

石英微粉水萃取液中 Cl^- 含量的测定及不确定度的评估

王 奕 王金钢 褚连青

(中国电子科技集团公司第四十六研究所 天津市 55 号信箱 300192)

摘 要 建立离子色谱法测定石英微粉水萃取液中 Cl^- 的方法。对比试验证明,该方法 的精密度和准确度与经典方法无显著性差异,而且简便、快捷,检测时间从 4h 缩短到 15min。本文还对离子色谱法测定石英微粉水萃取液中 Cl^- 含量的测量不确定度进行系 统研究,并给出测量结果的表述方法。

关键词 离子色谱法 石英微粉 Cl^- 测量不确定度

石英微粉又称硅微粉,在电子及电器行业中有着广泛的应用。它可用于环氧树脂浇注料、灌封料、塑封料、模封料、工程塑料、涂料以及电焊条保护层等。其产品类型分为普通硅微粉、去离子硅微粉、活性硅微粉、电子级结晶形活性硅微粉和电子级无定形硅微粉。后两种硅微粉水萃取液中 Cl^- 含量是现行电子行业标准中重要的检测指标,采用比色法测定。经典方法测试周期长,给检验工作带来不便。本文采用离子色谱法¹测定硅微粉水萃取液中 Cl^- 含量,方法的精密度和准确度较高,而且简便、快捷。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪:DX-500 型,美国 Dionex 公司;分析天平: TG328B 型,上海天平仪器厂;聚乙烯烧杯;磁力搅拌器; Cl^- 标准储备液:称取 1.648gNaCl(优级纯),用去离子水溶解并定容至 1L; Na_2CO_3 、 NaHCO_3 :优级纯;微孔过滤膜:0.3 μm ;去离子水:电导率为 18M Ω/cm 。

1.2 色谱条件

AS14 阴离子分离柱;AG14 保护柱;ASRS-II 阴离子自动再生抑制器;CD20 电导检测器;淋洗液:3.5 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 溶液;流速:1.0mL/min;进样量:50 μL 。

1.3 实验方法

称取于(110 \pm 5) $^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重的石英微粉 20.0g,置于聚乙烯烧杯中,常温下在磁力搅拌器上搅拌 30min。静置澄清后,吸取清液测定。如果静置后液体不澄清,则用微孔过滤膜过滤。

配制 2.00 mg/mL、5.00mg/mL Cl^- 标准溶液,用离子色谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 精密度

按实验方法对某一样品进行 8 次平行测定,测定结果(见表 1)。

表 1 精密度试验结果

测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/ %
1.24 1.24 1.26 1.22	1.24	2.24
1.22 1.28 1.21 1.26		

2.2 比对试验

取 Cl^- 标准储备溶液,配置浓度为 2.00 mg/mL 的标准溶液,分别用离子色谱法和比色法对标准溶液中的 Cl^- 进行测定,测定结果(见表 2)。

表 2 方法比对试验结果

方法	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/ %
比色法	2.02 1.96 1.98 1.96	1.98	1.4
离子色谱法	1.98 2.00 2.02 2.03	2.01	1.0

2.3 回收率

在样品中分别加入 0.30mg/mL、0.60mg/mL、1.20mg/mL 和 2.40 mg/mL Cl^- 标准溶液,进行回收试验结果(见表 3)。

表 3 回收率试验结果

样品编号	本底值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加入值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/ %
1	1.24	0.30	1.53	99.2
2		0.60	1.82	96.7
3		1.20	2.45	100.8
4		2.40	3.66	101.6

2.4 测量不确定度的评估^{2~3}

2.4.1 A 类不确定度的评估 测得重复测量 20 次,测得数据(见表 4)。

表4 A类不确定度的评估数据表

	3.47	3.48	3.52	3.46	3.51
测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	3.50	3.58	3.44	3.49	3.52
	3.58	3.48	3.55	3.49	3.54
	3.51	3.56	3.48	3.58	3.58
正态性检验	合格				
可疑值剔除	无				
算术平均值	3.52				
标准偏差 S_x	0.044				
A类不确定度 $u(x)$	1.2%				

表5 B类不确定度的分量及相对贡献

分量名称	数值 x	标准不确定度 $u(x)$	(最大)相对标准不确定度 $u(x)/x$
试样称量	20.0g	0.082mg	0.00004
二次去离子水的移取	200.0mL	0.115mL	0.00058
标准物质	—	—	0.00017
标准物质称量	1.6485g	0.082mg	0.00005
100.0mg/mL 标准溶液配制	1000.0mL	0.46mL	0.00046
5.00mg/mL 标准溶液配制	5.0mL	0.0058mL	0.0012
5.00mg/mL 标准溶液配制	100.0mL	0.12mL	0.0012
温度的不确定度	—	—	0.00029
工作曲线	—	—	0.012

以上9项不确定度分量是互不相关的量,因此石英微粉水萃取液中 Cl^- 含量测定的B类不确定度的合成按下式计算:

$$\mu_B = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \dots + \mu_9^2 = 1.2\%$$

2.4.3 合成标准不确定度的确定 合成标准不确定度由A类相对不确定度 u_A 和B类相对不确定度 u_B 合成而得。合成标准不确定度按下式计算:

$$\mu_C = \mu_A^2 + \mu_B^2 = 1.7\%$$

2.4.4 扩展不确定度的确定 石英微粉水萃取液中 Cl^- 含量测定的扩展不确定度 $U = k \cdot u_C = 3.4\%$ ($k=2$)。

2.4.5 测量结果及其不确定度的报告 用合成不确定度 u_C 表示测量结果时,一般有三种形式:(1) x

2.4.2 B类不确定度的评估 B类不确定度由九个分量构成(见表5)。

标准物质:本测试所用氯化钠标准物质的纯度大于99.98%,不确定度小于0.05%。

温度的不确定度:采用硼硅玻璃容器,其体积膨胀系数为 $1.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$;将温度控制在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,容器体积膨胀0.0003%纯水体积增加0.05%。

工作曲线:对5.00mg/mL标准溶液进行三次重复测定,经计算氯离子工作曲线的最大相对标准不确定度为 $u(9) = 1.2\%$ 。

$= 3.52\mu\text{g}/\text{mL}$,合成相对标准不确定度 $u_C = 1.7\%$;
(2) $x = 3.52(6)\mu\text{g}/\text{mL}$,括号内的数是按标准偏差给出的,其末位与前面结果的末位数对齐;(3) $x = (3.52 \pm 0.06)\mu\text{g}/\text{mL}$,正负号后之值按标准偏差给出,它并非置信区间。

用扩展不确定度 U 表示测量结果时,一般有两种形式:(1) $x = 3.52\mu\text{g}/\text{mL}$, $U = 3.4\%$ ($U = 0.12\mu\text{g}/\text{mL}$), $k = 2$;(2) $x = (3.52 \pm 0.12)\mu\text{g}/\text{mL}$, $k = 2$ 。

参考文献

- 1 牟世芬等.离子色谱方法及应用,北京:化学工业出版社,2000
- 2 中华人民共和国技术规范 JF1059-1999.测量不确定度评定与表述,北京:中国标准出版社,1999
- 3 李慎安.测量不确定度表达,北京:中国计量出版社,1999

Determination of Cl^- in water extract of silica micro-powder and the uncertainty evaluation in determination

Wang Yi Wang Jingang Chu Lianqing

(The 46th Institute of Electronic Group Company, P. O. Box55, Tianjin 300192)

Abstract A method for determination of Cl^- in water extract of silica micro-powder by ion chromatography was set up. The precision and accuracy between ion chromatography and the classic method have no significant difference. The new method is rapid and efficient. This article evaluated the uncertainty in determination, and the expression method of measurement results is given.

Key words Ion chromatography Silica micro-powder Cl^- Uncertainty of measurement