

# 《GB/T6730.10-2014 铁矿石硅含量的测定重量法》 不确定度的评定

乔红梅 祁旭成 祁正荣

(青海特殊钢股份有限公司青海省冶金产品研究与开发重点实验室, 青海 西宁 810005)

**摘要:** 不确定度能够反映出测量结果的可信赖程度, 是测量结果质量衡量的重要指标。文中主要就针对《GB/T6730.10-2014 铁矿石硅含量的测定重量法》不确定度的评定进行分析, 希望为铁矿石硅含量的测定提供借鉴。

**关键词:** 硅含量; 铁矿石; 重量; 不确定度

检测校准工作中, 测量结果的水平高低与测量结果的质量直接有关。测量结果的质量是否具备使用价值是通过不确定度来实现的。测量不确定度是表征合理的赋予被测量值的分散性, 是与测量结果相关联的一个参数。

测量不确定度的评定现已成为检测和校准实验室不可缺少的工作内容。测量的不确定度越小, 其测量的结果与测量的真值就越接近, 测量的数据也就越可靠。重量法测定金属材料 and 矿物原料中硅量是最经典的分析方法。试样在强酸、强热条件下硅酸凝聚、脱水, 形成硅胶沉淀。在所有重量法中, 高氯酸冒烟脱水能力强、脱水反应平稳, 冒烟不易迸溅, 操作方便。本文就是通过重量法测定铁矿石中二氧化硅实验过程中所能引入的测量不确定度进行分析, 并对测定的结果进行了不确定度的评定。

## 1 前言

依据国家标准 GB/T6730.10-2014 对铁矿石中硅含量进行测量, 并对测量不确定度进行评价对于提高分析方法的精密度具有重要意义。在本方法中, 不确定度的来源主要可考虑两个方面, 即天平称重引入的不确定度和测量结果的重复性引入的不确定度。其他环境条件, 人为因素等试样的前处理过程引入的不确定度, 在不方便量化的情况下可归入测定结果的重复性不确定度。

## 2 实验部分

### 2.1 实验过程

称取试样置于镍坩埚中, 用过氧化钠溶剂在温度为  $400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  的马弗炉熔融一个小时, 取出冷却后置于盛有 200mL 热水的 500mL 低型烧杯中, 加 50mL 盐酸和 25mL 高氯酸溶解熔融物, 加 1mL 硫酸以防止钛沉淀, 加热至冒高氯酸烟, 盖严表面皿, 继续加热, 直至烧杯中无流动烟雾, 保持此阶段, 直至大部分高氯酸已蒸发但要防止蒸干。

使溶液冷却, 然后加入 25mL (1+1) 盐酸, 搅拌并

缓慢加热, 溶解可溶性盐类, 使沉淀沉降几分钟, 然后用 30mL 水清洗烧杯壁。

将含有不溶硅的溶液用有小片滤纸或少量纸浆的致密性滤纸过滤。

残渣用热盐酸 (1+9) 洗涤, 然后用热水完全洗净高氯酸, 最后用温水洗, 直到用硝酸银 (10g/L) 溶液检查完全无氯离子, 保留滤纸上的残渣。

对硅含量超过 5% (质量分数) 的矿石, 或对硅含量未知的矿石, 应回收该滤液和洗液中的二氧化硅, 将沉淀连同滤纸放入铂金坩埚, 缓慢加热, 灰化滤纸, 并置于  $1050^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  马弗炉中灼烧至恒重, 作为不纯硅称重, 加 5 滴 (1+1) 硫酸和 5mL-15mL 氢氟酸使硅转化为四氟化硅除去, 蒸发直冒尽三氧化硫白烟, 并重复一次, 最后将铂金坩埚放在马弗炉中, 温度控制在  $1050^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ , 加热 15min, 在干燥器中冷却, 并作为杂质称量, 精确至 0.0001g, 重复硫酸, 氢氟酸处理和灼烧再灼烧直至恒重, 由氢氟酸处理前后的质量差, 计算硅的质量分数 (%)。

### 2.2 结果计算

#### 2.2.1 硅的质量分数 (%) 按下式计算:

$$w_{\text{si}} = \frac{m_1 - m_2 - (m_3 - m_4)}{m} \times 0.4674 \times K \times 100$$

式中:

$m_1$ — 铂坩埚装有不纯二氧化硅的质量, 单位为克 (g);

$m_2$ — 铂坩埚装有杂质时的质量, 单位为克 (g);

$m_3$ — 空白铂坩埚和装有不纯二氧化硅的质量, 单位为克 (g);

$m_4$ — 空白铂坩埚和装有杂质的质量, 单位为克 (g);

$m$ — 试样量, 单位为克 (g);

0.4674— 二氧化硅换算为硅的系数;

$K$ — 如使用预干燥试样, 则  $K=1$ , 对空气平衡试样,

由  $K = \frac{100}{100-A}$  所得的换算系数, A 是按照 GB/T6730.3 测

定的吸湿水质量分数。

### 2.2.2 二氧化硅含量的计算:

$$W(\text{SiO}_2) = 2.139 \times w(\text{Si})$$

式中:

2.139—硅换算为二氧化硅的系数。

## 3 实不确定度的评定

### 3.1 不确定度来源的确定

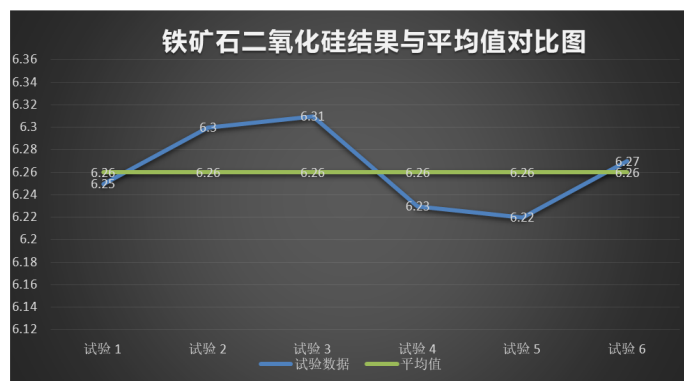
国家标准 GB/T6730.10-2014 对铁矿石中硅含量测量不确定度的来源主要可考虑三个方面,即天平称重引入的不确定度、测量结果的重复性引入的不确定度和换算因数引入的不确定。

天平称重引入的不确定度包括天平校准和称量的重复性。天平校准的不确定度可在检定证书中找到相关信息;因为计算了总的重复性,所以天平的重复性不再单独考虑。

### 3.2 不确定度分量的量化

#### 3.2.1 重复性 (rep) 产生的不确定度

相同条件下重复进行 6 次测量的结果见表 1。



计算硅的质量分数平均值是: 6.26%, 标准不确定度即为 6 次测量平均值的实验标准差:

$$S(x) = \sqrt{\frac{(x-\bar{x})^2}{n}} = 0.03688\%$$

$$u(1) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = 0.015\%$$

$$u(\text{rep}) = \frac{u(1)}{x} = 0.0024\%$$

#### 3.2.2 质量 $m$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 产生的不确定度

使用精度为 0.1mg 的电子天平称量称取样品, 根据 JJG1036-2008《电子天平中华人民共和国国家计量检定规程》规定, 称量的不确定度, 主要包括: 称量的重复

性以及天平校准产生的不确定度分量, 由于已经确定了合成重复性, 所以天平的重复性不再单独考虑, 天平的校准有两个潜在的不确定度来源, 即天平的灵敏度及其线性, 称量是在同一台天平上完成的, 因此灵敏度带来不确定度可以忽略, 称量时需分别称量空盘和样品的质量, 即需要称量 2 次, 所以不确定度需要一个系数 2。线性引入的不确定度查看编号为 AL-104 梅特勒托利多型电子分析天平操作手册, 得出线性  $\text{MPE} \leq \pm 0.0002$ , 线性分量和分辨率被假设为均匀分布, 由天平称量引入的标准不确定度为:

$$u(m) = u(m) = u(m_2) = u(m_3) = u(m_4) = \sqrt{2 \times \left(\frac{0.2}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0.1}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.18(\text{mg})$$

取表 1 中第一次测量的结果为最终结果, 由天平称量引入的标准不确定度  $[u(x)]$  及相对标准不确定度  $[u(x)/x]$  见表 2。

#### 3.2.3 换算因数的不确定度分量

硅的沉淀形式是二氧化硅, 二氧化硅要全部转化为硅才能计算硅的质量分数, 因此待测组分换算因数的不确定度应包含硅的相对原子质量及二氧化硅摩尔质量的不确定度。硅的相对原子质量为  $28.0855 \pm 0.0003$ , 氧的相对原子质量为  $15.9994 \pm 0.0003$ 。按均匀分布, 硅和氧的相对原子质量的标准不确定度为:

$$0.0003 / \sqrt{3} = 0.00017$$

硅相对原子质量的相对标准不确定度为:

$$0.00017 / 28.0855 = 6.053 \times 10^{-6}$$

二氧化硅摩尔质量的标准不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{0.0003}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.0003}{\sqrt{3}} \times 2\right)^2} = 0.00039(\text{g/mol})$$

二氧化硅摩尔质量的相对标准不确定度为:

$$0.00039 / (28.0855 + 15.9994 \times 2) = 6.491 \times 10^{-6}$$

硅和二氧化硅换算因数的相对合成不确定度为:

$$u(k) = \sqrt{(6.053 \times 10^{-6})^2 + (6.491 \times 10^{-6})^2} = 8.9 \times 10^{-6}$$

#### 3.2.4 合成标准不确定度的评定

合成不确定度由下式计算:

$$u(\text{si}) / \text{si} = \sqrt{u(\text{rep})^2 + u(m)^2 + u(m_1)^2 + u(m_2)^2 + u(m_3)^2 + u(m_4)^2 + u(K)^2} = 2.41 \times 10^{-3}$$

则:

$$u(\text{si}) = 6.26 \times 0.0024 = 0.015$$

#### 3.2.5 拓展不确定度

按照正态分布, 置信度为 95% 时:

$$U(\text{si}) = k u(\text{si}) = 2 \times 0.015 = 0.03(k=2)$$

因此, 按照正态分布, 置信度为 95% 时, 测量结果可表示为:

$$Si=6.26 \pm 0.03(k=2)$$

#### 4 结论

通过不确定度评定可以看出,试样称重( $m$ )引入的不确定度对整个结果的不确定度影响最大,而坩埚和处理后试样的重量( $m$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ )对总不确定度的影响较小,其次是结果的重复性,包含了试样的前处理过程中引入的各种不确定度,如环境因素、人为操作因素等。所以,在实际操作过程中,严格控制试样称

量步骤,对提高检测结果的实用价值有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] 沈福贵,周扬杰,林凌立,等.基于控制图评定实验室 ICP 法测定铁矿石中硅含量的不确定度[J].福建冶金,2020(3):41-44.
- [2] 赵孟群,田静,陈瑞光.硅钼蓝分光光度法测定铁矿石中二氧化硅含量测量不确定度评定[J].南方金属,2011(5):42-44.

表 1 实验室原始数据

| 次数 | $m$ (g) | $m$ (g) | $m$ (g) | $m$ (g) | $m$ (g) | Si (%) |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| 1  | 1.0000  | 24.0418 | 23.9785 | 22.9488 | 22.9480 | 6.25   |
| 2  | 1.0000  | 27.8262 | 27.7628 | 23.5838 | 23.5834 | 6.30   |
| 3  | 1.0000  | 24.0412 | 23.9776 | 23.6497 | 23.6493 | 6.31   |
| 4  | 1.0000  | 27.8260 | 27.7629 | 28.2112 | 28.2104 | 6.23   |
| 5  | 1.0000  | 23.5315 | 23.4688 | 28.1567 | 28.1562 | 6.22   |
| 6  | 1.0000  | 28.0934 | 28.0299 | 24.6719 | 24.6711 | 6.27   |

表 2 各不确定度分量量化

| 项目             | Rep (%)               | $m$ (g)               | $m$ (g)               | $m$ (g)               | $m$ (g)               | $m$ (g)               |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\bar{x}$      | 6.26                  | 1.0000                | 24.0418               | 23.9785               | 22.9488               | 22.9480               |
| $u(x)$         | 0.015                 | $0.18 \times 10^{-3}$ | $0.18 \times 10^{-3}$ | $0.18 \times 10^{-3}$ | $0.18 \times 10^{-3}$ | $0.18 \times 10^{-3}$ |
| $u(x)/\bar{x}$ | $2.40 \times 10^{-3}$ | $0.18 \times 10^{-3}$ | $7.49 \times 10^{-6}$ | $7.51 \times 10^{-6}$ | $7.84 \times 10^{-6}$ | $7.84 \times 10^{-6}$ |