

工作场所空气中矽尘游离二氧化硅焦磷酸法测定结果的不确定度评定

崔凯, 常继兵, 沈凌

摘要: [目的] 评估焦磷酸法测定工作场所空气中矽尘游离二氧化硅含量的不确定度。[方法] 依据GBZ/T 192.4—2007《工作场所空气中粉尘测定 第四部分: 游离二氧化硅含量》焦磷酸法, 对某工作场所空气中矽尘游离二氧化硅含量测定, 并进行不确定度来源及量化分析, 最终计算合成不确定度。[结果] 经焦磷酸法测定, 采集的矽尘样品中游离二氧化硅含量为58.9%, 扩展不确定度为2.9%($k=2$)。矽尘中有机物均匀性和消解后处理过程引起的不确定度以及重复性测量引起的不确定度, 对工作场所空气中矽尘游离二氧化硅焦磷酸法测定结果的不确定度贡献较大, 其相对不确定度分别为: $u_{\text{rel}}(\text{org})=1.61 \times 10^{-3}$ 、 $u_{\text{rel}}(x)=1.76 \times 10^{-2}$ 和 $u_{\text{rel}}(w')=1.77 \times 10^{-2}$ 。[结论] 此方法适用于工作场所空气中矽尘游离二氧化硅焦磷酸法测定结果的不确定度评定, 并能确定测定结果误差的主要来源。

关键词: 工作场所; 矽尘; 游离二氧化硅; 不确定度; 焦磷酸法

Evaluation of Uncertainty in Determining Free Silica in Silica Dust in Air of Workplace by Pyrophosphoric Acid Method CUI Kai, CHANG Ji-bing, SHEN Ling (Shanghai Shenfeng Institute of Novel Geological Techniques Co., Ltd., Shanghai 201702, China) · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To evaluate the uncertainty of free silica in silica dust in the air of workplace by pyrophosphoric acid method. [Methods] Free silica in silica dust was measured by pyrophosphoric acid method according to the *Determination of Dust in the Air of Workplace-Part 4: Content of Free Silica in Dust* (GBZ/T 192.4—2007). The uncertainty in the process was sourced, quantified, and systematically calculated. [Results] With 58.9% of free silica in silica dust by pyrophosphoric acid method, the extended uncertainty was 2.9% ($k=2$). Post-treatment of digestion [$u_{\text{rel}}(x)=1.76 \times 10^{-2}$], uniformity of organic materials [$u_{\text{rel}}(\text{org})=1.61 \times 10^{-3}$], and repeated measurements [$u_{\text{rel}}(w')=1.77 \times 10^{-2}$] were the key factors influencing the reliability of results by pyrophosphoric acid method. [Conclusion] The method is applicable to evaluate the main sources of result error in the uncertainty evaluation of free silica of silica dust in the air of workplace by pyrophosphoric acid method.

Key Words: workplace; silica dust; free silica; uncertainty; pyrophosphoric acid method

粉尘中的游离二氧化硅是引起矽肺的主要病因, 其含量是评价粉尘危害程度的主要指标之一。在GBZ 2.1—2007《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》中, 矽尘最高容许浓度是由矽尘中游离二氧化硅的含量确定, 它们关系是: $10\% \leq w(\text{游离二氧化硅}) \leq 50\%$, 总尘和呼尘的时间加权平均容许浓度分别是1、 0.7 mg/m^3 ; $50\% < w(\text{游离二氧化硅}) \leq 80\%$, 总尘和呼尘的时间加权平均容许浓度分别是0.7、 0.3 mg/m^3 ; $w(\text{二氧化硅}) > 80\%$, 总尘和呼尘的时间加权平均容许浓度分别是0.5、 0.2 mg/m^3 。除石棉纤

维尘以外的各种粉尘, 凡游离 $w(\text{二氧化硅})$ 高于10%者, 均按矽尘容许浓度对待^[1]。因此对粉尘中游离二氧化硅含量的测定是粉尘监测过程中重要内容之一, 矿山、水泥厂等工作场所采集到的粉尘, 均需对游离二氧化硅进行测定^[2-3]。粉尘中游离二氧化硅含量测定可选择焦磷酸法、红外分光光度法或X射线衍射法。由于设备简单、试剂价格低廉, 焦磷酸法被广泛使用, 但是该方法也存在操作步骤繁琐、误差不易控制的缺点^[4], 给不确定度评定带来了一定困难。根据CNAS—CL01: 2006《检测和校准实验室能力认可准则》(ISO/IEC 17025: 2005)中5.4.6.2条款的规定, “检测实验室应具有并应用评定不确定度的程序”^[5], 但目前有关国家职业卫生标准方法评定测量不确定度的文章并不多。未见有关GBZ/T 192.4—2007《工作场所

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2016.15407

[作者简介] 崔凯(1981—), 男, 博士, 工程师; 研究方向: 卫生理化检验; E-mail: ck4587@126.com

[作者单位] 上海申丰地质新技术应用研究有限公司, 上海 201702

空气中粉尘测定 第4部分：游离二氧化硅含量》^[6]粉尘游离二氧化硅焦磷酸法测定的不确定度评定报道。参照JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》^[7]的要求，本研究对工作场所空气中矽尘游离二氧化硅含量焦磷酸法测定结果进行了不确定度评定，以便在实际工作中采取有效的质量控制措施减少误差，提高分析的准确性。

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

KSW-5-16 马弗炉(沪粤科学仪器厂,中国), AR1140/C 分析天平(天平感量 0.1 mg, OHAUS, 美国), 磷酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司, 中国), 203 慢速定量滤纸(杭州特种纸业有限公司, 中国)。

1.2 测量原理

粉尘中的硅酸盐及金属氧化物能溶于加热到 245~250℃的焦磷酸中, 游离二氧化硅几乎不溶, 从而实现分离。然后称量分离出的游离二氧化硅, 计算其在粉尘中的质量分数。

2 结果

2.1 建立数学模型

根据测定方法, 矽尘中游离二氧化硅的含量取决于检测过程质量控制和粉尘样品质量。建立数学模型式 $w = \Delta m/m \times 100$ 。式中: w —游离二氧化硅质量分数, %; Δm —矽尘中游离二氧化硅质量, g; m —矽尘样品质量, g。

2.2 不确定度来源

依据数学模型和测定方法, 矽尘中游离二氧化硅含量测定结果的不确定度来源主要为: 矽尘质量测量、矽尘中有机物均匀性、灰化后残渣转移过程中残渣残留、矽尘中游离二氧化硅均匀性和消解后处理过程、游离二氧化硅质量测量、重复性测量。由于矽尘为固体, 无法确认有机物和游离二氧化硅在矽尘中分布是否均匀, 所以应对矽尘中有机物和游离二氧化硅均匀性的不确定度进行评定。

2.3 不确定度来源的量化分析

2.3.1 矽尘质量测量引起的不确定度 $u(m)$ 采集的矽尘样品需放在 (105 ± 3) ℃的烘箱内干燥 2 h, 随后置于干燥器中冷却至室温, 使用玛瑙研钵研磨至手捻有滑腻感为止。然后使用天平准确称取 0.1000~0.2000 g

矽尘样品于瓷坩埚中进行灰化处理。矽尘质量测量引起的不确定度主要来自两个方面: 称量变动性带来的不确定度和天平校正产生的不确定度。(1) 称量变动性带来的不确定度。本实验中矽尘样品称取量为 0.1797~0.1802 g, 所以选用 0.2000 g 标准砝码进行称量变动性的不确定度评定。砝码重复称量 10 次, 天平读数在 0.1999~0.2001 g 之间, 平均值为 0.2000 g, 标准偏差 $s_1 = 6.75 \times 10^{-5}$ g。其产生的标准不确定度: $u_1 = s_1 / \sqrt{n} = 6.75 \times 10^{-5} / \sqrt{10} = 2.13 \times 10^{-5}$ g。(2) 天平校正产生的不确定度。天平检定证书标明其线性为 ± 0.0003 g。该数值是托盘上的实际重量与天平读数的最大差值。根据天平制造商自身的不确定评价, 建议采用矩形分布将线性分量转化为标准不确定度。因此, 产生的标准不确定度为: $u_2 = 0.0003 / \sqrt{3} = 9.49 \times 10^{-5}$ g。将两个分量合成的标准不确定度: $u_3 = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 9.72 \times 10^{-5}$ g。(3) 上述分量必须计算两次, 一次作为空盘, 另一次为毛重, 因此每一次称重均为独立的观测结果, 两者的线性影响是不相关的。由此得到矽尘质量测量标准不确定度: $u(m) = \sqrt{2 \times u_3^2} = 1.38 \times 10^{-4}$ g。矽尘质量测量相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(m) = u(m) / m = 6.87 \times 10^{-4}$ 。由于称量均是按常规在空气中进行的, 因此不考虑浮力修正。

2.3.2 矽尘中有机物均匀性引起的不确定度 $u(\text{org})$ 因矽尘样品中可能含有有机物, 本实验使用瓷坩埚在 800~900℃下灰化 30 min 以上, 使有机物完全灰化。由于无法确定有机物在矽尘中分布是否均匀, 因此需对有机物在矽尘样品中均匀性引起的不确定度进行讨论。分别取 10 份样品, 同时进行灰化处理, 结果见表 1。经计算得矽尘中有机物含量的平均值为 17.05%, 其标准偏差 $s_2 = 0.0867\%$ 。标准不确定度: $u(\text{org}) = s_2 / \sqrt{n} = 0.0867\% / \sqrt{10} = 0.0274\%$ 。相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(\text{org}) = u(\text{org}) / 17.05\% = 0.0274\% / 17.05\% = 1.61 \times 10^{-3}$ 。

将采集的剩余样品 5.054 g 全部进行灰化, 得到灰化后产物 4.189 g, 其样品中有机物含量为 17.11%。将其作为整个样品的有机物含量, 对由表 1 得到的有机物含量平均值进行显著性检验, 以确定由矽尘中有机物均匀性引起的不确定度是否在整个不确定度评估中采用。

由 t 检验判断, 矽尘中有机物含量 17.11% 与 17.05% 差异无统计学意义, 故由矽尘中有机物均匀性引起的不确定度在整个不确定度评估中可忽略不计。

表1 样品灰化前后的称重结果

样品	灰化前矽尘质量(g)	残渣质量(g)	有机物含量(%)
1	0.1802	0.1494	17.09
2	0.1801	0.1494	17.05
3	0.1801	0.1493	17.10
4	0.1800	0.1494	17.00
5	0.1797	0.1491	17.03
6	0.1802	0.1493	17.15
7	0.1800	0.1492	17.11
8	0.1799	0.1494	16.95
9	0.1797	0.1489	17.14
10	0.1801	0.1497	16.88

2.3.3 灰化后残渣转移过程中残渣残留引起的不确定度 $u(R)$ 灰化后部分残渣会粘结在瓷坩埚底部, 从而造成样品损失。使用玻璃棒摩擦后加焦磷酸将残渣洗出。瓷坩埚经水浸泡后, 在850℃烘干30 min, 称量发现有一定增重(表2), 说明仍有部分残渣残留在瓷坩埚上未被转移。其平均残存率为2.02%, 标准偏差为 $s_3=0.268\%$ 。 $u_4=s_3/\sqrt{n}=0.268\%/\sqrt{10}=0.0847\%$ 。对平均残存率进行显著性检验, 以确定由转移损失引起的不确定度是否在测量不确定度评估中采用。若平均残存率2.02%与无残存差异有统计学意义, 必须在不确定度评估中采用转移率因子, 以修正结果。

由 t 检验判断, 2.02%与无残存的差异有统计学意义。

由于残渣转移率 = 100% - 残渣残存率, 残渣转移率的标准不确定度为 $u(R)=0.0847\%$ 。

残渣转移过程引入的相对标准不确定度: $u_{rel}(R)=u(R)/(100\%-2.02\%)=0.0847\%/97.98\%=8.64 \times 10^{-4}$ 。

表2 灰化后残渣在坩埚上的残留量

样品	残渣质量(g)	残留在瓷坩埚上的残渣质量(g)	残渣残存率(%)
1	0.1494	0.0031	2.08
2	0.1494	0.0023	1.54
3	0.1493	0.0035	2.34
4	0.1494	0.0033	2.21
5	0.1491	0.0028	1.88
6	0.1493	0.0032	2.14
7	0.1492	0.0024	1.61
8	0.1494	0.0030	2.01
9	0.1489	0.0034	2.28
10	0.1497	0.0031	2.07

2.3.4 矽尘中游离二氧化硅均匀性和消解后处理过程引起的不确定度 $u(x)$ 将灰化后的残渣洗入25 mL 锥形瓶中, 加入15 mL 焦磷酸, 使样品全部湿润, 然后放到可调电炉上迅速加热到245~250℃, 消解15 min。按照GBZ/T 192.4—2007的要求对得到的游离二氧化硅进行过滤, 过滤后将有沉渣的滤纸折叠数次, 放入已称至恒重的瓷坩埚中, 然后对其进行碳化、称量。结果见表3。由于矽尘是由具有不同组分的固体颗粒组成, 所以仅靠研磨无法保证每份样品均具有相同的游离二氧化硅含量。另外, 灰化后残渣的消解后处理过程十分冗长, 极易造成游离二氧化硅损失。因此游离二氧化硅均匀性和处理过程引起的不确定度均需进行评定。10次检测, 得到灰化后的残渣中游离二氧化硅的平均含量 $\bar{x}=71.00\%$ 。标准偏差 $s_4=3.95\%$ 。标准不确定度: $u(x)=s_4/\sqrt{n}=3.95\%/\sqrt{10}=1.25\%$ 。相对标准不确定度: $u_{rel}(x)=u(x)/\bar{x}=1.25\%/71.00\%=1.76 \times 10^{-2}$ 。

表3 灰化后残渣中游离二氧化硅含量

样品	得到的游离二氧化硅质量(g)	对应残渣中游离二氧化硅含量x(%)
1	0.1083	74.03
2	0.1023	69.54
3	0.1092	74.90
4	0.0917	62.76
5	0.1085	74.16
6	0.1020	69.82
7	0.1043	71.05
8	0.1065	72.75
9	0.0968	66.53
10	0.1091	74.42

2.3.5 游离二氧化硅质量测量引起的不确定度 $u(\Delta m)$ 评定方法与矽尘质量测量引起的不确定度相同。标准不确定度: $u(\Delta m)=u(m)=1.38 \times 10^{-4}$ 。相对标准不确定度: $u_{rel}(\Delta m)=u_{rel}(m)=6.87 \times 10^{-4}$ 。

2.3.6 重复性测量引起的不确定度 $u(w')$ 对矽尘样品中游离二氧化硅含量进行10次重复测定, 其实验结果见表4。矽尘中游离二氧化硅含量 $w(\%)=[\text{游离二氧化硅质量(g)} / (100\% - \text{残渣残存率})] / \text{矽尘质量(g)}$ 。矽尘中游离二氧化硅的平均含量为 $\bar{w}=58.89\%$ 。测量10次的标准偏差 $s_5=3.29\%$ 。标准不确定度: $u(w')=s_5/\sqrt{n}=3.29\%/\sqrt{10}=1.04\%$ 。相对标准不确定度: $u_{rel}(w')=u(w')/5/\bar{w}=1.04\%/58.89\%=1.77 \times 10^{-2}$ 。

表4 砂尘中游离二氧化硅含量

样品	砂尘质量 (g)	得到的游离二氧化硅 质量(g)	残渣残存率 (%)	砂尘中游离二氧化硅 含量 w(%)
1	0.1802	0.1083	2.08	61.38
2	0.1801	0.1023	1.54	57.69
3	0.1801	0.1092	2.34	62.09
4	0.1800	0.0917	2.21	52.10
5	0.1797	0.1085	1.88	61.54
6	0.1802	0.1020	2.14	57.84
7	0.1800	0.1043	1.61	58.89
8	0.1799	0.1065	2.01	60.41
9	0.1797	0.0968	2.28	55.12
10	0.1801	0.1091	2.07	61.86

2.3 合成标准不确定度的计算

综上所述, 得到的相对标准不确定度各个分量及数值见表5。其中砂尘中二氧化硅均匀性和消解后处理过程引起的不确定度和重复性测量引起的不确定度, 为工作场所空气中砂尘游离二氧化硅含量测定不确定度的主要来源。因此, 使用焦磷酸法对工作场所空气中砂尘的游离二氧化硅含量测定的合成不确定度为: $u(w) = w \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(x) + u_{\text{rel}}^2(w')}$, 式中 $w=58.89\%$, 将各值代入上式, 得 $u(w)=1.47\%$ 。

表5 相对不确定度分量及结果

不确定度来源	分量	相对标准不确定度
砂尘质量测量	$u_{\text{rel}}(m)$	6.87×10^{-4}
砂尘中有机物均匀性	$u_{\text{rel}}(\text{org})$	1.61×10^{-3}
灰化后残渣转移过程中残渣残留	$u_{\text{rel}}(R)$	8.64×10^{-4}
砂尘中游离二氧化硅的均匀性和消解后处理过程	$u_{\text{rel}}(x)$	1.76×10^{-2}
游离二氧化硅质量测量	$u_{\text{rel}}(\Delta m)$	6.87×10^{-4}
重复性测量	$u_{\text{rel}}(w')$	1.77×10^{-2}

2.4 扩展不确定度

取置信水平95%, $k=2$, 则扩展不确定度为: $U=u(w) \times 2=2.9\%$ 。

2.5 不确定度结果报告

工作场所空气中砂尘的游离二氧化硅含量 $w=(58.9+2.9)\%$ 。

3 讨论

本文对使用焦磷酸法测定工作场所空气中砂尘中游离二氧化硅含量的不确定度来源进行了详细的描述, 并对各个不确定度分量进行了计算。从不确定度的评定结果可以看出: 砂尘中二氧化硅的均匀性和消解后处理过程以及重复性测量对不确定度的贡献较大, 而砂尘质量测量、灰化后残渣转移过程中残渣残留和游离二氧化硅质量测量对不确定度的贡献较小。对于粉尘中有机物均匀性的不确定度, 本实验通过t检验, 认为在测定结果不确定度的评定过程中可以不予考虑。因此, 在对工作场所空气中粉尘的游离二氧化硅含量的检测过程中应注意: (1)样品应充分研磨, 并混合均匀; (2)消解后在对游离二氧化硅进行冲洗和转移的过程中, 应避免由游离二氧化硅损失的不确定度; (3)加强对检测人员的培训, 熟悉样品的整个处理过程, 减少由重复性测量的不确定度。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1] 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素: GBZ 2.1—2007[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [2] 刘占元, 邓虹, 高树贵. 矿山粉尘游离二氧化硅测定的采样及处理方法问题研究[J]. 中国工业医学杂志, 1997, 10(2): 86-88.
- [3] 李东红, 李津, 林青, 等. 省属水泥厂生产性粉尘中游离二氧化硅含量及危害分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2003, 9(5): 262-265.
- [4] 李德洁, 宁玉华, 覃芸. 粉尘中游离二氧化硅含量测定方法的改进[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(9): 566-567.
- [5] 检测和校准实验室能力认可准则: CNAS—GL01: 2006[S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- [6] 工作场所空气中粉尘测定 第4部分: 游离二氧化硅含量: GBZ/T 192.4—2007[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.
- [7] 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1—2012[S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.

(收稿日期: 2015-06-24)

(英文编辑: 汪源; 编辑: 王晓宇; 校对: 汪源)