,2}, 沈显锋³, 赖秋祥^{1,2}, 葛素志¹

(1. 紫金铜业有限公司, 福建 上杭 364204; 2. 铜绿色生产及伴生资源综合利用福建省重点实验室, 福建 上杭 364204;

3. 连城县朋口工业园区管委会, 福建 连城 366211)

[摘 要] 本文对碘量法测定阳极铜中铜含量进行了不确定度评定, 分析了该方法测定过程中的不确定度来源, 包括称样质量、标准溶液的配制、标准滴定液的标定和样品滴定等。通过建立数学模型对各不确定度分量进行了计算, 然后按方根和得到的不确定度评定结果, 合成标准不确定度为 0.20%, 扩展不确定度为 0.40%。该实验及结果表明, 碘量法测定阳极铜中铜含量与实际标准含量的差异, 主要来源于标准滴定液的标定和样品滴定, 可通过控制标准滴定液的标定和样品滴定的规范性, 来保证测量结果的准确性和可靠性。

[关键词] 不确定度评定; 阳极铜; 铜含量; 碘量法

[中图分类号] TF811; TF801+.3 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)01-0070-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.01.015

0 引言

测量不确定度合理地表征被测量值的分散性, 是评价测量结果的重要指标^[1], 需要用定量的数字去描述。它已成为检测实验室必不可少的工作之一, 对于促进测量结果的比对和相互确认具有重要意义。近年来, 关于仪器分析方法不确定度评定的文献非常多^[2-3], 但是滴定方法作为一种基础分析手段, 其不确定度的评定非常重要^[4], 如卢业友^[5]评定了 EDTA 滴定法测定铅锌矿中锌的测量不确定度, 张晓敏^[6]分析了 EDTA 法测定石灰石中氧化钙含量不确定度来源。

碘量法是一种应用非常广泛的滴定方法, 常被用于测定各类矿石中的铜含量。目前研究碘量法测定阳极铜中铜含量的不确定评估尚未见到。阳极铜是电解生产阴极铜的电解阳极, 阳极铜的质量是阴

极铜品质的关键^[11-13]。因此在日常检测中, 确保阳极铜的检测质量非常重要。测量不确定度的评定对于实验室识别检测报告风险和内部质量控制具有重要意义^[14-15], 可以反映检测实验室测量结果的准确性和可靠性。

对评估方法的不确定度进行评定可为保证检验结果评定的准确性和可靠性提供有效依据。本文根据《阳极铜化学分析方法 第 1 部分: 铜量的测定 碘量法》(YS/T 1230.1—2018)^[16]中的试验方法, 对实验室测定阳极铜中铜含量结果的测量不确定度进行评定, 并详细介绍了国标方法碘量法测定阳极铜中铜测量结果不确定度的评定方法, 量化了各不确定度分量, 提出了该法的扩展不确定度, 以期对测量结果提供科学、准确的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 分析纯试剂

分析纯试剂包括: 尿素, 碘化钾, 无水碳酸钠, 盐酸, 硫酸, 硝酸, 冰乙酸, 乙酸铵, 氟化氢铵, 乙酸铅, 硫酸氢钾。其他试剂包括: 无水乙醇, 纯铜 ($\omega_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$), 溴饱和溶液。

1.1.2 硫代硫酸钠标准滴定溶液

硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx$

[作者简介] 刘芳美(1992—), 女, 江西于都人, 硕士, 工程师, 主要从事矿石与矿物、贵金属与合金、水质的化学检测方面的工作。E-mail: liufangmei2014@163.com。

[收稿日期] 2020-06-20 [修订日期] 2020-08-05

[录用日期] 2020-08-07 [出版日期] 2021-02-28

[基金项目] 国家重点研发计划“国家质量基础的共性技术研究与应用”(2019YFF0217100)

0.1 mol/L。

1) 配制。称取 250 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)置于 1 000 mL 烧杯中,加入 2 g 无水碳酸钠,加入 500 mL 水溶解,移入 10 L 棕色试剂瓶中,用煮沸并冷却的蒸馏水稀释至约 10 L,充分摇动,静置 10 d 以上。使用时过滤至下口瓶内,混匀,静置 2 h 以上,遮光保存。

2) 标定。称取 3 份 3.000 0 g 纯铜,按试样处理方式一同测定,随同标定做空白试验。

按式(1)计算硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Cu}) \times P \times r \times 1\,000}{V_1 \times M(\text{Cu})} \quad (1)$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度, mol/L; P 为纯铜片铜的质量分数, %; r 为纯铜液分取比; V_1 为标定时,滴定纯铜溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; $m(\text{Cu})$ 为称取铜的质量, g; $M(\text{Cu})$ 为铜的摩尔质量, g/mol, 数值为 63.546。

将配置好的硫代硫酸钠溶液平行标定三份,其极差值不大于 5×10^{-5} mol/L 时,取其平均值作为硫代硫酸钠标准溶液的物质的量浓度值,否则重新标定。

1.1.3 主要仪器设备

主要仪器设备包括:电子天平(万分之一),型号为 XS204;玻璃容器,均为 A 级。

1.2 实验方法

测定阳极铜中铜含量采用国家标准方法《阳极铜化学分析方法 第 1 部分:铜量的测定 碘量法》(YS/T 1230.1—2018)^[16]。试样用硝酸溶解,砷和锑用溴氧化,用乙酸铵饱和溶液调节酸度,氟化氢铵掩蔽铁,在 pH 值为 3.0 ~ 4.0 的微酸性溶液中,加入碘化钾与二价铜作用,析出碘以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色恰好褪去即为终点,记录读数并计算出铜的质量分数。因样品在用硝酸溶解时能完全溶解,因此在本研究中未用原子吸收法进行残渣补正。

2 数学模型

阳极铜中铜含量与输入量的关系见式(2)。

$$\omega(\text{Cu}) \% = \frac{m_0 p V_1 V_3 M}{V V_2 m M} \times 100 \quad (2)$$

式中: $\omega(\text{Cu})$ 为铜的质量分数, %; m_0 为称取高纯铜

的质量, g; P 为高纯铜纯度, %; V 为配制铜标准溶液的体积, mL; V_1 为移取铜标准溶液的体积, mL; V_2 为滴定铜标准溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定液的体积, mL; V_3 为试料溶液所消耗硫代硫酸钠标准滴定液的体积, mL; M 为铜的摩尔质量, g/mol, 其在整个计算中被引用两次,每次都带来一定的不确定度,因此数学模型中未将其消除; m 为试料的质量, g。

该数学模型包含称样质量、铜标准溶液的配制、硫代硫酸钠标准滴定液的标定,及样品分析测定等过程,可以反应碘量法测定阳极铜中铜的整个分析流程。

3 不确定度来源分析

不确定度来源及其对测量结果的影响可以利用直观的因果图来反映,碘量法测定阳极铜中铜含量的因果图见图 1。由图可知,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。从数学模型和因果图可知,在碘量法测定阳极铜中的铜时,其测量不确定来源主要由测量时所带来的测量重复性不确定分量^[9],标准溶液滴定,试样的称量,滴定体积等,可分别进行评定。

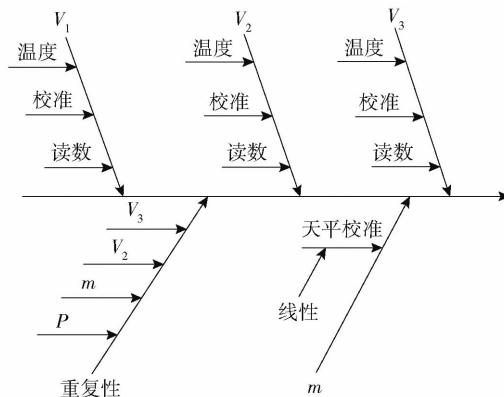


图 1 阳极铜中铜含量测量不确定度评估因果图

4 不确定度分量的量化

4.1 重复性标准不确定度分量 $\mu(A)$

A 类标准不确定度的评定即通过统计方法,在重复性条件或复现性条件下,根据 n 个独立观测结果而得出的不确定度。在规范化的常规测试中,测量结果的 A 类不确定度不一定每一次测量时重新评定,可直接采用预先评定的结果,一般采用合并样

本标准差。按实验方法对同一阳极铜样品独立重复测定 10 次,结果见表 1。

表 1 样品中铜含量原始数据

测定次数/次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测定结果/%	99.31	99.52	99.43	99.52	99.48	99.52	99.35	99.48	99.52	99.35

实际测定中,在重复性条件下,一般平行测定 2 次,则 $\mu(A) = S/\sqrt{2} = 0.059$ 。

此重复性不确定度分量可直接参与合成标准不确定度的评定。

4.2 不确定度分量 $\mu_c(m_0)$ 的评定

称量的不确定度来自两个方面,称量的变动性和天平校正产生的不确定度。

1) 称量的变动性。通过测量统计,在 10 g 以内,天平称量的变动性标准偏差为 0.053 mg。

2) 天平校正产生的不确定度。检定证书上给出的在 95% 置信概率时不确定度为 ± 0.1 mg,则换算成标准偏差为 0.058。

配制 250 mL 0.012 g/mL 的铜标准溶液,应称量 99.99% 高纯铜的质量计算见式(3)。

$$m_0 = \frac{250 \times 0.012}{0.9999} = 3.0003g$$

(3)

合成以上两项,得到称量的标准不确定度见式(4),相对标准不确定度见式(5)。

$$\mu_c(m_0) = \sqrt{(0.053)^2 + (0.058)^2} = 0.079(\text{mg})$$

(4)

$$\mu_{\text{rel}}(m_0) = \frac{\mu_c(m_0)}{m_0} = \frac{0.079}{3.000} = 2.63 \times 10^{-5}$$

(5)

4.3 不确定度分量 $\mu_c(P)$ 的评定

为避免表面污染带来的不确定度,称量前应按供应商所提供的方法对高纯铜的表面进行预处理。用于标定的纯铜片铜含量为 $(99.99 \pm 0.01)\%$,即 (0.9999 ± 0.0001) 。

按均匀分布处理,则铜纯度的标准不确定度见式(6),相对标准不确定度见式(7)。

$$\mu_c(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-5}$$

(6)

$$\mu_{\text{rel}}(P) = \frac{\mu_c(P)}{P} = \frac{5.77 \times 10^{-5}}{0.9999} = 5.77 \times 10^{-5}$$

(7)

4.4 不确定度分量 $\mu_c(V_1)$ 的评定

$V_1 = 25$ mL,为移取铜标准溶液的体积,采用 25 mL 的 A 级吸量管移取,其不确定度来源于以下 3

个方面。

1) 充满液体至移液管刻度时的变动性。通过测定 10 次进行统计,25 mL 移液管的变动性标准偏差为 0.002 0 mL。

2) 移液管体积的不确定度。根据吸量管检定规程《常用玻璃量器》(JJG-196—2006)^[17],25 mL 的 A 级吸量管允差为 ± 0.030 mL,根据《测量不确定度评定与表示》(JJF1059.1—2012)^[18],近似于三角分布,按三角分布转化成标准偏差,见式(8)。

$$\frac{0.03}{\sqrt{6}} = 0.012 \text{ mL}$$

(8)

3) 移液管在溶液使用时的温度与校正时温度不同引起的不确定度。溶液的膨胀系数约为玻璃制品的 20 倍^[17],因此由玻璃制品的膨胀带来的不确定度可忽略不计。实验室温度与校正温度差为 ± 5 °C,且溶液的膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$,近似于矩形分布,其标准偏差见式(9)。

$$\frac{5 \times 25 \times 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.015 \text{ mL}$$

(9)

将 3 个分量合成,则 25 mL 吸量管的标准不确定度见式(10),相对标准不确定度见式(11)。

$$\mu_c(V_1) = \sqrt{(0.0020)^2 + (0.012)^2 + (0.015)^2}$$

$$= 0.019(\text{mL})$$

(10)

$$\mu_{\text{rel}}(V_1) = \frac{\mu_c(V_1)}{V_1} = \frac{0.019}{25} = 7.60 \times 10^{-4}$$

(11)

4.5 不确定度分量 $\mu_c(V_3)$ 的评定

滴定试样使用的是分度值为 0.1 mL 的 50 mL A 级滴定管,滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的平均体积为 23.79 mL。如果忽略指示剂对终点判断的因素,则 V_3 的不确定度来源于以下 3 个方面。

1) 通过对同一质量试料进行重复滴定,可得到滴定的标准偏差,10 次滴定结果见表 2。根据 10 次滴定的统计结果,其滴定标准偏差为 0.018 mL。

2) 滴定管体积的不确定度。根据检定规程《常用玻璃量器》(JJG-196—2006)^[17],50 mL A 级滴定管的允差为 ± 0.050 mL,按三角分布考虑,则滴定样

表 2 样品消耗标准溶液体积

测定次数/次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
滴定数/mL	23. 77	23. 81	23. 79	23. 81	23. 80	23. 81	23. 77	23. 80	23. 81	23. 77

品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积引入的标准不确定度见式(12)。

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}}=0.020(\text{mL})$$

(12)

3) 滴定管在溶液使用时的温度与校正时温度不同引起的不确定度。实验室温度与校正温度差为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且已知溶液的膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 则在 95% 置信概率时, 其变化的标准偏差见式(13)。

$$\frac{5\times 23.79\times 2.1\times 10^{-4}}{\sqrt{3}}=0.014(\text{mL})$$

(13)

将 3 个分量合成, 则 50 mL 滴定管的标准不确定度见式(14), 其相对标准不确定度见式(15)。

$$\begin{aligned}\mu_c(V_3) &= \sqrt{(0.018)^2 + (0.020)^2 + (0.014)^2} \\ &= 0.030\text{ mL}\end{aligned}$$

(14)

$$\mu_{\text{rel}}(V_3)=\frac{\mu_c(V_3)}{V_3}=\frac{0.030}{23.79}=1.26\times 10^{-3}$$

(15)

4.6 不确定度分量 $\mu_c(V)$ 的评定

铜标准溶液配制体积为 250 mL, 则定容体积 V 的不确定度来源于以下 3 个方面。

1) 容量瓶体积的不确定度。制造商提供 250 mL A 级容量瓶的不确定度为 $\pm 0.15\text{ mL}$, 按三角分布规律转化成标准偏差见式(16)。

$$\frac{0.15}{\sqrt{6}}=0.061(\text{mL})$$

(16)

2) 充满液体至容量瓶刻度时的变动。通过测定 10 次进行统计, 250 mL 容量瓶的变动性标准偏差为 0.035 mL。

3) 容量瓶在溶液使用时的温度与校正时温度不同引起的不确定度。实验室温度与校正温度差为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且溶液的膨胀系数为 $2.1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 则在 95% 置信概率时, 其变化的标准偏差见式(17)。

$$\frac{5\times 250\times 2.1\times 10^{-4}}{\sqrt{3}}=0.15(\text{mL})$$

(17)

通过合成以上 3 项, 则配制铜标准溶液体积的不确定度见式(18), 相对标准不确定度见式(19)。

$$\begin{aligned}\mu_c(V) &= \sqrt{(0.061)^2 + (0.035)^2 + (0.15)^2} \\ &= 0.17(\text{mL})\end{aligned}$$

(18)

$$\mu_{\text{rel}}(V)=\frac{\mu_c(V)}{V}=\frac{0.17}{250}=6.80\times 10^{-4}$$

(19)

4.7 不确定度分量 $\mu_c(V_2)$ 的评定

滴定铜标准溶液的滴定体积 V_2 的不确定度评定同 4.5 中 $\mu_c(V_3)$ 的评定, 滴定平均结果 $V_2=23.92\text{ mL}$ 。

1) 通过对 25 mL 铜标准溶液的重复滴定, 统计得到 10 次滴定的标准偏差为 0.006 3 mL。

2) 滴定管体积的不确定度见式(20)。

$$\frac{0.05}{\sqrt{6}}=0.020(\text{mL})$$

(20)

3) 滴定管在溶液使用时的温度与校正时温度不同引起的不确定度见式(21)。

$$\frac{5\times 23.92\times 2.1\times 10^{-4}}{\sqrt{3}}=0.015(\text{mL})$$

(21)

合成以上 3 项, 得到 V_2 的标准不确定度见式(22), 相对标准不确定度见式(23)。

$$\begin{aligned}\mu_c(V_2) &= \sqrt{(0.0063)^2 + (0.020)^2 + (0.015)^2} \\ &= 0.026(\text{mL})\end{aligned}$$

(22)

$$\mu_{\text{rel}}(V_2)=\frac{\mu_c(V_2)}{V_2}=\frac{0.026}{23.92}=1.09\times 10^{-3}$$

(23)

4.8 不确定度分量 $\mu_c(m)$ 的评定

试料称量时不确定度的来源与 4.2 中不确定度分量 $\mu_c(m_0)$ 的不确定度来源是一致的, 因此它们的标准不确定度在数值上是相等的, 即: $\mu_c(m)=\mu_c(m_0)=0.079\text{ mg}$ 。

试料称量 $m=0.300\text{ g}$ 。

相对标准不确定度见式(24)。

$$\mu_{\text{rel}}(m)=\frac{\mu_c(m)}{m}=\frac{0.079}{300.1}=2.63\times 10^{-4}$$

(24)

4.9 不确定度分量 $\mu_c(M)$ 的评定

元素周期表中铜的相对原子质量为 63.546, 根据文献[19]报导, 铜原子量测定的不确定度为 ± 0.003 , 则铜相对原子质量的相对标准不确定度见式(25)。

$$\mu_{\text{rel}}(M)=\frac{\mu_c(M)}{M}=\frac{0.003}{63.546\times \sqrt{3}}=2.73\times 10^{-5}$$

(25)

4.10 合成标准不确定度

所有有关量值见表3,将有关测量数据代入式(2)中可得铜的质量分数,见式(26)。

$$\omega(\text{Cu})\% = \frac{3.000\,0 \times 0.999\,9 \times 25 \times 23.79 \times 63.546}{250 \times 23.92 \times 0.3000 \times 63.546} \times 100 = 99.45\% \quad (26)$$

由于各分量互不相关,按方和根计算合成相对不确定度,计算可得相对标准不确定度,见式(27)。合成标准不确定度计算见式(28)。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{crel}} &= \sqrt{\mu_{\text{rel}}^2(m_0) + \mu_{\text{rel}}^2(P) + \mu_{\text{rel}}^2(V_1) + \mu_{\text{rel}}^2(V_3) + \mu_{\text{rel}}^2(V) + \mu_{\text{rel}}^2(V_2) + \mu_{\text{rel}}^2(m) + \mu_{\text{rel}}^2(M)} \\ &= \sqrt{(2.63 \times 10^{-5})^2 + (5.77 \times 10^{-5})^2 + (7.60 \times 10^{-4})^2 + (1.26 \times 10^{-3})^2 + (6.80 \times 10^{-4})^2 + (1.09 \times 10^{-3})^2 + (2.63 \times 10^{-5})^2 + (2.73 \times 10^{-5})^2} \\ &= 0.0020 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\mu_c[\omega(\text{Cu})] = 0.002\,0 \times 99.45\% = 0.20\% \quad (28)$$

4.11 扩展不确定度的评定与结果表示

在无特别要求下,包含因子 k 取值为2,相应的置信概率为95%,则扩展不确定度计算见式(29)。

$$U = \mu_c[\omega(\text{Cu})] \times 2 = 0.20\% \times 2 = 0.40\% \quad (29)$$

经实验测定的阳极铜中铜含量的平均值为99.45%,其扩展不确定度为0.40%。因此,其最终测定结果可表示为式(30)。

$$\omega(\text{Cu}) = (99.45 + 0.40)\%, k = 2 \quad (30)$$

5 结论

通过实验对碘量法测定阳极铜中铜含量的不确定度研究分析,被测阳极铜中铜含量平均值为99.45%,该结果在95%的置信水平下的扩展不确定度为0.40%。通过对各不确定度分量的研究与对比, V_1 、 V 、 V_2 、 V_3 引起的不确定度在最终的合成相对不确定度的比重最大,即 V_1 、 V 、 V_2 、 V_3 的误差对最终测定结果的影响最大。因此,测量不确定度的评定可以对测定结果的质量和水平进行表征,同时也可以知道样品的分析检测。从不确定度评定结果中可以看出,在用碘量法测定阳极铜中铜含量时,必须注意使用的玻璃容器需经过严格校正;其次,按要求规范操作,滴定终点判断准确。总之,在检测过程中,检测人员需规范操作,确保和提高检测数据的准确性。

[参考文献]

- [1] 通用计量术语及定义: JJF 1001—2011[S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [2] 臧慕文. ICP-AES法测定钨碳催化剂中钨的不确定度的评定

表3 不确定度分量及其量值

量	量值	标准不确定度	相对标准不确定度
m_0	3.000 0 g	0.079 mg	2.63×10^{-5}
P	0.999 9	5.77×10^{-5}	5.77×10^{-5}
V_1	25.00 mL	0.019 mL	7.60×10^{-4}
V_3	23.79 mL	0.030 mL	1.26×10^{-3}
V	250 mL	0.17 mL	6.80×10^{-4}
V_2	23.92 mL	0.026 mL	1.09×10^{-3}
m	0.300 0 g	0.079 g	2.63×10^{-4}
M	63.546 g/mol	0.001 7	2.72×10^{-5}

- [J]. 分析试验室, 2003, 22(6): 13—17.
- [3] 李爱嫦, 刘红, 刘英, 等. ICP-MS法测定高纯铝中杂质不确定度的评定[J]. 分析试验室, 2012, 31(4): 94—97.
- [4] 汪永顺, 范广勤, 曹开科, 等. 活性炭吸附-碘量法测定金矿石中金的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 370—374.
- [5] 卢业友, 杨芬. EDTA滴定法测定铅锌矿中锌的不确定度评定[J]. 冶金分析, 2011, 31(3): 79—82.
- [6] 张晓敏. EDTA滴定法测定石灰石中氧化钙含量不确定度的评定[J]. 山西化工, 2015, 35(3): 34—37.
- [7] 杨永理, 刘菊琴, 黄康. 碘量法测定粗铜中铜的测量不确定度评定[J]. 甘肃冶金, 2011, 033(4): 76—79.
- [8] 张琦, 陈永红. 碘量法测定金精矿中铜的测量不确定度评定[J]. 黄金, 2010, 31(5): 60—63.
- [9] 吴学伟, 邢希霞. 碘量法测定铜精矿中铜含量不确定度的评定[J]. 山西冶金, 2019(5): 44—47.
- [10] 姜艳水, 党宏庆. 对碘量法测铜的不确定度评定及判定方法[J]. 山东化工, 2018, 47(14): 72—74.
- [11] 李莎莎, 陈卫东. X射线荧光光谱法测定阳极铜各成分[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 51—54.
- [12] 骆有健, 钱庆长. 火花源直读光谱法测定阳极铜中19种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(4): 53—55.
- [13] 刘秋波, 康羽. 火试金-重量法测定阳极铜中的金和银[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 68—72.
- [14] 钱亚锋, 李亚娟. 红外碳硫分析仪测定白云石中硫含量测量不确定度的评定[J]. 分析测试技术与仪器, 2016, 22(4): 246—249.
- [15] 李倩. 浅谈测量不确定度的意义及其在实验室质量管理中的应用[J]. 科技创新与应用, 2015(14): 176—177.
- [16] 阳极铜化学分析方法 第1部分: 铜量的测定 碘量法和电解法: YS/T 1230.1—2018[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2018.
- [17] 常用玻璃量器检定规程: JJF 196—2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [18] 规程测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北

京：中国计量出版社，2012.

社，2006.

[19] 余振宝，姜桂兰. 分析化学实验[M]. 北京：化学工业出版社

Evaluation of uncertainty in the determination of copper content
in anode copper by iodometry method

LIU Fang-mei, SHEN Xian-feng, LAI Qiu-xiang, GE Su-zhi

Abstract: In this paper, the uncertainty of the determination of copper content in anode copper by iodometry method is evaluated, and the sources of uncertainty in the determination process are analyzed, including sample quality, standard solution preparation, standard titration solution calibration and sample titration, etc. Through the establishment of a mathematical model, the uncertainty components are calculated, and then the uncertainty evaluation results are obtained according to the square root sum. The combined standard uncertainty is 0.20% and the expanded uncertainty is 0.40%. The experiment and results show that the difference between the copper content in anode copper determined by the iodometric method and the actual standard content is mainly derived from the calibration of the standard titrant and the sample titration, which can be controlled by the standardization of the standard titrant and the standardization of the sample titration to ensure the accuracy and reliability of the measurement results.

Key words: evaluation of uncertainty; anode copper; copper content; iodometry method

俄罗斯科研人员发现钛镍合金热机械处理最佳参数

近日,俄罗斯国立研究技术大学的科研人员首先发现了钛镍合金的热机械处理最佳参数,从而改进了生产医学形状记忆合金的技术。新方法可提升现有手术设备的可靠性,并开发出许多新产品。

形状记忆合金材料受到严重变形后能够恢复形状。目前,使用最广泛的是基于钛镍合金的形状记忆合金,它被用于具有高可靠性要求的医学植入物和智能医疗设备,例如可移动式手术支架或血管支架。

钛镍合金可逆变形最大指标需要在不超过 600℃ 的温度下,通过热机械处理技术形成超细晶粒结构来获得。但现有生产镍化钛的技术是在 800 ~ 900 ℃ 的温度下进行的,因此,无法获得具有超细晶粒结构的大型形状记忆合金。俄罗斯国立研究技术大学的科研人员首次发现了钛镍合金的热机械处理参数,使大型钛镍形状记忆合金不仅获得所需的纳米结构,而且还增强了功能特性。

俄罗斯国立研究技术大学超细晶粒金属材料实验室研究员维克托·科马洛夫解释说,研究发现,300 ℃ 是钛镍合金从低温变形向高温变形转变的边界温度,而在 300 ~ 600 ℃ 范围内,变形后的钛镍合金动态多边形结构的形状记忆特性达到了最高水平,该热处理温度间隔对于形成超细晶粒结构和改善钛镍合金的功能特性最佳。他说,使用按照新技术获得的纳米结构钛镍合金,不仅大大减少了金属的消耗,还提高了合金形状记忆效应的可靠性。

维克托·科马洛夫称,在研究过程中科研人员首次获得了钛镍合金变形图,并研究了在低于 600 ℃ 的温度下形状记忆合金结构的形成过程,这对于钛镍合金纳米结构的形成有重要意义。他还称,对获得的数据进行分析,还可以解决形状记忆合金的恢复、再结晶动态温度范围。

(资料来源:中国有色金属学报)