光电直读光谱仪分析铝及铝合金中 Fe 元素含量的不确定度评定

张 艳, 关 予

(郑州铝业股份有限公司质技部, 河南 郑州 450051)

摘要: 对光电直读光谱测定铝及铝合金中 Fe 元素含量不确定度的产生原因进行了分析, 并对 Fe 含量测定结果的不确定度进行了仔细地评定, 从而明确了提高准确度的方法。

关键词: 光电直读光谱; 铝合金; Fe; 不确定度

中图分类号: TG115.33 文献标识码: B 文章编号: 1002-1752(2007)09-70-3

Evaluation of uncertainty in determination of Fe in aluminum or aluminum alloy for analyzing by photoelectric direct - Reading spectrometry

ZHANG Yan, GUAN Yu

(Zhengzhou Aluminum Industry Co., Ltd., Zhengzhou 450051, China)

Abstract: The spectrometry direct - reading determinates the Fe element content in aluminum and the aluminum alloy uncertainty production reason has carried on the analysis, and carried on to the Fe content determination result uncertainty has evaluated carefully, thus was clear about enhanced the accuracy the method.

Key words: photoelectric direct - Reading spectrometry; aluminum alloy; Fe; Uncertainty

人们习惯于使用准确度来表示测量结果的质量, 而准确度用绝对误差或相对误差表示是个定性概念^[1]。用准确度表示测量结果存在以下问题: 第一, 误差与测量真值有关, 真值本身就包含一定的不确定, 故而误差是不确定的; 第二, 误差在合成时, 合成方法一直无法统一。通常测量结果包含两个部分: 一是测量结果本身, 二是测量结果可置信的程度即不确定度, 只有包含可置信的范围, 测量结果才有意义^[2]。本文针对光电直读光谱法测定铝及铝合金中 Fe 元素含量不确定度的产生原因进行分析, 并对 Fe 含量测定结果的不确定度进行仔细地评定, 确定和计算了测定过程各不确定度分量, 并最后整体合成, 为建立有效的质量控制方法提供科学依据, 从而明确提高准确度的方法。

1 依据及过程描述

依据 GB/T7999-2000 标准。

用铣床将试样表面加工成光洁平面, 置于 DV-6 直读光谱仪激发台上(光谱仪已经过标准试样校准), 加电激发, 平行测试三次取平均值。

2 不确定度来源分析

影响光谱分析元素不确定度的因素有:

(1) 人员, 测试人员对试样的激发操作点不同引起测试结果偏差。

(2) 仪器, 光谱仪计量的局限性, 如稳定性; 光谱仪的工作曲线的不确定度; 标准试样的不确定度及由此引起的分析曲线的不确定度。

(3) 样品的内在成分不均匀及制样表面的光洁度。

(4) 分析方法本身的不确定度。

(5) 环境, 温度、湿度的变化, 电流、电压及仪器所需氩气流量的稳定性。

3 建立数学模型

$$y = x + b$$

式中: b——校正值。

4 分析计算各相对标准不确定度

4.1 光谱仪的相对标准不确定度

用 DV-6 直读光谱仪测定一个固定的标准电压 3500mV, 连续测 12 次, 分别得到以下数据: 3431, 3431, 3431, 3432, 3431, 3431, 3431, 3431, 3429, 3431, 3431, 3431。平均值为 3431。用贝塞尔公式。

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_k - \bar{x})^2$$

可求出: $S = 0.674$

因为标准电压的平均测量值是重复条件下多次测量的算术平均值, 属于正态分布。本次测试自由度 $\nu = 12 - 1 = 11$, 查 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》的附录 A, 可知, 在取 95% 的置信水准时, $t_{95}(11) = 2.20$, 因此: $U = S \times t_{95}(11) = 0.674 \times 2.20 = 1.483$, 取两位有效数字, $U \approx 1.48$, $U_{1,rel} = U/x \times 100\% = 1.48/3431 \times 100\% = 0.043\%$

4.2 光谱仪工作曲线的相对标准不确定度

根据光谱仪的工作原理可知分析曲线的不确定度与含量范围关系较大, 用编号 E411-6 的一套铝光谱标准样品, 获得 6 个点的坐标, 制作 Fe 元素的分析曲线(波长: 2714)。计算机以最小二乘法拟合出 Fe 分析曲线: $C = -1.04710 \cdot 10^{-14} I^2 - 3.060 \times 10^{-10} I + 7.069 \times 10^{-5}$, 统计如表 1 所示。

表 1 统计数据

强度	真值	计算值	残差值	残差值百分比, %
1101	0.0390	0.0387	0.0003	0.8029
2736	0.1500	0.1526	0.0026	-1.7298
5480	0.3450	0.3411	0.0039	1.1242
9237	0.5950	0.5963	-0.0013	-0.2185
14609	0.9600	0.9613	-0.0013	-0.1313
20887	1.4000	1.3996	0.0004	0.0305

说明: 残差值的百分比由计算机计算得来, 带有补偿值。

本文以试验的残差值的百分比进行分析曲线不确定度的评定。由表 1 可知残差值的百分比平均值为 $(0.8029\% - 1.7298\% + 1.1242\% - 0.2185\% - 0.1313\% + 0.0305\%) / 6 = -0.0203\%$ 。根据贝塞尔公式得到: 残差值的百分比的标准偏差为 0.996%。因为本曲线取 6 个点, 则残差值百分比的平均值的标准偏差即 $U_{2,rel} = S/6^{1/2} = 0.407\%$ 。

4.3 标准试样的相对标准不确定度(见表 2)

表 2 标准试样的相对标准不确定度

标样 编号	元素	标样 定值	标准 偏差, %	数据 组数	$U_3 = \text{标准}$ 偏差/ $8^{1/2}$	$U_{3,rel} =$ $U_3/\text{标样定值, \%}$
E412B	Fe	0.039	0.0003	8	0.00011	0.282
E414B	Fe	0.345	0.0040	8	0.00141	0.409
E413B	Fe	1.40	0.016	8	0.00566	0.404

4.4 样品的相对标准不确定度

取试样 50324-2, 分别车制 3 次, 平行测其 Fe 元素含量如表 3, 可知 3 次车制总平均值为 0.392, 同样根据贝塞尔公式得 $S = 0.0047$, 那么 $U = S/3^{1/2} = 0.0027$, $U_{4,rel} = U/0.392 = 0.574\%$ 。

表 3 试样车制后 Fe 元素含量表

车制次数	Fe 含量, %	Fe 含量, %	Fe 含量, %	Fe 含量平均值, %
第一次车制	0.396	0.395	0.397	0.396
第一次车制	0.391	0.393	0.385	0.390
第一次车制	0.387	0.389	0.391	0.389

4.5 分析方法本身的不确定度

根据 GB/T 7999-2000《铝及铝合金光电(测光法)发射光谱分析方法》中有关内容可知, 铝及铝合金中合金元素及杂质元素, 光电(测光法)发射光谱分析的精密密度^[3]如表 4。

表 4

测定元素含量, %	波动系数, %	测定元素含量, %	波动系数, %
≤ 0.001	15	$> 0.10 \sim 1.0$	2
$> 0.001 \sim 0.01$	10	$> 1.0 \sim 8.0$	1
$> 0.01 \sim 0.10$	5	> 8.0	1.5

以含量 $> 0.10\% \sim 1.0\%$ 为例, 根据表 4 可知, 波动系数为 2%, 可以理解为是在分析结果的基础上 $\pm 2\%$, 即半范围为 2%, 服从矩形分布 $U_{5,rel} = 2\% / 3^{1/2} = 1.155\%$ 。

4.6 人员、环境对测量不确定度的影响

由于本试验采用自动化设备进行检测工作, 环境稳定, 人员和环境对测量不确定度基本没有影响, 在此予以忽略。

5 合成相对标准不确定度

各个对不确定度影响的因素相互独立,即各个分量无关,因此

$$U_{rel} = (U_{1rel}^2 + U_{2rel}^2 + U_{3rel}^2 + U_{4rel}^2 + U_{5rel}^2)^{1/2} = (0.043\%^2 + 0.407\%^2 + 0.409\%^2 + 0.574\%^2 + 1.155\%^2)^{1/2} = 2.588\%$$

6 扩展不确定度的评定

光谱分析铝及铝合金中各元素的含量,其测量不确定度为正态分布,包含因子 $K=2$,因此相对扩展不确定度为: $U_{rel} = 2 \times 2.588\% = 5.18\%$ 。

扩展不确定度为: $U = 0.392 \times 5.18\% = 2.03\%$ 。

7 结 语

采用光电直读光谱法直接测定 Fe 的成分,其含

量为 $(0.392 \pm 0.00203)\%$ 。本次对 Fe 的测量结果不确定度进行评定,其测量结果不确定度由多个分量组成,这些分量基本上考虑了测量过程中系统效应和随机效应所导致的测量结果不确定度。这种评定方法从各个分量计算到合成,思路清晰,直观,过程清楚,考虑因素较全面、明确。对测量结果的不确定度进行评定,反映了测量结果的科学性,有利于实验室质量控制。

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示 [S]. 北京: 中国计量出版社, 1999: 13; 24.
- [2] 上海测试计量研究所. 常用测量不确定度评定方法及应用实例 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2000: 642-646.
- [3] GB/T7999-2000《铝及铝合金光电(测光法)发射光谱分析方法》[S].

(责任编辑 武红林)

· 行业资讯 ·

本刊加入“万方数据——数字化期刊群”的声明

为了实现期刊编辑、出版工作的网络化,本刊现已入网“万方数据——数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的稿件文章,将一律由编辑部统一纳入“万方数据——数字化期刊群”,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投他刊或特别声明需另作处理。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

“万方数据——数字化期刊群”是国家“九五”重点科技攻关项目。本刊全文内容按照统一格式制作,读者可上网查询浏览本刊内容,并征订本刊。

《轻金属》编辑部

2007 年 9 月