

氯化亚锡还原—硫氰酸盐光度法

测定钼钒铝合金中的钼含量的不确定度分析

沙 莎 (大连融德特种材料有限公司, 辽宁 大连 116450)

摘要: 本文简单描述氯化亚锡还原-硫氰酸盐光度法测定钼钒铝合金中的钼含量的方法, 通过不确定度的来源分析和定值, 依据相关公式计算得到不确定度。通过数学模式的建立和分析探索了影响分光光度法稳定性的主要因素。

关键词: 钼钒铝; 分光光度法; 钼含量; 不确定度

Abstract: This article briefly describes the method of determination of molybdenum content in MoVAl alloy by stannouschloridereduction-thiocyanate spectrophotometric method, through the source of uncertainty Analysis and determine the uncertainty, and calculate the uncertainty according to the relevant formula. Through the establishment and analysis of the mathematical model, the main factors affecting the stability of the differential photometry are explored.

Key words: MoVAl; Spectrophotometry; molybdenum content; uncertainty

0 引言

钼钒铝合金作为钛合金生产的专用中间合金, 因成本低、合金化均匀, 目前应用广泛。合金中钼含量的检测方法主要包括重量法和分光光度法如钼酸铅重量法、硫化物沉淀分离重量法、硫氰酸盐光度法等^[1]。虽然操作复杂, 且操作要求高, 但由于具有较高的准确性, 硫氰酸盐光度法多为钼钒铝合金的生产和应用所广泛采用^[2]。

本文以《化学分析中不确定度的评估指南》^[3]为基础, 分析了硫氰酸盐光度法测定钼含量的影响因素, 确定了不确定度计算方法和步骤。本研究为提钼钒铝合金中的钼含量检测准确性提供了依据, 进而提高钼钒铝合金生产质量控制能力。

1 方法概述

采用硫氰酸盐分光光度法测定钼钒铝中钼含量。试料经硫磷混酸及浓硝酸溶解, 在适当的酸度条件下。用氯化亚锡还原六价钼至五价, 加硫氰酸钠显色。使钼(V)与硫氰酸盐形成橙红色络合物, 于分光光度计波长 460nm 处测量吸光度。本方法工作曲线采用基体匹配方法制作。

2 试剂及实验步骤

2.1 试剂和材料

硝酸; 硫磷混酸(2+1); 氢氧化钠溶液: 120g/L; 五氧化二钒: (> 99.8%); 铝粉: (> 99.7%); Fe³⁺溶液: 20g/L; 氯化亚锡溶液: 100g/L, 现用现配; 混合液: 1000mL 烧杯中加入约 500mL 水, 缓慢加入 40mL 浓硫酸, 35mL 高氯酸, 待溶液冷却后, 加入氯化亚锡溶液, 再加入 20 g 硫氰酸钠, 定容于 1000mL 容量瓶中, 现用现配; 钼标准溶液, 1000mg/L;

2.2 分析步骤

2.2.1 工作曲线绘制

称取 0.07g 五氧化二钒和 0.02g 铝粉(精确至 0.0001g)于 100mL 烧杯中。加入 10mL 氢氧化钠溶液(120g/L), 低温溶解。冷却后, 缓慢加入 15mL 硫磷混酸(2+1)和 2mL 浓硝酸, 加热至冒硫酸烟。冷却, 定容至 500mL 容量瓶, 此为钒、铝基体。分别移取 5.00mL 上述溶液至 7 个 100mL 容量瓶中。使用 1mL 的移液枪分别在上述 7 个容量瓶中加入 0.20mL、0.30mL、0.35mL、0.40mL、0.45mL、0.5mL、0.60 mL 的钼标液(1000mg/L)。分别加入 2.5mL 的 Fe³⁺溶液(20g/L), 匀速缓慢加入混合液定容。静置 25min, 在波长 460nm 处, 以水为参比, 以 1cm 比色皿进行比色。以吸光度为横坐标, 钼质量(mg)为纵坐标, 绘制标准曲线(要求 R² ≥ 0.999)。

2.2.2 样品的检测

称取 0.1g (精确到 0.0001g) 样品于 100mL 烧杯中, 加入 15mL 硫磷混酸(2+1), 2mL 浓硝酸, 大火加热至溶解。冷却, 定容至 500mL 容量瓶, 冷却。移取 5.00mL 上述溶液(每瓶溶液移取 2 份)至 100mL 容量瓶内, 加入 2.5mL Fe³⁺溶液(20g/L), 匀速缓慢加入混合液定容, 摇匀。待比色。根据样品溶液吸光度, 计算得到钼的含量。

3 不确定度来源计算模型

$$w(\%) = \frac{(k \cdot A + b) \cdot 500}{5 \cdot 1000 \cdot m} \cdot 100$$

式中: k、b—标准工作曲线的斜率和截距; A—样品吸光度; m—称样量, 单位 g; 500/5—稀释倍数; 1000—毫克与克的换算因数。

4 不确定度来源的确定与分析

4.1 工作曲线制作不确定度引入因素

①钼标准溶液; ②移液枪; ③容量瓶; ④; 吸光度

测定；⑤仪器校准。

4.2 样品的测定不确定度引入因素

①样品测试重复性；②样品称量；③溶解定容；④容量瓶分取定容；⑤移液管分取定容。

5 不确定度的定量

5.1 A类不确定度

本研究采用多组测定值计算标准偏差评定 A 类相对不确定度分量。采用钼 (Mo) 含量约为 40% 的样品进行实验，进行了 3 平行 9 测定，平均结果 40.46%，标准偏差为 0.147%。按公式计算：

$$u_{Arel}(\omega) = \frac{s(\omega)}{\sqrt{n} \times \omega}$$

式中： $u_{Arel}(\omega)$ —A 类相对标准不确定度分量； $s(\omega)$ —标准偏差，以“%”表示； n —测定次数； ω —钼含量，以“%”表示。A 类相对标准不确定度分量：

$$u_{Arel}(\omega) = 2.1 \times 10^{-3}$$

5.2 B类不确定度

5.2.1 称取质量 (m)

准确称取 0.1g (精确至 0.0001g) 样品，天平计量证书标明称量最大误差是 $\pm 0.1\text{mg}$ 。采用矩形分布计算，减量称量标准不确定度：

$$u(m) = \sqrt{2 \times (0.1 \text{ mg} / \sqrt{3})^2} = 0.082 \text{ mg}$$

相对标准不确定度：

$$u_{rel}(m) : 8.2 \times 10^{-4}$$

5.2.2 容量瓶体积引入不确定度

实验室温度在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 之间变动。水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}^{-1}$ 以下均按此条件计算。

① 500.00mLA 级容量瓶的示值允差 $\pm 0.25\text{mL}$ ，按三角形分布评定，则：

$$u(500\text{mL}) = 0.25 / \sqrt{6} = 0.11\text{mL}$$

温度变化导致的体积变化为：

$$\pm (500 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.32\text{mL}$$

假定温度变化是矩形分布，即：

$$u(500\text{mL}-T) = 0.32\text{mL} / \sqrt{3} = 0.18\text{mL}$$

则：

$$u(V_{500}) = \sqrt{u^2(500\text{mL}) + u^2(500\text{mL}-T)} = 0.21\text{mL}$$

$$u_{rel}(V_{500}) = \frac{0.21}{500} = 4.2 \times 10^{-4}$$

② 100.00mLA 级容量瓶 V_{100} 的示值允差 $\pm 0.10\text{mL}$ ，按三角形分布评定，则：

$$u(100\text{mL}) = 0.10 / \sqrt{6} = 0.041\text{mL}$$

温度变化导致的体积变化为：

$$\pm (100 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.063\text{mL}$$

假定温度变化是矩形分布，即：

$$u(100\text{mL}-T) = 0.063\text{mL} / \sqrt{3} = 0.036\text{mL}$$

则：

$$u(V_{100}) = \sqrt{u^2(100\text{mL}) + u^2(100\text{mL}-T)} = 0.055\text{mL}$$

$$u_{rel}(V_{100}) = \frac{0.055}{100} = 5.5 \times 10^{-4}$$

5.2.3 稀释分取体积移液管引入的不确定度

5.00mL A 级单标线移液管 ($V_{5.00}$) 的示值允差 $\pm 0.015\text{mL}$ ，按三角形分布评定，则：

$$u(5\text{mL}) = 0.015 / \sqrt{6} = 0.0061\text{mL}$$

温度变化导致的体积变化为：

$$\pm (5 \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.0032\text{mL}$$

假定温度变化是矩形分布，即：

$$u(5\text{mL}-T) = 0.0032\text{mL} / \sqrt{3} = 0.0018\text{mL}$$

则：

$$u(V_{5.00}) = \sqrt{u^2(5\text{mL}) + u^2(5\text{mL}-T)} = 0.0064\text{mL}$$

$$u_{rel}(V_{5.00}) = \frac{0.0064}{5} = 1.3 \times 10^{-3}$$

5.2.4 标准溶液定量移取移液枪体积的不确定度 ($u_{rel}(V_{1.00\text{枪}})$)

包含移液枪的定量体积的不确定度和温度变化引入不确定度。其中：体积为 $V_{1.00\text{枪}}\text{mL}$ 时，温度变化导致的体积变化为：

$$\pm (V_{1.00\text{枪}} \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4})$$

假定温度变化是矩形分布，即：

$$u(V_{1.00\text{枪}}-T) = V_{1.00\text{枪}} \times 3 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3}$$

移液枪移取的体积引入不确定度计算结果：

$$U_{rel}(V_{1.00\text{枪}}) = 6.7 \times 10^{-3}$$

5.2.5 标准溶液不确定度

证书中可知，标准溶液含量为 1000ug/mL ，该标准溶液的扩展不确定度为 4ug/mL ，扩展因子 $k=2$ ，故 M_o 标准溶液的相对标准不确定度为：

$$u(C_{M_o\text{标液}}) = \frac{4}{2} = 2\text{ug/mL}$$

$$u_{rel}(C_{M_o\text{标液}}) = \frac{2}{1000} = 2.0 \times 10^{-3}$$

5.2.6 仪器引入不确定度 $u_{rel}(A_{EQ})$

扩展相对标准不确定度为 0.34%；扩展因子 $K=2$ ，相对标准不确定度：

$$u_{rel}(A_{EQ}) = 0.0017$$

5.2.7 仪器吸光度测量引入不确定度

$$u_{rel}(A) = \sqrt{u_{rel}(A_{EQ})^2 + u_{rel}(C_0)^2} = 0.0061$$

5.2.8 测量吸光度引入不确定度

由于校准标准溶液的不确定度与光谱强度测量的不确定度比，小到可以忽略，因此，在采用最小二乘法拟合校正曲线时，计算得到 M_o 的浓度的不确定度仅与光谱强度的测量不确定度有关，同时也不考虑六个校准标准溶液之间的相关性；对 8 个校准标准溶液各测量 3 次，共计 24 次。

拟合校准曲线方程为 (A 取三次平均值)

$$y = 1.2106x + 0.0494$$

(下转第页 132)

至 200~250℃, 并保证 30min 以上; ⑤层间清理是由于 E9015-B9 焊条的脱渣性能较差, 每层焊道必须清理干净, 尤其注意清理接头及焊道两侧; 出现收弧裂纹时必须及时清除后, 方可再次施焊, 并注意防止夹渣等缺陷的产生; ⑥焊接时间: 对于每一个接头, 必须先整圈完成打底焊后, 再填充、盖面焊接, 不允许一边还未完成打底焊, 就在另一边开始填充焊接, 甚至盖面焊接, 要对称施焊。焊接过程不得中断, 若由于特殊原因需中断焊接, 必须保证 200~250℃保温 2h 后, 再缓冷; 重新焊接前还需预热至 200~250℃, 并保温 30min 以上; ⑦焊道及外观要求: 焊接时, 每层焊接的填充厚度不得超过 4mm, 摆动或不摆动, 摆动幅度不超过焊芯直径的 3 倍; 最后一道焊接应是绕着管子的一道小焊缝, 使焊缝表面与管子过渡圆滑, 消除管子侧咬边。

4.2 焊接注意事项

①焊前必须检查温控系统是否正常工作, 确保预热和层间温度满足焊接工艺规定; ②焊接时从 5 点钟位置和 7 点钟位置应交错引弧, 熄弧时, 应在 1 点钟位置和 11 点钟位置交错熄弧。同时, 在坡口最深处焊条要交错施焊, 以此可增加坡口最深处的金属填充量, 从而避免了焊接应力集中; ③焊缝层间处理, 施焊时应使焊缝平整并充分熔合, 最后一层绕着管子焊一条小焊缝, 使焊缝表面与管子过渡圆滑, 焊缝美观, 以消除管子侧咬边缺陷; ④引弧、熄弧处理, 焊接时错开所有的引弧点和

熄弧点, 熄弧时尽量在管台侧, 以便修磨, 并及时用砂轮机去除所有可见缺陷; 打磨引弧处和熄弧处, 以确保焊接接头处平滑过渡; 盖面焊后, 须磨去所有熄弧点, 避免收弧裂纹产生。

4.3 热处理

①后热处理即在焊接完成后需立即进行后热处理, 保温温度为 300~350℃, 保温 2h 后, 断电随炉冷却; ②焊后热处理: 焊后热处理方式是高温回火, 加热温度: $(750 \pm 10)^\circ\text{C}$, 保温 5min/mm; 热处理过程升降温度: 小于 150°C/h , 且不少于 3h, 低于 300°C , 断电随炉冷却。其目的是消除焊接应力, 改善焊缝及热影响区金属组织, 获得稳定的回火马氏体组织, 使焊缝中的扩散氢尽快逸出, 避免扩散氢积聚, 防止氢致裂纹的产生。焊后热处理前需将焊缝缓慢冷却至 100~120℃, 并保持 1~2h, 是为了让奥氏体充分转变为马氏体, 然后再进行高温回火得到回火马氏体, 如果没有这一冷却过程, 焊完直接进行高温回火处理, 就会使没有转变为马氏体的奥氏体的高温回火后转变为脆硬的马氏体, 而不能使其转变为力学性能良好的回火马氏体。

4.4 检验

①经外观检查, 焊缝无表面裂纹、咬边、气孔等缺陷, 焊缝成形美观; ②热处理完成后 48h 后, 按照 ASME 标准要求对所有焊缝进行 100%MT 检查, 结果须合格。

(上接第 128 页)

校准曲线的剩余标准差:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_j [y_j - (a + bc_j)]^2}{n-2}} = 0.0035$$

校准曲线的标准不确定度:

$$u(c_0) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_j (c_j - \bar{c})^2}} = 0.0024$$

式中: S_R —标准曲线的剩余标准差; b —标准曲线的斜率; a —标准曲线的截距; x_i —标准溶液中待测物的质量; n —曲线上浓度的总点数; p —样品平行测量的次数; c_0 —被测物质的样品溶液钼含量; $\bar{c}$ —不同校准曲线溶液的平均值; y_i —曲线上各点的吸光度; i —下标, 指第几个校准溶液; j —下标, 指获得校准曲线的测量次数。

$$u_{\text{rel}}(c_0) = 0.0058$$

5.2.9 B 类相对合成标准不确定度分量 $u_{\text{Brel}}(\omega)$

通过公式可计算钼含量 B 类相对合成标准不确定度分量:

$$u_{\text{Brel}}(\omega) = \sqrt{(u_{\text{rel}}(m))^2 + (u_{\text{rel}}(V_{500}))^2 + (u_{\text{rel}}(V_{100}))^2 + (u_{\text{rel}}(V_{1.00\text{ug}}))^2 + (u_{\text{rel}}(A))^2} = 0.0091$$

5.3 合成不确定度

合成标准不确定度, 按公式计算:

$$u_c(\omega) = \omega \cdot \sqrt{u_{\text{Arel}}^2(\omega) + u_{\text{Brel}}^2(\omega)}$$

合成标准不确定度:

$$u_c(\omega) = 0.38\%$$

5.4 扩展不确定度

$$U(\omega) = k \cdot u_c(\omega)$$

k —包含因子 ($k=2$)

扩展不确定度:

$$U(\omega) = 2 \times 0.38\% = 0.76\%$$

6 分析与讨论

本研究通过实验和计算分析, 确定了钼钒铝合金中钼含量检测方法的不确定度。主要的两个不确定度分量是标准溶液和校正曲线拟合引入的不确定度。为提高实验的精确度, 降低不确定度, 采取以下方法: ①选择有资质的标准溶液机构, 使用已检定/校准的玻璃容器; ②使用灵敏度高, 稳定性好的仪器; ③适当增加标准曲线的点数, 降低校准曲线拟合引入的不确定度。

参考文献:

- [1] 陶美娟, 梅坛. 材料化学分析使用手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- [2] CNAS-CL006:2018, 化学分析中不确定度的评估指南 [S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2018.