ICP-AES 测定纯金饰品中的痕量钯及其不确定度评估

张凤霞, 刘海彬, 李桂华, 王萍, 王岳

(国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东省计量检测重点实验室, 山东省计量科学研究院, 济南 250014)

摘要: 建立了王水溶解纯金样品、标准基体匹配、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)测定纯金饰品中痕量钯元素的定量分析方法。该方法具有简便、快速、灵敏度高、重现性好等优点。方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为 104%, 相对标准偏差(RSD)为 7.52%, A类不确定度为 0.0119 mg/L。
关键词: 分析化学; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 纯金饰品; 钯; A类不确定度
中图分类号: O657.31 **文献标识码** A **文章编号:** 1004-0676(2014)01-0075-04

Determination of Trace Palladium in Pure Golden Jewelry by ICP-AES and Evaluation of Uncertainty

ZHANG Fengxia, LIU Haibin, LI Guihua, WANG Ping, WANG Yue

(National Gold and Diamond Testing Center of China, Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Ji'nan 250014, China)

Abstract: The quantitative analysis method of trace palladium element in pure golden jewelry with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) was established. The samples were dissolved in aqua regia and Pd solution was matched with gold matrix. And then detected by ICP-AES. The test method proved better sensitivity, lower uncertainty and good accuracy, but also the test speed can be improved enormously. The analytical results showed that the detection limit of palladium trace element was 0.08 $\mu\text{g/g}$. The recovery rates of the studied elements was 104%. The relative standard deviations (RSD) of the method was 7.52%. The uncertainties of type A was 0.0119 mg/L.

Key words: analytical chemistry; ICP-AES method; pure golden jewelry; palladium; uncertainties of type A

纯金中痕量钯元素的测定通常采用火焰原子吸收光谱法, 按国家标准 GB/T11066.6-2009^[1], 或采用乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体发射光谱法, 按国家标准 GB/T11066.8-2009^[2]进行, 以上 2 方法均需先使用乙酸乙酯萃取分离金后再测定钯, 操作步骤繁琐、分析速度慢, 且萃取剂毒性较强对人体危害非常大。因此, 寻找简便、快速、安全的替代方法一直为贵金属检测人员所关注。

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)是目前较为先进, 而且应用广泛的无机成分分析仪器, 具有检出限低、精密度好、准确度高、线性范围宽、分析速度快等优点, 与其他的分析方法如 X 射线荧

光光谱法、原子吸收光谱法等相比, 在对贵金属饰品中存在的微量杂质元素检测方面有着较强的竞争力^[3-5]。

计量科学和测量技术的研究表明, 测量结果的表示并非一个确定的值, 被测对象的测量结果具有不确定性, 是分散的无限个可能值所处的一个区间, 常用测量不确定度表示^[6-9]。不确定度分量一般分为 A、B 两大类, A 类不确定度评定是用对观测列进行统计分析的方法来评定不确定度; B 类不确定度评定是用不同于观测列进行统计分析的方法来评定不确定度。通常 A 类评定更为客观, 并具有统计学的严密性。

收稿日期: 2013-05-02

基金项目: 国家质检总局科技计划(质量技术监督)项目(2011QK226)、山东省质量技术监督局科研项目(2011KY02)。

第一作者: 张凤霞, 女, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属饰品检测研究。E-mail: zhfenxia@163.com

笔者前期用 ICP-AES 进行了金饰品中银含量测定的不确定度评估^[10]。本文通过研究,优化了仪器参数,选择了测定谱线,采用标准基体匹配的办法消除基体效应,建立了用 ICP-AES 法直接测定纯金饰品中元素钯的分析方法。本方法无需乙酸乙酯萃取分离金基体后再测定钯,节约了操作时间,避免了萃取剂对人体产生的伤害。经过加标回收率实验、准确度和精密度考察,并依据国家技术监督局发布的《测量不确定度评定和表示》^[11]及国家质量监督检验检疫总局发布的《化学分析测量不确定度评定》^[12],用贝塞尔法分析了测试过程中的 A 类不确定度,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器及其条件

美国 Thermo IRIS Intrepid II 电感耦合等离子体发射光谱仪,功率: 1150 W; 氩气压力: 0.5 MPa; 雾化气压力: 26.0 L/min; 泵速: 100 r/min。美国丹佛 T-214 电子天平(0.01 mg)。

1.1.2 试剂及标准物

王水($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HCl}}=1:3$), 稀盐酸($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{HCl}}=7:1$), HNO_3 、 HCl 均为优级纯试剂,实验用水为二次去离子水。高纯金: 金质量分数大于 99.99%。钯标准储备液: 1.000 g/L, 北京纳克分析仪器有限公司。

1.2 检测方法

1.2.1 样品溶液制备

将样品用专用剪刀剪成直径约 2 mm 的碎屑,混匀。称取约 500 mg 样品,精确至 0.01 mg,置于烧杯中,加入 10 mL 王水,盖上表面皿,于电热板上加热至样品溶解完全,取下,冷却。然后加入 2 mL 稀盐酸,于电热板上微热至近干,反复 3 次,赶尽氮氧化物,取下,冷却。最后,将溶液转入 50 mL 容量瓶中,用稀盐酸定容至刻度,同时做试剂空白试验。

1.2.2 标准曲线绘制

称取 5 份相同量的高纯金,溶解后分别移入 5 只 50 mL 容量瓶中,用移液器分别移入不同量的钯标准溶液,用稀盐酸稀释至刻度,制成钯元素浓度分别为 0、0.10、0.20、0.50 mg/L 的标准溶液。在相同条件下测量标准溶液的光谱强度,绘制工作曲线。

1.3 分析结果

选取钯的 342.124 nm 谱线作为分析波长,依次

对校准曲线、样品溶液进行测定。样品溶液中钯元素含量的分析结果见表 1。

表 1 样品溶液的测定结果 ($n=10$)

Tab.1 Determination results of sample solutions ($n=10$)

项目	测定值	平均值
溶解液中钯的质量浓度/(mg/L)	0.140, 0.163, 0.136, 0.159, 0.136, 0.148, 0.136, 0.138, 0.153, 0.160	0.147
样品中钯的质量分数/(mg/kg)	13.99, 16.28, 13.58, 15.88, 13.58, 14.78, 13.59, 13.79, 15.30, 15.98	14.68

2 结果与讨论

2.1 ICP-AES 分析波长的选择及基体干扰的消除

ICP-AES 仪测定钯元素可同时选择 2 至 3 条谱线,且具有同步校正功能。综合分析干扰情况、稳定性及强度,从而选择灵敏度高、光谱干扰小、信噪比高、背景低的谱线作为分析谱线。

基体效应是影响纯金中钯元素测定准确度的关键因素,实验证明选择 342.124 nm 的分析谱线能够避开干扰谱线,故检测钯的分析线为 342.124 nm。合适的背景扣除能很好地消除基体效应^[2],本实验选择适宜的背景扣除点,使用仪器的同步背景扣除软件进行校正,有效去除了背景干扰。

2.2 检出限、加标回收率及重复测定精密度

平行测定 10 次基体空白溶液,取 3 倍标准偏差所对应的浓度为钯元素的检出限,结果为 0.08 $\mu\text{g/g}$ 。为了考察方法的可靠性,对样品进行了加标回收率研究。添加浓度为 0.05 mg/L 的钯标准溶液到样品中,测得回收率为 104%,对样品溶液连续测定 10 次的相对标准偏差(RSD)为 7.52%,说明建立的方法对纯金饰品中痕量钯元素测定的准确度能够满足测定要求。

2.3 A 类测量标准不确定度评定

A 类测量标准不确定度是由测量的结果统计分布计算的不确定度,本研究主要来源于标准溶液系列浓度-光谱强度拟合的校准曲线求得浓度 C 时引入的标准不确定度、重复测定浓度 C 时引入的标准不确定度、试剂空白及高纯金基体匹配所引起的标准不确定度。

2.3.1 由标准溶液系列浓度-光谱强度拟合的校准曲线求得浓度 C 时引入的标准不确定度 $u_1(C)$

用 ICP-AES 测定钯元素标准系列溶液的原子发射光谱强度, 用最小二乘法对数据进行拟合, 各项数据见表 2。

表 2 标准系列溶液的测定结果

Tab.2 Determination results of standard solutions

序号	1	2	3	4
标液浓度/(mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50
光谱强度/cps	9.18	506.33	993.26	2419.55

根据以上测量数据, 用线性最小二乘法拟合校准曲线, 得回归方程为 $y=5051.1x+9.22$, 相关系数 $r=0.9998$, 记为 $y=ax+b$, 其中 $a=5051.1$, $b=9.22$ 。

测定标准曲线时, 测量 4 个校准点, 每个点平行测定 3 次, 共测量 12 次, 即 $n=2$ 。则仪器测量的试验标准差为:

$$s(Y)=\sqrt{\frac{1}{n-2}\sum_{i=1}^n[A_i-(b+aC_i)]^2}$$

$$=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12}(A_i-9.22-5051.1C_i)^2}{12-2}}$$

$$=19.17$$

被测样品稀释后的溶液共测量 3 次, 即 $p=3$ 。测得溶液浓度平均值 $C_1=0.147$ mg/L。 $\bar{C}$ 为标准曲线各浓度的平均值, 则 C_1 所产生的不确定度 $u_1(C)$ 为:

$$u_1(C)=\frac{s(Y)}{a}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(C_1-\bar{C})^2}{\sum_{j=1}^n(C_j-\bar{C})^2}}$$

$$=\frac{19.17}{5051.1}\sqrt{\frac{1}{3}+\frac{1}{12}+\frac{(0.147-0.2)^2}{\sum_{j=1}^{12}(C_j-0.2)^2}}$$

$$=0.0032$$
 mg/L

2.3.2 重复测量引入的标准不确定度 $u_2(C)$

样品溶解液重复测定 10 次, 由贝塞尔公式求得 10 次测量结果的标准偏差:

$$S_C=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^n(C_i-C_1)^2}$$

$$=\sqrt{\frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10}(C_i-0.147)^2}$$

$$=0.011$$
 mg/L

标准不确定度 $u_2(C)=S_C/\sqrt{n}=0.011/\sqrt{10}=0.0035$ mg/L, 自由度 $\nu_x=10-1=9$ 。

2.3.3 试剂空白及高纯金基体匹配引入的标准不确定度 $u_3(C)$

用钯标准溶液质量浓度与光谱强度拟合直线方程求试剂空白及高纯金基体中钯质量浓度的不确定度评定 $u_3(C)$ 。 $u_3(C)$ 计算方法同 $u_1(C)$, 但需将 C_1 换成 C_0 , 对加入高纯金基体的试剂空白溶液中钯的质量浓度进行 10 次测定, 测得的结果分别为 0.0024、0.0020、0.0022、0.0025、0.0021、0.0022、0.0020、0.0023、0.0021 和 0.0020 mg/L, 均值 C_0 为 0.0022 mg/L。所以, $u_3(C)=0.0081$ mg/L。

2.3.4 合成 A 类标准不确定度 $u(C)$

以上 A 类不确定度的 3 个分量相互独立, 则合成标准不确定度为:

$$u(C)=\sqrt{u_1(C)^2+u_2(C)^2+u_3(C)^2}$$

$$=\sqrt{(0.0032)^2+(0.0035)^2+(0.0081)^2}$$

$$=0.0119$$
 mg/L

3 结论

研究并建立了纯金样品经王水溶解, 标准基体匹配, 采用 ICP-AES 测定纯金中痕量钯的方法。该方法具有操作简单、分析速度快、准确度高、精密度好、检出限低的特点, 建立的方法也适用于纯金样品中其它杂质元素的测定。测定过程的 A 类测量标准不确定度的主要来源是标准溶液系列浓度-光谱强度拟合的校准曲线求得 C 时引入的标准不确定度、重复测定 C 时引入的标准不确定度、试剂空白及高纯金基体匹配所引起的标准不确定度, 其中试剂空白及高纯金基体匹配所引起的标准不确定度大于其他因素引起的不确定度。

参考文献:

- [1] 陈菲菲, 黄蕊, 陈永红, 等. GB/T 11066.6-2009 金化学分析方法镁、镍、锰和钯量的测定 火焰原子吸收光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

- Chen F, Huang R, Chen Y, et al. GB/T 11066.6-2009. Methods for chemical analysis of gold - Determination of magnesium, nickel, manganese, palladium contents-Flame atomic absorption spectrometry[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2009.
- [2] 王德雨, 赖茂明, 陈杰, 等. GB/T11066.8-2009 金化学分析方法银、铜、铁、铅、锑、铋、钨、镁、镍、锰和铬量的测定 乙酸乙酯萃取-电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Wang D, Lai M, Chen J, et al. GB/T11066.8-2009. Method for chemical analysis of gold- Determination of silver, copper, iron, lead, antimony, bismuth, palladium, magnesium, nickel, manganese and chromium content-Ethyl acetate extraction - inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometry[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 2009.
- [3] 刘荣, 梁杰, 夏成强. ICP-AES 法直接测定纯金中的杂质元素[J]. 黄金, 2008, 29(7): 54-55.
- Liu R, Liang J, Xia C. Direct determination method of impurity elements in pure gold with ICP-AES[J]. Gold, 2008, 29(7): 54-55.
- [4] 陆文伟, 邢培儒. 电感耦合等离子体发射光谱分析金中杂质元素[J]. 贵金属, 1997, 18(2): 37-39.
- Lu W, Xing P. ICP-AES determination of impurity elements in pure gold[J]. Precious Metals, 1997, 18(2): 37-41.
- [5] 田治龙, 李中宇. 用 ICP-AES 分析高纯黄金中的杂质[J]. 黄金, 2004, 25(11): 53-56.
- Tian Z, Li Z. Analysis of impurities in high-purity gold with ICP-AES[J]. Gold, 2004, 25(11): 53-56.
- [6] 臧慕文. ICP-AES 法测定钨碳催化剂中钨的不确定度的评定[J]. 分析实验室, 2003, 22(6): 13-17.
- Zang M. Evaluation of uncertainty for determination of Pd in palladium-carbon catalyst by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(6): 13-17.
- [7] 曹宏燕. 分析测试中测量不确定度及评定[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 89-94.
- Cao H. Uncertainty in measurement and its evaluation in analysis and testing[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(4): 89-94.
- [8] 王铮, 许实, 邹亚娟. ICP-AES 测试玩具样品中铅的不确定度研究[J]. 光谱实验室, 2008, 25(5): 905-908.
- Wang Z, Xu S, Zou Y. Study on uncertainty evaluation in determination of Pb in toys by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(5): 905-908.
- [9] 朱晨燕. ICP-OES 测定水中锰的结果不确定度评定[J]. 中国给水排水, 2008, 24(4): 86-88.
- Zhu C. Evaluation on uncertainty of manganese concentration in water determined by ICP-OES[J]. China Water and Wastewater, 2008, 24(4): 86-88.
- [10] 张凤霞, 李桂华, 程佑法, 等. ICP-AES 法测定千足黄金饰品中银含量的不确定度评估[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 63-66.
- Zhang F, Li G, Cheng Y, et al. Evaluation of uncertainty for determination of silver in golden jewelry by ICP-AES[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 63-66.
- [11] 李慎安, 施昌彦, 刘凤. JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- Li S, Shi C, Liu F. JJF 1059-1999 Evaluation and expression of uncertainty in measurement[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 1999.
- [12] 倪晓丽, 邵明武, 卢晓华, 等. JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S]. 北京: 中国计量出版社, 2005.
- Ni X, Shao M, Lu X, et al. JJF 1135-2005 Evaluation of uncertainty in chemical analysis measurement[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2005.