



国家质量监督检验检疫总局批准
GBW01435~GBW01437

标准物质认定证书

硅钙合金标准物质

**Certified Reference Materials for the Chemical Composition
of Silicocalcium**

证书编号 10001173
定值日期 2011 年 9 月
有效期限 2021 年 8 月



认定机构（或生产单位）：山东省冶金科学研究所

地 址：山东省济南市解放东路 66 号 电 话：0531-88593008

传 真：0531-88593009 e-mail：cassyb@126.com

本硅钙合金标准物质总计 3 点，为粉末状，主要用于硅钙合金类材料的产品质量检验、测量仪器的校准、测量方法的评价和统一测试量值，也可用于此类产品的生产控制分析和检测人员的考核等。

一、样品制备

将选取的物料先用手工挑选，再以鄂式破碎机破碎至 3mm 以下，然后在球磨机中反复研磨，使样品全部通过 0.088mm（180 目）的筛网。将筛下物在混样机中以 18r/min 的速度充分混匀，包装成最小包装单元，进行均匀性检验，均检合格后，进行定值分析，将数据汇总及统计检验后确定标准物质的认定值。

二、均匀性和稳定性

在包装后样品中随机取出 20 瓶，进行均匀性检验，测试所得数据用单因素方差分析法统计处理，统计出瓶间不均匀性方差，均匀性良好。经稳定性考察及同类标准物质稳定性监测，该标准样品稳定性良好，有效期限暂定为 10 年。均匀性检验所用分析方法及称样量见下表。

| 成分 | 分析方法 | 称样量 (g) |
|---------------------|--------------|---------|
| C、S | 红外吸收法 | 0.20 |
| Mn、P、Al、Mg、Sr、Cu、Fe | ICP-AES 法 | 0.20 |
| Si | 氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法 | 0.10 |
| Ca | 草酸沉淀高锰酸钾滴定法 | 0.20 |

三、认定值与不确定度

认定值为各家单位的平均值的均值，扩展不确定度为：

$$u_{CRM} = k \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{Its}}^2 + u_{\text{sts}}^2} \quad (k=3), \quad u_{\text{char}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

其中，S 为定值统计的单次测量标准偏差，n 为数据组数； u_{char} 为测定引起的标准不确定度； u_{bb} 均匀性检验统计出的瓶间不均匀性产生的不确定度； u_{Its} 为长期稳定性标准不确定度，可忽略不计； u_{sts} 为短期稳定性标准不确定度，可忽略不计；k 为包含因子，99%的置信概率时取 3。具体结果见下表。

硅钙合金标准物质的认定值、标准偏差、不确定度（质量分数×10⁻²）

| 编号 | 样品名称 | 元素 | Si | Ca | C | Mn | P | S |
|-----------|---------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| GBW 01435 | 硅钙合金 1# | 认定值 | 58.58 | 28.98 | 0.85 | 0.043 | 0.017 | 0.050 |
| | | 标准偏差 | 0.11 | 0.08 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| | | 不确定度 | 0.12 | 0.10 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| GBW 01436 | 硅钙合金 2# | 认定值 | 57.90 | 30.33 | 1.04 | 0.046 | 0.016 | 0.038 |
| | | 标准偏差 | 0.10 | 0.08 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| | | 不确定度 | 0.12 | 0.10 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| GBW 01437 | 硅钙合金 3# | 认定值 | 56.60 | 32.40 | 0.51 | 0.037 | 0.017 | 0.038 |
| | | 标准偏差 | 0.11 | 0.08 | 0.01 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| | | 不确定度 | 0.13 | 0.09 | 0.01 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |

| 编号 | 样品名称 | 元素 | Al | Mg | Sr | Cu | Fe | |
|--------------|------------|------|------|-------|-------|-------|------|--|
| GBW 01435 | 硅钙合金 1# | 认定值 | 1.95 | 0.024 | 0.033 | 0.020 | 7.50 | |
| | | 标准偏差 | 0.02 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.05 | |
| | | 不确定度 | 0.02 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.07 | |
| GBW 01436 | 硅钙合金 2# | 认定值 | 1.43 | 0.018 | 0.027 | 0.082 | 7.15 | |
| | | 标准偏差 | 0.02 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.05 | |
| | | 不确定度 | 0.02 | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.06 | |
| GBW 01437 | 硅钙合金 3# | 认定值 | 1.14 | 0.011 | 0.030 | 0.020 | 8.12 | |
| | | 标准偏差 | 0.02 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.06 | |
| | | 不确定度 | 0.03 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.07 | |

注：表中不确定度为扩展不确定度；标准偏差为单次测量的标准偏差 数据组数均为 8。

四、分析方法

Si: 高氯酸脱水重量法、氟硅酸钾沉淀-酸碱滴定法

Ca: EDTA 滴定法、草酸沉淀高锰酸钾滴定法

C: 红外线吸收法、气体容量法

Mn: 高碘酸盐光度法、ICP-AES 法

P: 钼磷钼蓝光度法、钼蓝光度法、ICP-AES 法

S: 红外线吸收法、燃烧-碘酸钾滴定法、色层分离重量法

Al: EDTA 滴定法、铬天青 S 分光光度法、ICP-AES 法

Mg: 火焰原子吸收光度法、ICP-AES 法

Sr: 火焰原子吸收光度法、ICP-AES 法、ICP-MS

Cu: BCO 分光光度法、火焰原子吸收光度法、ICP-AES 法

Fe: $TiCl_3$ 还原-重铬酸钾滴定法、 $HgCl_2$ 还原-重铬酸钾滴定法、ICP-AES 法

五、溯源性

(1) 采用多家实验室协作定值。邀请了常年参加标准物质生产和/或定值的实验室协作定值，定值测试能力符合要求；

(2) 采用不同原理的测试方法。如：硅、硫采用重量法；碳采用气体容量法；钙、铝采用 EDTA 滴定法。

六、包装、使用和储存

样品为玻璃瓶装，每瓶净重 50g，瓶口压片密封。玻璃瓶上贴有标签，外套塑料盒包装，贴上标签。称样后将瓶盖拧紧。标准物质存放在干燥、洁净、无阳光直射、通风良好的贮存室内。

七、协作定值单位

中钢集团吉林铁合金股份有限公司技术中心化验室；
中信锦州金属股份有限公司质量检验中心；
马鞍山钢铁股份有限公司技术中心检验技术研究所；
山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心；
攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司检测中心；
中国兵器工业金属材料理化检验中心；
山东省冶金科学研究院测试中心

八、研制单位

名称：山东省冶金科学研究院标准样品研究所

地址：山东省济南市解放东路 66 号

电话：0531-88593008

邮编：250014

传真：0531-88593009