

土壤中有有效磷测定不确定度评定

牛红红,孟繁磊,张国辉,蔡玉红

(吉林省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所,吉林 长春 130033)

摘要:为提高土壤有效磷测定结果的质量水平,以北方常见的石灰性土壤为例,采用碳酸氢钠浸提、硫酸钼锑抗显色法,依据(NY/T 148-1990《石灰性土壤有效磷测定方法》),(JJG178-2007《分光光度计》),建立数学模型,确定测量不确定度的因素,评估各个不确定度分量,给出该方法测定土壤中有有效磷含量的标准合成不确定度及扩展不确定度。结果表明:当置信概率 $p=0.95$ 时,扩展不确定度 $0.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}(k=2)$ 。

关键词:土壤;有效磷;不确定度评定

中图分类号:S158.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)07-0038-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.07.0038

磷是植物生长发育的必需营养元素之一,不仅是植物体内许多化合物的组成成分,还参与植物体内的各种新陈代谢过程,植物所需磷元素的唯一来源就是通过根系吸收,而土壤有效磷含量是指能为当季作物吸收的土壤磷含量^[1-2]。施用磷肥是补充土壤有效磷的有效方法,但是过量施用磷肥,容易造成养分流失和利用率降低,从而增加环境负荷导致农业非点源污染^[3-4]。很多研究表明,磷元素成为水体富营养化的关键限制因子^[5-6],因此土壤中有有效磷的测定,对于科学施肥有着直接的指导意义。关于土壤有效磷的测定,已经提出了很多种测定方法,同时对测定方法的研究开展较多,而对于土壤有效磷测定过程中产生的不确定度研究的较少。本文以北方常见的石灰性土壤为例,采用碳酸氢钠浸提,硫酸钼锑抗显色法对测定过程中产生的不确定度进行评估,为土壤有效磷测定结果的质量水平提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试仪器及试剂为 T6 新悦分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;FZ2 恒温往复振荡器,南京土壤仪器厂。碳酸氢钠、氢氧化钠、钼酸铵、酒石酸氧锑钾、磷酸二氢钾、盐酸、硫酸、抗坏血酸均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。浸提剂、硫酸钼锑抗的配制参考标准(NY/T 148-1990《石灰性土壤有效磷测定方

法》)^[7]。

1.2 方法

1.2.1 试料制备与测定 称取通过 1 mm 筛的风干土样(GBW07459)2.50 g 于干燥的 150 mL 锥形瓶中,加入 $(25\pm1)^{\circ}\text{C}$ 的浸提剂 50.0 mL,用橡皮塞塞紧,在 $(25\pm1)^{\circ}\text{C}$ 的恒温振荡箱 $150\sim180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min,干过滤。量取 10 mL 待测液于 50 mL 容量瓶中,然后向容量瓶中加入 1 滴指示剂,用硫酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH 值约为 4.4,使溶液刚呈微黄色,加入 5.0 mL 硫酸钼锑抗溶液,加水定容混匀,于 $(25\pm1)^{\circ}\text{C}$ 下放置 30 min,于 660 nm 波长处以水为参比,用 10 mm 比色杯,测量吸光度^[8],同时做空白试验。

1.2.2 标准溶液配制 用移液管取 5 mL 有证磷标准贮备液(浓度 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),移入 1 000 mL 容量瓶,加水至标线,混匀,浓度 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.3 标准曲线绘制 分别量取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 磷标准工作溶液于 6 支 50 mL 容量瓶中,标准系列中的磷含量分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同测量方法,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,对应的磷含量为横坐标,绘制标准曲线。

1.3 建立模型

$$w = \frac{c \times v}{m} \times 5$$

式中: w 为土壤速效磷含量,以磷(P)的质量分数计; c 为查标准曲线得待测液中磷的浓度, $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; v 为浸提剂体积,mL; m 为试样的质量,g。

2 不确定度来源的识别及其分量的评定

不确定度主要来源:试料称量、试料定容、重复性测量、待测液温度、磷标准曲线回归方程及仪

收稿日期:2016-05-23

第一作者简介:牛红红(1979-),女,宁夏回族自治区固原市人,硕士,副研究员,从事环境及农产品质量安全检测研究。E-mail:113849766@qq.com。

通讯作者:蔡玉红(1964-),硕士,副教授,从事农产品质量安全检测研究。E-mail:yhcail64@163.com。

器的检测性能。

2.1 样品重复性测定

6 次测定的平均值为 $15.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准偏差为 $0.1051 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $u = \frac{0.1051}{\sqrt{6}} = 0.043 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,

$$u_{\text{rel}} = \frac{0.043}{15.36} = 0.0027。$$

2.2 样品制备引入的不确定度(u)

2.2.1 样品称量引入的不确定度 (1)称量变动性:在 50 g 以内,变动性标准偏差为 0.05 mg, 则 $u_1 = 0.05 \text{ mg}$; (2)天平校准产生的不确定度, 由电子天平的检定证书可知,其不确定度为 10.0 mg,按均匀分布计算, $u_2 = \frac{10}{\sqrt{3}} = 5.78 \text{ mg}$;

$$u_{\text{rel}} = \frac{5.78^2 + 0.05^2}{2500} = 0.0023。$$

2.2.2 定容引入的不确定度 $u(v)$ 用到 10 mL 移液管和 50 mL 容量瓶,根据(JJG196-2006)^[10] 规定,20 °C 时 10 mL 移液管、50 mL 容量瓶(A 级)的容量允差分别为 ± 0.02 、 0.05 mL 。

温度差异在 3 °C 左右,则 $V \times$ 液体膨胀系数 $\times \Delta T$,当置信概率 $p = 0.95$ 时,分别为: $10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.0063 \text{ mL}$ 、 $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.0315 \text{ mL}$ 。

$$u(V_{10v}) = \frac{0.02 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0116 \text{ mL}$$

$$u(V_{10t}) = \frac{10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.0032 \text{ mL}$$

10 mL 移液管

$$u(V_{10}) = \sqrt{u^2(V_{10v}) + u^2(V_{10t})} = \sqrt{0.0116^2 + 0.0032^2} = 0.012 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{10}) = \frac{u(V_{10})}{V_{10}} = \frac{0.012 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0.0012$$

50 容量瓶

$$u(V_{50v}) = \frac{0.05 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.029 \text{ mL}$$

$$u(V_{50t}) = \frac{0.032}{1.96} = 0.016 \text{ mL}$$

$$u(V_{50}) = \sqrt{u^2(V_{50v}) + u^2(V_{50t})} = \sqrt{0.029^2 + 0.016^2} = 0.033 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{50}) = \frac{u(V_{50})}{V_{50}} = \frac{0.033 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0.00066$$

定容引入的相对合成不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(10_v) + u_{\text{rel}}^2(50_v)}$$

$$= \sqrt{0.0012^2 + 0.00066^2} = 0.00137$$

样品制备引入的相对合成不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2 + u_{\text{rel}}^2} = \sqrt{0.0023^2 + 0.00137^2} = 0.0027$$

2.3 标准曲线回归方程产生的不确定度

2.3.1 标准储备液的不确定度 有证 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷标准储备液扩展不确定度为 0.7% ($k=2$)。

$$u(\rho) = \frac{1000 \times 0.7\%}{2} = 3.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

相对不确定度为

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \frac{u(\rho)}{1000} = \frac{3.5}{1000} = 0.0035$$

2.3.2 标准曲线绘制产生的不确定度 该过程使用 1000 mL 容量瓶 1 次, 50 mL 容量瓶 6 次, 稀释过程引入的不确定度。

(1)1000 mL 容量瓶引入的不确定度。①容量允差:根据 JJG196-2006 规定,20 °C 时 1000 mL 容量允差为 $\pm 0.40 \text{ mL}$ 。

$$u(V_{1000v}) = \frac{0.40 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.23 \text{ mL}$$

②温度带来的不确定度:

$1000 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.63 \text{ mL}$ 。当 $p = 0.95$ 时

$$u(V_{1000}) = \frac{0.63}{1.96} = 0.32 \text{ mL}$$

1000 mL 容量瓶

$$u(V_{1000}) = \sqrt{u^2(V_{1000v}) + u^2(V_{1000t})} = \sqrt{0.23^2 + 0.32^2} = 0.394 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_{1000}) = \frac{u(V_{1000})}{V_{1000}} = \frac{0.394 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0.000394$$

(2)5 mL 移液管引入的不确定度,共用 5 次。

$$u(V_{5v}) = \frac{0.015 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.0087 \text{ mL}$$

$$u(V_{5t}) = \frac{5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3}{1.96} = 0.0016 \text{ mL}$$

5 mL 移液管合成标准不确定度:

$$u(V_5) = \sqrt{u^2(V_{5v}) + u^2(V_{5t})} = \sqrt{0.0087^2 + 0.0016^2} = 0.0087 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_5) = \frac{u(V_5)}{V_5} \times 5 = \frac{0.0087 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \times 5 = 0.0087$$

(3) 50 mL 容量瓶相对标准不确定度计算, 同 2.2.2, 共用 6 次。

$$u_{\text{rel}}(V_{50}) = \frac{u(V_{50})}{V_{50}} \times 6 = \frac{0.033 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} \times 6 = 0.00396$$

整个稀释过程的合成相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{1000}) + u_{\text{rel}}^2(V_{50}) + u_{\text{rel}}^2(V_5)} = \sqrt{0.00394^2 + 0.0085^2 + 0.00396^2} = 0.0102$$

2.3.3 标准曲线拟合产生的不确定度 用最小二乘法进行拟合, 得到溶液浓度与吸光度值的回归曲线方程 $Y = 2.1321X - 0.0045$ 和相关系数 $r = 1$ 。

$$u(C) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} + \bar{C}_n)^2}{\sum_{i=1}^n (C_m - \bar{C}_m)^2}}$$

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_{0i} - (a + bC_{0i})]^2}{n - 2}}$$

采用 5 个浓度水平的磷标准溶液, 分别测定 2 次, $Y = a + bc = -0.0045 + 2.1321x$, $R^2 = 1$ 待测样品浓度的平均值 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

$$S_R = 0.001732 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n X_{0i}}{n} = \frac{(0.1 + 0.2 + 0.3 + 0.4 + 0.5)}{10} = 0.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$u(C) = \frac{0.001732}{2.1321} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{10} + \frac{(0.37 - 0.3)^2}{0.3}} = 0.000399$$

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{u(C)}{C} = \frac{0.000399}{0.37} = 0.001$$

标准溶液引入的合成相对不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.0035^2 + 0.0102^2 + 0.001^2} = 0.011$$

2.4 仪器本身引入的不确定度

试验过程中用到了 T6 新悦可见分光光度计, 计量部门提供的检定证书中描述: 透射比 $U = (0.1 \sim 0.5) \text{ nm}$ ($k = 2$), 透射比 $u_{\text{rel}} = 0.008$ 。

2.5 最终合成标准不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.0027^2 + 0.0027^2 + 0.011^2 + 0.008^2} = 0.014$$

样品测定结果:

$$w = \frac{c \times v}{m} \times 5 = \frac{0.37 \times 50}{2.5} \times 5 = 15.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

样品测定结果的合成不确定度:

$$u(w) = w \times u_{\text{rel}}(X) = 15.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.014 = 0.215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2.6 扩展不确定度

当置信概率 $p = 0.95$ 时, 包含因子 $k = 2$, 因此扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u(k = 2) = 0.215 \times 2 = 0.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

3 结论与讨论

该方法测定土壤有效性磷标准样品 GBW07459(ASA-8)的结果为: $(15.36 \pm 0.43) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [11]。测量不确定度评定重要的是找出影响测定的各个因素, 建立满足测量不确定度评定所需要的数学模型。同时可发现各因素对不确定度的贡献率, 并加以改进, 从而提高分析质量。

本法测量不确定度的主要来源为绘制标准曲线系列、样品测定重复性、液体转移、分光光度计本身引入的不确定度分量, 应采取相应的措施, 如选择精度高的量器, 提高仪器灵敏度, 增加样品测定次数等, 尽可能降低测量不确定度。

参考文献:

- [1] 王献华, 谢如林, 周柳强, 等. Olsen 法测定的土壤速效磷含量与土壤 pH 的相关性研究[J]. 地质学刊, 2008, 39(2): 200-201.
- [2] 王献华. 蔗区土壤速效磷浸提方法比较及其丰缺指标的研究[D]. 广西: 广西大学农学院, 2008.
- [3] 朱兆良. 中国土壤氮素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992.
- [4] 鲁如坤. 土壤磷素水平和水体环境保护[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(1): 4-6.
- [5] Paul J A, Withers, Stephen D, et al. Phosphorus transfer in runoff following application of fertilizer, manure and sewage[J]. Environ Qual, 2001, 30: 180-188.
- [6] Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broad balk experiment[J]. Environ. Qual, 1995, 24: 904-910.
- [7] NY/T 148-1990, 石灰性土壤有效磷测定方法[S].
- [8] JJG 178-2007, 分光光度计[S].
- [9] Cox F R, Hendrick S E S. Soil test phosphorus and clay effects on runoff water quality [J]. Environ. Qual, 2000 (29): 1582-1586.
- [10] JJF 1059.1-2012, 测量不确定度评定与表示[S].
- [11] JJG 196-2006, 常用玻璃量器检定规程[S].

(下转第 51 页)

[13] 李萍,杨小环,王宏富,等. 不同谷子(*Setaria italica* (L.) Beauv)品种对除草剂的耐药性[J]. 生态学报,2009,29(2):860-868.

[14] 王文庆,孙学保,刘金蓉,等. 不同浓度莠去津对甜高粱田间杂草及生物产量的影响[J]. 中国糖料,2016,38(3):38-39.

[15] 黄克忠,周超英. 80%莠去津可湿性粉剂防除夏玉米田杂草试验简报[J]. 上海农业科技,2010(5):140-141.

[16] 张立媛,琦明玉,国娟,等. 赤峰地区谷田除草剂防效初探[J]. 吉林农业科学,2015,40(6):80-83,100.

[17] 王节之,王根全,郝晓芬,等. 除草剂莠去津对谷子及谷田杂草的影响[J]. 山西农业科学,2008,36(9):57-59.

[18] 王艳秋,张飞,邹剑秋,等. 不同除草剂处理下高粱出苗及光合物质生产[J]. 西北农业学报,2013,22(10):108-115.

Control Effect of Different Concentrations of Herbicide Atrazine on Weed in Foxtail Millet Field

CAO Xiao-ning, WANG Jun-jie, LIU Si-chen, WANG Hai-gang, QIAO Zhi-jun

(Institute of Crop Germplasm Resources of Shanxi Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Crop Gene Resources and Germplasm Enhancement on Loess Plateau, Ministry of Agriculture /Shanxi Key Laboratory of Genetic Resources and Genetic Improvement of Minor Crops, Taiyuan, Shanxi 030031)

Abstract: The control effect of different concentrations of herbicide atrazine (before seedling after sowing) on weed in foxtail millet field was compared, which provide theoretical basis for screening suitable herbicides concentration for foxtail millet production. As a result, after spraying 25 d and 40 d, plant control effect and fresh weight control effect were the best by 4 500 mL·hm⁻² processing, and fresh weight control effect reached 83.16% and 86.43%. Compared with spraying water (CK), yield-increasing effect was the best by 2 250 mL·hm⁻² processing, increase rate was 54.31%, following 3 000 mL·hm⁻². Therefore, 2 250 mL·hm⁻² was the best concentration of herbicide atrazine for millet production.

Keywords: foxtail millet; herbicide atrazine; control effect

(上接第 40 页)

Evaluation of Uncertainty of Determination of Available Phosphorus in Soil

NIU Hong-hong, MENG Fan-lei, ZHANG Guo-hui, CAI Yu-hong

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun, Jilin 130033)

Abstract: In order to improve the level of the determination results of available P in soil, taking the common calcareous soil in north, using sodium bicarbonate extraction and acid molybdenum antimony chromogenic method, mathematics model was built, measurement uncertainty elements was identified, evaluate uncertainty degree and compound and extension uncertainties of available phosphorus content were evaluated according to (NY/T 148-1990 determination method of available phosphorus in calcareous soil) and (JJG178-2007 Spectrophotometer); The results showed that when $p=0.95$, extension uncertainty was 0.43 mg·kg⁻¹ ($k=2$).

Keywords: soil; available phosphorus; evaluation of uncertainty