

金基体多元素标准溶液的稳定性检验

王萍^{1,2}, 张凤霞^{1,2}, 李婷^{1,2}, 李桂华^{1,2}, 祝培明¹

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014;

2. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室 山东省社会公正计量行, 济南 250014)

摘要: 为消除金溶液中基体的影响, 配制了金基体多元素标准溶液, 采用 ICP-AES 法对此标准溶液中 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 元素浓度进行稳定性测试, 并利用线性拟合法进行数据分析。结果表明, 金基体多元素标准溶液在 12 个月内浓度无显著性变化, 证明溶液在避光和 15~30℃ 环境下可以稳定贮存。

关键词: 分析化学; ICP-AES; 金基体; 多元素; 标准溶液; 稳定性

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)01-0051-05

Stability Test of the Multi-Element Standard Solution with Gold Substrate

WANG Ping^{1,2}, ZHANG Fengxia^{1,2}, LI Ting^{1,2}, LI Guihua^{1,2}, ZHU Peiming¹

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Ji'nan 250014, China; 2. Shandong Social Justice Institute of Metrology, Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Standard solutions with multi-element gold substrate were prepared in order to eliminate the influence of gold substrate, ICP-AES was used to test the stability of Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn concentration, and linear fitting was applied for data analysis. The results showed that the gold substrate multi-element standard solutions were no significant change in concentration within 12 months. It proved that the solutions could be stored stably in the dark and 15~30℃ environment.

Key words: analytical chemistry; ICP-AES; gold substrate; multi-element; standard solution; stability

标准溶液是分析测量行业中的“量具”, 在分析测试以及质量控制等领域至关重要^[1]。标准溶液的稳定性是指标准溶液长时间贮存时, 在外界环境条件的影响下, 其物理化学性质和特性量值保持不变的能力, 其对分析结果的准确性起到重要作用^[2]。

目前, 常选用 ICP-AES 方法进行杂质元素含量测定^[3-5], 此方法具有检出限低, 精密度高, 线性范围宽等特点, 但有些测试会有基体效应产生^[6-8], 影响测试结果的准确性。有文献^[9-10]报道 ICP-AES 方法测定黄金饰品中的杂质元素, 但金基体多元素标准溶液的配制及稳定性没有提及, 同时每次采用 ICP-AES 方法测定样品溶液时需配制标准溶液费时费力。因此, 依据 GB/T 21198.4-2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 4 部分:

999‰贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法》结合日常黄金饰品中杂质元素分析工作实践, 本文选择了 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 等 8 种单元素标准溶液配制了金基体多元素标准溶液, 采用 ICP-AES 法对系列金基体多元素标准溶液进行稳定性检验, 并采用线性拟合法^[11]进行数据分析。结果证明该标准溶液数值无显著性变化, 可稳定贮存 12 个月, 为日常检测工作提供了方便。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电, Thermo IRIS Intrepid II 型 ICP-AES)。工作条件: 氩

收稿日期: 2015-04-13

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012QK246)。

第一作者: 王萍, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属饰品检测。E-mail: daping-0723@163.com

气($\omega_{Ar} \geq 99.995\%$), 氩气供气压力 0.6 MPa, 射频功率 1150 W, 冷却气流量 15 L/min, 辅助气流量 1.0 L/min, 雾化气压力 30 psi, 蠕动泵泵速 100 r/min, 重复测定次数为 2, 样品曝光时间为紫外光区 10 s, 可见光区 8 s。电子天平(德国赛多利斯公司, CPA225D, 精度 0.01mg)。

1.2 试剂

高纯金: $\omega_{Au} \geq 99.999\%$; HCl、HNO₃: 优级纯; 单元素(Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn)标准溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家一级标准物质; 实验用水为超纯水。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 金基体储备溶液的配制

准确称取高纯金 100 g, 用王水加热溶解后, 缓慢加热至粘稠状, 加入 100 mL 浓盐酸继续加热至溶液清亮无不溶物, 冷却后转入 2500 mL 容量瓶中, 用 20% HCl 定容, 摇匀, 配制成金浓度为 5% 的金基体储备溶液。

1.3.2 系列金基体多元素标准溶液的配制

配制 A、B 两组储备溶液。A 组: Ag、Ni、Pb 3 元素混合标准溶液, 介质为 5% HNO₃。B 组: Cd、Cr、Cu、Fe、Zn 5 元素混合标准溶液, 介质为 5% HCl。两组储备溶液各元素浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

在 5 只 1000 mL 容量瓶中均预先加入 200 mL 5% 金基体储备溶液、200 mL HCl (1+1), 分别移取 A 组和 B 组储备溶液 0.00、10.00、30.00、50.00、100.00 mL 于 5 只容量瓶中, 用超纯水定容, 配制成 0.00、1.00、3.00、5.00、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 的系列金基体多元素标准溶液, 在 15~30℃ 下密封、避光贮存。

1.4 取样及测定

系列金标准溶液经有效混匀分装后, 每间隔一定时间对金基体多元素标准溶液进行测定。每次随机抽取 18 个瓶, 每瓶用 ICP-AES 平行测定 6 次, 计算其平均值、斜率、截距和标准偏差。稳定性检验时间为一年。

2 稳定性检验

2.1 稳定性检验的基本原理

系列金基体多元素标准溶液的稳定性检验, 需要评价一定储存期间内其标准物质特性的稳定性。需要检验不同时期溶液是否存在显著性差异。前期笔者团队研究^[12]结果表明系列金基体多元素标准溶液瓶间和瓶内的各元素的浓度均值和方差不存在

显著性差异, 系列金基体多元素标准溶液是均匀的。

评估稳定性研究数据的第一步是检查数据中是否有任何可观察到的趋势。线性拟合是一个合适的模型, 可以针对标准溶液中微小的不稳定问题, 处理多次零散的实验值, 体现出其固有的规律。在稳定性检验中, 除了测量方法、测量仪器、实验条件变化带来测量误差外, 标准溶液可能发生的变化也会带来误差。应尽可能地控制各种条件, 使其保持一致, 使测量结果的差异仅仅体现由标准溶液变化所引起的误差。

因此, 选择线性拟合模型为:

$$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon \quad (1)$$

式中, b_0 和 b_1 为回归系数; ε 为随机误差分量。

设有一组(共 n 对) Y 对 X 的观测值, 对于每个 Y_i 值都有:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_i + \varepsilon_i \quad (2)$$

由于重量测量、每个时间点使用一瓶以上的样品等, 因此对应的每个 X_i 经常会得到一个以上 Y_i 值, 在特定稳定性研究的模型中应包括这些因素。不过在进行趋势分析时, 可以使用各瓶在时间 X_i 时得到的结果平均值。

斜率的估计值可按下式计算:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

截距 b_0 的估计值按下式计算:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (4)$$

通过误差分析可以计算 b_1 和 b_0 的标准偏差。按公式(5)估计 b_1 的标准偏差:

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (5)$$

s 为浓度的标准偏差:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 1} \quad (6)$$

按式(7)估计 b_0 的方差:

$$V(b_0) = V(\bar{Y} - b_1 \bar{X}) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right] = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{n \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (7)$$

表 3 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 溶液(3.00 $\mu\text{g/mL}$)稳定性检验结果

Tab.3 The stability testing results of 3.00 $\mu\text{g/mL}$ Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn solution /($\mu\text{g/mL}$)

时间/月	Ag	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0	2.9956	2.9910	2.9997	2.9815	2.9703	3.0033	3.0060	2.9957
1	2.9945	3.0149	3.0297	2.9930	2.9968	3.0395	3.0175	3.0237
2	3.0559	3.0642	3.0276	3.0462	3.0476	3.0535	3.0798	3.0512
3	2.9727	2.9901	2.9880	2.9744	2.9735	3.0001	3.0098	3.0074
6	3.0209	3.0264	3.0496	3.0098	3.0323	3.0353	3.0360	3.0216
9	3.0398	3.0145	3.0409	3.0292	3.0224	3.0217	3.0179	3.0156
12	2.9740	2.9705	2.9867	2.9708	2.9551	2.9817	2.9899	2.9726
平均值	3.0076	3.0102	3.0175	3.0007	2.9997	3.0193	3.0224	3.0126
斜率(b_1)	-0.000461	-0.002420	-0.000180	-0.000363	-0.001017	-0.002535	-0.002324	-0.002720
截距(b_0)	3.009809	3.021638	3.018304	3.002428	3.004518	3.031239	3.033361	3.025377
浓度标准偏差(s)	0.035169	0.031195	0.028160	0.031494	0.038195	0.024936	0.029539	0.023397
t	0.57452	0.86761	1.63982	0.06011	0.01928	2.04663	2.00677	1.41988
结论	稳定							

表 4 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 溶液(5.00 $\mu\text{g/mL}$)稳定性检验结果

Tab.4 The stability testing results of 5.00 $\mu\text{g/mL}$ Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn solution /($\mu\text{g/mL}$)

时间/月	Ag	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0	4.9646	5.0098	4.9995	4.9974	4.9407	5.0251	5.0493	5.0049
1	4.9952	5.0286	5.0167	4.9801	4.9524	5.0537	5.0252	5.0659
2	5.0581	4.9702	4.9822	5.0141	4.9794	5.0014	4.9971	4.9717
3	5.0446	5.0674	5.0610	5.0560	4.9921	5.0836	5.0002	5.0808
6	4.9957	4.9810	5.0098	4.9789	5.0201	4.9607	5.0279	5.0334
9	5.0016	4.9813	4.9672	4.9609	4.9173	4.9994	4.9759	4.9773
12	5.0334	5.0079	5.0190	5.0435	4.9678	5.0173	5.0060	5.0129
平均值	5.0133	5.0066	5.0079	5.0044	4.9671	5.0202	5.0116	5.0210
斜率(b_1)	0.001635	-0.001961	-0.000886	0.000624	-0.000317	-0.003284	-0.002866	-0.002423
截距(b_0)	5.005610	5.015841	5.012068	5.001448	4.968615	5.035641	5.025160	5.032417
浓度标准偏差(s)	0.035278	0.035638	0.032608	0.038559	0.037331	0.040522	0.022532	0.044073
t	0.99888	0.48983	0.64029	0.30117	2.33023	1.31629	1.36787	1.26028
结论	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定

表 5 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 溶液(10.00 $\mu\text{g/mL}$)稳定性检验结果

Tab.5 The stability testing results of 10.00 $\mu\text{g/mL}$ Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn solution /($\mu\text{g/mL}$)

时间/月	Ag	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0	10.0879	9.9663	10.2160	10.1892	10.1037	10.0032	10.0702	9.9284
1	10.1227	9.9349	10.1372	10.1242	10.1012	10.1126	9.9214	10.0396
2	10.0132	9.9353	9.9725	10.1262	9.9988	9.9676	9.9635	9.9699
3	9.9625	10.1055	10.1460	9.9705	9.9829	10.2019	10.0004	10.0882
6	9.9708	9.9561	9.9907	10.0655	9.9675	9.9803	9.9152	9.9474
9	10.0758	9.9923	10.0429	10.0366	9.9979	10.0278	10.0010	9.9628

续表 5

时间/月	Ag	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
12	10.0337	10.1651	10.0245	10.0208	9.9695	10.1770	10.1644	10.1458
平均值	10.0381	10.0079	10.0757	10.0762	10.0174	10.0672	10.0052	10.0117
斜率(b_1)	-0.002582	0.012631	-0.011330	-0.010488	-0.009254	0.005796	0.009646	0.008007
截距(b_0)	10.050262	9.948370	10.129107	10.125597	10.060993	10.039885	9.959686	9.973972
浓度标准偏差(s)	0.065018	0.078016	0.083237	0.063821	0.046772	0.101340	0.084090	0.080203
t	1.54994	0.26842	2.40600	2.15705	0.98247	1.75469	0.16241	0.38666
结论	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定

从表 1~5 可以看出, 系列金标准溶液均符合稳定性判定要求。即在 1~10 $\mu\text{g/mL}$ 范围内的 Ag、Cd、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb、Zn 8 种元素在 12 个月内是稳定的。

3 结论

稳定性检验的结果表明, 金基体多元标准溶液至少可以贮存 12 个月的时间, 其浓度稳定, 系列标准溶液更长时间的稳定性有待进一步的检验。

本研究结果表明, 系列金基体多元标准溶液可用以代替单元素标准, 用于 ICP-AES 法测定黄金饰品及含金样品杂质元素测定中标准工作曲线的制作。此标准溶液稳定性(有效期)在 12 个月以上, 可以降低基体影响, 提高工作效率。

参考文献:

- [1] 李晓红, 刘福云, 李记欣. 光谱分析用高纯标准溶液的研制[J]. 湿法冶金, 2000, 19(2): 65-68.
LI X H, LIU F Y, LI J X. Preparing of high-purity standard solutions used in spectrographic analysis[J]. Hydrometallurgy of China, 2000, 19(2): 65-68.
- [2] 解联合, 刘敏红, 刘平, 等. 标准溶液的校正[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(1): 116-117.
- [3] 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 L, LI Z Y. Analysis of impurities in high-purity gold with ICP-AES[J]. Gold, 2004, 25(11): 53-56.
- [4] 刘伟, 方卫, 何姣, 等. 还原、沉淀分离 ICP-AES 法测定纯银中 20 个杂质元素[J]. 贵金属, 2009, 30(1): 53-58.
LIU W, FANG W, HE J, et al. Separation with reduction

and precipitation for determination of 20 impurities in pure silver by ICP-AES[J]. Precious metals, 2009, 30(1): 53-58.

- [5] 王松君, 常平, 王璞珺, 等. ICP-AES 法测定方铅矿中多元元素的方法研究[J]. 分析试验室, 2007(3): 39-42.
WANG S J, CHANG P, WANG P J, et al. Study on determination of multi elements in galena by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese journal of analysis laboratory, 2007(3): 39-42.
- [6] 周西林, 张宏, 王亚森, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铝合金中银[J]. 冶金分析, 2013, 33(4): 64-67.
ZHOU X L, ZHANG H, WANG Y S, et al. Determination of silver in aluminum alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical analysis, 2013, 33(4): 64-67.
- [7] 刘坤杰, 李文军, 李建强, 等. ICP-AES 分析法中铁基体非光谱干扰效应的机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011(4): 1110-1114.
LIU K J, LI W J, LI J Q, et al. A study of non-spectral interference of iron matrix and its mechanisms in ICP-AES analysis[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2011(4): 1110-1114.
- [8] 王小强, 杨惠玲. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铬矿石中的二氧化硅[J]. 岩矿测试, 2012, 31(5): 820-823.
WANG X Q, YANG H L. Determination of silicon dioxide in chrome ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Rock and mineral analysis, 2012, 31(5): 820-823.

【下转第 75 页】