

文章编号:1673-9981(2009)03-0210-03

# 光电直读光谱分析法测定锡青铜中 锡不确定度的评定

孙红英, 谢 辉, 周志平

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510650)

**摘 要:**对直读光谱法测定锡青铜中锡的不确定度分项进行了评估, 影响测量结果的主要不确定分量为:校准工作曲线的不确定度、标样定值的不确定度及测量随机性的不确定度。控制影响不确定度的主要因素,可以减少测量不确定度,保证分析结果的准确性。该法也适合其他元素不确定度的评定。

**关键词:**锡青铜; 锡; 不确定度; 直读光谱

**中图分类号:** O433.59

**文献标识码:** A

锡青铜是历史上应用最早的一种合金, 有较高的强度、良好的耐蚀性、耐磨性和铸造性能, 为了节约成本或改善铸造、力学和耐磨性能, 锡青铜中常加入 P, Zn, Pb 等。锡青铜中锡含量是一项重要的指标, 常规分析方法通常为 ICP 法、容量法和比色法。其中容量法分析繁琐、时间长, 而 ICP 法和比色法的分析误差较大, 有可能影响产品是否合格的判定。采用直读光谱分析法测定锡青铜中的锡, 分析速度快, 但分析结果的准确性有待考察。本文用直读光谱仪测定锡青铜中的锡含量, 通过对其不确定度的分析, 考察了该方法分析结果的准确性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

SPECTROLAB 直读光谱分析仪; 砂带磨样机

### 1.2 测定原理及数学模型

样品通过高压火花放电激发生成原子蒸气, 将蒸气中的原子或离子激发后产生的特征光谱引入到光谱仪的分光室中, 通过色散元件将光谱色散成各光谱波段, 根据每个元素发射的波长, 通过光电倍增

管测出每条谱线的强度。每种元素的发射光谱强度正比于样品中各元素的含量。对未知样品进行分析前, 先选择好分析程序, 再对仪器进行类型标准化, 计算机根据待测元素的强度在校准曲线上查出该元素的含量, 并直接读出。测量结果是重复数次测量的平均值, 数学模型<sup>[1]</sup>为:

$$Y = \bar{X} \quad (1)$$

式(1)中:  $\bar{X}$ ——被测试样某元素含量的读出平均值,  $Y$ ——被测试样某元素含量的测定结果。

### 1.3 测定条件

氩气纯度高于 99.999%, 温度为 20~25 °C, 测量条件列于表 1。

表 1 测量条件  
Table 1 Determination conditions

条件	曲线积分	频率/Hz	测量时间/s
冲洗			2
预燃火花 2	3018	300	15.0
火花 3	3019	300	5.0
火花 1	3011	300	4.0
火花 2	3017	200	5.0

收稿日期: 2008-11-12

作者简介: 孙红英(1967-), 女, 湖南宁乡人, 高级工程师, 硕士。

2 结果与讨论

2.1 校准工作曲线引起的不确定度

工作曲线是预先激发一系列标准样品绘制而成的.该曲线储存在分析程序中,每次分析样品时用该曲线校准后,再激发分析试样,测出样品含量.分析锡青铜中的锡是采用 Cu-60Cu/Sn/Pb-alloys 程序.

由于一系列标样的化学成分标值的误差、标样材质的差异以及数学处理拟合曲线时对数据的修正等方面原因导致绘制曲线产生偏差,所以有必要选择与待测成分含量接近、材质相同的标样,在相同的分析条件下进行类型标准化,并对仪器进行校正.将 5 个标准样品分别重复 6 次进行类型标准化后测得的数据列于表 2.

表 2 标准样品的实测数据  
Table 2 Results of standards analysis

样品编号	标准含量 $w(\text{Sn})/\%$	测量值 $w(\text{Sn})/\%$						$\bar{w}(\text{Sn})/\%$	标准偏差/ $\%$
		1	2	3	4	5	6		
BYG2003-1	2.00	1.98	1.97	1.98	2.00	2.02	1.96	1.98	0.0229
BYG2003-2	2.88	2.90	2.89	2.88	2.87	2.89	2.90	2.89	0.0099
BYG2003-3	3.96	3.96	3.96	3.95	3.96	3.94	3.93	3.95	0.0129
BYG2003-4	5.03	5.00	5.05	5.01	5.03	5.03	5.05	5.03	0.0195
BYG2003-5	6.37	6.36	6.32	6.33	6.33	6.34	6.35	6.34	0.0158

根据表 2 各标准样品由直读光谱测得的实验标准偏差,计算出测量过程的合并样本标准差  $S_p$ ,即不确定度<sup>[2]</sup>.

$$S_p^2(x_1)=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^mS_i^2=u^2(x_1), \tag{2}$$

式(2)中: $m$ ——测量组数, $S_i$ ——各组实验标准偏差.由式(2)和表 2 可得:

$$u^2(x_1)=\frac{1}{5}[(0.0229\%)^2+(0.0099\%)^2+(0.0129\%)^2+(0.0195\%)^2+(0.0158\%)^2] \tag{3}$$

则  $u(x_1)=0.0168\%$ .

2.2 光谱标样定值所产生的不确定度

标准样品证书标明的各标样的标准偏差列于表 3.根据被测样品的锡含量范围,选择对应的标准样品 BYG2003-5,其中  $w(\text{Sn})=6.37\%$ ,标准偏差为 0.02%,测量组数为 6,计算标样定值的不确定度为:

$$u(x_2)=\frac{S_p(x_2)}{\sqrt{n}}, \tag{4}$$

$$u(x_2)=\frac{0.02}{\sqrt{6}}=0.0082\%. \tag{5}$$

表 3 标样定值及标准偏差

Table 3 Value and deviations of standards

标样定值 $w(\text{Sn})/\%$	标准偏差/ $\%$	测量组数
2.00	0.05	6
2.88	0.03	6
3.96	0.06	6
5.03	0.06	6
6.37	0.02	6

2.3 测量过程随机性引起的不确定度

实验室在安装仪器和日常使用中可保证温度、湿度、震动、灰尘、氩气纯度和压力等环境条件符合光谱仪的要求.在测量过程中这些因素的波动、样品的表面处理及仪器的稳定性等对分析结果的影响包含在随机性中,对样品的同一表面激发 6 次测得的锡含量列于表 4.

根据贝塞尔公式,计算其标准偏差<sup>[2]</sup>为:

$$s(C_i)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n(C_i-\bar{C})^2}{n-1}}=0.017\%. \tag{6}$$

表 4 样品的测量值  
Table 4 Results of sample analysis

次数	测量值 $w(\text{Sn})/\%$	$\bar{w}(\text{Sn})/\%$
1	6.32	6.30
2	6.29	
3	6.29	
4	6.32	
5	6.28	
6	6.29	

一般测量样品时,至少激发 3 次,取其平均值.由测量过程随机性引起的不确定度为:

$$u(x_3)=\frac{s(C_1)}{\sqrt{3}}=0.0098\%.$$
 (7)

2.4 合成不确定度  $u(x)$

合成不确定度由以上彼此独立的各项的不确定度计算出来,为合成方差的正平方根<sup>[2]</sup>,即:

$$\begin{aligned} u(x) &= \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + u(x_3)^2} \\ &= \sqrt{(0.0168\%)^2 + (0.0082\%)^2 + (0.0098\%)^2} \\ &= 0.021\%. \end{aligned}$$
 (9)

2.5 扩展不确定度的评定及结果表示

取置信概率  $p=95\%$ ,包含因子  $k=2$ ,则扩展不

确定度为: $U_{95}=k \cdot u(x)=0.042\%$ ,测量值为: $w(\text{Sn})=(6.30 \pm 0.05)\%$ .

3 结 论

采用直读光谱法测定锡青铜中锡的含量为  $(6.30 \pm 0.05)\%$ ,置信概率为  $95\%$ ,包含因子  $k=2$ .影响锡分析结果的主要因素是校准工作曲线的不确定度、标样定值的不确定度及样品分析随机性的不确定度,其中校准工作曲线不确定度影响最大.在样品分析中,控制影响不确定度的主要因素,可减少测量结果的不确定度,保证分析结果的准确性.本文介绍的直读光谱法测定锡青铜中锡含量的不确定度的评定方法也适合于其他元素的评定.

参考文献:

[1] 原怀保,李月红.发射光谱分析法测量不确定度的评定与应用[J].光谱实验室,2007,24(3):396-398.  
[2] 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.

Evaluation of uncertainty in the determination of  
Sn in tin bronze by photoelectric direct reading spectrometry

SUN Hong-ying, XIE Hui, ZHOU Zhi-ping

(Analytical & Testing Research Center,Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals,Guangzhou 510650,China)

**Abstract:** The uncertainty in the determination of Sn in tin bronze was evaluated by Photoelectric Direct Reading Spectrometry. The uncertainties including calibration curve, standard value, and randomness of measurement have a great influence on the determination. Therefore,controlling the above factors can effectively reduce the measurement uncertainty and make the analytical results more accurate. This method is also suitable for the evaluation of uncertainty in the determination of other elements.

**Key words:** tin bronze; Sn; uncertainty; direct reading spectrometry