

新技术

橡胶灰分测定的不确定度评定

赵艳芬

(广州橡胶工业制品研究所, 广东 广州 510280)

摘要: 通过橡胶灰分的测定, 建立数学模型, 找出不确定度的来源, 计算合成此次测量的不确定度。

关键词: 灰分; 不确定度; 重复性

当今, 随着社会的进步、国际贸易的不断扩大和科学技术的发展, 测量范围在不断扩大。国民经济中各个领域存在大量的测量工作, 其测量结果的水平高低与测量结果的使用直接相关, 国际上推荐用不确定度来作为测量结果价值的度量尺度, 它是对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度, 是定量说明测量结果质量的一个参数。在中国实验室国家认可委员会认可评审的工作中, 各实验室贯彻 JJF1059-1999《测量不确定度的评定与表示》, 对各类检测结果, 尤其是对与指标相近的检测结果进行不确定度的分析和评定。灰分是剖析橡胶组成的最重要参数之一, 通过灰分的测定以及其它化学方法或辅以红外光谱仪的鉴定, 我们可以定性、定量的得知无机填料及炭黑的质量和种类, 所以灰分测定结果的偏离性对研究工作者非常重要, 这也就是不确定度的真正意义, 本文就此加以分析。

1 橡胶灰分的测量

1.1 灰分测量方法

将已称量试样放入坩埚中, 在调温电炉上加热。待挥发性的分解产物逸去后, 将坩埚转移到马福炉中继续加热直至含碳物质被全部烧尽, 并达到质量恒定。

1.2 试样制备

天然橡胶试样应从均化胶样中切取, 合成橡胶试样应从测完挥发分后的干胶上切取。混炼胶试样应该手工弄碎。硫化橡胶试样应在开炼机上

压成薄片或压碎, 也可用手工弄碎。应注意保证混炼胶和硫化橡胶胶试样具有代表性。

1.3 操作步骤

将清洁而规格适当的空坩埚放在温度为 550 ± 25 °C 的马福炉内加热约 30min, 然后放入干燥器中冷却至室温, 取出称量, 精确至 0.1mg。根据估计的灰分量, 称取适量的胶样, 精确至 0.1mg。将已称量的试样放入在石棉板孔内的坩埚内, 在适当的通风橱中, 用调压电炉慢慢加热坩埚, 避免试样着火。当橡胶分解炭化后, 逐渐升高温度直至挥发性分解产物基本赶尽, 只留下干的炭化残余物。将盛有残余物的坩埚移入炉温为 550 ± 25 °C 的马福炉中, 微启炉门通入足量的空气使炭氧化, 直至炭完全被氧化为净灰为止。从炉中取出盛灰的坩埚, 放入干燥器中冷却至室温后, 称量并精确至 0.1mg, 将此盛灰的坩埚再放入 550 ± 25 °C 的马福炉中加热约 30min, 取出冷却再称量。对于生橡胶, 前后两次质量之差不应大于 1mg; 对于混炼胶和硫化橡胶, 不应大于灰分含量的 1%。如果达不到要求, 重复加热、冷却、称量操作直至连续两次称量结果之差符合上述要求为止。做平行试验, 结果取平均值得某一样品的灰分为 0.64%。

2 橡胶灰分测量结果的不确定度分析

2.1 数学模型

橡胶中灰分的质量百分含量按下式计算:

$$A = (m_2 - m_1) / m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 —— 试样质量, g;

m_1 —— 空坩埚质量, g;

m_2 —— 坩埚与灰分质量之和, g。

2.2 不确定来源

从上述数学模型可以看出, 橡胶中灰分测定的不确定度来源于试样质量 m_0 、空坩埚质量 m_1 和坩埚与灰分质量之和 m_2 的不确定度, 但上述计算式未反映燃烧、灰化、灼烧和称量过程造成的不确定度, 在此应增加灰分测量的重复性项, 即用统计的方法评定其不确定度, 此项不确定度包含了称重的重复性、灰化和灼烧的重复性以及质量恒重的公差等造成的不确定度。

2.3 标准不确定度计算

由于数学模型(1)中既涉及积和商, 又涉及加和减, 根据传递定律, 灰分测定的不确定度可表示如下:

$$u_{(A)}^2 = (\partial A / \partial m_2)^2 u_{(m_2)}^2 + (\partial A / \partial m_1)^2 u_{(m_1)}^2 + (\partial A / \partial m_0)^2 u_{(m_0)}^2 + u_{(rep)}^2 \quad (2)$$

2.3.1 质量 m_0 、 m_1 、 m_2 的标准不确定度

这三个的标准不确定度都是由天平的不确定度来确定, 此天平校准引入的扩展不确定度为 0.8mg (从校准证书查知), 而扩展不确定度等于标准不确定乘以 $2 \sim 3$ 的数字因子, 则

$$u_{(A)} = \sqrt{\frac{0.5^2 \cdot 0.3^2}{1000^2} + \frac{0.5^2 \cdot 0.3^2}{1000^2} + \frac{0.0032^2 \cdot 0.3^2}{1000^2} + 0.0002^2} = 0.03\%$$

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_{(A)}^4}{\frac{(c_1 u_{m_2})^4}{v_{m_2}} + \frac{(c_1 u_{m_2})^4}{v_{m_2}} + \frac{(c_1 u_{m_2})^4}{v_{m_2}} + \frac{u_{\text{rep}}^4}{n-1}}$$

$$= \frac{0.0003^4}{\frac{(0.0005 \times 0.3)^4}{50} + \frac{(0.0005 \times 0.3)^4}{50} + \frac{(0.0005 \times 0.3)^4}{50} + \frac{0.0002^4}{9}}$$

≈ 50

2.5 扩展不确定度

取置信概率 $p = 95\%$, 按有效自由度 $v_{\text{eff}} = 50$, 查 t 分布表得 $k_p = 2.01$

扩展不确定度

$$U_{95} = 2.01 \times 0.03\% = 0.06\%$$

$$u_{(m_0)} = u_{(m_1)} = u_{(m_2)} = 0.3\text{mg}$$

估计其相对标准不确定度为 10% , 则其自由度为

$$1 / (2 \times 0.1^2) = 50$$

2.3.2 灰分测定重复性引入的标准不确定度

取一胶样, 在标准规定的条件下测定 10 份样品, 其灰分结果依次为: 0.65% 、 0.62% 、 0.67% 、 0.61% 、 0.64% 、 0.65% 、 0.64% 、 0.63% 、 0.66% 、 0.64% 。

由重复性引入的不确定用平均值的标准不确定度表示为

$$u_{(rep)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10-1}} = 0.02\%$$

自由度为 9。

2.3.3 灵敏系数

在本实验中是取 2g 的橡胶样, 灰分含量约为 0.64% , 则 $m_0 = 2\text{g}$,

$$\partial A / \partial m_2 = 1 / m_0 = 0.5\text{g}^{-1}$$

$$\partial A / \partial m_1 = -1 / m_0 = -0.5\text{g}^{-1}$$

$$\partial A / \partial m_0 = (m_2 - m_1) / m_0^2 = A / m_0$$

$$= 0.64\% / 2 = 0.0032\text{g}^{-1}$$

2.4 合成标准不确定度及有效自由度

将上面的数字代入式(2)中得:

3 结语

由以上分析得到此次橡胶灰分实验结果为 0.64% 时的扩展不确定度为 0.06% , 标准规定它的最大允许差为 0.08% , 因而这个测量结果是有效的。