

直读光谱法测定不锈钢中铬的不确定度评定

刘守江^① 李莉

(法士特齿轮有限责任公司齿研所理化室 西安市大庆路西段 710077)

摘要 利用光电直读光谱仪测定不锈钢中铬含量, 对其在测量过程中不确定度产生的原因进行了分析, 并对测量结果的不确定度进行了评定。

关键词 不确定度; 直读光谱法; 铬; 不锈钢

中图分类号: O433.5⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1873-04

1 引言

根据国家计量规范 JJF 1059-1999 《测量不确定度评定与表示》^[1] 的要求, 一个合格的分析结果应包含两部分, 测量结果本身和其可置信的程度。现代的实验室应对检测结果进行不确定度的评定。测量不确定度是表征合理的赋予被测量之值的分散性与测量结果相联系的参数, 仅与测量方法有关, 与具体测定数值大小无关, 本文通过对直读光谱法测定不锈钢中铬含量的不确定度进行评定, 分析了不确定度的来源, 并对测量结果的不确定度进行了评估, 该方法同样适用于直读光谱法分析其他元素时不确定度的评定。

2 实验部分

2.1 分析仪器和分析条件

PDA-7000 真空光电直读光谱仪(日本岛津公司), 配有帕邢-龙格全息离子刻蚀闪耀光栅, 色散系统为 0.6m 罗兰圆。

Cr 元素特征波长为 298.9nm, 光谱通带为 30 μ m, 内标元素 Fe 波长为 287.2nm。

标准样品(GSBA68001—68007-89, 抚顺钢厂)。

2.2 不确定度的数学模型及其来源

2.2.1 数学模型建立

由于该方法属于仪器分析方法, 由被测元素的特征谱线强度直接利用校准曲线得到元素含量, 故其数学模型可建立为 $Y = X$, 式中: Y ——待测元素含量测量结果, X ——读出待测元素的读出值^[2]。

2.2.2 不确定度的来源

A 类不确定度: 由测量结果统计分布计算, 用实验标准偏差来表征。

^① 联系人, 电话: (029) 84630413; 手机: (0) 13572854800; 传真: (029) 84623110-112; E-mail: kjzh313@163.com

作者简介: 刘守江(1983—), 男, 甘肃省临洮县人, 助理工程师, 主要从事金属材料检验工作。

收稿日期: 2011-03-22; 接受日期: 2011-04-15

B 类不确定度:

- (1) 由标准物质(均匀性、标准含量值的可靠性、组织结构和待测物质同一性)引入的不确定度。
- (2) 分析方法本身和环境变化引入的不确定度,其中包括仪器自身的原因(例如真空室真空度变化、光电倍增管高压变化、电器原件的老化等),校准曲线建立和日常标准化等。
- (3) 仪器稳定性引入的不确定度。
- (4) 待测样品特性(均匀性,试样的处理等)引入的不确定度。

2.3 不确定度的评定

2.3.1 A 类不确定度分量的评定

使用编号为 GSBA 68005-89 不锈钢标样连续分析 Cr 含量 10 次,结果数据见表 1,并计算单次测量的标准偏差 $S(x_i)$ 。

$$S(x_i) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \tag{1}$$

式中: $S(x_i)$ —— 单次测量的标准偏差; x_i —— 第 i 次测量值; \bar{x} —— n 次测量平均值; n —— 测量次数。

表 1 标样 GSBA 68005-89 10 次测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值(%)	17.264	17.253	17.186	17.160	17.067	17.069	17.172	17.070	17.230	17.122
平均值 \bar{x} (%)	17.159									
标准偏差 $S(x_i)$	7.58×10^{-2}									

$$U_{A(\bar{x})} = \frac{S(x_i)}{n} = \frac{7.58 \times 10^{-2}}{10} = 2.40 \times 10^{-2} \tag{2}$$

$$U_{rel(A)} = \frac{U_{A(\bar{x})}}{\bar{x}} = \frac{2.40 \times 10^{-2}}{17.159} = 1.40 \times 10^{-3} \tag{3}$$

式中: $U_{A(\bar{x})}$ —— A 类不确定度; $U_{rel(A)}$ —— A 类相对不确定度。

2.3.2 B 类不确定度分量的评定

2.3.2.1 标准样品传递引入的不确定度

采用编号为 GSBA 68005-89 的标样,其 Cr 的标准值为 17.16%,标准偏差 $s = 0.03$ 。按均匀分布计算, $k = \sqrt{3}$, 进行 B 类评定,因此引入的不确定度为:

$$U_{(B1)} = \frac{s}{k} = \frac{0.03}{\sqrt{3}} = 1.73 \times 10^{-2}$$

$$U_{rel(B1)} = \frac{U_{(B1)}}{B1} = \frac{1.73 \times 10^{-2}}{17.16} = 1.01 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{(B1)}$ —— 标准样品传递引入的不确定度; $U_{rel(B1)}$ —— 标准样品传递引入的相对不确定度。

2.3.2.2 分析方法本身和环境变化引入的不确定度

二者主要集中体现在对校准曲线的影响上,因此设计利用标样 GSBA 68005-89 再做 10 次数据,每组分析数据均是在对仪器重新标准化的情况下测量^[3],数据见表 2。

表 2 独立标准化 10 次后标样测定结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测量值(%)	17.241	17.100	17.111	17.097	17.230	17.296	17.230	17.175	17.206	17.187

表 2 可知标样的标准值 (17.16%) 与仪器读出值的最大差值为 0.136。由于数据服从正态分布 (取置信区间为 95%, $k=2$), 该项引入的不确定度

$$U_{(B2)} = \frac{0.136}{2} = 0.068$$

$$U_{rel(B2)} = \frac{U_{(B2)}}{B2} = \frac{0.068}{17.16} = 3.96 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{(B2)}$ —— 分析方法本身和环境变化引入的不确定度; $U_{rel(B2)}$ —— 分析方法本身和环境变化引入的相对不确定度。

2.3.2.3 仪器稳定性引入的不确定度

使用 GSBA 68005-89 标样, 每间隔 1h 对其进行测量, 连续测量 10 次, 得到的数据按式(1)、式(2)和式(3)处理, 该项引入的不确定度

$$U_{rel(B3)} = 1.09 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{rel(B3)}$ —— 仪器稳定性引入的相对不确定度。

2.3.2.4 待测样品特性引入的相对不确定度

选用 GSBA 68001—68007-89 中除了 GSBA 68005 外的其余 6 块标钢, 每块样品测量 10 次, 且每次测量前都重新制样, 用此方法引入样品均匀性和试验处理等环节的不确定度, 测量结果用式(1)、式(2)和式(3)计算, 见表 3。

表 3 用标样评价的样品特性引入的的相对不准确度

序号	$U_{rel(1)}$	$U_{rel(2)}$	$U_{rel(3)}$	$U_{rel(4)}$	$U_{rel(6)}$	$U_{rel(7)}$
测量值	1.70×10^{-3}	1.92×10^{-3}	9.74×10^{-4}	1.98×10^{-3}	1.55×10^{-3}	1.84×10^{-3}

表中 $U_{rel(i)}$ —— 测量编号为 6800i-89 的标钢计算得到的第 i 个不确定度分量。

$$U_{rel(B4)} = \sqrt{U_{rel(1)}^2 + U_{rel(2)}^2 + U_{rel(3)}^2 + U_{rel(4)}^2 + U_{rel(6)}^2 + U_{rel(7)}^2} = 4.15 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{rel(B4)}$ —— 待测样品特性引入的相对不确定度。

2.3.2.5 不锈钢中铬的 B 类相对不确定度

由于各个因素对于 B 类不确定度的影响相对独立, 即各个分量之间没有关系, 因此

$$U_{rel(B)} = \sqrt{U_{rel(B1)}^2 + U_{rel(B2)}^2 + U_{rel(B3)}^2 + U_{rel(B4)}^2} = \sqrt{(1.01 \times 10^{-3})^2 + (3.96 \times 10^{-3})^2 + (1.09 \times 10^{-3})^2 + (4.15 \times 10^{-3})^2} = 4.47 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{rel(B)}$ —— B 类相对不确定度。

2.3.3 不锈钢中铬的相对合成不确定度

$$U_{rel(C)} = \sqrt{U_{rel(A)}^2 + U_{rel(B)}^2} = \sqrt{(1.40 \times 10^{-3})^2 + (4.47 \times 10^{-3})^2} = 4.68 \times 10^{-3}$$

式中: $U_{rel(C)}$ —— 相对合成不确定度。

2.3.4 不锈钢中铬的相对扩展不确定度

由于在工业领域, 一般取置信概率为 95%, 所以 $k=2$ 。

$$U_{rel} = kU_{rel(C)} = 2 \times 4.68 \times 10^{-3} = 9.36 \times 10^{-3}$$

式中: U_{rel} —— 相对扩展不确定度。

2.3.5 直读光谱仪测定不锈钢中铬含量的报告

对于标钢 GSBA 68005-89 铬的标准含量为 17.16%。

所以测量结果表示为 $C = (17.16 \pm 0.16)\%$, $k = 2$ 。

3 结论

通过对铬元素的不确定度评定,可以看出,B类标准不确定度是光谱分析中不确定度的主要来源,而在B类中,以待测样品的特性引入的不确定度为最。这就对以后使用直读光谱仪分析中如何提高结果的准确度提供了理论基础;同时该方法为实验室建立光谱法分析其他元素含量的不确定度具有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家计量技术规范. 测量不确定度评定与表示[S]. JJF1059-1999. 北京:中国计量出版社, 2001.
 [2] 李慎安,王玉莲,范巧成. 化学实验室测量不确定度[M]. 北京:化学工业出版社, 2008. 42—45.
 [3] 牛洪军,刘书元,朱东升. 直读光谱法测定中低合金钢中碳的不确定度评定[J]. 天津冶金, 2008, 51(5): 125—126.

Uncertainty Evaluation of Determination of Chromium in Stainless Steel by Direct-Reading Spectrometry

LIU Shou-Jiang Li Li

(Physic and Chemistry Analysis Room, Shaanxi Fast Gear Co., LTD., Xi'an 710077, P. R. China)

Abstract The content of chromium in stainless steel was determined by photoelectric direct-reading spectrometry, and the reasons of uncertainty in measurement process were analyzed, while the uncertainty of results was assessed.

Key words Uncertainty; Direct-Reading Spectrometry; Chromium; Stainless Steel

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京大学图书馆馆长朱强等主编
北京大学出版社出版

各学科5500多
位专家参加了
审查工作,评议
指标高达80种

《中文核心期刊要目总览》(2008)

化学/晶体学类核心期刊一览表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		