

文章编号: 0254-5357(2010)05-0601-06

## 硅钼黄分光光度法测定地下水中偏硅酸的不确定度评定

王亚平<sup>1</sup>, 许春雪<sup>1</sup>, 代阿芳<sup>1,2</sup>, 袁建<sup>1</sup>, 朱家平<sup>3</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074;  
3. 中国地质调查局南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

**摘要:** 采用不确定度连续传递模型, 对硅钼黄分光光度法测定地下水中偏硅酸(DZ/T 0064.62—93)的不确定度进行评定。测量结果的不确定度主要来源于标准溶液引入的不确定度、曲线拟合产生的不确定度和测量过程引入的不确定度三部分, 而二氧化硅和偏硅酸的摩尔质量不确定度较小, 可以忽略不计。采用双误差回归的方式对标准曲线进行拟合, 在对各个不确定度分量进行量化的基础上, 通过合成得到测量结果的标准不确定度, 再乘以95%置信概率率下的扩展因子2, 得到测量结果的扩展不确定度。

**关键词:** 不确定度评定; 硅; 地下水; 硅钼黄分光光度法; 双误差回归

中图分类号: O213.1; O657.3; O612.4; P641 文献标识码: B

## Uncertainty Evaluation for the Determination of Metasilicic Acid in Groundwater Samples by Molybdosilicate Yellow Spectrophotometry

WANG Ya-ping<sup>1</sup>, XU Chun-xue<sup>1</sup>, DAI A-fang<sup>1,2</sup>, YUAN Jian<sup>1</sup>, ZHU Jia-ping<sup>3</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;  
2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;  
3. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The measurement uncertainty for the analytical results of  $H_2SiO_3$  in groundwater samples by molybdosilicate yellow spectrophotometry was evaluated using Continuous Propagation Model of Uncertainty. The main sources of measurement uncertainty came from sub-uncertainties of calibration solutions, calibration curve fitting and measurements. The uncertainty from molar masses of  $SiO_2$  and  $H_2SiO_3$  was ignored because of their less contribution. The double-error regression was used in the course of standard curve fitting. Based on the quantitative analysis of each source, standard uncertainty of measurement results was obtained. Then the extended uncertainty of measurement results was calculated from standard uncertainty multiplied by an extended factor of 2 (under confidence probability of 95%).

**Key words:** uncertainty evaluation; silicon; groundwater; molybdosilicate yellow spectrophotometry; double-error regression

硅是人体必需的微量元素, 一般以偏硅酸的形式存在。偏硅酸是人体皮肤结缔组织、关节软骨组织和关节结缔组织中必需的元素。它能提高皮肤

的弹性, 保持弹性纤维周围组织的完整性; 有助于骨的钙化, 促进生长发育, 特别有利于儿童智力的发展以及骨骼的成长, 也可防止老年骨质疏松。

收稿日期: 2010-05-14; 修订日期: 2010-08-12

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费资助(200811133); 国土资源部地质大调查项目资助(1212010916020); 国土资源部地质大调查—地下水污染测试技术研究资助(1212010634607)

作者简介: 王亚平(1956-), 男, 山西定襄人, 研究员, 从事环境地球化学研究和分析测试工作。

E-mail: wangyaping@cags.net.cn.

偏硅酸对人体还具有良好的软化血管的功能,可使人的血管壁保持弹性,故而对于动脉硬化、心血管和心脏疾病等也能起到明显的缓解作用。由于偏硅酸对人体的众多有益之处,其成为矿泉水质量评价中的一个常用的水质指标。

地下水中一般也含有 Si,一些高温热水, SiO<sub>2</sub> 含量可达 100 mg/mL 以上。但是水中高含量 SiO<sub>2</sub> 的存在,对工业利用是不利的。它产生的锅垢很难除去,同时利用含硅量高的地下热水来发电将造成复杂的问题<sup>[1]</sup>。因此,偏硅酸(H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)也是地下水污染调查评价中一个重要的无机检测指标。

分析结果的不确定评定,是质量控制不可缺少的定量评定参数,其研究引起人们越来越多的关注<sup>[2-10]</sup>。本文依据地下水检验方法 DZ/T 0064.62—93《硅钼黄比色法测定硅酸》对地下水样品中偏硅酸进行测定,采用不确定度连续传递模型<sup>[11]</sup>对其测量过程中产生的不确定度进行评估。在对标准曲线拟合这一步骤上,采用  $x$ 、 $y$  相对差的双误差回归方式,最终得到该方法的不确定度评定模型。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

分光光度计。

$\varphi = 50\%$  (体积分数,下同)的 HCl。

钼酸铵溶液(100 g/L)。

SiO<sub>2</sub> 标准储备溶液(100 μg/mL):称取经 950℃灼烧过的高纯二氧化硅粉 0.1000 g(纯度  $P \geq 99.99\%$ )于铂坩埚中,加 5 g 无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,搅匀。再覆盖一层无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,置于高温炉中,于 950~1000℃熔融 30 min,取出。冷却后,将坩埚置于塑料烧杯中,并以蒸馏水浸取,冲洗坩埚,定容于 1000 mL 容量瓶中,摇匀。移入干燥的塑料容器中贮存。此溶液 1 mL 中含 100 μg 二氧化硅。

### 1.2 实验方法

在酸性(pH≈1.2)溶液中,钼酸铵与水中可溶性硅酸反应,生成柠檬黄色硅钼酸络合物,其颜色的强度与可溶性硅酸浓度呈正比。

偏硅酸含量可按下式计算:

$$\rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 1.3 \times \rho_{\text{SiO}_2}$$

式中, $\rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ —偏硅酸的含量(μg/mL); $\rho_{\text{SiO}_2}$ —从标准曲线上查得的 SiO<sub>2</sub> 量(μg/mL);1.3—SiO<sub>2</sub> 换算为偏硅酸的因数。

### 1.3 分析步骤

取水样 50 mL 于容量瓶中;准确移取 SiO<sub>2</sub> 标准溶液 0.00、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50 mL 于一系列 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。向水样和 SiO<sub>2</sub> 标准溶液系列中分别加入 1.0 mL 50% 的 HCl 和 2.0 mL 钼酸铵溶液(100 g/L),摇匀。放置 30 min,于 440 nm 波长处,用 3 cm 比色皿,以试剂空白作参比,测量其吸光度。

## 2 测量不确定度评定

### 2.1 二氧化硅标准储备溶液配制及不确定度

SiO<sub>2</sub> 标准储备溶液配制的计算公式为:

$$\rho_0 = \frac{P \times m_0}{V} \times 1000$$

式中: $\rho_0$ —SiO<sub>2</sub> 标准储备溶液的浓度(μg/mL); $P$ —SiO<sub>2</sub> 粉的纯度; $m_0$ —称取 SiO<sub>2</sub> 的质量(g); $V$ —定容体积(mL)。

SiO<sub>2</sub> 标准储备溶液浓度的不确定度主要包含纯度的不确定度、称量的不确定度以及定容体积的不确定度三部分。

(1) 纯度的不确定度

在证书上给出 SiO<sub>2</sub> 的纯度  $P = 99.99\%$ ,最大允许误差为 0.01%。假设是矩形分布<sup>[12]</sup>,转化成标准不确定度,即为:

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

因而,其相对不确定度  $u_{\text{rel}}(P) = 0.000058$ 。

(2) 称量的不确定度

天平计量证书标明其线性为  $\pm 0.15$  mg。假设其为矩形分布<sup>[12]</sup>,天平的线性分量为  $\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087$  mg。称量需要进行两次(一次作为空盘,另一次为毛重),因此称量的标准不确定度为:

$$u(m_0) = \sqrt{2 \times 0.087^2} = 0.123 \text{ mg}$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_0) = \frac{0.123}{100} = 0.00123$$

(3) 定容体积的不确定度

定容体积 1000 mL 引入的不确定度包括 3 部分:容量允差引入的体积不确定度、估读误差引入的体积不确定度(即重复性不确定度)和环境温度变化导致量器内溶液体积变化引入的不确定度。

体积校准:按 JJG 196—1990<sup>[13]</sup>规定,1000 mL

容量瓶(A级)示值允差 $\pm 0.40$  mL,假设其为三角分布,则:

$$u(V_1) = \frac{0.40}{\sqrt{6}} = 0.163 \text{ mL}$$

据经验数据得,1000 mL容量瓶(A级)重复性不确定度为 $u(V_2) = 0.10$  mL。

温度误差引起的不确定度:容量器皿出厂时的校准温度为 $20^\circ\text{C}$ ,实验室的温度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 变化,液体体积的膨胀系数(水, $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ )显著大于容量器皿的体积膨胀系数(硼硅酸盐玻璃, $1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ )。故在统计时一般只考虑温度对液体体积的影响,忽略温度对器皿本身体积的影响。由温度误差引起的不确定度 $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 1000 \times 5 = 1.05$  mL。按矩形分布计算:

$$u(V_3) = \frac{1.05}{\sqrt{3}} = 0.606 \text{ mL}$$

因此,由定容体积1000 mL引入的不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{0.163^2 + 0.10^2 + 0.606^2} = 0.635 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.635}{1000} = 0.00064$$

$\text{SiO}_2$ 标准储备溶液浓度的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_0) = \sqrt{0.000058^2 + 0.00123^2 + 0.00064^2} = 0.0014$$

因此, $\text{SiO}_2$ 标准储备溶液浓度为:

$$\rho_0 = (100 \pm 0.28) \mu\text{g/mL} \quad (K=2)$$

## 2.2 二氧化硅标准系列溶液的不确定度

$\text{SiO}_2$ 标准系列溶液的配制为:准确移取 $\text{SiO}_2$ 标准储备溶液0.00、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50 mL于一系列50 mL容量瓶中,用蒸馏水定容。分别用5 mL刻度移液管(A级,不完全流出式)移取2.50 mL、5.00 mL,用10 mL刻度移液管(A级,不完全流出式)移取7.50 mL、10 mL,用25 mL刻度移液管移取12.5 mL。配制的标准系列各点的浓度分别为:0.00、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

数学模型为: $\rho_i = \rho_0 V_i / V$

式中: $\rho_i$ —标准系列各点 $\text{SiO}_2$ 的浓度( $\mu\text{g/mL}$ );  
 $\rho_0$ —标准储备溶液浓度( $\mu\text{g/mL}$ ); $V_i$ —标准系列各点移取标准储备溶液的体积(mL); $V$ —标准系列各点的定容体积(mL)。

其相对不确定度公式为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_i) = u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_i) + u_{\text{rel}}^2(V)$$

标准系列各点的定容体积(50 mL)的不确定度包括容量允差、估读误差(即重复性)和环境温

度变化引入的不确定度3部分。

按JJG 196—1990<sup>[13]</sup>规定,50 mL容量瓶(A级)示值允差 $\pm 0.05$  mL,假设其为三角分布,则:

$$u(V_1) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$$

50 mL容量瓶(A级)重复性标准不确定度 $u(V_2) = 0.008$  mL。

温度误差引入的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 50 \times 5 = 0.0525 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_3) = \frac{0.0525}{\sqrt{3}} = 0.0303 \text{ mL}$$

因此,标准系列各点的定容体积不确定度为:

$$u(V) = \sqrt{0.020^2 + 0.008^2 + 0.0303^2} = 0.0372 \text{ mL}$$

其相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.0372}{50} = 0.00074$$

(1) 5.00  $\mu\text{g/mL}$   $\text{SiO}_2$ 标准溶液的相对不确定度

5 mL刻度移液管移取2.50 mL标准储备溶液,按JJG 196—1990<sup>[13]</sup>规定,5 mL刻度移液管的示值允差为 $\pm 0.025$  mL,假设其为三角分布,则:

$$u(V_{11}) = \frac{0.025}{\sqrt{6}} = 0.010 \text{ mL}$$

据经验,重复性不确定度 $u(V_{12}) = 0.012$  mL

温度误差引入的不确定度: $\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 2.5 \times 5 = 0.0026$  mL,按矩形分布计算:

$$u(V_{13}) = \frac{0.0026}{\sqrt{3}} = 0.0015 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_1) = \sqrt{0.010^2 + 0.012^2 + 0.0015^2} = 0.0157 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{0.0157}{2.5} = 0.0063$$

5.00  $\mu\text{g/mL}$ 的 $\text{SiO}_2$ 标准溶液的相对不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_1) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.0063^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0065 \end{aligned}$$

$$u(\rho) = 0.0065 \times 5.00 = 0.032 \mu\text{g/mL}$$

(2) 10.00  $\mu\text{g/mL}$   $\text{SiO}_2$ 标准溶液的不确定度

5 mL刻度移液管移取5.00 mL标准储备溶液,按JJG 196—1990<sup>[13]</sup>规定,5 mL刻度移液管的示值允差为 $\pm 0.025$  mL,假设其为三角分布,则

$$u(V_{21}) = \frac{0.025}{\sqrt{6}} = 0.010 \text{ mL}。据经验,重复性不确$$

定度  $u(V_{22}) = 0.012 \text{ mL}$ 。

温度误差引入的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 5 \times 5 = 0.0053 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{23}) = \frac{0.0053}{\sqrt{3}} = 0.0031 \text{ mL}$$

因此:

$$u(V_2) = \sqrt{0.010^2 + 0.012^2 + 0.0031^2} = 0.0159 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{0.0159}{5} = 0.0032$$

10.00  $\mu\text{g/mL}$   $\text{SiO}_2$  标准溶液的相对不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_2) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.0032^2 + 0.00074^2} = 0.0036 \end{aligned}$$

$$u(\rho_2) = 0.0036 \times 10.00 = 0.036 \mu\text{g/mL}$$

(3) 15.00  $\mu\text{g/mL}$   $\text{SiO}_2$  标准溶液的相对不确定度

10 mL 刻度移液管移取 7.50 mL 标准储备溶液,按 JJG 196—1990<sup>[13]</sup> 规定,10 mL 刻度移液管的示值允差为  $\pm 0.05 \text{ mL}$ ,假设其为三角分布,则:

$$u(V_{31}) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$$

据经验,重复性不确定度  $u(V_{32}) = 0.025 \text{ mL}$ 。

温度误差引入的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 7.5 \times 5 = 0.0079 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{33}) = \frac{0.0079}{\sqrt{3}} = 0.0046 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_3) = \sqrt{0.020^2 + 0.025^2 + 0.0046^2} = 0.0323 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_3) = \frac{0.0323}{7.5} = 0.0043$$

15.00  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{SiO}_2$  标准溶液的相对不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_3) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_3) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.0043^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0046 \end{aligned}$$

$$u(\rho_3) = 0.0046 \times 15.00 = 0.069 \mu\text{g/mL}$$

(4) 20.00  $\mu\text{g/mL}$   $\text{SiO}_2$  标准溶液的不确定度

10 mL 刻度移液管移取 10.00 mL 标准储备溶液,按 JJG 196—1990<sup>[13]</sup> 规定,10 mL 刻度移液管的示值允差为  $\pm 0.05 \text{ mL}$ ,假设其为三角分布,则:

$$u(V_{41}) = \frac{0.05}{\sqrt{6}} = 0.020 \text{ mL}$$

据经验,重复性不确定度  $u(V_{42}) = 0.025 \text{ mL}$ 。

温度误差引入的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 10 \times 5 = 0.0105 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{43}) = \frac{0.0105}{\sqrt{3}} = 0.0061 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_4) = \sqrt{0.020^2 + 0.025^2 + 0.0061^2} = 0.0326 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_4) = \frac{0.0326}{10} = 0.0033$$

20.00  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{SiO}_2$  标准溶液的不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_4) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_4) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.0033^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0037 \end{aligned}$$

$$u(\rho_4) = 0.0037 \times 20.00 = 0.074 \mu\text{g/mL}$$

(5) 25.00  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{SiO}_2$  标准溶液的不确定度

25 mL 刻度移液管移取 12.50 mL 标准储备溶液,按 JJG 196—1990<sup>[13]</sup> 规定,25 mL 刻度移液管的示值允差为  $\pm 0.10 \text{ mL}$ ,假设其为三角分布,则:

$$u(V_{51}) = \frac{0.10}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ mL}$$

据经验,重复性不确定度  $u(V_{52}) = 0.05 \text{ mL}$ 。

温度误差引入的不确定度:

$$\Delta V = 2.1 \times 10^{-4} \times 12.5 \times 5 = 0.0131 \text{ mL}$$

按矩形分布计算:

$$u(V_{53}) = \frac{0.0131}{\sqrt{3}} = 0.0076 \text{ mL}$$

因此,

$$u(V_5) = \sqrt{0.041^2 + 0.05^2 + 0.0076^2} = 0.0651 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V_5) = \frac{0.0651}{12.5} = 0.0052$$

25.00  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{SiO}_2$  标准溶液的不确定度为:

$$\begin{aligned} u_{\text{rel}}(\rho_5) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_5) + u_{\text{rel}}^2(V)} \\ &= \sqrt{0.0014^2 + 0.0052^2 + 0.00074^2} \\ &= 0.0054 \end{aligned}$$

$$u(\rho_5) = 0.0054 \times 25.00 = 0.135 \mu\text{g/mL}$$

$\text{SiO}_2$  标准系列溶液的浓度分别为(单位  $\mu\text{g/mL}$ ): 5.00  $\pm$  0.032, 10.00  $\pm$  0.036, 15.00  $\pm$  0.069, 20.00  $\pm$  0.074, 25.00  $\pm$  0.135。

### 2.3 吸光度产生的不确定度

向  $\text{SiO}_2$  标准溶液系列中分别加入 1.0 mL 50% 的 HCl 和 2.0 mL 钼酸铵溶液(100 g/L),摇匀。放置 30 min,于 440 nm 波长处,用 3 cm 比色

皿,以试剂空白作参比,测量其吸光度。对各标准点重复测定 5 次,测定数据及统计结果见表 1。

表 1 标准系列的吸光度数据及统计<sup>①</sup>

Table 1 Absorbency of standard solutions and their statistical results

测量次数	标准系列溶液的吸光度					
	0.00 μg/mL	5.00 μg/mL	10.00 μg/mL	15.00 μg/mL	20.00 μg/mL	25.00 μg/mL
1	0.003	0.123	0.240	0.354	0.472	0.592
2	0.004	0.124	0.240	0.355	0.473	0.589
3	0.005	0.123	0.238	0.353	0.471	0.584
4	0.003	0.123	0.241	0.356	0.472	0.587
5	0.003	0.122	0.237	0.352	0.470	0.583
平均值 $\bar{y}$	0.0036	0.123	0.239	0.354	0.472	0.587
标准偏差 $s$	0.00089	0.00071	0.00164	0.00158	0.00114	0.00367
$dy$	0.00040	0.00032	0.00074	0.00071	0.00051	0.00164

①  $dy$  为平均值的标准偏差:  $dy = s/\sqrt{n}$ , 其中  $s$  为标准偏差,  $n$  为测量次数。

### 2.4 标准曲线的拟合回归

由  $x$ 、 $dx$ 、 $y$ 、 $dy$  数据,根据  $x$ 、 $y$  相对差广义双误差回归<sup>[11]</sup> 得到回归曲线方程为  $y = 0.0063 + 0.0233x$ ,  $a = 0.0063 \pm 0.0013$ ,  $b = 0.0233 \pm 0.0001$ , 相关系数  $r = 1$ 。通过回归曲线方程,可以得到调整值  $x_c$  和相应的不确定度  $dx_c$ 。数据见表 2 (其中标准曲线范围内的任意点  $x$  的误差计算参见文献[14])。

表 2 标准曲线拟合的数据

Table 2 Results of standard curve fitting

$x/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$dx$	$y$	$dy$	$x_c/$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$dx_c$
5.00	0.032	0.123	0.00032	5.017	0.079
10.00	0.036	0.239	0.00074	10.00	0.076
15.00	0.069	0.354	0.00071	14.95	0.051
20.00	0.074	0.472	0.00051	20.02	0.038
25.00	0.135	0.587	0.00164	24.96	0.071

### 2.5 合成标准不确定度

对于一次实际测量,其  $\text{SiO}_2$  浓度的标准不确定度的估计值可由下式计算:

$$dx = \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \times x_c$$

有关此公式的详细注释参见文献[14]。

由 1.2 节偏硅酸和  $\text{SiO}_2$  浓度的换算公式可知:

$$\rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 1.3 \times \rho_{\text{SiO}_2} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SiO}_3}}{M_{\text{SiO}_2}} \times \rho_{\text{SiO}_2}$$

根据 IUPAC 2005 年发布的各元素相对原子质

量,假设按均匀分布,计算得到  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  分子中 H、Si、O 的标准不确定度见表 3。

表 3 H、Si、O 的相对原子质量和标准不确定度

Table 3 Relative atomic mass and uncertainty of H, Si, O

元素	相对原子质量	不确定度	标准不确定度
H	1.00794(7)	0.00007	0.000040
Si	28.0855(3)	0.0003	0.00017
O	15.9994(3)	0.0003	0.00017

$\text{SiO}_2$  的摩尔质量的标准不确定度:

$$u(M_{\text{SiO}_2}) = \sqrt{0.00017^2 + (2 \times 0.00017)^2} = 0.00038$$

$$\text{所以, } u_{\text{rel}}(M_{\text{SiO}_2}) = \frac{0.00038}{60.0843} = 6.32 \times 10^{-6}$$

同上,偏硅酸的摩尔质量的标准不确定度:

$$u(M_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) = \sqrt{(2 \times 0.000040)^2 + 0.00017^2 + (3 \times 0.00017)^2} = 0.00054$$

$$\text{所以, } u_{\text{rel}}(M_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) = \frac{0.00054}{78.09958} = 6.91 \times 10^{-6}$$

因此,偏硅酸含量的相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) = u_{\text{rel}}^2(M_{\text{SiO}_2}) + u_{\text{rel}}^2(M_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) + u_{\text{rel}}^2(\rho_{\text{SiO}_2})$$

因为  $u_{\text{rel}}(M_{\text{SiO}_2})$ 、 $u_{\text{rel}}(M_{\text{H}_2\text{SiO}_3})$  与  $u_{\text{rel}}(\rho_{\text{SiO}_2})$  相差至少 3 个数量级,所以可以忽略不计。因而:

$$u(\rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) = \sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2 + \left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2 + \left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2} \times \rho_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$$

### 2.6 样品测定及不确定度评定

取待测水样 1 和水样 2 各 50 mL 于容量瓶中,分别加入 1.0 mL 50% 的 HCl 和 2.0 mL 钼酸铵溶液(100 g/L),摇匀。放置 30 min 后,测量其吸光度。测定结果见表 4。

表 4 水样分析

Table 4 Analytical results of water samples

测量次数	吸光度	
	水样 1	水样 2
1	0.2395	0.4681
2	0.2421	0.4697
3	0.2386	0.4679
4	0.2407	0.4683
5	0.2398	0.4679

水样 1 测定结果的平均值  $y = 0.2401$ , 通过拟合回归方程可以得到水样 1 中  $\text{SiO}_2$  浓度  $x_c = 10.05$ , 利用公式计算得出拟合的标准不确定度  $dx_c$ 。

= 0.075 12。用插值法计算得出  $dx = 0.036 33$ ,  $dy = 0.000 74$ 。此时水样 1 中偏硅酸浓度为 10.05  $\times 1.3 = 13.065 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。合成标准不确定度为:

$$u = \sqrt{\left(\frac{0.03633}{10.05}\right)^2 + \left(\frac{0.00074}{0.2401}\right)^2 + \left(\frac{0.07512}{10.05}\right)^2} \times 13.065 = 0.116 \mu\text{g}/\text{mL}$$

若取扩展因子  $K=2$ , 则水样 1 偏硅酸的浓度为 (13.07  $\pm$  0.24)  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。其中标准溶液配制引入的不确定度占总不确定度的 16.64%, 样品测试引入的不确定度占总不确定度的 12.11%, 拟合及计算过程所引入的不确定度占总不确定度的 71.25%。

水样 2 测定结果的平均值为  $y = 0.468 4$ , 通过拟合回归方程可以得到水样 2 中  $\text{SiO}_2$  浓度  $x_c = 19.86$ , 利用公式计算得出拟合的标准不确定度  $dx_c = 0.035 09$ 。用插值法计算得出  $dx = 0.073 86$ ,  $dy = 0.000 52$ 。此时水样 2 中偏硅酸浓度为 19.86  $\times 1.3 = 25.818 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。合成标准不确定度为:

$$u = \sqrt{\left(\frac{0.07386}{19.86}\right)^2 + \left(\frac{0.00052}{0.4684}\right)^2 + \left(\frac{0.03509}{19.86}\right)^2} \times 25.818 = 0.110 \mu\text{g}/\text{mL}$$

若取扩展因子  $K=2$ , 则水样 2 偏硅酸的浓度为 (25.82  $\pm$  0.23)  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。其中标准溶液配制引入的不确定度占总不确定度的 76.06%, 样品测试引入的不确定度占总不确定度的 6.78%, 拟合及计算过程所引入的不确定度占总不确定度的 17.16%。

### 3 结语

本文依据地下水检验方法 DZ/T 0064.62—93《硅钼黄比色法测定硅酸》对水样中的偏硅酸含量进行测定, 并采用不确定度连续传递模型对测试过程中产生的不确定度进行了评定。从不确定度的评定过程可以得到以下结论。

(1) 硅钼黄比色法测定硅酸的不确定度主要来源于二氧化硅标准系列配制、样品测试和标准曲线拟合过程 3 部分。而二氧化硅和偏硅酸摩尔质量的不确定度均较小, 可以忽略不计。

(2) 样品中偏硅酸的浓度不同, 各不确定度分量的贡献率也不同。当样品的含量较低时, 标准曲线的拟合过程引入的不确定度对总不确定度有较大的贡献率, 成为主导因素。

(3) 在日常工作中, 使用精度高的量器、纯度高的标准试剂, 在测定过程中将仪器调试到最佳状态等方法, 可大大降低样品的测量误差, 获得较小的不确定度。

### 4 参考文献

- [1] 地质矿产部水文地质工程地质研究所. 水的分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1990: 60-61.
- [2] 魏明献. ICP-AES 法测定氧化铝中氧化钠含量的不确定度评定 [J]. 分析仪器, 2009(1): 56-59.
- [3] 陈素兰, 池靖, 陈波, 蔡熹. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中铅的不确定度评定 [J]. 中国环境监测, 2008, 24(6): 44-47.
- [4] 徐志, 王焕芹, 雒玉新. 射线荧光光谱法检测质量分数不确定度评定——以样品 Au750 为例 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2009, 11(1): 39-41.
- [5] 白晶, 孙晓红, 刘彤. 不确定度在测定生活饮用水氯化物分析中的应用 [J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(6): 361-362.
- [6] 李善茂, 庞敏晖, 蔡忠林, 汪吉章, 王鑫, 李伟. 分光光度法测量焚烧飞灰中总砷含量的不确定度评定 [J]. 化学分析计量, 2009, 18(1): 8-10.
- [7] 蔡玉曼, 曹磊. 榴辉岩中金红石物相二氧化钛含量测定的不确定度评定 [J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 225-229.
- [8] 唐红. 钼蓝分光光度法测定混合铅锌精矿中二氧化硅量的测量不确定度评定 [J]. 湖南有色金属, 2006, 22(3): 54-57.
- [9] 张艳. 硅钼蓝分光光度法测定钢样中硅量的不确定度评定 [J]. 冶金分析, 2005, 25(4): 83-86.
- [10] 魏丹琦, 唐昌东, 于凌志. 分光光度法测定矿泉水中偏硅酸含量的不确定度评定 [J]. 浙江化工, 2004, 35(10): 29-30.
- [11] 朱家平, 王亚平, 刘建坤, 王苏明, 许春雪. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用 [J]. 地质通报, 2009, 28(10): 1481-1485.
- [12] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2002: 1.
- [13] JJG 196—1990, 中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器 [S].
- [14] 代阿芳, 鲁立强, 潘河, 王苏明, 王亚平, 许春雪, 袁建. 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中锑的不确定度评定 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 431-437.