

离子色谱法测量水中二氧化硅的不确定度评定

卢国华,刘世念

(广东电网公司 电力科学研究院 广东 广州 510080)

摘 要 本文通过分析水中 SiO_2 离子色谱测量流程,确定影响测量不确定度的因素,进行离子色谱法测量 SiO_2 的不确定度评定,实现离子色谱法测量过程的质量控制,提高测量结果的可信度。

关键词 离子色谱;二氧化硅;不确定度

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

Evaluation of uncertainty in detecting silica content from water by ion chromatography

LU Guo-hua, LIU Shi-nian

(Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China)

Abstract According to analyzing measurement process of detecting silica content from water by ion chromatography and the influencing factors of uncertainty. This thesis evaluated uncertainty in detecting silica content with ion chromatography. It can control quality of measurement process of ion chromatography, and improve the measurement result reliability.

Key words: ion-chromatography; silica content; uncertainty

离子色谱法是近年来分析化学领域中发展最快的分析方法,其具有高选择性、灵敏、快速且多种离子同时测定的优点,被广泛应用于超临界、超超临界等高参数火力发电机组的汽水样品中阴、阳离子分析,由于蒸气和给水中 SiO_2 的含量均为微克级,其测量误差直接影响化学监督工作的有效性。本文通过分析水中 SiO_2 离子色谱测量流程,确定影响测量不确定的因素,进行离子色谱法测量 SiO_2 的不确定度评定,实现对离子色谱法测量误差的准确度量。

1 测量方法

依据《火力发电厂水汽试验方法 痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子和硫酸根离子的测定——离子色谱法》(DL/T 954-2005),用离子色谱仪测量水样的 SiO_2 浓度 C_x ,可注射一定量标准样品进仪器内,从离子色谱仪读得相应量的峰面积 A_x ,

然后选与样品溶液组分基本一样,浓度相近的 SiO_2 标准溶液(浓度 C_0),注入同样量进仪器,又得到相应的峰面积。根据 $A_0/C_0=A_x/C_x$,便可求得样品溶液的浓度 $C_x=C_0A_x/A_0$ 。分析标准溶液的浓度、峰面积的不确定度,便可求得被测样品的浓度 C_x 的不确定度。

2 仪器及试剂

761 型离子色谱仪包括:阴离子分离柱、阴离子保护柱、阴离子抑制柱、电导检测器、20 μL 样品环。配制试剂用水均为电导率小于 $0.4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高纯水,试剂纯度均为分析纯以上。采用国家标准物质 GBW (E)080272 的 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ SiO_2 标准液配制 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SiO_2 标准样品。淋洗液采用 $1.8 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 和 $1.7 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ,淋洗液流速: $0.8 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 20 μL 。

3 数学模型

$$C_x = \frac{C_0 A_x}{A_0}$$

式中 C_x :待测样品 SiO_2 浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 :标准溶液 SiO_2 浓度 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; A_x :待测样品测得峰面积; A_0 :标准溶液测得峰面积。

收稿日期:2010-07-29

作者简介:卢国华(1977-),男,硕士,工程师,2003年毕业于武汉大学应用化学专业,主要负责发电厂水汽样品分析和化学仪表检验工作。

4 方差和灵敏系数

影响测量不确定度的因素主要有标准溶液的不确定度和测量的重复性(含峰面积的计算)。依:

$$U_{(C_x)}^2 = \sum \left[\frac{\partial f}{\partial C_x} \right] U^2(C_x)$$

$$U_{(C_x)}^2 = a_{(C_0)}^2 U_{(C_0)}^2 + a_{(A_s)}^2 U_{(A_s)}^2 + a_{(A_0)}^2 U_{(A_0)}^2$$

$$a_{(C_0)} = \frac{\partial f}{\partial C_0} = \frac{A_x}{A_0}$$

$$a_{(A_s)} = \frac{\partial f}{\partial A_s} = \frac{C_0}{A_0}$$

$$a_{(A_0)} = \frac{\partial f}{\partial A_0} = -\frac{C_0 A_x}{A_0^2}$$

5 计算标准不确定度分量

5.1 标准溶液引起的不确定度 $U_{(C_0)}$

二氧化硅标准溶液浓度 C_0 的不确定度 $U_{(C_0)}$ 即标准溶液和进样器的不确定度,采用 B 类评定方法进行评定。

(1) $U_{(C_1)}$ 为证书给出标准溶液的不确定度 3%,按正态分布置信水平为 95% 属 B 类。

$$U_{(C_1)} = 0.03/2 = 0.015 \quad \text{自由度 } \nu_1 = \infty$$

(2) $U_{(C_2)}$ 为微量进样器的不确定度 1%,按均匀分布属 B 类,可靠性 20%。

$$U_{(C_2)} = 0.01$$

$$\text{自由度 } \nu_2 = \frac{1}{2} (0.2)^{-2} = 12$$

(3) $U_{(C_0)} = \sqrt{U_{(C_1)}^2 + U_{(C_2)}^2} = 0.018$ (相对标准溶液的不确定度)

二氧化硅标准溶液浓度 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准不确定度 $U_{(C_0)} = 100 \times 0.018 = 1.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\nu_{(C_0)} = \frac{U_{(C_0)}^4}{\frac{U_{(C_1)}^4}{\nu_1} + \frac{U_{(C_2)}^4}{\nu_2}} = 126$$

5.2 标准峰面积的不确定度 $U_{(A_0)}$ 的评定

在同样的条件下,进标准样品 10 次分别测量峰面积,则

$$U_{(A_0)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{0i} - \bar{A}_0)^2}{n-1}} = 0.2$$

自由度 $\nu = n - 1 = 9$ 。

5.3 样品峰面积的不确定度 $U_{(A_s)}$ 的评定

在同样条件下,进样品 10 次分别测量峰面积,则

$$U_{(A_s)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{si} - \bar{A}_s)^2}{n-1}} = 0.2$$

自由度 $\nu = n - 1 = 9$ 。

5.4 样品测量重复性的不确定度 $U_{(A_{\text{me}})}$ 的评定

包括样品峰面积的不确定度 $U_{(A_s)}$ 和标准峰面积的不确定度 $U_{(A_0)}$ 。则

$$U_{(A_{\text{me}})} = 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1};$$

自由度 $\nu = n - 1 = 9$ 。

6 合成标准不确定度

各测量不确定度分量见表 1。

表 1 不确定度分量表

Tab.1 List of uncertainty components

标准不确定度 $U_{(C_i)}$	不确定度来源	标准不确定度值/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	灵敏系数	自由度
$U_{(C_0)}$	$U_{(C_1)}$	标准溶液	0.015 × 100	1
	$U_{(C_2)}$	进样器	0.01 × 100	126
标准溶液峰面积 $U_{(A_0)}$	仪表的测量重复性	0.2	1	9
样品溶液峰面积 $U_{(A_s)}$	仪表的测量重复性	0.2	1	9

6.1 合成标准不确定度:

$$U_{(C_s)} = \sqrt{U_{(C_0)}^2 + U_{(A_{\text{me}})}^2} = 1.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

6.2 合成标准不确定度的有效自由度

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{U_{(C_s)}^4}{\sum u_i^4 / \nu_i} = 9$$

7 扩展不确定度的评定

取置信概率为 95% 计算扩展不确定度,根据自由度 9 查正态分布得 $t_{95} = 2.26$,则采用离子色谱法测量 SiO_2 标准样品溶液浓度 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的扩展不确定度 $U_{95} = 2.26 \times 1.8 = 4.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参 考 文 献

- [1] DL/T954-2005 火力发电厂水汽试验方法(痕量氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、磷酸

(下转第 26 页)

而拓宽染料对太阳光谱的响应范围,这也是其发展的一个方向。另外,设计更多、更有效的多吡啶钌化合物,提高其光电转化效率,或者开发其他替代物也是重要的努力方向。

参 考 文 献

- [1] 泰国旭,袁希梅,李祥飞.染料敏化太阳能电池的染料敏化剂的研究进展[J].材料导报,2009,11(3):89-92.
- [2] Grazel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells[J]. Prog. Photovolt. Res. Appl., 2000, (8): 171-85.
- [3] 杨宏训,黄妙良,韩鹏,等.染料敏化太阳能电池研究进展[J].材料导报,2006,20(9):120-123.
- [4] Senevirathne M K, Pitigala P K, Sivakumar V, Jayaweera P V. Sensitization of TiO_2 and ZnO nanocrystalline films with acriflavine[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2008, 1995:364-367.
- [5] 杨术明.染料敏化纳米晶太阳能电池[M].郑州:郑州大学出版社,2007:29-32.
- [6] 吴迪,沈珍,薛历兆,等.卟啉类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J].无机化学学报,2007,23(1):3-5.
- [7] Grazel M. A low-cost high-efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353: 737-740.
- [8] Nazeeruddin M K, Angelis F D, Fantacci S *et al.* Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers[J]. Am.Chem.Soc., 2005, 127: 16835-16847.
- [9] 徐勇前,孙世国,彭孝军.太阳能电池用多联吡啶钌光敏剂[J].化学通报,2006,69:1-7.
- [10] Henk J, Bolink, Luca Cappelli, Eugenio Coronado, Michael Grätzel, and Md K. Nazeeruddin, Efficient and stable solid state light emitting electrochemical cell using tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium (II) hexafluorophosphate and its simple microwave assisted synthesis[J]. Am.Chem.Soc., 2006, 128:46-47.
- [11] Zhong-Sheng Wang, Nagatoshi Koumura, Yan Cui, et al. Hexylthiophene Functionalized Carbazole Dyes for Efficient Molecular Photovoltaics: Tuning of Solar-Cell Performance by Structural Modification[J]. Chem. Mater., 2008, 20:3993-4003.
- [12] H. Nusbaumer, J. E. Moser, S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin and M. Graetzel $\text{Co}(\text{dbbp})^{2+}$ Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(43):10461-10464.
- [13] P. Pechy, F.P. Rotzinger, M.K. Nazeeruddin, O. Kohle, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Graetzel, Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor TM complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO_2 films[J]. Chem.Soc., Chem.Comm.1995, 65-66.
- [14] 邢进,姚叙红,朱林泉,等.染料敏化太阳能电池的研究进展[J].中北大学学报(自然科学版),2008,29(5):461-468.
- [15] R.Amadelli, R.Argazzi, C. A.Bignozzi, F.Scandola Design of antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_2$ [J]. Am. Chem. Soc., 1990, 112(20):7099-7103.
- [16] 张材荣,吴有智,陈玉红.有机染料敏化剂 JK16 和 JK17 的几何结构、电子结构及相关性质[J].物理化学学报,2009,25(1):53-60.
- [17] 周迪,余希林,宋国君.金属有机类光敏剂在染料敏化太阳能电池中的应用[J].贵金属,2010,31(1):38-41.
- [18] 曹振宇.金属络合染料的研究进展[J].河南工程学院学报,2009,21(2):15-17.
- [19] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki *et al.* Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO_2 solar cells[J]. Chem.Mater., 2004, 16:1806-1812.
- [20] 陈蕊,吴敏,蒋银花,等.四羧基金属酞菁染料光敏剂的合成及性质研究[J].化工新型材料,2008,36(2):33-34.
- [21] He J., Benkb G., Korodi F., Polivka T., Lomoth R., Akermarck B., Sun L., Hagfeldt A., Sunstrom V. Modified phthalocyanines for efficient near-IR sensitization of nanostructured TiO_2 electrode[J]. A m.C hem.Soc., 2002, 124(17): 4922-4932.
- [22] 王红军,于永生,闻雪敬.天然和人工合成卟啉化合物在抗肿瘤方面的应用现状及进展[J].安徽化工,2008,(1):12.
- [23] 姜昊文.叶绿素光敏剂-光动力学诱导 PC3 细胞凋亡的形态学研究[J].中华泌尿外科杂志,2006,27:52-53.
- [24] 郑冰.有机染料敏化纳米晶太阳能电池[J].化学进展,2008,20(6):830-835.
- [25] 黄春辉.光电功能超薄膜[M].北京:北京大学出版社,2001:391.
- [26] 赵为,张宝文,曹怡.方酸菁功能材料修饰纳米晶 TiO_2 薄膜电极的光电转换性能研究[J].功能材料,1995,30(3):304-306.
- [27] 孔太凡,戴松元,王孔嘉.染料敏化纳米薄膜太阳能电池中的染料敏化剂[J].化学通报,2005,(5):338-345.
- [28] 郑冰,牛海军,白续铎.有机染料敏化纳米晶太阳能电池[J].化学进展,2008,20(6):829-838.

(上接第 21 页)

- 根离子和硫酸根离子的测定——离子色谱法[S].2008.
- [2] 国家质量技术监督局计量司.测量不确定度评定与表示指南[M].北京:中国计量出版社,2001.
- [3] 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.