

红外吸收法测定土壤中硫含量结果的不确定度评定

Assessment of Sulfur Uncertainty the Soil by High Frequency Infrared Absorption Spectrometer

莫达松, 罗平, 蒋天成, 刘守廷

MO Da-song, LUO Ping, JIANG Tian-cheng, LIU Shou-ting

(广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:为评定红外吸收法测定土壤中硫含量测定结果的不确定度,分析了测定过程中标准物质、称量、重复测量、仪器示值、助熔剂及瓷坩埚等来源所引入的不确定度,建立数学模型并计算出各标准不确定度分量,评定出合成标准不确定度为 0.00073%,扩展不确定度为 0.0015%。确定影响测量不确定度的主要来源是重复性测定及标准物质选用,而仪器示值引入的不确定度可忽略不计,天平称量和由助熔剂及瓷坩埚引入的空白需要注意控制,从而衡量出该分析方法的可靠程度。

关键词:评定 不确定度 红外吸收法 土壤 硫

中图分类号:O657.33 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2012)03-0247-02

Abstract: An assessment was carried out to determine the sulfur in soil by high frequency infrared absorption spectrometer, and the sources of uncertainty in this analytic method was analyzed such as standard materials, weighing, duplicate test, instrument showed value, fluxing agent and porcelain crucible etc. The mathematical model was established and the standard uncertainty components were calculated. The results showed that combined standard uncertainty was 0.00073% and extend standard uncertainty was 0.0015%. The sources of uncertainty came mainly from duplicate test and selected standard materials, whereas the uncertainty from instrument showed value could be ignored. It was necessary to control weighing, fluxing agent and porcelain crucible during the measurement.

Key words: assessment, uncertainty, infrared absorption method, soil, sulfur

不确定度评定是衡量一个分析方法是否可靠的尺度,不确定度越小,分析测试结果与真值越靠近,其准确度愈高^[1]。因此,评定不确定度就是对分析方法质量和水平的定量,这也是 ISO/IEC17025 对实验室的要求。本文对红外吸收法测量土壤中硫含量结果的不确定度进行评定,并探讨该方法测定过程中不确定度的来源以及各标准不确定度分量的计算、合成标准不确定度的计算等,通过对不确定度的评定来论证该分析方法的可靠程度。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

HCS-040G 型高频红外碳硫分析仪(上海德凯仪器公司出品),电子天平:AB104-N(上海梅特勒-托利多仪器有限公司出)。助熔剂:铁助熔剂,金属钨粒。标准样品:合金结构钢 GBW01362(S:0.050%)。测试样品:土壤样品 GBW07401。

1.2 测量方法

仪器测定条件为吹氧 25s,测量 35s,分析气流量 4 L/min。仪器校正用合金结构钢标样 GBW01362(S:0.050%)作标准,称取 0.15 g 左右的标准样品于瓷坩埚中,在表面加上约 2 g 钨粒,进行标准校正测定,连续测定 3 次,取平均值对仪器进行校正,得出校正系数。样品测定先加入 0.2 g 铁助熔剂于坩埚底

收稿日期:2011-11-18

修回日期:2012-02-21

作者简介:莫达松(1968-),男,工程师,主要从事大型精密仪器分析研究工作。

部,然后加入 0.15 g 左右的样品,再加入 0.2 g 铁助熔剂,最后加入约 2 g 钨粒,进行测定.

2 不确定度评定

2.1 测量不确定度的来源分析

从高频红外碳硫分析仪测定土壤中硫含量不确定度来源因果图(图 1)可以分析出,该方法的测量不确定度主要来源有以下几方面:标准物质引入的不确定度、称量引入的不确定度、重复测量引入的不确定度、仪器示值引入的不确定度和助熔剂及瓷坩埚引入的空白不确定度.

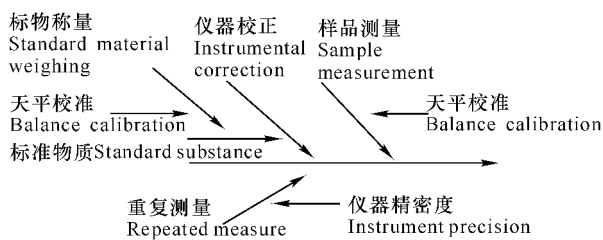


图 1 不确定度来源因果

Fig. 1 Causality to the sources of uncertainty

2.2 不确定度分量的评定

2.2.1 标准物质引入的不确定度

所使用的标准物质:合金结构钢标样 GBW01362 的标准物质证书给出该标样的标准偏差为 $S_1 = 0.002\%$,标准值是由 8 个实验室共同完成的,所以,由标准物质引入的标准不确定度为:

$$u_1 = \frac{s_1}{\sqrt{8}} = \frac{0.002\%}{\sqrt{8}} = 0.00071\%$$

$$u_{x_1} = \frac{0.00071\%}{0.050\%} = 0.014.$$

2.2.2 称量引入的不确定度

所使用的电子天平精度为 0.1 mg,检定证书给出其称量的最大允许误差(MPE) = ± 0.0001 g,线性分量服从正态分布,取 $k = 2$,所以天平称量引入的标准不确定度为: $u_2 = 0.0001/2 = 0.00005$ g.

若称样量为 0.15 g,则相对标准不确定度为:

$$u_{x_2} = \frac{0.00005}{0.15} = 0.00033.$$

2.2.3 重复测量引入的不确定度

按实验方法对样品进行平行测定 8 次,测量值依次为: 0.0302%、0.0313%、0.0296%、0.0299%、0.0343%、0.0330%、0.0298%,平均值为 0.0311%. 实验标准差 s 通常可采用贝塞尔公式计算:

$$s_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.0017\%$$

则重复测量引入的不确定度为:

$$u_3 = \frac{s_3}{\sqrt{8}} = 0.00060\%$$

$$u_{x_3} = \frac{0.00060\%}{0.0311\%} = 0.019.$$

2.2.4 仪器示值引入的不确定度

HCS-040G 型高频红外碳硫分析仪的仪器显示分辨率为 $\delta = 0.00001\%$,根据 JJF1059-1999^[1],由仪器分辨率引起的标准不确定度为: $u = 0.29\delta$. 则:

$$u_4 = 0.29 \times 0.00001\% = 0.0000029\%$$

$$u_{x_4} = \frac{0.0000029\%}{0.0311\%} = 0.000093.$$

2.2.5 助熔剂及瓷坩埚引入的不确定度

在瓷坩埚中加入 0.4 g 铁助熔剂,2 g 钨粒,连续测定 4 次,测量值依次为: 0.00017%、0.00025%、0.00022%、0.00031%,平均值为 0.00024%. 标准偏差 $s_5 = 0.000061\%$. 标准不确定度为:

$$u_5 = \frac{s_5}{\sqrt{4}} = \frac{0.000061\%}{\sqrt{4}} = 0.000030\%$$

$$u_{x_5} = \frac{0.000030\%}{0.0311\%} = 0.00096.$$

2.3 合成标准不确定度的计算

各标准不确定度分量列于表 1. 由于各分量的不确定度来源彼此独立不相关,因此由表 1 中各标准不确定度分量合成土壤中硫含量结果的相对标准不确定度为:

$$u_{cx} = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + u_{x_3}^2 + u_{x_4}^2 + u_{x_5}^2} = 0.0236,$$

$$u_c = 0.0311\% \times 0.0236 = 0.00073\%.$$

表 1 标准不确定度分量

Table 1 Component of standard uncertainty

不确定度分量 Component of uncertainty	标准不确定度 Standard uncertainty	相对标准不确定度 Relative standard uncertainty
标准物质引入的不确定度 Uncertainty introduced by the standard substance(%)	0.00071	0.014
称量引入的不确定度 Uncertainty introduced by the weighing(g)	0.00005	0.00033
重复测量引入的不确定度 Uncertainty introduced by the repeated measurements(%)	0.00060	0.019
仪器示值引入的不确定度 Uncertainty introduced by the instrument displays(%)	0.0000029	0.000093
助熔剂及瓷坩埚引入的空白不确定度 Blank uncertainty introduced by the fluxing agent and Porcelain crucible(%)	0.000030	0.00096

(下转第 252 页 Continue on page 252)

降低污水处理成本,还大大节省了用水量,降低木薯淀粉生产企业的生产成本,达到节本节能增效的目的,推动木薯生物质能源产业的健康发展。

参考文献:

- [1] 高寿清. 生物量制燃料酒精的发展和需要解决的问题[J]. 食品与发酵工业, 1991(1):54-60.
- [2] 黄宇彤, 伍松陵, 杜连祥. 玉米酒精超高浓度发酵工艺条件的优化[J]. 食品工业科技, 2002, 23(8):66-69.
- [3] 申乃坤, 王青艳, 黄日波, 等. 响应面法优化耐高温酵母生产高浓度乙醇[J]. 生物工程学报, 2010, 26(1):42-47.
- [4] Rasmus D, Sven P, Lisbeth O. Characterization of very high gravity ethanol fermentation of corn mash. Effect of glucoamylase dosage, pre-saccharification and yeast strain[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2005, 68(5):622-629.
- [5] Thomas K C, Ingledew WM. Production of 21% (V/V) ethanol by fermentation of very gravity (VHG) wheat mash[J]. J Ind Microbiol Biot, 1992, 10:61-68.
- [6] Thomas K C, Hynes SH, Ingledew WM. Effect of particulate materials and osmoprotectants on very high gravity ethanolic fermentation[J]. Appl Environ Microbiol, 1994,

60(5):1519-1524.

- [7] 梁怡, 刘康怀, 魏博, 等. 木薯淀粉企业实施节能减排的经济分析[J]. 中国经济与管理科学, 2009, 4:48-49.
- [8] 冯世骥, 刘小兵. 木薯淀粉厂污水处理工艺研究及工程实践[J]. 淀粉与淀粉糖, 2001(1):44-50.
- [9] 韩小龙. 提高木薯酒精出酒率的研究[D]. 山东: 山东轻工业大学, 2008.
- [10] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1999:10-11.
- [11] Ohta K, Beall D S, Mejia J P, et al. Genetic improvement of *Escherichia coli* for ethanol production: Chromosomal integration of *Zymomonas mobilis* genes encoding pyruvate decarboxylase and alcohol dehydrogenase II [J]. Appl Environ Microbiol, 1991, 57:893-900.
- [12] Hacker R L, Burman J P. The design of optimum multifactorial experiments [J]. Biometrika, 1946, 33: 305-325.
- [13] 张书祥, 肖亚中, 任杰. 添加营养盐对酒精发酵的影响[J]. 生物学杂志, 1997, 14 (1):23-25.

(责任编辑: 陈小玲)

(上接第 248 页 Continue from page 248)

2.4 扩展不确定度及测量结果的表示

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度为:

$$U = k \times u_c = 2 \times 0.00073\% = 0.0015\%$$

硫含量的测量结果表示为:

$$w_c = (0.0311 \pm 0.0015)\%, k = 2.$$

3 结论

通过计算各不确定度分量并比较可以看出, 用高频红外碳硫分析仪测定土壤中硫含量, 影响测量不确定度的主要来源是重复性测定、标准物质选用。而仪

器示值引入的不确定度可忽略不计, 天平称量和由助熔剂及瓷坩埚引入的空白要注意控制。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家计量技术规范. JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 2000.

(责任编辑: 邓大玉)