

ICP-AES 法测定黄金首饰中银含量的不确定度评定

杨 鹂, 王浩杰, 龚 诚, 王 亮, 黄文清
(国家金银制品质量监督检验中心(南京), 南京 210028)

摘 要: 电感耦合等离子体发射光谱法是目前测定黄金首饰的国家标准方法之一, 针对该方法在测定过程中所引入的不确定度来源进行了分析, 对测量过程中的主要不确定度分量进行了量化, 得到了合成标准不确定度和扩展不确定度, 并对测试结果的不确定度进行了分析比较与探讨。

关键词: 分析化学; ICP-AES 法; 不确定度评定; 黄金首饰; 银

中图分类号: O655.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0202-03

Evaluation of Uncertainty for Determination of Silver in Gold by ICP-AES

YANG Su, WANG Haojie, GONG Cheng, WANG Liang, HUANG Wenqing
(National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products (Nanjing), Nanjing 210028, China)

Abstract: Inductively coupled plasma emission spectrometry is the determination of gold jewelry is one of the national standard method, this paper for the method in the determination of in the process of introducing the sources of the uncertainty were analyzed, the measurement process of the main uncertainty component was quantified, combined standard uncertainty and the expanded uncertainty, and uncertainty of test results of comparative analysis and discussion.

Key words: analytical chemistry; ICP-AES; uncertainty; gold jewelry, silver

黄金首饰是一种历史悠久, 深受人民群众喜爱的首饰, 因其纯度对生产、销售和消费者使用影响较大, 故准确测定其中的银含量及其不确定度的评定是重点关注的因素之一。测量不确定度^[1]是表征合理地赋予被测量之值的分散性, 与测量结果相联系的参数。是测量结果给出的被测量估计值的可能误差的度量, 是评定分析测试结果质量水平的标尺。

关于 ICP-AES 法测定尚未见到黄金首饰中银含量不确定度评定的报道。本文对国家标准^[2]GB/T 21198.6 中测量黄金首饰检测方法进行不确定度分析, 建立了数学模型, 对其中主要不确定度分量进行识别, 并建立了数学模型, 推导计算检测结果的合成不确定度和扩展不确定度, 为该方法的检测结果评价提供参考。

1 分析方法和测量参数概述

1.1 分析方法和测量操作

根据样品不同部位在整体样品中的质量分配, 取全部或部分, 轧成薄片, 剪碎, 混合均匀。称取 0.1 g 试料两份(纯度超过 99.5%的样品称取 0.2 g), 精确至 0.01 mg。置于 50 mL 烧杯中, 加入混合酸 10 mL, 盖上表皿, 低温加热至样品完全溶解, 继续加热除去氮的氧化物。取下, 冷却, 转入预先装有 30~50 mL 盐酸于 100 mL 容量瓶中, 用盐酸洗涤烧杯, 洗涤液并入容量瓶中, 并用盐酸稀释至刻度, 摇匀。在相同条件下测量校准溶液中银的浓度, 计算黄金首饰中银的质量分数。

1.2 数学模型的建立

采用 ICP-AES 测定银含量的计算公式为：

$$w_{\text{Ag}}=C_{\text{Ag}}V/(10m) \tag{1}$$

式中， w_{Ag} 为黄金样品中银的质量分数，%； V 为试料溶液体积，mL； m 为试料质量，mg； C_{Ag} 为测得的试料溶液中银的浓度， $\mu\text{g/mL}$ 。

2 不确定度来源分析

2.1 不确定度分量的识别

A 类不确定度：测量重复性 u_a 。B 类不确定度：试料质量(m)的不确定度分量 u_b ；试料溶液浓度不确定度 u_c (包括工作曲线变动性不确定度 u_{c1} 、标准溶液的不确定度 u_{c2} 、移取(稀释)标准溶液的体积的不确定度 u_{c3} 等三部分构成)；测定溶液体积(V)的不确定度分量 u_d 。

2.2 A 类不确定度测量重复性不确定度 u_a

测量重复性不确定度 u_a 按照多次仪器测量和样品不同部位的测量值的相对标准偏差 RSD 和测量次数 N 计算：

$$u_a=RSD/\sqrt{N} \tag{2}$$

式中， u_a 为测量重复性不确定度， RSD 为相对标准偏差， N 为测量次数。

表 1 为标准溶液测量数据。

表 1 工作曲线和统计参数

Tab.1 Working curve and statistical parameters

No.	浓度 c_i /($\mu\text{g/mL}$)	光谱 强度(I_i)	光谱强度 平均值($\bar{I}_i$)	光谱强度 差($I_i-\bar{I}_i$)	浓度差 ($c_i-\bar{c}_i$)
校准1	0	1635	671.36	963.64	-3.7
校准2	1.00	10130	10683.36	-553.36	-2.7
校准3	2.50	23480	25701.36	-2221.36	-1.2
校准4	5.00	53130	49388.64	3741.36	1.3
校准5	10.00	100200	100791.36	-591.36	6.3

根据表 1 中标准测量数据，拟合工作曲线方程为 $I=bC+a$ ，其中斜率 $b=10012$ ，截距 $a=671.3$ ，相关系数 $r=0.9999$ 。

被测样品溶液结果仪器连续进行 6 次测量，计算得到 RSD 为 0.034，在工作曲线上查得其银的浓度 C_{Ag} ，经过计算得到样品中银的质量分数 w_{Ag} 。

表 2 样品测试数据

Tab.2 Data of sample measurement

No.	光谱强度(I_i)	$c_{\text{Ag}}/(\mu\text{g/mL})$	$w_{\text{Ag}}/\%$
1	85050	8.4277	0.8419
2	85790	8.5017	0.8493
3	86010	8.5236	0.8515
4	85490	8.4717	0.8463
5	85880	8.5106	0.8502
6	85760	8.4987	0.8490
$RSD/\%$		0.034	

计算得到测量重复性不确定度：

$$u_a=0.034/\sqrt{6}=0.0139 \tag{3}$$

2.3 B 类不确定度

2.3.1 试料质量 m 的不确定度 u_b

检测称取 0.1 g 试料，天平精度为 0.00001 g，按照均匀分布，标准不确定度为 $0.01/\sqrt{3}=0.0058$ mg，按称量两次计算， $u_{b1}(m)=0.082$ mg。

称量的重复性标准偏差约 0.1 mg，按照均匀分布 $u_{b2}(m)=0.1/\sqrt{3}=0.058$ mg。

称量的标准不确定度：

$$u_b(m)=\sqrt{0.082^2+0.058^2}=0.1\text{ mg} \tag{4}$$

试料质量 m 的不确定度：

$$u_b=u_{100}(m)=0.10/100=0.001 \tag{5}$$

2.3.2 样品溶液浓度不确定度 u_c

(1) 工作曲线线性的不确定度 u_{c1}

工作曲线线性不确定度 u_{c1} 按照下式计算：

$$u_c=\frac{RSD}{m}\sqrt{\frac{1}{N}+\frac{1}{n}+\frac{(x_0-\bar{x})^2}{\sum(x_i-\bar{x})^2}} \tag{6}$$

$$RSD=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n[x_j-(b+mc_j)]^2}{n-2}} \tag{7}$$

式中， u_{c1} 为工作曲线线性不确定度； RSD 为工作曲线变动性的标准差； m 为标准工作曲线的斜率； N 为被测量样品溶液的测量次数，如样品重复测量 6 次，每个样品溶液测量 2 次，则 $N=12$ (本例为称取 2 份样品，样品溶液重复测量 5 次)； n 为工作曲线的校准溶液的测量次数，如工作曲线有 5 个校准点，每点测量 2 次，则 $n=10$ (本例的工作曲线有 5 个点，

每个点测量了两次); $\bar{x}$ 为不同标准物质标准值的平均值; x_0 为试料溶液测量后由工作曲线得到的(平均值); x_i 为标准物质的标准值; x_j 为标准物质仪器测量的光谱强度(或相对强度); b 为标准工作曲线的截距; c_j 为测量溶液中元素的浓度值。

将各参数代入上式, 得: $RSD=1238.6$, $\bar{x}=3.7$ $\mu\text{g/mL}$ 。代入式(5)计算得 $u_{c1}(1)=0.086$ $\mu\text{g/mL}$, 因此:

$$u_{c1}=0.0087/0.848=0.0101 \quad (7)$$

(2) 标准溶液的不确定度 u_{c2}

已知银标准溶液的浓度为 (100.0 ± 0.2) $\mu\text{g/mL}$ ($k=2$), 标准溶液标准不确定度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$, 则:

$$u_{c2}=0.1/100=0.001 \quad (8)$$

(3) 移取(稀释)标准溶液的体积的不确定度 u_{c3}

制作工作曲线时用一支 10 mL 滴定管分别移取 0 、 1.00 、 2.50 、 5.00 、 10.00 mL 的标准溶液, 根据 GB/T12806^[3], 其体积误差分别为 0 、 ± 0.01 、 ± 0.01 、 ± 0.01 、 ± 0.025 mL。按照三角分布, 相应的标准不确定度为 0 、 0.0041 、 0.0041 、 0.0041 、 0.010 mL, 其相对标准不确定度分别为 0 、 0.0041 、 0.0017 、 0.00082 、 0.001 , 按照均方根计算分取标准溶液体积误差引起溶液浓度的相对标准不确定度:

$$u_{c3}=\sqrt{(0+0.0041^2+0.0017^2+0.00082^2+0.001^2)/5}$$

$$=0.021 \quad (9)$$

滴定管读数的重复性可认为已随机化, 不再计算。工作曲线中使用数个 100 mL 容量瓶, 其体积误差和重复性误差已包括在工作曲线的测量误差中, 不再计算。移取标准溶液的温度与标准溶液配制的温度相同, 不考虑其不确定度。

综合上述分量, 样品溶液浓度不确定度:

$$u_c=\sqrt{u_{c1}^2+u_{c2}^2+u_{c3}^2}$$

$$=\sqrt{0.0101^2+0.001^2+0.0021^2}$$

$$=0.0103 \quad (10)$$

2.3.3 体积(V)的不确定度 u_d

样品溶液稀释于 100 mL 容量瓶, A 级容量瓶误差为 ± 0.1 mL, 按照三角分布, $u(V)_1=0.1/\sqrt{6}=0.041$ mL; 稀释的重复性标准偏差约 0.05 mL, 按照均匀分布 $u(V)_2=0.05/\sqrt{3}=0.029$ mL; 溶液的定溶和测量温差可忽略不计, 因此, 体积 V 的标准不确定度:

$$u(V)=\sqrt{0.041^2+0.029^2}=0.050 \text{ mL} \quad (11)$$

体积(V)的不确定度:

$$u_d=u_{100}(V)=0.050/100=0.0005 \quad (12)$$

2.4 合成不确定度 $u(x)$ 评定

不确定度的各分量互不相关, 按方和根计算合

成不确定度, 合成不确定度 $u(x)$ 按下式计算:

$$u(x)=\sqrt{u_a^2+u_b^2+u_c^2+u_d^2}$$

$$=\sqrt{0.0139^2+0.001^2+0.0103^2+0.0005^2}$$

$$=0.00173 \quad (13)$$

2.5 扩展不确定度 U 的评定

测量结果为正态分布, 扩展不确定度按 95% 置信区间计算:

$$U=1.96u(x) \quad (14)$$

取包含因子 $k=2$, U 扩展不确定度 $u(x)$ 合成不确定度

$$U=2 \times 0.00173=0.00347 \quad (15)$$

黄金首饰中银的质量分数:

$$w_{Ag}=(0.848+0.0347)\% \quad (k=2) \quad (16)$$

3 测量结果不确定度结论与探讨

通过对各不确定度分量值分析可知, 测量重复性和工作曲线的变动性对测量结果不确定度的结果影响最大, 除此之外, 其他的不确定度分量的影响几乎可忽略。

(1) 由于对样品进行 6 次分析, 但是其重复性分量在合成不确定度中所占比重依然较大, 如果对样品再进行多次分析, 则可显著减小其测量结果的不确定度。

(2) 减小工作曲线的变动性也是需要认真对待的问题, 在工作曲线变动性对其标准不确定度影响的关系式中可以看出, 增加样品溶液测量次数; 增加标准溶液的测量次数; 工作曲线设计时使样品测定溶液浓度位于工作曲线中间等都可以减小这一测量不确定度分量对合成不确定度的影响。

(3) 准确配制和移取标准溶液; 严格按分析方法要点操作; 用精度好、稳定性高的仪器设备; 提高测量技巧都可以减小测量不确定度的分量值。

参考文献:

- [1] 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: 中国标准出版社, 2002.
- [2] 国家首饰质量监督检验中心, 国家金银制品质量监督检验中心. GB/T 21198.6-2007 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第六部分 差减法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 中国计量科学研究院. JJF1059-1999. 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.