

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В ОТХОДАХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА И СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Для контроля содержания оксида железа (III) в отходах промышленного производства и сырьевых материалах для керамической, стекольной, строительной и др. отраслей используют различные методы: фотометрический; комплексонометрический; титриметрический титанометрический; атомно-абсорбционный и др.

Стандартизованы два фотометрических метода определения оксида железа (III) - с сульфосалициловой кислотой и *o*-фенантролином. Первый - основан на измерении оптической плотности образующегося в аммиачной среде комплекса трисульфосалицилата железа при использовании сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя. Второй - на предварительном восстановлении общего железа гидроксиламином солянокислым; двухвалентные ионы железа образуют с 1,10-фенантролином оранжево-красный комплекс, оптическую плотность которого измеряют при длине волны 510 нм.

Целью данной работы является оценка точности определения оксида железа (III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 19609.1 - 89 в каолине [1].

В соответствии с требованиями к аккредитованным лабораториям СТБ ИСО/МЭК 17025 точность результатов испытаний должна оцениваться неопределенностью, которая является в настоящее время единственной признанной на международном уровне оценкой точности результатов. В связи с этим была разработана методика оценки неопределенности определения содержания оксида железа (III) в каолине по ГОСТ 19609.1 - 89.

Количественное содержание оксида железа (III) определяли фотоколориметрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5300 ВИ. Массовую долю оксида железа (III) рассчитывали по формуле (1); массу оксида железа (III) в миллиграммах определяли по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика из стандартного раствора (А), приготовленного из чистого оксида железа (III) готовят раствор Б с определенным содержанием в нем оксида железа, который используют в дальнейшем для приготовления градуировочных растворов.

Для оценки неопределенности содержания оксида железа (III) в каолине был использован метод моделирования, который основан на составлении модели зависимости измеряемой величины от всех влияющих величин, значительно воздействующих на измеряемую величину [2].

Влияющими величинами являются величины, входящие в функциональную зависимость, в соответствии с которой рассчитывается результат:

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000} \quad (1)$$

где X – массовая доля оксида железа (III), %; m_1 – масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику, мг; V – объём основного раствора, см^3 ; m – масса навески каолина, г; V_1 – объём аликвотной части раствора, см^3 .

Кроме того, были составлены модели измерений определения массы оксида железа, найденной по градуировочному графику m_1 , концентрация раствора Б (C_B), концентрации раствора А (C_A).

$$m_1 = C_B \cdot V_B^1; C_B = \frac{C_A \cdot V_A^0}{V_{1000}}; C_A = \frac{m_{ж} \cdot 1000}{V_{1000}} \quad (2)$$

где m_1 – масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику, мг; C_B – концентрация раствора Б, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_B^1 – объём раствора Б, взятого для приготовления градуировочных растворов, см^3 ; C_A – концентрация раствора А, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_A^0 – объём раствора А, взятого для приготовления раствора Б, см^3 ; V_{1000} – объём колбы, взятой для приготовления раствора Б, см^3 ; $m_{ж}$ – масса оксида железа (III), взятого для приготовления раствора А, г; V_{1000} – объём колбы, взятой для приготовления раствора А, см^3 .

Таким образом, модель измерений массовой доли оксида железа (III) следующая:

$$X = \frac{m_{ж} \cdot V_{1000}^0 \cdot V_B^1 \cdot V \cdot 100\%}{m \cdot V_1 \cdot V_{1000}^2} \quad (3)$$

Источниками неопределенности количественного определения содержания оксида железа (III) являются: масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику; объём основного раствора; объём аликвотной части раствора; масса навески каолина; повторяемость определения массовой доли оксида железа (III).

Стандартная суммарная неопределённость определяемой массы оксида железа (III) в исследуемом растворе $u(m_1)$ состоит из неопределенности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов $u(m_{ж}, m)$, и неопределенности обусловленной случайными колебаниями оптической плотности $u(m_{\text{изм}}, D)$:

$$u(m_1) = m_1 \cdot \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{изм.}}, m)}{m} + \frac{u^2(m_{\text{изм.}}, D)}{D}}; \quad u(m_{\text{изм.}}, D)$$

$$= \frac{s}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(m_{\text{изм.}} - \bar{m})^2}{s_{\text{изм.}}^2}}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [D_i - (a + b \cdot m_i)]^2}{m-2}}; \quad S_{\text{xx}} = \sum_{i=1}^m (m_i - \bar{m})^2, \quad (4)$$

где b – угловой коэффициент линейного градуировочного графика, a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат, p – число измерений при определении $m_{\text{изм.}}$, m – количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них.

Суммарная стандартная неопределённость содержания массовой доли оксида железа (III) в каолине рассчитывается как корень квадратный из суммы квадратов относительных неопределённостей всех входных величин:

$$\frac{u_c(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{X}\right)^2} \quad (5)$$

Расширенная неопределённость U равна произведению суммарной стандартной неопределённости массовой доли оксида железа (III) в каолине $u_c(X)$ на коэффициент охвата k , равный 2 в предположении нормального распределения с вероятностью охвата 0,95: $U = k \cdot u_c(X) = 2 \cdot u_c(X)$.

Были проведены измерений концентрации железа в каолине и получены следующие результаты двух параллельных определений: 0,357 и 0,372 %. Стандартные неопределённости входных величин, рассчитанные в предположении прямоугольного закона (погрешность весов, поправка на температуру мерной посуды), треугольного (погрешность мерной посуды), нормального (повторяемость результатов) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Стандартные неопределённости входных величин

Входная величина	Стандартная неопределённость
1	2
m – масса навески	Погрешность весов: $u(m) = \frac{0,0003}{\sqrt{3}} = 0,000289$ г
V_1 – объём аликвотной части раствора	1. Калибровка: $u(V_k) = \frac{\delta,2}{\sqrt{6}} = 0,0816$ см ³ 2. Поправка на температуру ($t=20 \pm 5$ °C): $u(V_t) = \frac{0,0262}{\sqrt{3}} = 0,015$ см ³ , $u(V_1) = \sqrt{u^2(V_t) + u^2(V_k)} = \sqrt{0,015^2 + 0,0816^2} = 0,083$ см ³

1	2
V – объём основного раствора	1. Калибровка: $u(V_k) = \frac{0,12}{\sqrt{2}} = 0,0612 \text{ см}^3$ 2. Поправка на температуру ($t=20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$): $u(V_t) = \frac{0,2622}{\sqrt{5}} = 0,152 \text{ см}^3$, $u(V) =$ $\sqrt{u^2(V_t) - u^2(V_k)} = \sqrt{0,152^2 - 0,0612^2} = 0,162 \text{ см}^3$
m_1 – масса оксида железа, найденная по градуировочному графику	1. Неопределённость оптической плотности: $u(m_{\text{изм.}}, D) = \frac{S}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{D^2} - \frac{1}{m} - \frac{(m_{\text{изм.}} - \bar{m})^2}{S}}$ $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (D_i - (\bar{D} - \Delta D))^2}{m-2}}$; $S_{xx} = \sum_{i=1}^m (m_i - \bar{m})^2$, $S_{xx} = 0,045 \text{ мг}$, $S = \sqrt{\frac{0,000012}{6-2}} = 0,0014 \text{ мг}$, $u(m_{\text{изм.}}, D) =$ $\frac{0,0014}{0,65} \cdot \sqrt{\frac{1}{0,2^2} - \frac{1}{6} - \frac{(0,0735 - 0,1422)^2}{0,000012}} = 0,00345$ 2. Неопределённость массы: $u(m_1) = m_1 \cdot \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{изм.}}, m)}{m} + \frac{u^2(m_{\text{изм.}}, D)}{S}} =$ $0,0735 \cdot \sqrt{\frac{0,00330^2}{0,1422} + \frac{0,00345^2}{0,1041}} = 0,0029 \text{ мг}$
δ – повторяемость определения массовой доли оксида железа	Неопределённость определения массовой доли оксида железа двух параллельных измерений: $u(\delta) = 0,011\%$

Рассчитанная по формуле 5 суммарная стандартная неопределённость равна 0,02 %, расширенная неопределённость: $U=0,04$ %. Полный результат: $(0,37 \pm 0,04)$ %, т.е. неопределённость не превышает 11 % отн. Анализ бюджета неопределённости показал, что наибольший вклад (63,2 %) в неопределённость определения концентрации оксида железа вносит масса оксида железа, найденная по градуировочному графику.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 19609.1 – 89 Каолин обогащенный. Методы определения оксида железа (III).
- Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях/ пер. Р.Л. Кадиса, Г.Р. Нежиховского, В.Б. Симины; под ред. Л.А. Конопелько. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.