

火焰光度法测定土壤中速效性钾含量的 不确定度评定

蔡玉红,樊慧梅,张之鑫,刘笑笑,马 虹,魏春雁

(农业部农产品质量安全风险评估实验室(长春)/吉林省农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/吉林省农产品质量安全学会,吉林 长春 130033)

摘要:依据 NY/T 889-2004 标准,以中性乙酸铵作为浸提剂,用火焰光度计测定了土壤中速效钾的含量,建立数学模型。结果表明:确定测量不确定度的因素,评估各个不确定度分量,给出了该方法的标准合成不确定度及扩展不确定度,如实反映了测量的置信度和准确度。当土壤中速效性钾含量为 $183.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,置信概率 $p=0.95$ 时,本方法的标准合成不确定度为 $4.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,扩展不确定度为 $8.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($k=2$)。

关键词:土壤;速效性钾;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)10-0043-03 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.10.0043

钾是植物生长必需的大量营养元素,土壤中的速效性钾是肥料三要素之一,钾营养元素直接影响着作物的产量和品质,科学研究或农业生产中要经常测定土壤中速效性钾的含量。一切测量结果都不可避免地具有不确定度,以往,对实验测量数据的质量是以传统误差理论进行评定的,即测量值与真值之差,由于真值是理想值,不可能测量,所以,测量误差是个不可知量,更不能用误差来表示测量结果。测量结果的表述必须同时包含被测量值及与该值相关的测量不确定度^[1-2],测量结果的可用性很大程度上取决于其不确定度的大小。JJF 1059-1999^[3]给出测量不确定度的定义,表征合理赋予被测量之值的分散性^[4],与测量结果相联系的参数,是表征测量的真值所处量值范围的评定,它按某一置信概率给出真值可能落入的区间。检验检测结构逐步开展测量不确定度的评定和应用,能够提供包含置信水平的测定结果不确定度的检测数据^[5],依据 NY/T 889-2004 土壤速效钾和缓效钾含量的测定^[6],正确评估该方法的不确定度,给出测量结果的可信程度,以使测量结果对农业生产、改良土壤及合理施肥具有理论指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料

试验所用的仪器设备有 6400-A 火焰光度计(JJG 630-2007)^[7]及 FZ2 恒温往复振荡器;试剂乙酸铵购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 称取通过 1 mm 孔径筛的风干土试样(GBW07416a)5.0 g 于干燥 100 mL 三角瓶中,加入 50.0 mL 乙酸铵溶液,盖紧橡胶塞,在 $20 \sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150 \sim 180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡 30 min,干过滤。以浓度 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液调节仪器零点,滤液直接在火焰光度计上测定,同时做空白试验。

1.2.2 钾标准溶液配制 用移液管量取 10 mL 有证钾标准贮备液(浓度 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),于 100 容量瓶中,用乙酸铵溶液定容至标线,混匀,浓度即为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.3 标准曲线绘制 分别吸取钾标准溶液 0、3.00、6.00、9.00、12.00、15.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用乙酸铵溶液定容,标准系列中的钾含量分别为 0、6、12、18、24、30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,同测量方法,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,对应的钾含量为横坐标,绘制标准曲线。

1.2.4 建立模型

$$W = \frac{c \times V}{m}$$

式中: W 为土壤速效性钾含量,以钾(K)的质量分数表示; c 为查标准曲线而得待测液中钾的浓度数值, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为浸提剂体积的数值, mL; m 为试样的质量的数值, g。

收稿日期:2016-09-17

第一作者简介:蔡玉红(1964-),女,河北省深州市人,硕士,副教授,从事环境及农产品质量安全检测工作。E-mail: yhcail64@163.com。

通讯作者:魏春雁(1962-),女,吉林省辉南县人,博士,教授,从事环境及农产品质量安全检测与风险评估工作。E-mail: weichy@yeah.net。

2 不确定度来源的识别及其分量的评定

不确定度主要来源于5个方面:试料称量、试料定容、重复性测量、待测液温度、钾标准曲线回归方程及仪器的检测性能。

2.1 样品重复性测定 $u(\bar{X})$

6次测定的平均值为 $183.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准偏差为 $1.522 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,

$$u(\bar{X}) = \frac{1.522}{\sqrt{6}} = 0.621 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$u_{\text{rel}}(\bar{X}) = \frac{0.621}{183.2} = 0.0033$$

2.2 样品前处理引入的不确定度 $u(m)$

2.2.1 样品称量引入的不确定度 $u(m1)$ 称量不确定度来自两个方面:

(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,

$$u(m1) = \frac{10}{\sqrt{3}} = 5.78 \text{ mg}$$

$$u_{\text{rel}}(m1) = \frac{\sqrt{5.78^2 + 0.05^2}}{2500} = 0.0023$$

2.2.2 样品浸提引入的不确定度 $u(v)$ 用到50 mL量筒,根据JJG196-2006^[8]规定,20℃时50 mL量筒(A级)的容量允差为 $\pm 0.5 \text{ mL}$ 。温度差异在3℃左右,则 $V \times$ 液体膨胀系数 $\times \Delta T$,当 $p=0.95$ 时, $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.032 \text{ mL}$ 。

$$u(v_{50v}) = \frac{0.5 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.29 \text{ mL}$$

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

$$u(v_{50}) = \sqrt{u^2(v_{50v}) + u^2(v_{50t})} = \sqrt{0.29^2 + 0.016^2} = 0.29 \text{ mL}$$

样品制备引入的相对合成不确定度

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(v)^2} = \sqrt{0.0023^2 + 0.0058^2} = 0.00623$$

2.3 标准曲线回归方程产生的不确定度 $u(y)$

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

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

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

2.3.2 标准曲线绘制产生的不确定度 $u(f)$

该过程使用100、50 mL容量瓶,10、5 mL移液管分别1、6、4、3次。据JJG196-2006^[5]规定,20℃时容量允差分别为0.1、0.05、0.02、0.015 mL,温度差异在3℃左右,则 $V \times$ 液体膨胀系数 $\times \Delta T$,当 $p=0.95$ 时,分别为: $100 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.063 \text{ mL}$, $50 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.032 \text{ mL}$, $10 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.0063 \text{ mL}$, $5 \times 2.1 \times 10^{-4} \times 3 = 0.0032 \text{ mL}$ 。

稀释过程引入的不确定度。

(1)100 mL容量瓶引入的不确定度

①容量允差

$$u(f_{100v}) = \frac{0.10 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$$

②温度带来的不确定度

$$u(f_{100t}) = \frac{0.063}{1.96} = 0.032 \text{ mL}$$

100 mL容量瓶

$$u(f_{100}) = \sqrt{u^2(f_{100v}) + u^2(f_{100t})} = \sqrt{0.058^2 + 0.032^2} = 0.066 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(f_{100}) = \frac{u(f_{100})}{f_{100}} = \frac{0.066 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0.00066$$

(2)50 mL容量瓶引入的不确定度(共用6次)

①容量允差

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

②温度带来的不确定度

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

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

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

(3)10 mL移液管引入的不确定度(共用4次)

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

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

(3)10 mL移液管

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

$$u_{\text{rel}}(f_{10}) = \frac{u(f_{10})}{f_{10}} \times 4 = \frac{0.012 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 4 = 0.0048$$

(4) 5 mL 移液管引入的不确定度(共用 3 次)

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

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

$$u(f_5) = \sqrt{u^2(f_{5v}) + u^2(f_{5t})} = \sqrt{0.0087^2 + 0.0016^2} = 0.087 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(f_{10}) = \frac{u(f_{10})}{f_{10}} \times 3 = \frac{0.012 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \times 3 = 0.0036$$

整个稀释过程的合成相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(f) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(V_{50}) + u_{\text{rel}}^2(V_{10}) + u_{\text{rel}}^2(V_5)} = \sqrt{0.00066^2 + 0.00396^2 + 0.0048^2 + 0.0036^2} = 0.0072$$

2.3.3 标准曲线拟合产生的不确定度 $u(C)$

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 $r = 1$ 。

$$u(C) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{C} - \bar{C}_0)^2}{\sum_{i=1}^n (C_{0i} - \bar{C}_0)^2}}$$

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

采用 5 个浓度水平的钾标准溶液,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 $18.3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

$$S_R = 0.00125 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\bar{C}_0 = \frac{\sum_{i=1}^n X_{0i}}{n} = \frac{(6 + 12 + 18 + 24 + 30)}{10} = 9 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$u(C) = \frac{0.00125}{1.0019} \sqrt{\frac{1}{6} + \frac{1}{10} + \frac{(18.3 - 9)^2}{9}} = 0.00389$$

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{u(C)}{C} = \frac{0.00389}{18.3} = 0.0002$$

标准溶液引入的合成相对不确定度

$$u_{\text{rel}}(y) = \sqrt{0.0035^2 + 0.0072^2 + 0.0002^2} = 0.0080$$

2.4 仪器本身引入的不确定度 $u(l)$

试验过程中用到了 6400-A 火焰光度计,

$$u_{\text{rel}}(l) = 0.01 (k = 2)。$$

2.5 最终合成标准不确定度

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{0.0033^2 + 0.00623^2 + 0.0080^2 + 0.01^2} = 0.023$$

样品测定结果:

$$w = \frac{c \times v}{m} = \frac{18.32 \times 50}{5} = 183.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

样品测定结果的合成不确定度:

$$u(w) = w \times u_{\text{rel}}(X) = 183.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.023 = 4.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2.6 扩展不确定度

当置信概率 $p = 95\%$ 时,包含因子 $k = 2$,因此扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u(k = 2) = 4.21 \times 2 = 8.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

报告结果:标准样品 GBW07416a 土壤中速效性钾含量为: $(183.2 \pm 8.42) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

相对不确定度分量如图 1 所示。火焰光度法测定土壤中速效性钾含量的测量不确定度的贡献率由小到大依次为样品重复性测定、样品制备、标准曲线回归方程及火焰光度计。在测定中要选择相关性较好的标准曲线和优化仪器参数,降低不确定度值。不确定度计算模型中未考虑检测过程中人员读数带来的测量误差。

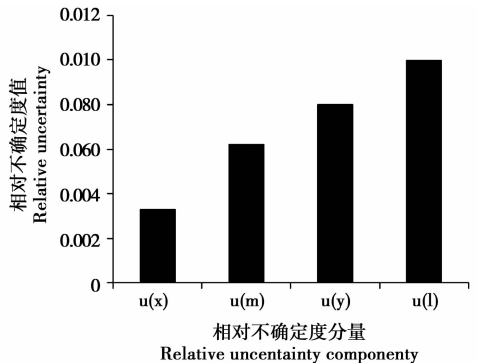


图 1 相对不确定度分量值

Fig. 1 The relative uncertainty components value

参考文献:

- [1] 张成梯. 测量不确定度评定中的若干问题[J]. 中国测试技术, 2007, 33(5): 24-28.
- [2] 倪育刁. 实用测量不确定度评定[M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [3] 国家质量技术监督局. JJF 1059. 1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2006.
- [5] 中国实验室国家认可委员会. ISO/IEC 17025:2005 检测和校准实验室认可准则[S]. 中国实验室国家认可委员会, 2005.
- [6] NY/T 889-2004 土壤速效钾和缓效钾含量的测定[S].
- [7] JJG 630-2007《火焰光度计》[S].
- [8] 国家质量技术监督局. JJG 196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

竹芋专用长效肥料氮磷钾释放规律研究

王男男¹,王殿武¹,陈延华²,宫延刚²,董 晔^{1,2},薛文涛²,王甲辰²

(1. 河北农业大学 资源与环境学院,河北 保定 071001;2. 北京市农林科学院 植物营养与资源研究所,北京 100097)

摘要:为优化家庭长效花卉肥料配方,进一步研究简约水肥一体化,以“青苹果”竹芋盆栽试验得出的养分配方为依据,共设7个处理采用室内分析的方法研究了该专用长效肥料的养分规律。结果表明:加水冲洗药片状肥料基本上能够实现可控的EC、pH和硝态氮、磷和钾的均匀和长时间释放,且冲洗时长比片数对冲洗液中电导率、pH、硝态氮、磷、钾的量更有明显影响。同时,养分释放时间与氮、磷、钾累积释放率呈线性关系,用于竹芋的长效片状肥料需在原有基础上添加一定量的固体磷酸,减少硝态氮、磷、钾原料的用量。

关键词:长效肥料;养分释放;竹芋

中图分类号:S147.4;S682.1⁺61 文献标识码:A 文章编号:1002-2767(2016)10-0046-05 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.10.0046

我国花卉资源丰富,被誉为世界园林之母。近几年花卉行业产值(包括鲜切花、盆花、盆景、绿化苗木等)每年都以上10%以上的速度进行增长,至2002年已达到2 000亿美元^[1]。在无土栽培中,施肥是获取高品质花卉的关键技术之一^[2-3],但在实际实施中,北方地区家庭园艺长期浇灌偏碱性自来水,造成了观赏植物生长介质偏碱性,致

使部分养分失去活性,营养变得不均衡,株体变弱,病害也相应伴随,观赏性变差甚至死亡^[4-5]。但绝大多数民众既不知道根本原因,又不知道如何矫正。此外,利用盆栽直接生产的竹芋的企业和采用软化处理自来水后再配制营养液浇灌,生产成本偏高。亟需研究一种可以使用自来水浇灌的、长效的、集浇水、施肥、调酸一体化的新型长效肥料。

本研究以青苹果竹芋盆栽试验研究出的养分配方为基础,把全养分与骨架粉剂、粘合剂、脱模剂、固体磷酸和添加剂复合均匀,用药品压片机压成一定直径和厚度的片状肥料。使用时,把片状肥料装小网兜放在花盆基质表面,在其上在一定时间内浇适量的水,实现多次浇水、施肥、调酸一

收稿日期:2016-07-16
基金项目:北京市农林科学院科技创新能力建设资助项目(KJ CX20140412)
第一作者简介:王男男(1988-),女,河北省沧州市人,在读硕士,从事土壤养分资源与利用研究。E-mail: 376874686@qq.com。
通讯作者:王甲辰(1965-),男,博士,研究员,从事功能肥料、庭院园艺肥料与施肥研究。E-mail: 13021121195c@163.com。

Evaluation of Uncertainty of Determination of Exchangeable Potassium in Soil by Flame Photometry

CAI Yu-hong, FAN Hui-mei, ZHANG Zhi-xin, LIU Xiao-xiao, MA Hong, WEI Chun-yan
(Agricultural Product Quality Safety Risk Evaluation Laboratory of The Department of Agriculture, Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research Institute of Jilin Academy of Agricultural Sciences, Society of Agricultural Products Quality and Safety of Jilin Province, Jilin, Changchun 130030)

Abstract: According to NY/T 889-2004, taking neutral ammonium acetate as the extraction agent, the content of available potassium in the soil was determined by using flame photometer, mathematics model was builded, elements of measurement uncertainty was identified, components of each uncertainty were evaluated, standard compound uncertainty and extension uncertainty of this method were put forward. When exchangeable potassium content of soil was 1.832 mg·kg⁻¹, confidence probability $p=0.95$, standard compound uncertainty was 4.21 mg·kg⁻¹, the extension uncertainty was 8.42 mg·kg⁻¹ ($k=2$) of this method.

Keywords: soil; exchangeable potassium; evaluation of uncertainty