

复合肥钾含量检验中操作与检测结果的误差分析

乔亚芬

晋城市综合检验检测中心 山西晋城 048000

摘要: 在进行复合肥钾含量检验时, 由于检验方法不同, 其检测结果也存在一定的误差。因此, 在对复合肥钾含量进行检验时, 需要对结果进行误差分析。根据对钾含量的检验结果进行分析, 可以发现复合肥钾含量检验过程中的误差, 进一步分析误差原因, 为后续的科学分析提供一定的依据。为了能够进一步对检验过程进行更加准确的评估, 本文提出相关改进措施, 能够更加精确地测量出样品中钾元素含量, 提高检验效率。

关键词: 复合肥检验; 称样量; 钾含量; 检测结果; 误差

Error analysis of operation and test results in potassium content test of compound fertilizer

Yafen Qiao

Jincheng Comprehensive inspection and Testing Center, Shanxi, Jincheng 048000

Abstract: When conducting potassium content tests for compound fertilizers, there can be variations in the test results due to differences in testing methods. Therefore, it is necessary to perform error analysis on the results when determining the potassium content in compound fertilizers. By analyzing the results of potassium content tests, errors in the process of testing compound fertilizer potassium content can be identified. Further analysis of the reasons for these errors provides a basis for subsequent scientific analysis. In order to conduct a more accurate assessment of the testing process, this paper proposes relevant improvement measures that can lead to a more precise measurement of potassium element content in samples, ultimately enhancing the efficiency of the testing process.

Keywords: Compound Fertilizer Inspection; Weigh The Sample; Potassium Content; Test Results; Error

引言:

随着我国化肥使用量不断增加, 有害物质残留问题也日益突出。复合肥钾含量检验中操作与检测结果的误差分析, 可以帮助实验人员更高效、精确检测出复合肥中钾含量, 有效提高复合肥的利用率, 降低复合肥的过量使用, 减少复合肥施用量, 不影响肥效。而且, 复合肥中钾含量是复合肥产品检测参数中必做的一项, 对判定复合肥钾含量是否合格及复合肥总养分的计算都有影响, 我们必须对复合肥钾含量进行精确检测, 以确保能够满足复合肥生产及使用需要。

一、复合肥中测定钾元素方法分析

根据GB/T8574-2010《复混肥料中钾含量的测定 四苯硼酸钾重量法》标准规定, 复合肥中钾含量以氧化钾质量分数表示, 检测复合肥中氧化钾含量的方法流程主要有以下步骤。

1. 坩埚处理

坩埚用后洗净, 用丙酮浸泡过夜。根据样品检测情况准备实验需要的坩埚。先用洗剂清洗, 用热的纯水(60℃以上)抽滤3遍, 再120℃烘干1.5h, 冷却后称量, 冷却过程要在干燥器中进行, 一般要冷却半小时以上, 放干燥器保存。坩埚可用铅笔在底部砂芯上标记。提前做坩埚恒重, 并记录。

选取的坩埚要仔细挑选, 抽滤速度过快的有可能坩埚出现漏洞, 过慢的有可能玻璃砂芯出现堵塞。都会影响结果的重复性。尽量挑选过滤速度接近的系列坩埚。

2. 称样

针对已有钾含量标注的复合肥样品, 依据标准要求称取含氧化钾含量约400mg的样品, 针对盲样, 建议称样一般取 $2.0g \pm 0.1g$, 钾含量高的样品, 不建议过低放低称样量, 可以通过减少吸取样品溶液量进行检测。天平

室要保证室内环境温度恒定,称量室天平不会漂移,很稳定。样品称好后转移到容器内时要倒干净,称量纸倒完样品后要再次称量,用差减法记录样品实际称取量。

3. 样品处理

样品加热煮沸好后,为了节省时间,可用冰水直接冷却至室温。定容先加蒸馏水加到接近刻度,再用滴管滴加至刻度,盖好瓶塞,再摇匀。

样品溶液经过滤后,按要求吸取试液。试液处理加EDTA,可过量加一些,滴加酚酞用6滴,滴加氢氧化钠用一次性塑料滴管(1mL容量),滴加颜色要深一些,待出现红色后再过量1mL,尽量让所有试样及空白红色保持一致。加热煮沸15min,如果用电炉加热,这个过程很容易出现爆沸,可在容器中加入一根玻璃棒导热。沸腾后要把温度调低,及时关注液面,切不可蒸干。

4. 滴加沉淀

事先算好沉淀剂用量,通常量取沉淀剂27mL。若感觉烧杯壁上有样品没有冲下来,用水冲洗一下。采用一次性塑料滴管滴加沉淀剂,滴加过程必须边搅拌边滴加,空白也得逐滴滴加,速度可适当快一些,加完后静置半小时以上。

5. 洗涤过程

标准对倾滤法的描述不够详细,有关具体操作可参照《化验员读本》。先开泵,再放坩埚,上清液倒完,用四苯硼酸钠洗涤液加烧杯里洗涤沉淀,先倒到坩埚里1/3,再加洗涤液到烧杯里,洗涤后转移一半,最后用洗涤液在烧杯里洗涤所有沉淀,全部转移到坩埚里,抽干后再用洗涤液洗涤几次,每次先洗涤烧杯,再转移到坩埚里,抽干后,用蒸馏水洗涤沉淀,先倒入烧杯冲洗,再转移到坩埚里,重复2次,抽干,注意倾滤法的操作,过滤过程中要注意观察滤液,若滤液浑浊,则可能坩埚发生了泄露,沉淀有部分滤到滤液中,会造成检测结果偏低,应当重新进行试验。

6. 烘干称重

将带有沉淀的坩埚放到干燥箱烘干1.5h。干燥器中冷却后称重,按标准公式计算氧化钾含量。此步骤不需要做恒重。当天做不完实验可以第二天烘坩埚。对检测结果影响不大,务必保证坩埚放置要防尘。

二、化肥钾含量检验中称样量与检测结果的误差原因分析

1. 对测定误差进行统计学分析

根据国家标准GB/T8574-2010规定,参考各地检验所实验数据,一般情况下测定的化肥钾含量误差最大不得超过1.5%,分别表示为+1.5%和-1.5%,其中正号负

号分别代表高于实际值和低于实际值的比值,最大误差指的是距离实际值差异最大的差值,通常以百分数的形式表现出来。实践中往往与误差量的具体大小无关,其差异值分布普遍呈正态分布。

2. 实验过程导致的误差原因分析

(1) 称量过程产生误差

在使用天平时,一般会选择准确度为0.0001g的称量,在称量时要至少称量2至3次以上,以保证称量时的准确度和合理性,在称量时要合理把握误差积累的原理,以此为基本依据。各检测样品的误差一般都是有系统带来的,具体的误差也是有规定的,一般都是 $\pm 0.0003\text{g}$ 的误差^[1],所以通过以上的方式就可以得出一组数据。

(2) 沉淀剂产生误差

在样品的检验中出现误差的主要原因是由于沉淀剂的使用,配置四苯硼酸钠是要依据HG/T2843来配置^[2],配好后要静置,避光保存。有效期为一个月。在每次试验前,需要过滤四苯硼酸钠溶液,新配洗涤液,以免沉淀剂不稳定造成偏差。但即便如此,系统性的沉淀剂误差依然不可避免。

(3) 溶液中其他阳性离子的影响

复合肥溶液中不仅仅含有钾离子,还有大量的其他阳性离子。为了考察这些阳性离子对钾测定的影响,通过配置相应标准溶液的方式,浓度均为 10mg/L ^[3]。通过置入离子色谱仪进行进样测试,结果表明除了正一价铵离子对色谱分离度和保留时间具有显著影响外,其他的阳性离子没有明显影响。此外,由于各种元素水溶肥料中正一价钠离子含量较高,并且不容易在色谱柱上分离,虽然通过之前的检测显示对测定结果影响不大,但也应事先进行淋洗和分离。综上,在对复合肥中钾进行测定之前,最好对其中的正一价钠离子和正一价铵离子进行淋洗和分离,可以取得更好的测定精度。

三、钾含量检验中称样量与检测结果的误差控制方法分析

1. 进行不确定度分析

不确定度的含义是指由于测量误差的存在,对被测量值的不能肯定的程度^[4]。反过来,也表明该结果的可信赖程度。它是测量结果质量的指标。不确定度越小,所述结果与被测量的真值愈接近,质量越高,水平越高,其使用价值越高;不确定度越大,测量结果的质量越低,水平越低,其使用价值也越低。实验结果受进行测定的仪器仪表、参数设定、试剂配比等情况影响较大,不可能每次都取得精确性结果。根据概率分析,其数据应该符合正态分布规律,从实质上来说,具有一定的不确定

度。为了尽可能克服测定误差的影响,因此必须使用重复度实验,通过多次实验数据的测定,对冲掉不同影响因素带来的误差。在本实验中,按照2.1到2.5的实验条件不变,分别进行50次实验,得到每次的数值,然后取其算术平均值,作为最终的不确定度评价值。应该注意到,每次实验时计算之前已经进行的实验数据的算术平均值,将该次的结果与其进行比较,设定一个阈值1,当差值在正负1%以内时,保留该值,超过该阈值则舍弃该值,重新进行实验。

最终得到每次测定的数值,分别记为 A_1, A_2, \dots, A_n , 它们的平均值为 A , 则不确定度为: $\max\{|A-A_i|, i=1, 2, \dots, n\}$, 即为最终的不确定度数值^[4]。

2. 实验条件和试剂配比的智能优化

由于实验条件和不同试剂含量对于实验结果影响较大,实际测定实验参数和试剂配比是通过参考国内外相关文献,参考国家和行业标准,并经过实践经验综合得到的。为了得到更加优良的效果,可以通过智能优化算法对其进行定量确定,通过添加不同试剂的含量、实验参数的微小调整,将其作为自变量,编制合适的适应度函数,通过智能算法,取得相关数据后进行机器学习与机器训练,在约束条件下进行寻优操作,在由局部最优值向全局最优值靠拢的过程中达到全局收敛,得到最佳的试剂配比和实验参数设定,从而取得最精确的实验结果。

具体的适应度函数可以参考以下公示。

$$\text{Fitness} = \partial_1 * s + \partial_2 * r + \partial_3 * x + \partial_4 * y + \partial_5 * z$$

其中Fitness代表适应度值,s代表某项实验参数1,r代表另一项实验参数2,x代表初始测量样本容量,y代表舍弃掉的最上面溶液体积,z代表重复度实验的次数, ∂_1 到 ∂_5 分别代表不同的权值,根据具体测定情况综合确定。具体操作过程中,可以使用的智能优化算法主要有智能算法、粒子群算法、蚁群算法、模拟退火算法、差分算法等等,matlab等软件中专门设置了相关智能算法工具箱,无需测定人员手动编辑代码即可进行操作,进一步提升了算法实现的效率。

3. 进行稳定性实验

稳定性试验包括影响因素试验,加速试验,长期试验。其中影响因素试验用一批待测样品或者试剂进行,加速试验与长期试验要求用三批供试品进行。按照1中

要求制作10份含量为25mL的对照品溶液,分别在一天24小时的整点,按照相同的实验条件遵循相同的实验流程进行检测,进行统计学分析并画出概率分布函数,如果峰面面积在650以下,则通过改善实验条件、增强仪器测量精度、选用不同测量者读取测量值后取平均值、提升重复性实验次数等方法,并结合3.1及3.2中内容,进行误差的精准控制工作,直到结果发现峰面面积保持在650以上,且每个整点测量数据的方差较小,说明该方法取得了稳定性良好的效果,从而进一步降低了测定误差。

4. 实现对测定误差的动态管控。

在进行测定实验前,需要增加验证模拟实验,对实验仪器进行选择,确保实验的科学性与合理性,减少实验过程中出现的错误。在实验中要注意实验装置的正确设置,选择合适的固定装置,避免装置位置移动导致测量误差情况的出现。

在对复合肥钾元素进行检验过程中,要对所检测的样品进行一次验证,同时要对其检测结果进行二次验证。在对检验样品的验证过程中要进行多次验证试验,对试验结果的误差进行统计和分析,对于试验前后的检测效果进行对比分析。

四、结束语

本文以复合肥钾含量检验中操作与检测结果的误差分析为主题,按照从理论到实践的思路,在简要进行复合肥中测定钾元素方法分析的基础上,着重进行了化肥钾含量检验中称样量与检测结果的误差原因分析,最后重点论述了钾含量检验中称样量与检测结果的误差控制方法。综合来看,本文立意新颖,研究方法正确,具有一定的创新性,对于在实践中提升化肥钾含量测定准确率,具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1]SN/T 0736.7-1999, 进出口化肥检验方法.钾的测定[S].
- [2]SN/T 0736.7-2010, 进出口化肥检验方法 第7部分: 钾含量的测定[S].
- [3]全思懋.江苏省农田土壤有机质和主要养分含量时空变异特征及提升潜力研究[D].南京农业大学, 2020.
- [4]曲兆鸣.优化施肥和灌水对设施番茄生长及土壤环境的影响[D].山东农业大学, 2022.