

对氨基二甲基苯胺比色法测定的地下水中硫化物不确定度的评定

许春雪¹, 张宗恩², 王亚平¹, 代阿芳^{1,3}, 王苏明¹, 袁 建¹

XU Chun-xue¹, ZHANG Zong-en², WANG Ya-ping¹,

DAI A-fang^{1,3}, WANG Su-ming¹, YUAN Jian¹

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 河北省地矿局第十一地质大队, 河北省地矿局邢台实验室, 河北 邢台 054000;

3. 安徽地质实验研究所, 安徽 合肥 230001

1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. No.11 Geological Party and Xingtai Laboratory of Hebei Bureau of Geology and Mineral Resources, Xingtai 054000, Hebei, China;

3. Anhui Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, Anhui, China

摘要:采用不确定度连续传递模型对对氨基二甲基苯胺分光光度法测定的地下水中硫化物的不确定度进行了评定,在标准曲线拟合这一关键步骤上采用双误差曲线拟合,并与最小二乘法的拟合结果进行比较。结果表明,对于含较高浓度硫化物的水样,由双误差拟合出来的结果比最小二乘法拟合的结果更为准确。在采用双误差曲线拟合对实际样品进行定量时,应选择合适浓度范围内的标准曲线,使测定浓度落在标准曲线的较高浓度部分,使结果更为准确、合理。

关键词:不确定度;对氨基二甲基苯胺分光光度法;地下水;硫化物;双误差回归

中图分类号:P641.3; X142

文献标志码:A

文章编号:1671-2552(2012)04-0631-06

Xu C X, Zhang Z E, Wang Y P, Dai A F, Wang S M, Yuan J. Uncertainty evaluation for the determination of sulfides in groundwater samples by para-amino aniline photometric method. *Geological Bulletin of China*, 2012, 31(4):631-636

Abstract: The measurement uncertainty of the analytical results of sulfides in groundwater samples by para-amino aniline photometric method was evaluated using continuous propagation model of uncertainty. At the key step of standard curve fitting, the authors adopted the double-error curve fitting in comparison with the least square method. The results show that, for the higher concentration samples, the results of double-error curve fitting are more accurate, and when double-error curve fitting is adopted to quantify the actual samples, the appropriate concentration range of standard curve should be selected, in which the concentration of the samples falls into the range of higher concentration, so that the results are more accurate and reasonable.

Key words: uncertainty; para-amino aniline photometric method; sulfide; groundwater; regression of double error

硫化物是水体监测的一个重要指标。地下水和生活污水中通常含有硫化物。水中硫化物包含溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} , 酸溶性的金属硫化物, 不溶性的硫化物和有机硫化物。通常所测定的硫化物系指溶

解性的和酸溶性的硫化物。硫化氢的毒性很大, 可危害细胞色素氧化酶, 造成细胞组织缺氧, 甚至危及生命; 它还腐蚀金属设备和管道, 并可被微生物氧化成硫酸, 加剧腐蚀性。

收稿日期: 2011-01-04; 修订日期: 2012-02-29

资助项目: 中国地质调查局国土资源调查项目《铝土矿成分分析标准物质研制》(编号: 1212011120275)

作者简介: 许春雪(1980-), 女, 助理研究员, 从事环境地球化学和分析化学研究。E-mail: xuchunxue1980@163.com

当水样中存在干扰物质如有色物、悬浮物、某些还原性物质(亚硫酸盐、硫代硫酸钠等)和溶解的有机物时,均会对碘量法或光度法测定产生影响,需进行预处理。常用的预处理方法有乙酸锌沉淀-过滤法、酸化-吹气法、过滤-酸化-吹气法,视水样的具体状况选择^[1]。

测定水中硫化物的主要方法有对氨基二甲基苯胺分光光度法、碘量法、气相分子吸收光谱法、间接原子吸收法、离子选择电极法等。荧光分光光度法^[2]、紫外分光光度法^[3-5]测定水和废水中的硫化物已见报道。国家标准方法采用的是对氨基二甲基苯胺分光光度法(即亚甲蓝分光光度法)^[6]、二乙基对苯二胺分光光度法和碘量法^[7]。而亚甲蓝分光光度法是现有分光光度法测定水和废水中硫化物的最优选方法,灵敏度高,准确性好,简便,易于操作^[5]。

本文依据 DZ/T 0064.67-1993^[6]采用对氨基二甲基苯胺分光光度法对地下水样品中的硫化物进行了测定,采用不确定度传递模型^[8-9]对其测定结果进行不确定度评定,在标准曲线拟合这一步骤上,采用每个点的 x 、 y 的相对误差作为权重进行双误差曲线拟合。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

硫化物标准溶液:购于标准物质中心,GBW08630,浓度 $\rho_0=(119.9\pm 2.76)\mu\text{g/mL}$, $k=2$;硫化物标准使用溶液 $\rho_1(\text{S}^{2-})=5.0\mu\text{g/mL}$,取硫化物标准溶液 2.09mL,定容至 50mL;对氨基二甲基苯胺溶液;硫酸高铁铵溶液;20%乙酸锌溶液;1mol/L 氢氧化钠溶液;实验所用水均为去离子水,经再次纯化,电阻率大于 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 方法步骤

(1)水样的采集和保存

取 500mL 水样于 500mL 容量瓶(A 级)中,加入 20% 乙酸锌溶液 10mL 和 1mol/L 氢氧化钠溶液 1mL,盖好瓶塞反复振荡,再以石蜡密封瓶口。

(2)实验过程

用虹吸法将水样上部清液小心抽去。同时将硫化物沉淀全部转入 50mL 比色管中,用去离子水将瓶洗净,一并移入比色管中,并用去离子水稀释至刻度。

另取 50mL 比色管 8 支,分别加入硫化物标准使用溶液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 (mL),用去离子水稀释至刻度。

向水样和标准系列中各加入 5mL 对氨基二甲基苯胺溶液,立即密塞并缓慢倒转一次,再加 1mL 硫酸高铁铵溶液,立即密塞并充分摇匀,放置 15min。于波长 665nm 处,用 2cm 比色皿,以空白作参比,测定吸光度。绘制校准曲线并计算硫化物的含量。

2 测量不确定度的评定

2.1 标准系列溶液的配制和不确定度

2.1.1 标准使用溶液的配制和不确定度

硫化物标准使用溶液 $\rho_1(\text{S}^{2-})=5.0\mu\text{g/mL}$,用 5mL 刻度移液管(A 级)移取硫化物标准溶液 2.09mL,定容至 50mL。其不确定度评价如下。

数学模型为: $\rho_0 V_0 = \rho_1 V_1$

所以 $\rho_1 = \rho_0 V_0 / V_1$,

$$u_{\text{rel}}^2(\rho_1) = u_{\text{rel}}^2(\rho_0) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_0)$$

其中, ρ_0 —标准储备溶液的浓度($\mu\text{g/mL}$); V_0 —移取标准储备溶液的体积(mL); V_1 —标准使用溶液定容的体积(mL); ρ_1 —标准使用溶液的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

(1)标准储备溶液浓度 ρ_0 的不确定度

硫化物标准溶液浓度 $\rho_0=(119.9\pm 2.76)\mu\text{g/mL}$, $k=2$,所以 $u_{\text{rel}}(\rho_0)=1.38/119.9=0.0115$ 。

(2)移取标准储备溶液的体积 V_0 的不确定度

据文献查询,5mL 刻度移液管(A 级)重复性标准不确定度 $u(V_{0-1})=0.012\text{mL}$;按 JJG 196-1990^[10] 规定,20℃ 时其示值允差为 $\pm 0.025\text{mL}$,假设为三角形分布, $u(V_{0-2})=0.025/\sqrt{6}=0.010\text{mL}$;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℃,实验室的温度在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 之间变化,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, $1\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)。所以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: $\Delta V_0=2.1\times 10^{-4}\times 2.09\times 5=0.0022\text{mL}$,按均匀分布, $u(V_{0-3})=0.0022/\sqrt{3}=0.0013\text{mL}$ 。所以,

$$u(V_0)=\sqrt{0.012^2+0.010^2+0.0013^2}=0.0157\text{mL},$$

$$u_{\text{rel}}(V_0)=0.0157/2.09=0.0075$$

(3)标准使用溶液定容体积 V_1 的不确定度

据文献查询,50mL 容量瓶(A 级)重复性标准不

确定度 $u(V_{1-1})=0.008\text{mL}$;按 JJG 196-1990^[10]规定, 20℃时其示值允差为 $\pm 0.05\text{mL}$,假设为三角形分布, $u(V_{1-2})=0.05/\sqrt{6}=0.02\text{mL}$;温度误差引起的不确定度: $\Delta V_1=2.1\times 10^{-4}\times 50\times 5=0.0525\text{mL}$,假设为矩形分布, $u(V_{1-3})=0.0525/\sqrt{3}=0.0303\text{mL}$ 。所以,

$$u(V_1)=\sqrt{0.008^2+0.02^2+0.0303^2}=0.0372\text{mL},$$
$$u_{\text{rel}}(V_1)=0.0372/50=0.00074,$$
$$u(\rho_1)=\sqrt{0.0115^2+0.0075^2+0.00074^2}=0.0137,$$
$$u(\rho_1)=0.0137\times 5.00=0.069\mu\text{g/mL}$$

标准使用溶液的浓度 $\rho_1=(5.00\pm 0.14)\mu\text{g/mL}$ ($k=2$)。

2.1.2 标准系列溶液的不确定度

另取 50mL 比色管 8 支, 分别加入硫化物标准使用溶液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 (mL),用水稀释至刻度。其中 0.1mL 用 100μL 移液器, 0.2mL 用 200μL 移液器, 0.5mL、1.0mL 用 1000μL 移液器, 2.00、3.00、4.00 (mL) 均用 5mL 刻度移液管移取。

数学模型为: $m_i=\rho_1V_i$

不确定度计算公式:

$$u_{\text{rel}}^2(m_i)=u_{\text{rel}}^2(\rho_1)+u_{\text{rel}}^2(V_i)$$

式中: m_i —该标准溶液的硫化物含量(μg); ρ_1 —标准使用溶液的浓度(μg/mL); V_i —各标准点移取标准使用溶液的体积(mL)。

由上面的计算可知, $u_{\text{rel}}(\rho_1)=0.0137$ 。所用移液器的重复性不确定度和示值允差按 JJG 646-2006^[11] 规定。其不确定度评定结果见表 1。

2.2 重复性测量的不确定度评定

采用分光光度计对经处理后的水样和标准溶液进行测定。于波长 665nm 处,用 2cm 比色皿,以空白作参比,测定吸光度,分别测定 5 次。测定结果如表 2 所示。其不确定度评定属于 A 类评定^[12],是从重复测量的分散性实验估计得到的不确定度的分量。表 2 中 y_i 是多次测量结果的平均值, s 是多次测量的标准偏差, 平均值的标准不确定度 dy_i 为平均值的标准偏差。

2.3 曲线拟合过程的不确定度评定

采用不确定度连续传递模型^[8-9],在 x_i 、 dx_i 、 y_i 、 dy_i 四组数据的基础上, 考虑标准曲线中的各个点本身的不确定度对拟合曲线的影响, 以 x 、 y 的相对误差为权重进行双误差曲线回归, 得到双误差拟合方程 $y=0.0232+0.0351x$, 相关系数 $r=0.9994$, 其中 $a=0.0232\pm 0.0085$, $b=0.0351\pm 0.0005$ 。而对于任一标准点系列的测量值 y , 可以通过回归曲线方程, 得到各点的回归值 x_c 和曲线拟合过程引入的标准不确定度即回归残差 dx_c 。具体结果见表 3。

其中标准曲线范围内的任意点 x , 由曲线拟合过程带来的标准不确定度 $\sigma_x=dx_c$, 计算公式详见参考文献[8]。

2.4 合成标准的不确定度

对于每一测量点, 其标准不确定度的估计值可由下式计算:

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

式中: $x_i=x_c$, $y_i=y_c$ 。有关该公式的详细注解参见参考

表 1 标准系列溶液的不确定度评定

Table 1 Uncertainty evaluation of standard solutions

标准系列 x_i / μg	移取标准使用溶液体积 V_i 的不确定度			相对合成不确定度	相对合成不确定度 (总)	合成不确定度(总) $y/\mu\text{g}$
	重复性 不确定度/mL	示值允差 (三角形分布) /mL	温度引起的不确定度(矩形分布) /mL			
0.5	0.001	$0.002/\sqrt{6}=0.00082$	$2.1\times 10^{-4}\times 0.1\times 5/\sqrt{3}=0.000061$	0.0129	0.0188	0.0094
1.0	0.002	$0.003/\sqrt{6}=0.0012$	$2.1\times 10^{-4}\times 0.2\times 5/\sqrt{3}=0.00012$	0.0117	0.0180	0.018
2.5	0.0025	$0.005/\sqrt{6}=0.0020$	$2.1\times 10^{-4}\times 0.5\times 5/\sqrt{3}=0.0003$	0.0064	0.015	0.038
5.0	0.005	$0.010/\sqrt{6}=0.0041$	$2.1\times 10^{-4}\times 1\times 5/\sqrt{3}=0.0006$	0.0065	0.015	0.075
10	0.004	$0.010/\sqrt{6}=0.0041$	$2.1\times 10^{-4}\times 2\times 5/\sqrt{3}=0.0012$	0.0029	0.014	0.14
15	0.006	$0.015/\sqrt{6}=0.0061$	$2.1\times 10^{-4}\times 3\times 5/\sqrt{3}=0.0018$	0.0029	0.014	0.21
20	0.008	$0.024/\sqrt{6}=0.010$	$2.1\times 10^{-4}\times 4\times 5/\sqrt{3}=0.0024$	0.0033	0.014	0.28

注:标准系列溶液各浓度的不确定度具体计算过程参见第 2.1.1 节

表 2 标准溶液的吸光度值 y_i 及其不确定度 dy_i

Table 2 Absorbance and uncertainty of standard solutions

浓度/ μg		0.5	1	2.5	5	10	15	20
测定次数	1	0.019	0.037	0.090	0.188	0.374	0.555	0.721
	2	0.019	0.036	0.091	0.189	0.374	0.556	0.722
	3	0.018	0.037	0.091	0.189	0.374	0.556	0.721
	4	0.019	0.036	0.091	0.189	0.373	0.556	0.722
	5	0.019	0.037	0.091	0.189	0.374	0.556	0.722
y_i		0.019	0.037	0.091	0.189	0.374	0.556	0.722
s		0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0005
dy_i		0.00018	0.00022	0.00018	0.00018	0.00018	0.00018	0.00022

表 3 标准点在拟合曲线上的回归值 x_c 和回归残差 dx_c

Table 3 Regression value and deviation due to regression of standard solutions on the standard curve

标准系列 x_i	标准的不确定度	响应值	响应值标准	回归值	回归残差
/ μg	$dx_i/\mu\text{g}$	y_i	不确定度 dy_i	$x_c/\mu\text{g}$	$dx_c/\mu\text{g}$
0.5	0.0094	0.019	0.00018	-0.12	3.23
1.0	0.018	0.037	0.00022	0.39	2.05
2.5	0.038	0.091	0.00018	1.93	0.75
5.0	0.075	0.189	0.00018	4.72	0.43
10	0.14	0.374	0.00018	9.99	0.25
15	0.21	0.556	0.00018	15.17	0.19
20	0.28	0.722	0.00022	19.90	0.20

表 4 两种拟合方法的各标准点的合成不确定度($k \cdot dx$)

Table 4 Combined uncertainty ($k \cdot dx$) of every standard solution of two fitting methods

浓度 x_i / μg	响应值 y_i	双 误 差			最 小 二 乘 法		
		x_c / μg	$k \cdot dx(k=2)$ / μg	相对误差 $RE/\%$	x_c / μg	$k \cdot dx(k=2)$ / μg	相对误差 $RE/\%$
0.5	0.019	-0.12	6.46	-	0.43	0.25	58.14
1	0.037	0.39	4.09	1048.72	0.92	0.25	27.17
2.5	0.091	1.93	1.49	77.20	2.41	0.25	10.37
5	0.189	4.72	0.86	18.22	5.10	0.27	5.29
10	0.374	9.99	0.58	5.81	10.19	0.36	3.53
15	0.556	15.17	0.56	3.69	15.19	0.50	3.29
20	0.722	19.90	0.69	3.47	19.75	0.64	3.24

注:此处相对误差为总不确定度占实测值的百分比,即相对误差 $RE = k \cdot dx/x_c \times 100\%$

文献[8]。

从表 4 的数据可以看出,对于所配制标准曲线中硫化物浓度较高的点,由双误差拟合得到的回归值比最小二乘法拟合的结果更接近理论值;而对于低浓度点,双误差拟合的结果要比最小二乘法更偏离理论值。这是由于双误差拟合,在一定浓度范围内,高浓度点的 x,y 相对差较小,因而权重大,而低浓度点的 x,y 相对差大,权重小。最小二乘法的高低

浓度点所占的权重是一样的。在实际日常检测中,低含量测试时,越靠近检出限时其误差越大;而较高浓度,相对而言测量更为精确,因而误差小。双误差加权拟合的方法较好地体现了这一点。

3 样品测定及其不确定度

3.1 不确定度传递模型中的不确定度

依照第 1.2 节的步骤对水样进行处理、测定,吸光度为 0.426、0.426、0.425、0.426、0.427,可计算出平均值 $y=0.426$ 。通过曲线回归拟合得到: $x_c=11.47$,回归残差 $dx_c=0.22$;用插值法算得标准溶液引入的标准不确定度 $dx_i=0.18$,吸光度标准不确定度 $dy_i=0.00018$ 。则由标准溶液、曲线拟合、测量过程等引入的不确定度分量得到的相对合成不确定度为:

$$\sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2+\left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2+\left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2}$$
$$=\sqrt{\left(\frac{0.18}{11.47}\right)^2+\left(\frac{0.00018}{0.426}\right)^2+\left(\frac{0.22}{11.47}\right)^2}=0.025$$

3.2 量取水样体积 $V_3(500\text{mL})$ 引入的不确定度

据文献查询,500mL 容量瓶(A 级)重复性标准不确定度 $u(V_{3-1})=0.05\text{mL}$;按 JJG 196-1990^[10]规定,20℃时其示值允差为 $\pm 0.25\text{mL}$,假设为三角形分布, $u(V_{3-2})=0.25/\sqrt{6}=0.10\text{mL}$;温度误差引起的不确定度: $\Delta V_3=2.1\times 10^{-4}\times 500\times 5=0.525\text{mL}$,假设为矩形分布, $u(V_{3-3})=0.525/\sqrt{3}=0.3031\text{mL}$ 。所以,

$$u(V_3)=\sqrt{0.05^2+0.10^2+0.3031^2}=0.3231\text{mL}$$
$$u_{\text{rel}}(V_3)=0.3231/500=0.00065$$

3.3 方法回收率引入的不确定度

取同一水样平行分析 3 份,各 500mL,分别加入 4.0mL 硫化物标准使用溶液,则硫化物的加入量分别为 20.00μg。按照水样的采集、保存要求和整个实验过程进行加标回收率实验,其测定结果如表 5 所示。

回收率的不确定度按 JJF 1059—1999《测量不确定度评定与表示》^[13]中第 5.8 节计算: $u^2(Rec)=\frac{(b_++b_-)^2}{12}$,其中 $b_+=92\%-100.0\%=-8.0\%$, $b_-=100.0\%-88.3\%=11.7\%$,则 $u_{\text{rel}}(Rec)=u(Rec)=0.011$ 。

3.4 合成标准不确定度

在本实验中,不确定度主要来源于量取水样体积、标准溶液配制、重复性测定、标准曲线拟合和方法回收率 5 个部分。根据公式

$$\frac{dx}{x}=\sqrt{\left(\frac{dx_i}{x_i}\right)^2+\left(\frac{dy_i}{y_i}\right)^2+\left(\frac{dx_c}{x_c}\right)^2+0.00065^2+0.011^2}$$
相对合成标准的不确定度 $dx/x=(0.025^2+0.00065^2+0.011^2)^{1/2}=0.027$,则 $dx=0.027\times 11.47=0.31\mu\text{g}$ 。

3.5 扩展不确定度

取 95%的置信概率,包含因子 $k=2$,所测 500mL 水样中硫化物的含量 $x_0=(11.47\pm 0.62)\mu\text{g}$,允许相对差为 5.41%。

4 结 论

(1)本文依据 DZ/T 0064.67-1993^[6]采用对氨基二甲基苯胺分光光度法对地下水中硫化物进行了测定,采用不确定度连续传递模型对其测量不确定度进行了评定,使评定过程简练易懂、条理清晰。

(2)水样硫化物浓度分析的不确定度来源,主要包括标准储备溶液、配制标准系列溶液、重复性测量、曲线拟合、取样体积产生的不确定度和回收率的不确定度,发现其中配制标准系列溶液、曲线拟合和回收率引入的不确定度占较大比例。因此,测定分析过程中对这 3 个方面应给予足够的重视。

(3)对于硫化物浓度较高的水样,由双误差拟合得到的结果比最小二乘法拟合的结果更为准确。样品中硫化物的浓度越低(接近标准曲线最低点),测量误差会越大。双误差加权拟合的方法较好地体现了这一点,这与实际检测过程也比较相符。因此,在

表 5 加标回收率测定结果
Table 5 Results of recovery determination

加标量 /μg	序 号	空白试验 吸光度	加标水样 吸光度	加标后 S ²⁻ 含量/μg	加标回 收率/%	相对标准偏差 RSD/%
20.00	1	0.019	0.688	18.39	0.920	1.86
	2	0.019	0.662	17.65	0.883	
	3	0.019	0.677	18.08	0.904	

日常的检测中,通常要选择一条合适的标准曲线,样品的浓度处于标准曲线的中间部分,测量结果会更为准确。

参考文献

[1]张伟.分析化学与水质分析(下册)[M].郑州:黄河水利出版社, 2000:119.
[2]王喜全,佟岩.荧光分光光度法测定废水中微量硫化物[J].理化检验:化学分册, 2004, 40(6): 322- 324.
[3]李悦,吴玲.水中硫化物的紫外分光光度法测定[J].齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2004, 20(2):17.
[4]周鹏,郑迪梅,谢莲英.气态-紫外分光光度法测定水和废水中硫化物[J].分析化学,1993, 21(4):425- 427.
[5]荆书才.紫外分光光度法与亚甲兰分光光度法测定水中硫化物方法的对比及评价[J].干旱环境监测,2009,23(1):57-58.

[6]地下水水质检验方法对氨基二甲基苯胺分光光度法测定硫化物(DZ/T 0064.67-1993)[S].1993.
[7]金银龙,鄂学礼,等.生活饮用水标准检验方法无机非金属指标(GB/T 5750.5-2006)[S].2006:24-28.
[8]刘建坤,朱家平,郑荣华.分光光度法测定地下水中亚硝酸根的不确定度评定[J].分析试验室,2009,28(B05):113-117.
[9]朱家平,王亚平,刘建坤,等.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.
[10]杜书立,张志清,等.中华人民共和国国家计量检定规程——常用玻璃量器(JJG 196-1990)[S].1990.
[11]张珑,佟林,暴雪松,等.中华人民共和国国家计量检定规程——移液器(JJG 646-2006) [S].2006.
[12]张珑,佟林,暴雪松,等.化学分析测量不确定度评定 (JJF1135-2005)[S]. 2005.
[13]国家质量技术监督局.测量不确定度评定与表示(JJF 1059-1999) [S]. 1999.



《地质通报》第 31 卷第 5 期要目预告

Discovery of a new family Sunopteridae fam. nov. (Insecta: Protorthoptera) from Shaanxi Province, China	HONG You-chong, et al.
内蒙古科尔沁右翼中旗上侏罗统满克头鄂博组木化石新资料	付俊或等
内蒙古西部阿拉善地区哈里努登花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄和地球化学特征	史兴俊等
内蒙古西乌珠穆沁旗地区中生代中酸性火山岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄和地球化学特征	李 可等
华北克拉通北缘新太古代尚义 TTG 成因分析:洋壳玄武岩不同深度下熔融的产物	李孟江等
藏东八宿县察拉地区中生代花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄和构造环境	李 彬等
新疆哈巴河地区托库孜巴依金矿区两类含矿脉岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义	周能武等
赣南龙南地区余田群玄武岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义 项	媛馨等
滇西梁河-潞西地区新生代英安岩的源区及成因	高永娟等
俄罗斯远东地区晚中生代花岗岩类的时空分布及其地质意义	曾 涛等
灾变事件地层斜坡滑塌(带)堆积的特征——以滇西保山地区上三叠统南梳坝组为例	赵云江等
潮汐沉积韵律计算新方法及其应用——以四川江油地区中三叠统雷口坡组藻白云岩为例	武向峰等
青海化隆地区拉水峡铜镍矿床地质、地球化学特征及成因	高永宝等
扬子地块西北缘震旦系灯影组铅锌矿的成矿地质背景	陈高潮等
塔里木盆地西北缘乌恰地区乌拉根铅锌矿床 S-Pb 同位素特征及其地质意义	韩凤彬等
秦岭成矿带 Pb、Zn 化探异常与铅锌矿常无对应关系的原因	李宗会等
应用二维经验模分解(BEMD)法提取滇东 Pt、Pd 元素地球化学异常	菅贞贞等
SD 法在西藏甲玛铜多金属矿床资源量估算中的应用	柳炳利等
云南丘北地区大铁铝土矿工艺矿物学特征	于 蕾等