

# 丁二酮肟分光光度法测定红土镍矿中镍含量的测量不确定度评定

■ 王彩云<sup>1</sup> 林天闻<sup>2</sup> 李英敏<sup>1</sup> 蒋晓光<sup>2\*</sup>

(1. 辽宁东正商品检验服务有限公司; 2. 鲅鱼圈海关综合技术服务中心)

**摘 要:** 红土镍矿中镍含量是其关键经济指标, 贸易各方尤为关注镍含量测定结果的测量不确定度。本文按照GB/T 28898-2012、CNAS-GL006: 2019、RB/T 030-2020等规定对基于YS/T 820.2-2012所得丁二酮肟分光光度法测定红土镍矿中镍含量的测量不确定度进行了评定, 得出的镍含量的合成标准不确定度和扩展不确定度能客观、真实地反映镍含量检测结果的分散程度。镍含量测定结果的合成标准不确定度为0.015%, 扩展不确定度为0.03% (取95%的置信水平,  $k=2$ )。重复性测量、制备和分取标准溶液引入的测量不确定度较大, 应严格控制重复性测量、制备和分取标准溶液的操作条件。

**关键词:** 不确定度, 评定, 红土镍矿, 镍含量, 分光光度法

**DOI编码:** 10.3969/j.issn.1002-5944.2023.19.037

## Uncertainty Evaluation for the Determination of Nickel Content in Laterite Nickel Ore by Dimethylglyoxime Spectrophotometry

WANG Cai-yun<sup>1</sup> LIN Tian-wen<sup>2</sup> LI Ying-min<sup>1</sup> JIANG Xiao-guang<sup>2\*</sup>

(1. Orient Fair Commodity Inspection Co., Ltd.; 2. Bayuquan Customs Comprehensive Technological Service Center)

**Abstract:** The nickel content in laterite nickel ore is the key economic index, and the trading parties pay particular attention to the uncertainty of the measurement results of nickel content. In this paper, according to GB/T 28898-2012, CNAS-GL006:2019, RB/T 030-2020 and other regulations, the uncertainty of the determination of nickel content in laterite nickel ore by dimethylglyoxime spectrophotometric has been evaluated, based on YS/T 820.2-2012. The synthetic standard uncertainty and extended uncertainty of nickel content can objectively and truly reflect the dispersion degree of nickel content test results. The synthetic standard uncertainty of the copper content determination result is 0.015%, and the extended uncertainty is 0.03% (95% confidence level,  $k=2$ ). The uncertainty of repeatability measurement, preparation and separation of standard solution is large, and the operating conditions for repeatability measurement, preparation and separation of standard solution should be strictly controlled.

**Keywords:** uncertainty, evaluation, laterite nickel ore, nickel content, spectrophotometry

镍矿资源类型通常分为硫化镍矿和氧化镍矿, 氧化镍矿由于一般含有铁而带红褐色, 俗称红土镍矿。红土镍矿资源丰富, 占镍储量的75%, 可以生产出氧化镍、镍铈、铁镍等中间产品。随着红土镍矿冶炼技术的成熟, 红土镍矿已成为镍的主要来源

之一<sup>[1]</sup>。红土镍矿中镍含量是其关键经济指标, 贸易各方尤为关注镍含量检测结果的测量不确定度。有关测量不确定度评定方法文献较多<sup>[2]</sup>, 但未见丁二酮肟分光光度法测定红土镍矿中镍含量的不确定度评定方面的报道。红土镍矿中镍含量的检测

**基金项目:** 本文受工信部行业标准计划项目(项目编号: 2010-3544T-YS)资助。

方法主要有丁二酮肟分光光度法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和波长色散X射线荧光光谱法<sup>[3-6]</sup>, 本文按照GB/T 28898-2012<sup>[7]</sup>、CNAS-GL006: 2019<sup>[8]</sup>、RB/T 030-2020<sup>[9]</sup>等规定对基于YS/T 820.2-2012所得镍含量的测量不确定度进行了评定, 得出的镍含量的合成标准不确定度和扩展不确定度能客观、真实地反映镍含量检测结果的分散程度。

## 1 实验部分

### 1.1 试验方法

YS/T 820.2-2012《红土镍矿化学分析方法 第2部分: 镍量的测定 丁二酮肟分光光度法》。

### 1.2 主要测量设备

电子天平: 分辨率0.0001 g。

容量瓶: 100 mL, A级, 最大允差 $\pm 0.25$  mL。

分度吸量管: A级, 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL的最大允差分别为 $\pm 0.008$  mL、 $\pm 0.012$  mL、 $\pm 0.025$  mL、 $\pm 0.050$  mL。

镍标准溶液:  $(1000 \pm 1) \mu\text{g/mL}$ , ( $k=2$ )。

## 2 数学模型

试料中镍含量以镍的质量分数 $w_{\text{Ni}}$ 计, 数值以%表示, 按公式(1)计算:

$$w_{\text{Ni}} = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \times K \quad (1)$$

式中:

$m_1$ ——从工作曲线上查得的镍量, 单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$m$ ——试料的质量, 单位为克(g);

$V_1$ ——分取试液体积, 单位为毫升(mL);

$V$ ——试液总体积, 单位为毫升(mL);

$K$ ——换算系数,  $K=100/(100-A)$ ,  $A$ 是按照YS/T 820.24-2012测得的湿存水量的质量百分数。

## 3 不确定度评定

### 3.1 不确定度分量识别和来源分析

根据镍的函数关系式, 测量结果的不确定度来源于测量的重复性、样品溶液浓度、测量溶液体积、分取试料溶液体积、试料溶液定容体积、称样量和仪器变动性的不确定度分量。按工作曲线方程, 样品溶液浓度的不确定度包括工作曲线的变动性和标准溶液的不确定度分量等。

不确定度的来源分为A类和B类。A类不确定度来源于刻度吸量管、容量瓶的读数偏差、测量过程室温的变化, 以及其他一些偶然性变化, B类不确定度来源于刻度吸量管、容量瓶的示差偏差, 天平精度, 镍标准溶液的不确定度等。

### 3.2 测量不确定度分量的评定

#### 3.2.1 测量重复性的不确定度 $u_{\text{rel}}(s)$

按照YS/T 820.2-2012规定, 由同一操作者, 对样品编号为HTNK201005的红土镍矿样品进行8次独立测定, 测定结果见表1。

表1 红土镍矿中镍含量重复测定结果

参数	$n$								平均值	标准差
	1	2	3	4	5	6	7	8		
$x/\%$	1.51	1.49	1.53	1.55	1.54	1.56	1.52	1.53	1.53	0.0223

注: 分析时, 环境温度19.1℃。

测量重复性的不确定度属于A类测量不确定度, 采用贝塞尔法进行测量不确定度评定。按照式

(2) 计算测量结果的算术平均值 $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 1.53\% \quad (2)$$

按照式(3)计算测量值的标准差 $S$ :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0223\% \quad (3)$$

按照式(4)计算 $n$ 次测量的测量列平均值 $\bar{x}$ 的标准不确定度 $u(s)$ :

$$u(s) = s / \sqrt{n} = \frac{0.0223}{\sqrt{8}} = 0.00788\% \quad (4)$$

按照式(5)计算 $n$ 次测量的测量列平均值 $\bar{x}$ 的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(s)$ :

$$u_{\text{rel}}(s) = \frac{u(s)}{\bar{x}} = \frac{0.00788}{1.53} = 0.0052 \quad (5)$$

3.2.2 样品溶液中镍浓度的不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho)$ 

## 3.2.2.1 工作曲线变动性的不确定度

按表2要求移取镍标准溶液 (20  $\mu\text{g/mL}$ ), 测定吸光度, 每测量点测定3次, 绘制工作曲线。

根据表2测量数据, 拟合的线性回归方程为:  $A=0.0007+0.0471\rho$ ,  $R=0.9999$ 。表2中:  $a=0.0007$ ,  $b=0.0471$ ; 校准曲线标准溶液测量点的浓度分别为 20  $\mu\text{g/mL}$ 、40  $\mu\text{g/mL}$ 、60  $\mu\text{g/mL}$ 、80  $\mu\text{g/mL}$ 、120  $\mu\text{g/mL}$ 、160  $\mu\text{g/mL}$ , 平均浓度  $\bar{\rho}$  为 80  $\mu\text{g/mL}$ , 每个测量点测定3次, 测定次数  $n=18$ 。

由表1知, 试液的测量次数  $P=8$ , 试液中镍的质量浓度  $\rho$  为 76.5  $\mu\text{g/mL}$ 。

试液浓度的残差标准差  $(\rho-\bar{\rho})^2=(76.5-80)^2=12.25$ , 标准溶液浓度的残余标准差  $\sum_{i=1}^n(\rho_i-\bar{\rho})^2=1,165,600$ , 标准溶液吸光度的残余标准差为:

$$s_R = \sqrt{\sum [A_i - (a + b\rho_i)]^2 / (n-2)} = \sqrt{0.000139 / (18-2)} = 0.00295$$

按式 (6) 计算校准曲线线性拟合对试液中镍质量浓度  $\rho$  产生的标准不确定度  $u(\rho_1)$ :

$$u(\rho_1) = \frac{s_R}{b} \times \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} = \frac{0.00295}{0.0471} \times \sqrt{\frac{1}{8} + \frac{1}{18} + \frac{12.25}{1165600}} = 0.0266$$

(6)

按式 (7) 计算校准曲线线性拟合对试液中镍质量浓度  $\rho$  产生的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho)$ :

$$u_{\text{rel}}(\rho_1) = \frac{u(\rho)}{\rho} = \frac{0.0266}{76.5} = 0.000348$$

(7)

## 3.2.2.2 标准溶液的不确定度

镍标准溶液的浓度为  $(1000 \pm 1) \mu\text{g/mL}$  ( $k=2$ )。其标准不确定度为  $u(\rho_{21})=1/2=0.5 \text{ g/mL}$ , 相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho_{21})=0.5/1000=0.0005$ 。

移取标准溶液用 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 刻

度吸量管, 分别移取了 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 标准溶液, 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL, 其体积允许差分别为  $\pm 0.008 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.012 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.025 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.025 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.050 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.050 \text{ mL}$ , 按三角分布处理, 标准不确定度  $u(\rho_{22})$  分别为: 0.0033 mL、0.0049 mL、0.0102 mL、0.0102 mL、0.0204 mL、0.0204 mL, 以均方根近视计算6次分取标准溶液的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_{22}) = \sqrt{\left(\frac{0.0033}{1.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0049}{2.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0102}{3.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0102}{4.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0204}{6.00}\right)^2 + \left(\frac{0.0204}{8.00}\right)^2} = 0.00724$$

按式 (8) 计算标准溶液引起的相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho_2)$ :

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\rho_{21})^2 + u_{\text{rel}}(\rho_{22})^2} = \sqrt{0.0005^2 + 0.00724^2} = 0.0073$$

(8)

3.2.2.3 样品溶液中镍浓度的不确定度  $u_{\text{rel}}(\rho)$ 

按式 (9) 计算样品溶液中镍浓度的不确定度

$u_{\text{rel}}(\rho)$ :

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\rho_1)^2 + u_{\text{rel}}(\rho_2)^2} = \sqrt{0.000348^2 + 0.00726^2} = 0.00727$$

(9)

3.2.3 试液体积的不确定度  $u_{\text{rel}}(V)$ 

试液稀释在 100 mL 容量瓶中, 容量瓶的容量允许差为  $\pm 0.10 \text{ mL}$ 。按三角分布, 其体积误差的标准不确定度为  $0.10/\sqrt{6} = 0.041$ 。

试液体积的相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(V) = 0.041/100 = 0.00041$$

3.2.4 试料质量的不确定度  $u_{\text{rel}}(m)$ 

分析时, 称取 0.1000 g 试样。

JJG 1036-2022《电子天平检定规程》规定, 电子天平的分辨力为 0.0001 g, 即天平的称量误差为  $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。按均匀分布, 其标准不确定度为  $0.1/\sqrt{3} = 0.058(\text{mg})$ 。

表2 工作曲线中镍含量与相应的吸光度

标准溶液浓度		吸光度A				a+bc
体积/mL	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	测定值			平均值 $\bar{A}$	
1.00	20	0.043	0.045	0.046	0.045	0.0478
2.00	40	0.093	0.095	0.094	0.094	0.0949
3.00	60	0.145	0.142	0.144	0.144	0.1420
4.00	80	0.187	0.188	0.192	0.189	0.1891
6.00	120	0.282	0.284	0.285	0.284	0.2833
8.00	160	0.379	0.373	0.375	0.376	0.3775

称量需进行两次, 两次称量的标准不确定度  $u(m)$ :

$$u(m) = \sqrt{0.058 \times 2} = 0.082(\text{mg})$$

按式(10)计算相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(m)$ :

$$u_{\text{rel}}(m) = u(m) / m = 0.082 / (0.1000 \times 1000) = 8.2 \times 10^{-4} \quad (10)$$

### 3.3 合成标准不确定度 $u_c(w_{\text{Ni}})$

#### 3.3.1 合成相对标准不确定度

各不确定分量相互独立, 互不相关。按式(11)和式(12)分别计算合成相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}})$  和  $u_c(w_{\text{Ni}})$ :

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(s) + u_{\text{rel}}^2(\rho) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(m)} = \sqrt{0.0052^2 + 0.0073^2 + 0.00041^2 + 0.00082^2} = 0.010 \quad (11)$$

$$u_c(w_{\text{Ni}}) = \bar{x} \times u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}}) = 1.53\% \times 0.010 = 0.0153\% \quad (12)$$

#### 3.3.2 贡献大的不确定度分量的合成相对标准不确定度

贡献大的不确定度分量有测量重复性的不确定度和标准溶液的不确定度, 其合成相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}})_{\text{大}}$  和合成标准不确定度  $u_c(w_{\text{Ni}})_{\text{大}}$  可按式(13)和式(14)计算:

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}})_{\text{大}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(s) + u_{\text{rel}}^2(\rho)} = \sqrt{0.0052^2 + 0.0073^2} = 0.00896 \approx 0.009 \quad (13)$$

$$u_c(w_{\text{Ni}})_{\text{大}} = \bar{x} \times u_{\text{rel}}(w_{\text{Ni}})_{\text{大}} = 1.53\% \times 0.009 = 0.0138\% \quad (14)$$

由此可见, 贡献大的不确定度分量对不确定度的贡献约占90%。

### 3.4 扩展不确定度 $U$

取95%的置信水平,  $k=2$ , 按式(15)计算扩展不确定度  $U$ :

$$U = u_c(w_{\text{Ni}}) \times 2 = 0.0153\% \times 2 = 0.031\% = 0.03\% \quad (15)$$

### 3.5 结果报告

样品编号为HTNK201005的红土镍矿中镍含量为  $1.53\% \pm 0.03\%$ ,  $k=2$ 。

## 4 结语

基于YS/T 820.2-2012的丁二酮肟分光光度法测定红土镍矿中镍含量所得测定结果的合成标准不确定度为0.015%, 扩展不确定度为0.03% (取

95%的置信水平,  $k=2$ )。重复性测量、制备和分取标准溶液引入的测量不确定度较大, 对不确定度的贡献约占90%。在镍含量测定过程中, 应严格控制重复性测量、制备和分取标准溶液的操作条件。[4]

## 参考文献

- [1] 田庆华, 李中臣, 王亲猛, 等. 红土镍矿资源现状及冶炼技术研究进展[J/OL]. 中国有色金属学报: 1-32[2023-03-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.tg.20220901.0851.003.html>.
- [2] 刘建坤, 朱家平, 郑荣华. 测量不确定度评定研究现状及进展[J]. 现代科学仪器, 2013, 151(5): 12-17.
- [3] 红土镍矿化学分析方法 第2部分: 镍量的测定 丁二酮肟分光光度法: YS/T 820.2-2012[S].
- [4] 红土镍矿化学分析方法 第1部分: 镍量的测定 火焰原子吸收光谱法: YS/T 820.1-2012[S].
- [5] 红土镍矿化学分析方法 第10部分: 钙、钴、铜、镁、锰、镍、磷和锌量的测定 电感耦合等离子体-原子发射光谱法: YS/T 820.10-2012[S].
- [6] 红土镍矿化学分析方法 第23部分: 钴、铁、镍、磷、氧化铝、氧化钙、氧化铬、氧化镁、氧化锰、二氧化硅和二氧化钛量的测定. 波长色散X射线荧光光谱法: YS/T 820.23-2012[S].
- [7] 冶金材料化学成分分析 测量不确定度评定: GB/T 28898-2012[S].
- [8] 化学分析中不确定度的评估指南: CNAS-GL006: 2019[S].
- [9] 化学分析中测量不确定度评估指南: RB/T 030-2020[S].

## 作者简介

蒋晓光, 通信作者, 研究员, 主要从事金属材料和矿产品化学分析工作。

(责任编辑: 张瑞洋)