

赵秀峰, 高孝礼, 曹磊, 等. 土壤界限含水率标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2021, 40(4): 593 - 602.

ZHAO Xiu-feng, GAO Xiao-li, CAO Lei, et al. Preparation of Certified Reference Materials for Soil Limit Water Content[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(4): 593 - 602.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202008280119】

土壤界限含水率标准物质研制

赵秀峰, 高孝礼, 曹磊, 曹景洋, 路新成

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 界限含水率是细粒土定名分类、评价土的工程性质的重要依据,也是黏土矿勘查和工业利用的重要评价指标。不准确的界限含水率测试结果将可能导致严重的工程安全事故,造成人身和经济财产损失。标准物质是保障分析数据准确、可比和有效的重要手段,但当前国内外尚无土壤界限含水率标准物质,可见研制土壤界限含水率标准物质具有重要的现实意义。基于以上原因,本文严格按照《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)等规范和标准,研制了5个土壤界限含水率标准物质(GBW07969、GBW07970、GBW07971、GBW07972、GBW07973)。候选物样品分别采自安徽淮北、山西大同及江苏南京等地,经人工粗碎、烘干、灭菌等加工处理后,采用大型球磨机将候选物样品细碎至粒径小于0.25mm。混匀、分装后每个候选物随机抽取25瓶进行均匀性检验, $F_{\text{实测值}}$ 均小于临界值 $F_{0.05}(24, 25) = 1.96$,相对标准偏差(RSD)介于1.16%~2.67%之间,表明均匀性良好。12个月的考察期内进行的5次长期稳定性检验和考虑两种极端环境温度(60℃、-20℃)的短期稳定性检验,均未发现统计学意义的明显变化,候选物样品稳定性良好。经9家实验室采用2种经典土壤界限含水率测试方法联合定值,10mm液限、塑限和塑性指数3个定值指标的标准值分别介于26.3%~39.9%、16.3%~22.2%、10.0%~17.7%之间,梯度系列显著,涵盖了粉质黏土和黏土两种黏性土类别。该系列标准物质可用于仪器设备校准、质量监控、能力验证等技术质量活动,为水工环地质勘查、岩土工程勘察、黏土矿勘查等工作对土壤界限含水率测试数据准确性的要求提供了保障。

关键词: 土壤; 界限含水率; 标准物质; 标准值; 不确定度

要点:

- (1) 首次研制了5个量值梯度明显,覆盖黏性土类别的土壤界限含水率国家一级标准物质。
- (2) 联合9家通过考核的实验室同时采用2种经典测试方法定值,结果准确、可靠。
- (3) 该系列标准物质可为土壤界限含水率测试数据的准确、可比和有效性提供保障。

中图分类号: TQ421.31

文献标识码: A

界限含水率是指黏性土从一个状态过渡到另外一个状态时的分界含水率^[1],它综合反映了土的矿物组成和颗粒大小对土壤可塑性的影响^[2-9],与土的多种理化指标密切相关^[10-21]。10mm液限、塑限和塑性指数3个界限含水率指标是水工环地质勘查和各类建设项目岩土工程勘察等工作中划分土质类

别、评价土的工程性质的重要依据^[22-23],也是黏土矿勘查和工业利用中重要的评价指标^[24-26]。因此,获取准确可靠的土壤界限含水率测试数据具有重要的工程实际意义。

标准物质在分析测试中具有量值传递、质量控制、测试方法确认的作用,是保障分析数据准确、可

收稿日期: 2020-08-28; 修回日期: 2021-05-06; 接受日期: 2021-07-02

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“土壤界限含水率等标准物质研制及DT-92《土工试验规程》修订”(DD20160095-15); 国家重点研发计划项目“典型矿产标准物质研制”课题(2016YFF0201103)

作者简介: 赵秀峰, 硕士, 高级工程师, 从事岩土和非金属矿物化性能测试及研究工作。

E-mail: zhaoxiufeng-zxf@163.com。

比、有效的重要手段^[27-28]。通过查阅国际标准物质数据库 COMAR, 虽然也检索到国外有少量反映土壤物理性能的标准物质, 但这其中并不包括土壤界限含水率标准物质。近年来, 中国科技工作者研制了多个土壤分析标准物质, 定值指标以化学成分、有效态成分、重金属可提取态为主, 未发现土壤物理性能指标。可见, 迫切需要研制土壤界限含水率标准物质, 解决国内外尚无此类标准物质的问题。

本文研制的5个土壤界限含水率标准物质(GBW07969、GBW07970、GBW07971、GBW07972、GBW07973), 定值指标为10mm液限、塑限和塑性指数。采用大型球磨机将候选物样品粉碎至粒度小于0.25mm, 混匀、分装后进行均匀性和稳定性检验, 选择9家具有资质的实验室, 采用2种界限含水率经典测试方法对该标准物质联合定值, 依据《一级标准物质技术规范》(JJF 1006—1994)和《标准物质定值的通用原则及统计学原理》(JJF 1343—2012)给出了每个定值指标的标准值和不确定度。

1 候选物样品采集与制备

1.1 样品采集

兼顾考虑标准物质候选物样品土质分类、量值梯度、易复制等因素, 经过筛选对比, 选取了安徽省淮北市相山区渠沟镇(编号为LWC-1)、山西省大同市大同县上泉村(编号为LWC-2)、江苏省南京市玄武区藤子村(编号为LWC-3)、江苏省南京市马家店村(编号为LWC-4)和江苏省南京市方山(编号为LWC-5)五个地点作为候选物的采样点, 每个候选物采样量约800kg。

为保证采集到的候选物样品符合设计要求, 在样品制备前, 研制单位对每个候选物样品随机、多点抽样进行定值指标测试。结果表明5个候选物样品涵盖了黏性土全部类别、量值梯度明显, 符合设计要求。矿物组成是影响土壤界限含水率的重要因素之一, 也是标准物质复制时的重要依据, 因此研制单位还对候选物的矿物组成进行了分析。表1列出了候选物的土质类别、界限含水率指标范围和主要矿

表1 候选物的矿物组成

Table 1 Mineral compositions of candidates

候选物编号 Codes	土质分类 Soil classification	界限含水率指标范围 The range of limit water content indexes			矿物组成 Mineral compositions
		10mm液限(%) 10mm liquid limit (%)	塑限(%) Plastic limit (%)	塑性指数 Plasticity index	
LWC-1	粉土~粉质黏土 Silt-Silty clay	25.5~27.5	15.5~17.5	9.0~12.0	石英(55%~60%), 长石(10%), 水云母(10%), 方解石(5%~10%), 绿泥石(10%), 少量沸石 Quartz(55%~60%), Feldspar(10%), Hydromica(10%), Calcite(5%~10%), Chlorite(10%), Small amount of zeolite
LWC-2	粉质黏土 Silty clay	28.0~33.0	15.0~19.0	12.0~15.0	石英(55%~60%), 长石(15%~20%), 水云母(10%~15%), 方解石(5%), 绿泥石(5%) Quartz(55%~60%), Feldspar(15%~20%), Hydromica(10%~15%), Calcite(5%), Chlorite(5%)
LWC-3	粉质黏土 Silty clay	32.0~35.0	17.0~20.0	13.0~16.0	石英(45%~50%), 长石(10%), 水云母(10%~15%), 蒙脱石(25%~30%), 少量蛭石 Quartz(45%~50%), Feldspar(10%), Hydromica(10%~15%), Montmorillonite(25%~30%), Small amount of vermiculite
LWC-4	粉质黏土 Silty clay	35.0~38.0	19.0~23.0	14.5~17.0	石英(65%~70%), 长石(10%), 蒙脱石(10%~15%), 水云母(5%) Quartz(65%~70%), Feldspar(10%), Montmorillonite(10%~15%), Hydromica(5%)
LWC-5	黏土 Clay	39.0~43.0	20.0~24.0	16.0~19.0	石英(70%~75%), 长石(10%), 伊利水云母(5%~10%), 少量蛭石、云母 Quartz(70%~75%), Feldspar(10%), Illite hydromica(5%~10%), Small amount of vermiculite and mica

物组成等基本信息。

1.2 样品制备

依据《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017),候选物样品在经过摊晒、挑拣植物残体及岩屑、105℃烘8h、木锤敲击粗碎过2mm筛等制备流程后,在105℃烘24h进行了灭菌处理。考虑到黏性土不易烘干,影响球磨粉碎效果,在球磨前进行了含水率检查,结果表明所有候选物样品均已烘干至恒量。根据候选物样品采集量及矿物组成等,经比选,委托中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所采用一次进样量可达600kg的大型球磨机对候选物样品进行了粉磨。候选物样品加工制备流程如图1所示。

目标候选物样品加工制备粒度设计为0.25mm(60目)筛通过率≥99%。候选物样品混匀后,采用马尔文 Mastersizer 3000 型激光粒度仪进行了粒度分布测试^[29]。结果表明,5个候选物样品加工制备后粒度在0.25mm(60目)以下累积含量均达到100%,级配良好,符合设计要求。

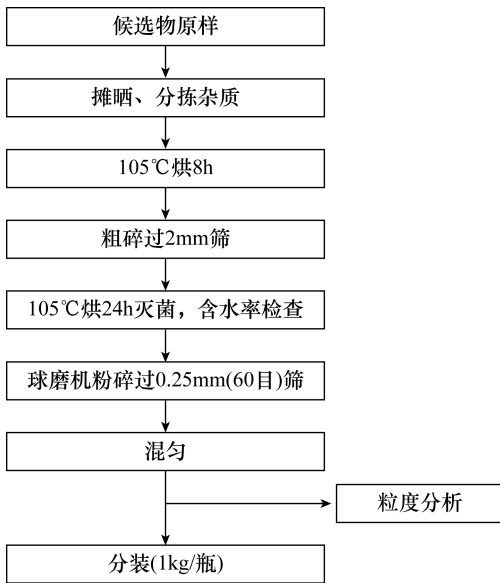


图1 样品制备流程

Fig. 1 Processing flow of sample preparation

粒度检查合格后,将加工好的候选物样品分装到带有内盖的高密度聚乙烯(PE)瓶中。PE瓶规格为1.25L,每瓶装入候选物样品约1kg,每个候选物分装510瓶。分装好的候选物样品在PE瓶上加贴标签,集中储存于通风、干燥、阴凉、洁净的室内。

2 候选物均匀性和稳定性检验

2.1 均匀性检验

按照JJF 1343—2012附录A的随机数表,每个候选物从510个最小包装瓶中随机抽取25瓶,在每瓶的上部和下部各取一个子样进行样品均匀性检验。均匀性检验指标为10mm液限、塑限,测试方法采用液限、塑限联合测定法,所需仪器设备技术指标、试验条件参数等符合GB/T 50123—2019《土工试验方法标准》规定。采用单因素方差分析法进行评估,均匀性检验的结果见表2。

从表2可以看出,5个候选物各检验指标的 $F_{\text{实测值}}$ 均小于临界值 $F_{0.05}(24,25) = 1.96$,相对标准偏差(RSD)介于1.16%~2.67%之间,符合JJF 1006—1994对均匀性的要求,表明最小包装单元瓶内和瓶间样品的均匀性良好。

依据JJF 1343—2012,当5个候选物各检验指标的 $F_{\text{实测值}}$ 均大于1,均匀性检验引入的不确定度 u_{bb} 按公式(1)计算。

$$u_{\text{bb}} = \sqrt{\frac{s_1^2 - s_2^2}{n}} \quad (1)$$

式中: s_1^2 —组间方差; s_2^2 —组内方差; n —组内测量次数。

表2 候选物均匀性检验结果

Table 2 Analytical results of the homogeneity tests

候选物编号 Codes	检验指标 Test items	平均值(%) Average(%)	RSD (%)	$F_{\text{实测值}}$ F_{measured}	u_{bb}
LWC-1	10mm 液限 10mm liquid limit	26.4	1.22	1.54	0.15
	塑限 Plastic limit	16.3	2.67	1.74	0.23
LWC-2	10mm 液限 10mm liquid limit	31.6	1.16	1.47	0.17
	塑限 Plastic limit	18.0	2.42	1.36	0.18
LWC-3	10mm 液限 10mm liquid limit	33.4	1.38	1.58	0.22
	塑限 Plastic limit	18.7	2.43	1.65	0.23
LWC-4	10mm 液限 10mm liquid limit	37.1	1.45	1.41	0.23
	塑限 Plastic limit	21.2	2.46	1.57	0.25
LWC-5	10mm 液限 10mm liquid limit	39.9	1.26	1.55	0.24
	塑限 Plastic limit	22.3	2.66	1.47	0.26

最小取样量是标准物质的重要特性指标之一,是关系到标准物质正确使用的重要条件,也是均匀性检验的一项重要任务^[30]。在本次均匀性检验中,每个候选物样品单次试验实际取样量为150g,采用液塑限联合测定法,一次试验,即可同时获得10mm液限、塑限和塑性指数(10mm液限与塑限之差)三个指标的结果。均匀性检验结果符合要求。因此,本标准物质的最小取样量为150g。

2.2 稳定性检验

本系列5个候选物均进行了长期稳定性检验和短期稳定性检验。长期稳定性检验主要考察了规定储存条件下时间对候选物稳定性的影响,短期稳定性主要考虑了极端环境下温度对候选物稳定性的影响。稳定性检验采用的测试方法、检验指标与均匀性检验完全相同,评估方法采用了JJF 1343—2012推荐的线性分析法。

2.2.1 长期稳定性

长期稳定性检验按照JJF 1343—2012的要求,每个候选物随机抽取4瓶子样,分别于2017年的12月,2018年的1月、3月、6月和12月共进行了5次长期稳定性检验,每种候选物在每个时间节点从4瓶子样中各抽取一个子样,进行独立测试,检验结果见表3。由表中统计数据可知,5个候选物10mm液限、塑限的斜率 β_1 的绝对值均小于 $t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$,表明斜率不显著,未观察到单方向变化趋势,样品长期稳定性符合要求。

依据JJF 1343—2012,由长期稳定性检验引入的不确定度 $u_{s长}$ 按公式(2)计算。

$$u_{s长} = s(\beta_1) \cdot X \quad (2)$$

式中: $s(\beta_1)$ — β_1 的标准偏差; X —给定的保存期限。

2.2.2 短期稳定性

选择60℃和-20℃两个极端环境温度考察了温度对短期稳定性的影响。5个候选物各抽取了4瓶子样,分别放入60℃的恒温干燥箱(2瓶)和-20℃的冷冻箱(2瓶),在放置的0天、7天、14天后共取样3次,每次从每瓶样品抽取1个子样,独立测试1次,检验结果见表4。从表4看出2种温度下短期稳定性检验的结果中各指标的 $|\beta_1|$ 均小于 $t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$,表明斜率不显著,短期稳定性符合要求。

与长期稳定性检验相同,短期稳定性检验引入的不确定度 $u_{s短}$ 等于 β_1 的标准偏差 $s(\beta_1)$ 与保存期限 X 的乘积。

表3 长期稳定性检验结果

Table 3 Analytical results of the long-term stability tests

候选物 编号 Codes	检验指标 Test items	平均值(%) Average (%)	标准偏差(%)			$t_{0.05}$ $\cdot s(\beta_1)$	$u_{s长}$ $u_{sLong-term}$
			Standard deviation (%)	β_1	$s(\beta_1)$		
LWC-1	10mm液限 10mm liquid limit	26.4	0.13	0.010	0.014	0.043	0.17
	塑限 Plastic limit	16.3	0.13	-0.005	0.015	0.049	0.19
LWC-2	10mm液限 10mm liquid limit	31.4	0.14	0.01	0.016	0.051	0.20
	塑限 Plastic limit	17.6	0.14	-0.014	0.015	0.048	0.19
LWC-3	10mm液限 10mm liquid limit	33.3	0.14	0.003	0.017	0.054	0.21
	塑限 Plastic limit	18.8	0.15	0.005	0.018	0.057	0.22
LWC-4	10mm液限 10mm liquid limit	37.1	0.16	-0.008	0.019	0.059	0.23
	塑限 Plastic limit	21.0	0.17	0.003	0.02	0.064	0.25
LWC-5	10mm液限 10mm liquid limit	39.9	0.18	-0.021	0.017	0.054	0.21
	塑限 Plastic limit	22.3	0.19	0.013	0.021	0.067	0.26

综上所述,本系列土壤界限含水率标准物质候选物样品无论是在通风、阴凉的室内保存条件还是在极端环境温度条件下,都具有良好的稳定性。今后,研制单位将继续对本系列标准物质样品的稳定性进行定期监测,确保发布标准值的准确可靠。

3 候选物定值

3.1 定值测试方法

目前在中国,液塑限联合测定法、圆锥仪液限测定法、滚搓塑限测定法是被公认的、权威的液限、塑限测定方法^[31-32],近年来,众多学者围绕界限含水率测试方法优化和仪器设备改进开展了大量的研究工作^[33-36]。在实际工作中,由于液塑限联合测定法能同时测得液限、塑限两个指标,可独立作为一种土壤界限含水率测试方法;圆锥仪液限测定法只能测得液限指标;滚搓塑限测定法只能测得塑限指标。因此,需要将两者配合起来作为另一种土壤界限含水率测试方法。研究表明^[37-38],这两种土壤界限含水率测试方法的精密度没有显著性差异,是一致的,因此均被选为本次定值的测试方法。具体到每个定

表4 60℃和-20℃下短期稳定性检验结果
Table 4 Analytical results of the short-term stability tests at 60℃ and -20℃

60℃短期稳定性检验 Short-term stability tests at 60℃							
候选物 编号 Codes	检验指标 Test items	平均值(%) Average (%)	标准偏差(%) Standard deviation(%)	β_1	$s(\beta_1)$	$t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$	$u_{s短}$ $u_{sShort-term}$
LWC-1	10mm 液限 10mm liquid limit	26.3	0.05	-0.002	0.007	0.094	0.11
	塑限 Plastic limit	16.3	0.05	0.003	0.006	0.081	0.09
LWC-2	10mm 液限 10mm liquid limit	31.7	0.06	0.001	0.009	0.113	0.13
	塑限 Plastic limit	17.9	0.07	0	0.010	0.131	0.15
LWC-3	10mm 液限 10mm liquid limit	33.3	0.08	0.001	0.012	0.149	0.17
	塑限 Plastic limit	18.6	0.10	0.006	0.012	0.157	0.18
LWC-4	10mm 液限 10mm liquid limit	37.1	0.06	-0.003	0.009	0.110	0.13
	塑限 Plastic limit	21.0	0.10	-0.001	0.014	0.176	0.20
LWC-5	10mm 液限 10mm liquid limit	40.1	0.07	0.002	0.010	0.128	0.15
	塑限 Plastic limit	22.7	0.08	-0.003	0.012	0.149	0.17
-20℃短期稳定性检验 Short-term stability tests at -20℃							
候选物 编号 Codes	检验指标 Test items	平均值(%) Average (%)	标准偏差(%) Standard deviation(%)	β_1	$s(\beta_1)$	$t_{0.05} \cdot s(\beta_1)$	$u_{s短}$ $u_{sShort-term}$
LWC-1	10mm 液限 10mm liquid limit	26.3	0.06	0	0.009	0.113	0.13
	塑限 Plastic limit	16.3	0.07	0.002	0.010	0.131	0.15
LWC-2	10mm 液限 10mm liquid limit	31.7	0.07	0.002	0.010	0.121	0.14
	塑限 Plastic limit	17.9	0.12	-0.001	0.017	0.210	0.24
LWC-3	10mm 液限 10mm liquid limit	33.3	0.06	-0.005	0.008	0.097	0.11
	塑限 Plastic limit	18.6	0.06	-0.001	0.009	0.110	0.13
LWC-4	10mm 液限 10mm liquid limit	37.0	0.12	-0.011	0.013	0.162	0.18
	塑限 Plastic limit	20.9	0.16	-0.020	0.011	0.139	0.16
LWC-5	10mm 液限 10mm liquid limit	40.1	0.08	0.001	0.011	0.141	0.16
	塑限 Plastic limit	22.5	0.12	-0.001	0.018	0.223	0.25

值指标,10mm 液限的测试方法为液塑限联合测定法和圆锥仪液限测定法;塑限的测试方法为液塑限联合测定法和滚搓塑限测定法,塑性指数是依据《岩土工程基本术语标准》(GB/T 50279—2014)对其释义等于去除百分号的10mm 液限与塑限之差。

3.2 定值方式及实验室

本次定值采用了多家实验室协作的方式。除本单位外,邀请了广东省地质实验测试中心、中建材岩土工程江苏有限公司、湖北省地质实验测试中心、江苏南京地质工程勘察院测试中心、河北省水文地质工程勘察院、天津市地质矿产测试中心、江苏省地质工程勘察院测试中心、中材地质工程勘查研究院有限公司等8家拥有定值指标计量认证资质且具有丰富实践经验的实验室参与定值。

在定值前,课题组向协作定值实验室下发了定值作业指导书,采用已通过均匀性检验、编号为LWC-2的候选物样品对9家定值实验室进行了考核。考核指标为10mm 液限和塑限,要求每家实验室对每个考核指标均采用2种定值测试方法各进行3次独立测试,考核数据统计见表5。经格拉布斯法(Grubbs)、狄克逊法(Dixon)和科克伦法(Cochran)检验,未发现离群值,组间平均值是等精度的,表明各定值实验室对定值测试方法和协作定值要求的理解、掌握是一致的。

3.3 数据统计处理

数据回收汇总后,按照JJF 1343—2012的要求,首先对各组定值数据进行技术审核,有明显系统偏差的数据请协作单位进行复查;复查后再汇总的数据,采用格拉布斯法(Grubbs)和狄克逊法(Dixon)对组内、组间的可疑值进行检验,结合技术判断,剔除明显异常离群值后再采用科克伦法(Cochran)进行数组间等精度检验,若各数据组为非等精度,剔除异常数据或异常数据组后再次检查等精度。

对于每个定值指标,9家协作定值实验室均采用2种测试方法对5个候选物进行了定值测试。5个土壤界限含水率标准物质候选物的定值测试数据(10mm 液限、塑限)共720个,在组内可疑值检验和组间数据等精度检验时各剔除1个数据,一共剔除2个数据,剔除率0.28%。剩余数据全部通过组内、组间可疑值检验及组间数据等精度检验。

3.4 标准值的确定

在完成定值数据的统计处理后,本系列5个土壤界限含水率标准物质候选物的定值测试数据(10mm液限、塑限)共718个,每个候选物的10mm

表5 实验室考核数据统计

Table 5 Analytical results of laboratory assessment data

实验室代码 Lab code	考核指标 Assessment items	平均值(%) Average(%)	标准偏差(%) Standard deviation (%)
A	10mm 液限 10mm liquid limit	30.8	0.06
	塑限 Plastic limit	17.8	0.40
B	10mm 液限 10mm liquid limit	32.0	0.14
	塑限 Plastic limit	18.4	0.40
C	10mm 液限 10mm liquid limit	30.8	0.16
	塑限 Plastic limit	17.2	0.22
D	10mm 液限 10mm liquid limit	31.4	0.40
	塑限 Plastic limit	18.3	0.35
E	10mm 液限 10mm liquid limit	31.5	0.37
	塑限 Plastic limit	17.6	0.30
F	10mm 液限 10mm liquid limit	31.9	0.38
	塑限 Plastic limit	17.7	0.50
G	10mm 液限 10mm liquid limit	31.4	0.38
	塑限 Plastic limit	17.4	0.32
H	10mm 液限 10mm liquid limit	32.1	0.16
	塑限 Plastic limit	17.9	0.21
I	10mm 液限 10mm liquid limit	31.7	0.19
	塑限 Plastic limit	17.9	0.14

表6 标准值与扩展不确定度

Table 6 Certified values and expanded uncertainties

定值指标 Certified items	单位 Units	LWC - 1		LWC - 2		LWC - 3		LWC - 4		LWC - 5	
		标准值 Certified values	不确定度 Uncertainties	标准值 Certified values	不确定度 Uncertainties	标准值 Certified values	不确定度 Uncertainties	标准值 Certified values	不确定度 Uncertainties	标准值 Certified values	不确定度 Uncertainties
10mm 液限 10mm liquid limit	%	26.3	0.7	31.5	0.8	33.3	0.9	37.0	0.9	39.9	0.9
塑限 Plastic limit	%	16.3	0.8	17.8	0.9	18.5	0.9	21.0	1.0	22.2	1.1
塑性指数 Plasticity index	/	10.0	1.0	13.7	1.1	14.8	1.2	16.0	1.3	17.7	1.3

液限、塑限 2 个定值指标有效数据均为 9 组。采用夏皮洛 - 威尔克法 (Shapiro - Wilk) 对数据组的平均值进行正态分布检验, 检验结果表明, 5 个候选物的全部定值数据均呈现正态分布。按 JJF 1006—1994 的规定, 以算术平均值作为标准值。

依据塑性指数的定值测试方法, 塑性指数的标准值由 10mm 液限的标准值和塑限的标准值差减得到。

4 不确定度评定

5 个土壤界限含水率标准物质 10mm 液限、塑限的不确定度由标准物质不均匀性引起的不确定度 u_{bb} 、标准物质不稳定性引起的不确定度 u_s 和定值过程带来的不确定度 u_{char} 三部分组成, 合成标准不确定度 u_C 按公式(3)计算。

$$u_C = \sqrt{u_{bb}^2 + u_s^2 + u_{char}^2} = \sqrt{u_{bb}^2 + u_{s长}^2 + u_{s短max}^2 + u_A^2 + u_B^2} \quad (3)$$

式中: $u_{s长}$ ——长期稳定性检验得到的不确定度; $u_{s短max}$ ——两种不同温度条件下的短期稳定引入的不确定度中较大者; u_A ——定值过程带来的 A 类不确定度; u_B ——定值过程含水率测试中样品称量带来的 B 类不确定度。

塑性指数的合成标准不确定度 u_{CIP} 由 10mm 液限的合成标准不确定度 u_{CWL} 和塑限的合成标准不确定度 u_{CWP} 组成, 按照公式(4)计算。

$$u_{CIP} = \sqrt{u_{CWL}^2 + u_{CWP}^2} \quad (4)$$

标准值的扩展不确定度 U 按公式(5)计算。式中 k 为包含因子, 选择 95% 置信概率下的 $k = 2$ 。

$$U = k \times u_C \quad (5)$$

经统计计算, 5 个土壤界限含水率标准物质的标准值和扩展不确定度见表6。表中5个标准物质

各定值指标标准值梯度明显,自成系列,不确定度评定充分考虑了各种分量的贡献,结果合理、可靠。

5 结论

本文研制的5个土壤界限含水率标准物质(GBW07969、GBW07970、GBW07970、GBW07972、GBW07973),涵盖了黏性土的全部土壤类别,候选物样品加工制备、均匀性检验和稳定性检验符合国家一级标准物质的技术要求。由9家通过研制单位考核、具备能力和资质的实验室同时采用2种经典土壤界限含水率测试方法进行联合定值,保证了定值结果的准确、可靠。定值结果表明,5个土壤界限含水率标准物质的10mm液限、塑限和塑性指数3个特性指标均呈现良好的系列梯度,具有较好的代表性和实用性。

本系列土壤界限含水率标准物质的研制,解决了国内外尚无该类标准物质的问题,丰富了中国地质矿产土壤标准物质的种类。可广泛用于土壤界限含水率试验和黏土矿可塑性试验的仪器校准、质量监控、能力验证及实验人员考核等技术质量活动,为地质勘查、各类岩土工程勘察及黏土矿产资源勘查开发利用工作提供技术支撑。

6 参考文献

- [1] 赵欢,毕升. 土力学与地基基础[M]. 北京:北京理工大学出版社,2018.
Zhao H, Bi S. Soil mechanics and foundation [M]. Beijing:Beijing Institute of Technology Press,2018.
- [2] 邓志飞,刘吉夫,郭兰兰,等. 黏土矿物组成对土体液化特性的影响研究进展[J]. 灾害学,2020,35(3):213-219.
Deng Z F, Liu J F, Guo L L, et al. Research process on the influence of clay mineral composition on soil liquefaction characteristics [J]. Journal of Catastrophology,2020,35(3):213-219.
- [3] 袁士才,田宗坤,张开发,等. 掺和料对改良土液塑限影响试验研究[J]. 低温建筑技术,2017,39(1):84-85.
Yuan S C, Tian Z K, Zhang K F, et al. Research on effect of admixture on liquid limit and plastic limit of improved soil [J]. Low Temperature Architecture Technology, 2017,39(1):84-85.
- [4] 毕庆涛,曹世超,吴琦,等. 渤海近海口软黏土液塑限试验研究[J]. 人民黄河,2019,41(5):148-151.
Bi Q T, Cao S C, Wu Q, et al. Experimental study on liquid-plastic limit of soft clay in Bohai seaport [J].

- Yellow River,2019,41(5):148-151.
- [5] 朱慧鑫,邓羽松,夏振刚,等. 鄂东南花岗岩崩岗剖面土壤液塑限特征及影响因子分析[J]. 中国水土保持科学,2016,14(5):1-7.
Zhu H X, Deng Y S, Xia Z G, et al. Liquid and plastic limits and influencing factors for the profiles of collapse slope in southeast of Hubei Province [J]. Science of Water and Soil Conservation,2016,14(5):1-7.
- [6] 董均贵,季春生. 粒径对液塑限的影响及影响机理研究[J]. 工程建设,2017,49(3):13-17.
Dong J G, Ji C S. Discussion on influence of particle size on liquid and plastic limit and its influence mechanism [J]. Engineering Construction,2017,49(3):13-17.
- [7] 陈菊腾,刘建文. 细粒土的塑性指数与黏粒含量的关系分析[J]. 工程建设与设计,2020(16):57-58.
Chen J T, Liu J W. Relationship analysis between plasticity index and clay content of fine grained soil [J]. Construction & Design for Project,2020(16):57-58.
- [8] 蒋玉,饶真勇,罗德兵. 不同限定粒径下土体液塑限指标分析[J]. 山西建筑,2020,46(6):64-66.
Jiang Y, Rao Z Y, Luo D B. Analysis of soil body fluid plastic limit index under different limited particle size [J]. Shanxi Architecture,2020,46(6):64-66.
- [9] Adunoye G O, Badmus A B, Sagbele S A. Experimental investigation of the influence of gradation parameters on Atterberg limits of soil [J]. Archives of Current Research International,2018,15(4):1-6.
- [10] 董金玉,赵亚文. 不同含水率下高低液塑限红黏土抗剪强度特性研究[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版),2018,39(3):84-87.
Dong J Y, Zhao Y W. Study on shear strength of high and low liquid plastic limit red clay with different water contents [J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition),2018,39(3):84-87.
- [11] 罗爽,高华端,陶倩,等. 黔中地区坡耕地土壤机械组成对界限含水量的影响[J]. 土壤通报,2020,51(3):580-586.
Luo S, Gao H D, Tao Q, et al. Influence of soil mechanical composition on the atterberg limits in the slope farmland of central Guizhou [J]. Chinese Journal of Soil Science,2020,51(3):580-586.
- [12] 于泽溪,李育超,陈冠年. 钠质膨润土渗透性与膨胀性及可塑性的相关性[J]. 哈尔滨工业大学学报,2020,52(11):97-106.
Yu Z X, Li Y C, Chen G N. Correlation between permeability, swelling, and plasticity of sodium bentonite [J]. Journal of Harbin Institute of Technology,2020,52

- (11):97-106.
- [13] 李善梅,刘之葵,蒙剑坪. pH值对桂林红黏土界限含水率的影响及其机理分析[J]. 岩土工程学报,2017,39(10):1814.
Li S M, Liu Z K, Meng J P. Effect of pH value on boundary water content of red clay in Guilin and its mechanism [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering,2017,39(10):1814-1822.
- [14] 周凤玺,张海威,张家齐. 基于粒间毛细作用探讨界限含水量[J]. 兰州理工大学学报,2018,44(3):115-118.
Zhou F X, Zhang H W, Zhang J Q. Probe into liquid and plastic limits of fine-grained soils with intergranular capillary [J]. Journal of Lanzhou University of Technology,2018,44(3):115-118.
- [15] 刘鹏飞,王树英,阳军生,等. 渣土改良剂对黏土液塑限影响及机理分析[J]. 哈尔滨工业大学学报,2018,50(6):91-96.
Liu P F, Wang S Y, Yang J S, et al. Effect of soil conditioner on Atterberg limits of clays and its mechanism [J]. Journal of Harbin Institute of Technology,2018,50(6):91-96.
- [16] Zhou B C, Lu N. Correlation between Atterberg limits and soil adsorptive water[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2021, 147 (2): 04020162.
- [17] Widjaja B, Nirwanto A F. Effect of various temperatures to liquid limit, plastic limit, and plasticity index of clays [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,2019,508(1):012099.
- [18] Arthur E, Rehman H U, Tuller M, et al. Estimating Atterberg limits of soils from hygroscopic water content [J]. Geoderma,2021,381:114698.
- [19] Zhao M Z, Luo Q, Wei M, et al. Evaluation for intrinsic compressibility of reconstituted clay using liquid limit, initial water content and plasticity index [J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering,2019,23(11):1332-1350.
- [20] Vardanega P J, Hickey C L, Lau K, et al. Investigation of the Atterberg limits and undrained fall-cone shear strength variation with water content of some peat soils [J]. International Journal of Pavement Research and Technology,2019,12(2):131-138.
- [21] Spagnoli G, Feinendegen M. Relationship between measured plastic limit and plastic limit estimated from undrained shear strength, water content ratio and liquidity index [J]. Clay Minerals,2017,52(4):509-519.
- [22] 《工程地质手册》编委会. 工程地质手册(第5版) [M]. 北京:中国建筑工业出版社,2018.
Editing committee of < Handbook of Engineering Geology >. Handbook of engineering geology (The fifth edition) [M]. Beijing:China Architecture Press,2018.
- [23] 史福刚,张佳宝,姚健. 砂姜黑土界限含水率及适耕性研究[J]. 河南农业科学,2017,46(12):59-64.
Shi F G, Zhang J B, Yao J. Atterberg limits and tillability of different types of lime concretion black soil [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences,2017,46(12):59-64.
- [24] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2014.
Editorial committee of < Handbook on Industrial Requirements for Mineral Resources >. Handbook on industrial requirements for mineral resources [M]. Beijing:Geological Publishing House,2014.
- [25] 苗立锋,包镇红,宋福生,等. 几种高岭土的组成与可塑性研究[J]. 硅酸盐通报,2014,33(2):333-336.
Miao L F, Bao Z H, Song F S, et al. Study on the composition and plasticity of several kaolin [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(2):333-336.
- [26] 张艾丽,冯荣,成龙胜. 振捣法提高硬质高岭土可塑性的研究[J]. 硅酸盐通报,2019,38(3):884-888.
Zhang A L, Feng R, Cheng L S. Study on improving plasticity of hard kaolin by vibrating tamping [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2019,38(3):884-888.
- [27] Weis U, Schwager B, Nohl U, et al. Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2015 [J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2016,40(4):599-601.
- [28] Jochum K P, Weis U, Schwager B, et al. Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials [J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2016,40(3):333-350.
- [29] 王毅民,王晓红,高玉淑. 地质标准物质粒度测量与表征的现代方法 [J]. 地质通报,2009,28(1):137-145.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S. Modern methods for the measurement and characterization of particle size in geostandards reference materials [J]. Geological Bulletin of China,2009,28(1):137-145.
- [30] 王毅民,王晓红,何红蓼,等. 地质标准物质的最小取样量问题 [J]. 地质通报,2009,28(6):804-807.
Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling mass of geostandards reference materials [J]. Geological Bulletin of China,2009,28(6):804-807.
- [31] 李庆庆,刘冰,周伟兵. 中美英规范界限含水率试验

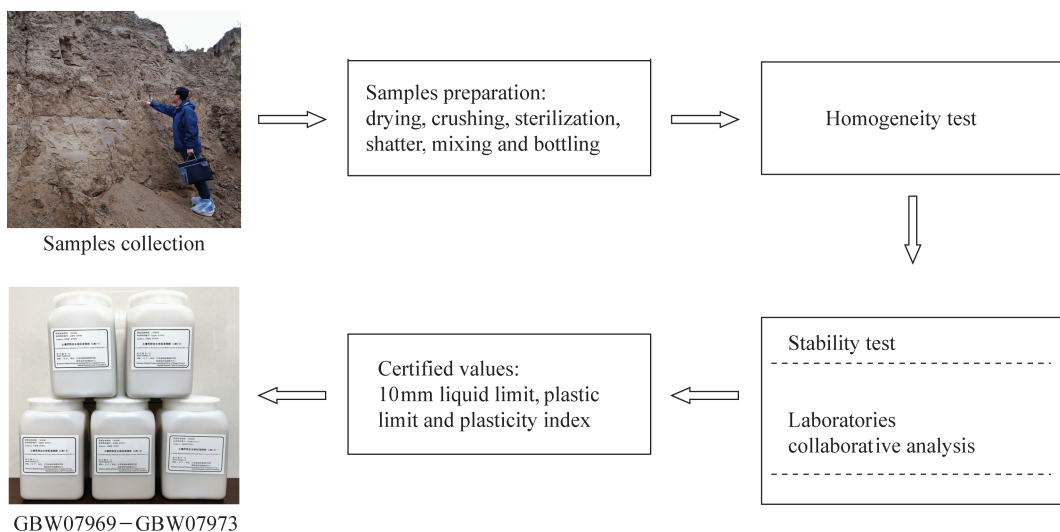
- 差异及数据对比[J]. 水运工程,2020(5):224-228.
- Li Q Q, Liu B, Zhou W B. Difference and data comparative of limit moisture content test in Chinese, American and British codes [J]. Port & Waterway Engineering,2020(5):224-228.
- [32] Sharma B, Sridharan A. Liquid and plastic limits of clays by cone method [J]. International Journal of Geo - Engineering,2018,9(1):22.
- [33] 张宗堂,高文华,黄建平,等. 基于液塑限联合测定法的界限含水量确定方法研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版),2016,31(3):58-63.
- Zhang Z T, Gao W H, Huang J P, et al. Study on determination method of critical moisture content based on liquid - plastic limit combined measurement [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology (Natural Science Edition),2016,31(3):58-63.
- [34] 彭慈德,常留成. 数学解析法在界限含水率试验中的判别式研究[J]. 路基工程,2018(1):16-19,24.
- Peng C D, Chang L C. Discriminant study of mathematical analytic method in boundary moisture content test [J]. Subgrade Engineering,2018(1):16-19,24.
- [35] 陈孟元. 土壤界限含水率自动检测系统设计研究[J]. 工程设计学报,2017,24(4):473-479.
- Chen M Y. Research on design of automatic detection system for soil limit moisture content [J]. Chinese Journal of Engineering Design,2017,24(4):473-479.
- [36] 王清海,杨贵林,李友,等. 细粒土界限含水率液、塑限联合测定自动化方案的分析与探讨[J]. 隧道建设,2020,40(5):644-651.
- Wang Q H, Yang G L, Li Y, et al. Analysis and discussion on automatic scheme of combined determination of liquid and plastic limits for limit moisture content of fine - grained soil [J]. Tunnel Construction,2020,40(5):644-651.
- [37] 王苏明,翟培军,牛兴荣. 实验室能力验证实践[M]. 北京:中国标准出版社,2006.
- Wang S M, Zhai P J, Niu X R. Laboratory proficiency testing practice [M]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [38] 赵秀峰,高孝礼,曹景洋,等. 土的两种塑限测试方法精密度比较[J]. 工程勘察,2021,49(6):19-24.
- Zhao X F, Gao X L, Cao J Y, et al. Comparison of the precision of two plastic limit testing methods of soil [J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 2021, 49(6): 19-24.

Preparation of Certified Reference Materials for Soil Limit Water Content

ZHAO Xiu - feng, GAO Xiao - li, CAO Lei, CAO Jing - yang, LU Xin - cheng
(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 210018, China)

HIGHLIGHTS

- (1) For the first time, five First class of National Certified Reference Materials of soil limit water content with obvious gradient value and covering clayey soil were prepared.
- (2) Nine laboratories that passed the assessment used two classical test methods to determine the values, which ensured the accuracy and reliability of the test results.
- (3) The series of certified reference materials (CRMs) can provide guarantee for the accuracy, comparability and effectiveness of the test data of soil limit water content.



ABSTRACT

BACKGROUND: The limit water content is an important basis for fine-grained soil classification and engineering properties evaluation, and also an important evaluation index for clay exploration and industrial utilization. Inaccurate test results of soil limit water content may lead to serious engineering safety accidents, resulting in personal and economic property losses. Certified reference material is an important means to ensure the accuracy, comparability and effectiveness of analysis data. However, there is no certified reference materials of soil limit water content in the world, so it is of great practical significance to prepare certified reference materials of soil limit water content.

OBJECTIVES: To prepare certified reference materials of soil limit water content, and provide guarantee for the accuracy and reliability of soil limited water content test data.

METHODS: The candidate samples were collected from Huaibei of Anhui Province, Datong of Shanxi Province and Nanjing of Jiangsu Province. After artificial crushing, drying and sterilization, the candidate samples were finely crushed to less than 0.25 mm by large ball mill. After particle size analysis, the samples were bottled and numbered in a clean room.

RESULTS: Twenty-five bottles of each candidate were randomly selected for homogeneity test. The measured value of F were all less than $F_{0.05}(24, 25) = 1.96$, and the relative standard deviation (RSD) was between 1.16% and 2.67%, indicating good uniformity. There was no significant difference in the long-term stability test (12 months) and short-term stability test (60°C , -20°C). The certified values of 10 mm liquid limit, plastic limit and plasticity index are 26.3% - 39.9%, 16.3% - 22.2% and 10.0% - 17.7%, respectively. The gradient series is significant, covering silty clay and clay.

CONCLUSIONS: Five First class of National Certified Reference Materials (GBW07969, GBW07970, GBW07971, GBW07972, GBW07973) of soil limit water content were successfully prepared. The series of certified reference materials can be used for calibration of instruments and equipment, quality control, capability verification and other technical quality activities, providing guarantee for the accuracy requirements of soil moisture limit test data in hydraulic environment geological exploration, geotechnical engineering exploration, clay mine exploration and other work.

KEY WORDS: soil; limit water content; reference material; certified value; uncertainty