

# ICP-MS 法测定高纯黄金中铅含量的不确定度评定

龚 诚, 伏荣进, 王鑫磊, 华毅超, 王 亮, 王浩杰, 杨 寅  
(南京市产品质量监督检验院, 南京 210028)

**摘 要:** 对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS 法)测定高纯黄金中铅含量的测量不确定度进行了评定。对试料的称重、标准溶液的配制、工作曲线的拟合、测量重复性的各分量的不确定度进行分析与计算, 通过合成得到测量结果的合成不确定度与扩展不确定度。

**关键词:** 分析化学; ICP-MS 法; 不确定度评定; 高纯黄金; 铅

**中图分类号:** O655.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0198-04

## The Evaluation of the Uncertainty of Quantitative Determination of Lead in Fine Gold by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

GONG Cheng, FU Rongjin, WANG Xinlei, HUA Yichao, WANG Liang, WANG Haojie, YANG Yin  
(Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210028, China)

**Abstract:** The uncertainty of quantitative determination of lead in fine gold by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was evaluated. The impacts of major sources of uncertainty were discussed and calculated, such as weighing, standard solution, standard curve and measurement repeatability. Both of the combined uncertainty and the expanded uncertainty were also obtained by combining every calculated components of uncertainty.

**Key words:** analytical chemistry; ICP-MS; uncertainty; fine gold; lead

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是一种灵敏度非常高的元素分析仪器, 它将 ICP 技术和质谱良好的结合在一起, 可以测量溶液中含量在 ppb 级别以下的微量元素。高纯黄金含量一般不低于 99.999%, 其中杂质元素总含量低于 0.001%, 目前, ICP-MS 方法分析高纯黄金已经被列入国家标准方法<sup>[1]</sup>。作为首饰及工艺品加工的上游原料, 高纯黄金中所含有的铅等有害元素的含量水平一直被关注, 采用 ICP-MS 法测量高纯黄金中铅含量是较为有效的方法。测量不确定度<sup>[2]</sup>是表征合理赋予被测测量值分散性, 与测试结果相联系的参数, 能够衡量分析测试结果的质量水平。本文对高纯金中铅含量的 ICP-MS 分析方法的测试过程进行了系统分析, 参考相关指导标准<sup>[3-5]</sup>, 识别检测过程中的不确定度

来源, 结合所建立的数学模型, 推导了检测结果的合成标准不确定度和扩展不确定度, 为高纯黄金原料的质量监督方法的结果评价提供参考。

## 1 实验

### 1.1 仪器及设备

电感耦合等离子体质谱仪(Thermo iCAP-Qc 型, 美国赛默飞世尔科技公司); 超纯水仪(Millipore Milli-Q Integral 10, 德国默克); 电子天平(AE200 型, 梅特勒公司, 感量 0.1 mg)。

### 1.2 试剂

高纯金( $w_{Au} \geq 99.999\%$ ); 铅等元素标准贮备溶液 1000  $\mu\text{g/mL}$ (国家钢铁研究总院), 介质为 10%盐

收稿日期: 2015-08-14

基金项目: 南京市质量技术监督局重点科技项目(kj2014005)。

第一作者: 龚诚, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: gongcheng2091@sina.com

酸;内标元素钐、铯、铷标准贮备溶液 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家钢铁研究总院), 介质为 10%盐酸(国家钢铁研究总院); 金标准贮备液(20  $\text{mg}/\text{mL}$ ): 称取高纯金(含金量 99.999%以上)10g(精确至 0.01g)放入 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入混合酸溶液(1 体积硝酸+3 体积盐酸+4 体积去离子水)50 mL, 低温加热溶解, 冷却后, 用水转移至 500 mL 容量瓶中, 补加浓王水 100 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀即得; 盐酸(MOS 级); 硝酸(MOS 级); 混合酸溶液(1 体积硝酸+3 体积盐酸+4 体积去离子水)。

### 1.3 标准溶液及系列校准曲线溶液的配制

用 1 mL 移液管移取各元素标准贮备液, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 混合酸, 用去离子水稀释至刻度, 混匀, 即得 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液。用同样方法再稀释成 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液。

用 1 mL 移液管移取各内标元素标准贮备液, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 混合酸, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 即得 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合内标溶液。用同样方法再稀释成 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合内标溶液。

分别于 5 个预先加入 5.00 mL 金标准贮备溶液(20  $\text{mg}/\text{mL}$ )的 50 mL 容量瓶中, 加入 2.50 mL 0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合内标溶液。加入 0.00、0.50、2.50、5.00、10.00 mL 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 得到浓度为 0.00、0.0010、0.0050、0.010、0.020  $\mu\text{g}/\text{mL}$  系列校准曲线溶液。

### 1.4 实验方法

称取 0.10 g(精确至 0.0001 g)高纯金样品, 置于 50 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加入 2.5 mL 混合酸溶液, 在电热板上低温加热溶解, 取下, 冷却, 用水转入 50 mL 塑料容量瓶中, 加入混合内标溶液 2.50 mL, 用去离子水定容至刻度, 摇匀, 在 ICP-MS 上, 用标准曲线法测定试料溶液中铅等元素的质量浓度, 计算各元素的质量分数。随同试样做空白试验。

## 2 不确定度来源分析

### 2.1 数学模型的建立

利用 ICP-MS 对高纯金中杂质进行测定, 各待测元素的结果可以用公式(1)进行表述:

$$w_{\text{pb}} = \rho V \times 10^{-6} / m \quad (1)$$

式中,  $w_{\text{pb}}$  为试样中被测元素的质量分数, %;  $\rho$  为试料溶液中被测元素的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $V$  为测定溶液的体积, mL;  $m$  为试料的质量, g。

### 2.2 不确定度分量计算

按式(1), 待测元素质量分数的不确定度来源有: ①试料质量  $m$  的不确定度; ②试料溶液中待测元素的质量浓度  $\rho$  的不确定度; ③试料溶液定容体积  $V$  的不确定度; ④测量重复性引入的不确定度。

#### 2.2.1 质量 $m$ 的不确定度 $u_{\text{rel}}(m)$

##### (1) 天平线性分量的不确定度 $u_1(m)$

天平计量证书给出  $\pm 0.15$  mg 的线性分量, 线性分量被假设成均匀分布, 换算成标准偏差:  $0.15/\sqrt{3}=0.09$  mg, 差减法称量, 则需重复计算两次, 得:

$$u_1(m) = \sqrt{(2 \times 0.09)^2} = 0.1273 \text{ mg} \quad (2)$$

##### (2) 称量重复性的不确定度 $u_2(m)$

天平制造厂家给出了称量重复性, 其标准偏差为 0.1 mg, 因此试料质量  $m$  的不确定度为:

$$\begin{aligned} u_2(m) &= \sqrt{u_1^2(m) + u_2^2(m)} \\ &= \sqrt{0.1273^2 + 0.1^2} \\ &= 0.1619 \text{ mg} \end{aligned} \quad (3)$$

称取试样 0.1000 g, 相对不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m) = 0.1619 \text{ mg} / 1000 \text{ mg} = 1.62 \times 10^{-4} \quad (4)$$

#### 2.2.2 试料溶液中待测元素的质量浓度 $\rho$ 的不确定度 $u_{\text{rel}}(\rho)$

##### 2.2.2.1 标准溶液配制引入的不确定度 $u_1(\rho)$

(1) 待测元素标准贮备溶液配制引入的不确定度  $u_{1a, \text{rel}}(\rho)$

贮备溶液质量浓度为 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 证书给出的不确定度 0.7%(包含因子  $k=2$ ),  $u_{a, \text{rel}}(\rho) = 0.0035$ 。

##### (2) 稀释过程引入的不确定度 $u_{1b, \text{rel}}(\rho)$

由标准贮备液稀释至 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液过程中所用到的 1 mL 移液管、100 mL 容量瓶。以 100 mL 容量瓶为例对标称容量不确定度进行计算(实验室的温度在  $\pm 4^\circ\text{C}$  间变化, 假设均匀分布来计算)。水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , 则最大允差引入的体积不确定度为:

$$0.10 \text{ mL} / \sqrt{3} = 0.058 \text{ mL} \quad (5)$$

使用与校正时温度不同引入的体积不确定度为:

$$100 \text{ mL} \times 4^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} / \sqrt{3} = 0.048 \text{ mL} \quad (6)$$

则标称容量不确定度为:

$$\sqrt{0.058^2 + 0.048^2} = 0.075 \text{ mL} \quad (7)$$

相同计算方法, 1 mL 移液管的标称容量不确定度为:

$$\sqrt{(0.007/\sqrt{3})^2 + (1 \times 4^\circ\text{C} \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3})^2} = 0.041 \text{ mL} \quad (8)$$

则由标准贮备液稀释到 10  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液的稀释过程引入的相对不确定度为:

$$u_{1b-1,rel}(\rho) = \sqrt{(0.075/100)^2 + (0.0041/1)^2} = 0.0042 \text{ mL} \quad (9)$$

相同方法计算, 由 10  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液稀释到 0.1  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液的稀释过程引入的相对不确定度为:

$$u_{1b-2,rel}(\rho) = \sqrt{(0.075/100)^2 + (0.0041/1)^2} = 0.0042 \text{ mL} \quad (10)$$

因为 5 mL 移液管和 10 mL 移液管的标称容量不确定度分别为 0.0090 mL 和 0.013 mL, 故由 0.1  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液稀释到系列标准溶液的稀释过程所引入的相对不确定度为:

$$u_{1b-2,rel}(\rho) = \sqrt{(0.075/100)^2 + (0.0090/5)^2 \times 3 + (0.013/10)^2} = 0.0042 \text{ mL} \quad (11)$$

则合成不确定度为:

$$u_{1b,rel}(\rho) = \sqrt{u_{1b-1,rel}^2(\rho) + u_{1b-2,rel}^2(\rho) + u_{1b-3,rel}^2(\rho)} = \sqrt{0.042^2 + 0.042^2 + 0.042^2} = 0.0073 \text{ mL} \quad (12)$$

即标准溶液配制时引入的相对标准不确定度为:

$$u_{1,rel}(\rho) = \sqrt{u_{1a,rel}^2(\rho) + u_{1b,rel}^2(\rho)} = \sqrt{(0.0035)^2 + (0.0073)^2} = 0.0081 \text{ mL} \quad (13)$$

2.2.2.2 工作曲线拟合时引入的不确定度  $u_{2,rel}(\rho)$

首先, 依据标准曲线各溶液浓度及其相对应的强度, 进行线性最小二乘法拟合, 获得标准曲线线性方程为  $I = 250396.5927(\text{斜率}) \times x(\text{浓度}) + 97987.9412(\text{截距})$ ,  $R^2 = 0.9998$ , 对样品溶液进行 10 次测量, 获得其平均质量浓度  $\rho_0$  为 0.00103  $\mu\text{g/mL}$ 。由工作曲线拟合引起试料溶液待测元素质量浓度  $\rho$  的标准不确定度  $u_2(\rho)$  为:

$$u_2(\rho) = \frac{s}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{P} + \frac{1}{N} + \frac{(\rho_0 - \bar{\rho})^2}{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}} \quad (14)$$

其中工作曲线的标准差:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [I_i - (b\rho_i + a)]^2}{N - 2}} \quad (15)$$

$I$  为仪器测定的光谱强度,  $a$  为工作曲线截距,  $b$  为工作曲线斜率,  $\rho_i$  为被各标准溶液质量浓度,  $\bar{\rho}$  为被测元素质量浓度,  $\bar{\rho}$  为标准系列溶液的被测元素平均质量浓度,  $N$  为建立工作曲线的标准溶液测量总次数, 每个标准溶液测量 2 次, 则  $N = 2 \times 5 = 10$ ,  $P$  为试料溶液测量次数,  $P = 10$ , 将各项数据代入公

式中, 计算得到  $u_2(\rho) = 0.0001949 \mu\text{g/mL}$ , 则:

$$u_{2,rel}(\rho) = 0.0001949/0.00103 = 0.1888 \quad (16)$$

即试料溶液中待测元素质量浓度  $\rho$  的相对不确定度为:

$$u_{2,rel}(\rho) = \sqrt{u_{2,rel}^2(\rho) + u_{2,rel}^2(\rho)} = \sqrt{0.0081^2 + 0.1888^2} = 0.1890 \quad (17)$$

2.2.3 试料溶液定容体积  $V$  的标准不确定度  $u_{rel}(V)$

试料溶解后, 最终测试溶液定容于 50 mL 容量瓶中, 其不确定度依据 “2.2.2.1(2)” 中计算方法, 计算可得为 0.00075。

2.2.4 测量重复性引入的标准不确定度  $u_{rel}(rep)$

样品溶液重复测量 10 次, 结果分别为 0.00105、0.00111、0.00096、0.00101、0.00099、0.00106、0.00102、0.00115、0.00094、0.00103  $\mu\text{g/mL}$ , 平均值为 0.00103  $\mu\text{g/mL}$ , 依据贝塞尔公式计算重复测量引入的不确定度  $u(rep) = 0.0000203 \mu\text{g/mL}$ , 则:

$$u_{rel}(rep) = 0.0000203/0.00103 = 0.0197 \quad (18)$$

2.3 合成相对标准不确定度

$$u_{rel}(w) = \sqrt{u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(rep)} = \sqrt{(1.62 \times 10^{-4})^2 + (0.1890)^2 + (0.00075)^2 + (0.0197)^2} = 0.019 \quad (19)$$

2.4 扩展不确定度及测量结果表示

取包含因子  $k=2$ , 则扩展不确定度:

$$U = k \times u_{rel}(w) = 0.38 \quad (20)$$

依据公式(1)计算得到样品含铅量为 0.00005%,  $0.00005\% \times U = 0.00005\% \times 0.38 = 0.00002\%$ , 则样品中铅含量的测量结果表示为  $w = (0.00005 \pm 0.00002)\%$ 。

### 3 结论

通过对高纯黄金中铅元素测量各不确定度分量的计算, 其不确定度主要来源为: 试料溶液中待测元素的质量浓度因素的影响较天平称量、定容体积、测量重复性等因素的影响要大, 主要原因是样品中铅含量较低, 属于痕量分析, 仪器灵敏度的影响较大。因此, 在测定过程中, 必须调整仪器, 使其达到稳定状态后进行测试, 并需要考虑进一步优化合理的标准曲线线性范围, 从而改进测试的准确度。该不确定度的评定, 对该类测试结果的质量和水平的定量表征有一定的指导意义。

**参考文献:**

- [1] 国家质量技术监督局. GB/T 25934.2-2010 高纯金化学分析方法 第 2 部分: ICP-MS—标准加入校正—内标法 测定杂质元素的含量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [2] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定预表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003.
- [3] 国家质量技术监督局. 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.
- [4] 国家质量技术监督局. 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.
- [5] GL06 C. 化学分析中不确定度的评估指南[S]. 北京: 中国实验室国家认可委员会, 2006.