

二氧化硅溶液标准物质的研制

李海平¹, 盛万里², 宋鑫³, 杨敬巍⁴

(1. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081;

2. 呼和浩特海关技术中心, 内蒙古 呼和浩特 010020;

3. 中储粮吉林质检中心有限公司, 吉林 长春 130000;

4. 钢研纳克江苏检测技术研究院有限公司, 江苏 苏州 215300)

摘要:本文以高纯二氧化硅为原料, 研制了二氧化硅溶液标准物质。二氧化硅溶液标准物质经高温熔融、浸出溶解后采用重量法配制。依据 JJF 1006-1994《一级标准物质技术规范》和 JJF 1343-2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》, 通过 F 检验评估均匀性, 采用线性回归法考察长期稳定性, 模拟运输条件验证运输稳定性, 并从定值、均匀性、稳定性三方面进行不确定度评定。结果表明, 标准物质质量浓度标准值为 100 $\mu\text{g/mL}$, 均匀性良好, 24 个月内稳定性可靠, 可满足相关领域仪器校准、方法验证及质量控制需求。

关键词:二氧化硅; 溶液标准物质; 均匀性; 稳定性; 不确定度

中图分类号: O653 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8143(2026)03-0009-04

Doi: 10.3969/j.issn.1009-8143.2026.03.02

Development of Silicon Dioxide Solution Reference Material

Li Hai-ping¹, Sheng Wan-li², Song Xin³, Yang Jing-wei⁴

(1. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China;

2. Technical Center of Hohhot Customs District, Huhehaote, Neimenggu 010020, China;

3. China Grain Storage Jilin Quality Inspection Centre Co., Ltd., Changchun, Jilin 130000, China;

4. NCS Jiangsu Testing Technology Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215300, China)

Abstract: Using high-purity silicon dioxide as the raw material, this study developed a silicon dioxide solution reference material. The reference material was prepared gravimetrically after high-temperature fusion, leaching, and dissolution. In accordance with JJF 1006-1994 "Technical Norm for Primary Reference Materials" and JJF 1343-2022 "Assignment of Reference Materials and Evaluation of Homogeneity and Stability", the homogeneity was assessed by the F-test, long-term stability was evaluated using linear regression, and transport stability was verified under simulated transport conditions. Uncertainty was evaluated in terms of value assignment, homogeneity, and stability. The results show that the reference material has a standard mass concentration value of 100 $\mu\text{g/mL}$, exhibits good homogeneity, and remains stable for 24 months, meeting the needs of instrument calibration, method validation, and quality control in related fields.

Key words: Silica; solution reference material; uniformity; stability; uncertainty

引言

二氧化硅作为地壳中含量最丰富的氧化物之

一, 广泛存在于岩石、土壤、水体及工业产品中, 其检测在环境监测(如水质硅含量分析)、冶金工业(如钛铁矿精矿中硅的测定)、建筑材料(如水泥中

收稿日期: 2025-08-08

基金项目: 2023 年国家新材料重点平台—新材料测试评价平台(苏州区域中心)(TC230H0A7)

第一作者简介: 李海平(1982—), 男, 硕士/高级工程师, 主要从事标准物质的研制和管理。Email: lhp8609345@163.com

硅含量检测)等领域具有重要意义^[1-3]。目前,GB/T 12148-2006《锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅氢氟酸转换法》^[4]、SN/T 0770-1999《出口中碳鳞片石墨中二氧化硅的测定 硅钼蓝分光光度法》^[5]等多项国家标准及行业标准均对二氧化硅检测提出了明确要求,而准确的检测结果依赖于可靠的标准物质作为量值溯源载体。现有国内二氧化硅标准溶液存在浓度覆盖不足、有效期较短等问题。例如,国家标准物质研究中心的GBW(E) 080272水中二氧化硅标准物质浓度为100 μg/mL,有效期仅1年;核工业北京化工冶金研究院的GBW08661二氧化硅光谱溶液标准物质浓度为1.000 mg/mL,不确定度为0.8%。针对这一现状,本研究研制了100 μg/mL的二氧化硅溶液标准物质,通过严格控制制备过程、系统考察均匀性和稳定性、科学评定不确定度,为二氧化硅检测提供量值准确、性能可靠的标准物质。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ICP-AES仪:Thermo iCAP 7400型,赛默飞。

电子天平:AL104-IC型,梅特勒—托利多。

高温箱式电阻炉: SX2-12-10型,华港通。

超纯水系统:艾科浦 ARU-2-1000L与AHL0-5000-UT联用系统,制备的超纯水符合GB 6682-2008《分析实验室用水规格和试验方法》^[6]二级水标准(电导率≤0.10 mS/m,可氧化物质含量≤0.08 mg/L)。

高纯二氧化硅:纯度≥99.99%,国药集团化学试剂有限公司。

无水碳酸钠:优级纯,国药集团化学试剂有限公司。经密闭性及溶出杂质考察合格(振动模拟试验无漏液,溶出杂质含量<0.000 1 μg/mL)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液制备

100 μg/mL二氧化硅溶液(介质0.1%Na₂CO₃):准确称取0.500 0 g预处理后的高纯二氧化硅,置于铂坩埚中,加入2.5 g无水碳酸钠充分混匀,表面再覆盖2.5 g无水碳酸钠。将铂坩埚放入高温炉,升温至1 000℃熔融9 min,期间保持温度稳定。熔融结束后取出坩埚,自然冷却至室温,移入500 mL聚四

氟乙烯烧杯中,加入300 mL超纯水,加热至熔块完全溶解。冷却至(20±1)℃后,将溶液转移至5 000 mL A级容量瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,即得浓度为100 μg/mL的二氧化硅溶液,介质为0.1%Na₂CO₃。溶液均在(20±1)℃洁净室中配制,分装于60 mL HDPE瓶中(每瓶约50 mL),密封后外套铝塑复合袋及塑料盒,室温贮存。

1.2.2 均匀性检验

依据JJF 1006-1994《一级标准物质技术规范》^[7]和JJF 1343-2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》^[8]的要求,对二氧化硅标准溶液进行了均匀性检验。具体抽样检验方法如下:二氧化硅标准溶液配制量均为5 L,分装成最小包装单元100瓶,随机抽取11瓶溶液,采用ICP-AES法进行瓶内及瓶间均匀性检验,按顺序11瓶连续测定,重复1次。对测定结果采用方差分析法作均匀性检验,检验方式如下:从标准物质总体单元中抽取 m 个单元,选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法,在相同条件下得 m 组等精度测量数据,所得数据按照公式(1)进行 F 统计量分析。其中 s_1^2 是组间方差, s_2^2 是组内方差。

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (1)$$

1.2.3 稳定性考察

遵循“先密后疏”原则,对两种标准溶液进行24个月长期稳定性考察。分别在0、1、3、6、12、18、24个月随机抽取3瓶,采用ICP-AES法测定浓度。

模拟运输条件进行极端温度试验:取6瓶标准溶液分为两组,分别置于70℃烘箱和-15℃冰箱中存放7 d,取出恢复至室温后,与未处理的6瓶溶液一同用ICP-AES法测定。

1.2.4 定值

采用比较法定值,称取NIST Si标液2.808 2 g于干燥、洁净的塑料杯中,用水转移至500 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液中以二氧化硅计,其质量浓度为125.65 μg/mL(硅转化成二氧化硅的换算系数为2.139 3)。具体单位转换过程列式如下:

$$\frac{2.808 2 \text{ g} \times 10.458 \text{ mg/g}}{500 \text{ mL}} \times 2.139 3 = 125.65 \text{ μg/mL}$$

通过分取、稀释该溶液配制成4点工作曲线。工作曲线的相关参数见表1。

表1 工作曲线相关参数

曲线4点	$C_{SiO_2}(\mu\text{g/mL})$	稀释过程	所用容量器具
Std1	12.565	1:10	25 mL单标线吸量管, 250 mL容量瓶
Std2	15.706	1:8	25 mL单标线吸量管, 200 mL容量瓶
Std3	25.130	1:5	50 mL单标线吸量管, 250 mL容量瓶
Std4	31.413	1:4	50 mL单标线吸量管, 200 mL容量瓶

随机抽取8瓶二氧化硅标准溶液,分取50.00 mL定容到250 mL。稀释5倍,在ICP-AES上检测,每瓶进行2次平行检测。

2 结果与讨论

2.1 均匀性检验结果

对测定结果采用方差分析法作均匀性检验(数据见表2)。F表查得临界的 F_α 值。若按上文1.2.2公式(1)算得的F值满足 $F < F_\alpha$,则认为数据组间无显著性差异。经检验, $F < F_\alpha$,说明瓶内和瓶间样品均匀性一致,则认为标准溶液均匀性良好。

表2 二氧化硅标准溶液均匀性检验数据

序号	测量次数1 ($\mu\text{g/mL}$)	测量次数2 ($\mu\text{g/mL}$)	测量平均值 ($\mu\text{g/mL}$)
1	100.05	99.63	99.84
2	100.06	99.99	100.03
3	100.25	99.93	100.09
4	100.03	100.02	100.03
5	99.58	99.67	99.63
6	100.12	100.31	100.22
7	100.34	100.03	100.19
8	99.73	100.40	100.07
9	99.71	100.02	99.87
10	99.93	100.37	100.15
11	99.96	99.97	99.97
组间平方和	0.603 9	组内平方和	0.581 4
统计量F	1.14	$F_{0.05}$	2.85
$F < F_{0.05}$	合格		

2.2 稳定性考察结果

长期稳定性数据见表3,以时间为横坐标(X)、浓度为纵坐标(Y)进行线性回归,计算斜率 β_1 及其

标准偏差 $s(\beta_1)$,通过 $|\beta_1| < t_{0.95,n-2} \times s(\beta_1)$ 判断稳定性(n 为考察次数,6次)。回归分析结果显示:100 $\mu\text{g/mL}$ 溶液的 $|\beta_1|=0.002\ 1$, $t_{0.95,4} \times s(\beta_1)=0.037\ 9$ 。两种溶液的斜率均无显著性差异,表明在24个月有效期内稳定性可靠。

表3 二氧化硅标准溶液长期稳定性考察数据

测量次数	考察时间(月)	100 $\mu\text{g/mL}$ 溶液测定值($\mu\text{g/mL}$)
1	0	100.00
2	1	100.25
3	3	99.74
4	6	99.89
5	12	100.01
6	18	100.27
7	24	99.81

通过t检验($\alpha=0.05$)比较差异。结果显示,高温处理组与对照组的t值为0.25,低温处理组与对照组的t值为0.16,均小于临界值 $t_{0.05,10}=2.23$,表明短期极端温度对溶液浓度无显著性影响,运输稳定性良好。

2.3 定值结果

对测定结果16个数据进行正态性检验。选用夏皮洛-威尔克检验(小样本数 $8 \leq n \leq 50$),正态性检验统计量W大于显著性水平 $\alpha=0.05$ 时的临界值,数据服从正态分布。对测定结果进行异常值检验。对16个数据进行Grubbs检验,统计量小于显著性水平 $\alpha=0.05$ 时的临界值,无异常值。该组数据的算术平均值100 $\mu\text{g/mL}$ 即为该溶液标准物质质量浓度的标准值。

2.4 不确定度评定

标准值的不确定度 u_{CRM} 由定值不确定度(u_{char})、均匀性不确定度(u_{bb})和稳定性不确定度(u_s)合成^[9-11],公式为: $u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{bb}}^2 + u_s^2}$ 扩展不确定度 $U=k \times u_{\text{CRM}}$ ($k=2$,置信水平95%)。

2.4.1 定值不确定度(u_{char})

包括NIST标液不确定度(0.001 5 mg/g)、称量不确定度(天平示值误差0.1 mg,均匀分布计算为0.057 7 mg)、容量器具不确定度(250 mL容量瓶校准允差0.15 mL,温度影响0.060 6 mL,合成0.091 8 mL)、稀释不确定度(25 mL移液管与250 mL容量瓶的相对不确定度0.000 7)及换算系数不确定度(Si与SiO₂)

(下转第23页)

- 球生物体内的分布特征和污染来源研究进展[J]. 生态毒理学报, 2025, 20(05): 22-38.
- [11] 王亚韡, 张秋瑞, 于南洋, 等. 新污染物[J]. 化学进展, 2024, 36(11): 1607-1784.
- [12] 吉义平, 王伟华, 宋洲, 等. 水体中短中链和新型全氟/多氟烷基化合物分析方法研究及前处理流程优化[J]. 岩矿测试, 2025, 44(04): 598-611.
- [13] 孙雪凤. 基于高效液相色谱-轨道阱高分辨质谱技术的全氟化合物分析及质谱裂解规律研究[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(06): 1551-1562.

(上接第11页)

换算系数 2.139 3 的标准不确定度 0.000 2)。合成后 u_{char} 为 0.26 $\mu\text{g/mL}$ (100 $\mu\text{g/mL}$) 和 1.75 $\mu\text{g/mL}$ (500 $\mu\text{g/mL}$)。

2.4.2 均匀性与稳定性不确定度

均匀性不确定度: 由瓶间标准偏差计算, $u_{\text{bb}} = s_{\text{bb}} / n (n=2)$, 得 0.11 $\mu\text{g/mL}$; 稳定性不确定度: 由长期稳定性回归斜率计算, $u_s = s(\beta_1) \times X (X=24 \text{ 个月})$, 得 0.29 $\mu\text{g/mL}$ (100 $\mu\text{g/mL}$)。

2.4.3 合成结果

溶液的 u_{CRM} 为 0.40 $\mu\text{g/mL}$, 扩展不确定度 U 为 1 $\mu\text{g/mL}$ ($k=2$)。

3 结论

本研究研制的 100 $\mu\text{g/mL}$ 二氧化硅溶液标准物质, 以高纯原料经严格工艺配制, 通过 F 检验证实均匀性良好, 24 个月长期稳定性及极端温度短期稳定性考察结果可靠。采用 NIST 标液溯源, 定值准确, 不确定度评定科学合理, 扩展不确定度为 1 $\mu\text{g/mL}$ ($k=2$)。该标准物质可有效满足环境、冶金、建筑等领域二氧化硅检测的量值溯源需求, 为仪器校准、方法验证及质量控制提供可靠保障。

参考文献

- [1] 赵银凤. 焦磷酸法检测粉尘中游离二氧化硅的应用与优

化[J]. 实验室检测, 2025(5): 16-18.

- [2] 袁乐. 粉煤灰二氧化硅含量检测结果的影响因素分析[J]. 江苏建材, 2025(4): 25-27.
- [3] 刘芳美, 李文英, 甘聪, 等. 锂精矿中二氧化硅、三氧化二铝和氟量同时快速检测分析[J]. 黄金, 2025(2): 113-117.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 锅炉用水和冷却水分析方法 全硅的测定 低含量硅的测定方法: GB/T 12148-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 中华人民共和国国家出入境检验检疫局. 出口中碳鳞片石墨中二氧化硅的测定: SN/T 0770-1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 全国标准物质计量技术委员会. 一级标准物质技术规范: JJF 1006-1994[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [8] 全国标准物质计量技术委员会. 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估: JJF 1343-2022[S]. 北京: 中国质检出版社, 2022.
- [9] 中国合格评定国家认可委员会. 标准物质/标准样品生产者能力认可准则: CNAS-CL04[S]. 北京: 中国合格评定国家认可委员会, 2020.
- [10] 金浩, 韩永志. 标准物质及其应用技术[M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 2003.
- [11] 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.