

## ICP-AES 法检验含金基体多元素混合标准溶液的均匀性

李桂华<sup>1,2</sup>, 张凤霞<sup>1,2</sup>, 刘化峰<sup>1,2</sup>, 黄 准<sup>1,2</sup>, 祝培明<sup>2</sup>

(1. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室, 济南 250014;

2. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014)

**摘要:** 为了消除黄金基体对部分被测(杂质)元素产生的干扰与抑制作用, 采用基体匹配法, 配制了含金基体混合多元素标准溶液。用 ICP-AES 法对该含金基体溶液中的 Ag、Cu、Fe、Zn 元素进行了均匀性检验。采用  $F$  和  $t$  检验法联用统计处理数据对该溶液进行了均匀性评价。检验结果表明瓶间和瓶内的均值和方差不存在显著性差异, 证明该含金基体混合多元素标准溶液是均匀的。

**关键词:** 分析化学; 含金基体;  $F$  检验法;  $t$  检验法; 均匀性

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0055-05

### Homogeneity Tests on the Gold Matrix Multi-element Mixed Standard Solution by ICP-AES

LI Guihua<sup>1,2</sup>, ZHANG Fengxia<sup>1,2</sup>, LIU Huafeng<sup>1,2</sup>, HUANG Zhun<sup>1,2</sup>, ZHU Peiming<sup>2</sup>

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

2. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China)

**Abstract:** In order to eliminate the interference and inhibition effects of gold matrix on impurity elements, the gold matrix multi-element mixed standard solution was prepared using the matrix matching method. The homogeneity tests on Ag, Cu, Fe and Zn elements in the gold matrix multi-element mixed standard solution were performed by ICP-AES. And the homogeneity of the standard solution was evaluated by adopting the statistical data processing methods:  $F$  test and  $t$  test. The results showed that there were no significant differences in mean and variance, indicating that the gold matrix multi-element mixed standard solution was homogeneous.

**Key words:** analytical chemistry; gold matrix;  $F$  test;  $t$  test; homogeneity

近几年, 为了满足消费者对黄金成色的不断追求, 部分黄金企业推出了黄金纯度达 99.99% 甚至 99.999% 的产品, 深受消费者的青睐。准确测定高纯金中各种杂质元素是保障高纯金首饰质量的前提。目前对于含金量不低于 99.9% 的纯金产品, 通常采用 GB/T 21198.4-2007<sup>[1]</sup> 和 GB/T 11066-2009<sup>[2]</sup>, 分别用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)和原子吸收光谱仪(AAS)进行检验。在检测过程中, 由于基体效应的影响<sup>[3]</sup>, 大量金基体的存在会使高纯金中被测杂质的测定值偏低, 且金基体的浓度越大抑制效应越严重。为了消除基体干扰, 主要采取

基体分离法<sup>[4]</sup>和基体匹配法<sup>[5]</sup>。但基体分离法存在化学前处理操作复杂、分析流程长、过程中易沾污以及引入各种误差等缺点; 研究表明, 最行之有效的的方法是采用在标准溶液中加入与样品溶液等量浓度的金, 使两者基体相近实现匹配, 从而降低基体的抑制作用。另外, 由于 ICP-AES 法具有的检出限低、线性范围宽、灵敏度高、分析速度快、稳定性好且能同时测定多种元素的特点。因此本中心根据 GB/T 21198.4-2007<sup>[1]</sup> 配制了含金基体混合多元素标准溶液, 采用 ICP-AES 法对高纯金进行检验。

均匀性是指物质的一种或多种特性具有相同组

收稿日期: 2014-12-01

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012QK246)、山东省质量技术监督局科研项目(2011KY02)。

第一作者: 李桂华, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: guihual12@163.com

分或结构的一种状态<sup>[6]</sup>, 是标准溶液必须具备的特性之一。目前, 最常用的标准物质均匀性的检验方法是  $F$  检验法和  $t$  检验法的联用<sup>[7-8]</sup>。首先用  $F$  检验法检验两组的方差是否存在显著性差异, 再用  $t$  检验法检验两组的均值是否存在显著性差异, 倘若  $F$  和  $t$  检验法检验的结果表明不存在显著性差异时, 就认为该标准溶液是均匀的。刘虎生等采用  $F$  和  $t$  检验法利用 ICP-MS 法研究了人发标物和小麦粉中超痕量稀土元素的均匀性<sup>[9-10]</sup>。本文采用 ICP-AES 法研究了含金基体多元素混合标准溶液的均匀性, 选择了高纯金中常存在的 4 种杂质元素(Ag、Cu、Fe 和 Zn)作为代表性元素进行了均匀性检验。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Thermo 公司 IRIS Intrepid II), 按以下仪器工作条件依次进行测定:

发射功率: 1150 W; 氩气压力: 0.5 MPa; 等离子气流量: 15 L/min; 雾化气压力 0.21 MPa; 雾化气流量: 1.0 L/min; 蠕动泵速: 100 L/min。氩气纯度: 体积分数 $\geq 99.995\%$ ; 进样冲洗时间: 30 s; 积分时间: 可见光区 10 s、紫外光区 8 s。

### 1.2 主要试剂和材料

高纯金, 金质量分数 $\geq 99.999\%$ 。盐酸和硝酸均为优级纯, 水为一级去离子水(电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega$ )。

杂质 Ag、Cu、Fe 和 Zn 元素标准储备液由中国标准物质中心提供, 基本情况如表 1 所示。

表 1 单元素标准物质

Tab.1 Single-element standard substance

序号	标准号	元素	规格 (mL/瓶)	标准值 /( $\mu\text{g/mL}$ )	$U$ ( $k=2$ )	有效期
1	GBW08610	Ag	20	1000	$< 0.5\%$	2016.05
2	GBW08615	Cu	20	1000	$< 0.5\%$	2016.10
3	GBW08616	Fe	20	1000	$< 0.5\%$	2016.04
4	GBW08620	Zn	20	1000	$< 0.5\%$	2016.07

### 1.3 标准溶液的制备

本文仅对浓度为 1.00、3.00、5.00  $\mu\text{g/mL}$  3 点作均匀性检验。标准溶液的配制在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  的实验室内进行, 天平室温度  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 现场湿度 $\leq 50\%$ 。

### 1.3.1 金标准储备液的配制

(1) 将高纯金薄片剪成小于 5 mm 的碎片放入烧杯中, 依次用乙醇溶液、盐酸溶液(1+1)、高纯水洗涤干净, 在  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 4 h, 在干燥箱中常温干燥备用。

(2) 根据 21198.4-2007 标准, 用王水将高纯金溶解完全, 配制成 5%的金(Au 基体)储备液(介质: 5% HCl)。

### 1.3.2 金基体杂质元素混合标准工作溶液的配制

(1) 配制浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的 Ag 元素标准储备溶液(介质: 2%  $\text{HNO}_3$ )。

(2) 配制浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的 Cu、Fe 和 Zn 元素标准储备溶液(介质: 5% HCl)。

(3) 取 6 只 1000 mL 容量瓶, 预先加入 200 mL 5% Au 基体储备溶液及 200 mL 1+1 HCl, 分别用 A 级无分度吸(移液)管移取 0.00、10.00、20.00、30.00、50.00、100.00 mL 步骤(1)和(2)中配制的 Ag、Cu、Fe 和 Zn 元素标准储备溶液缓慢放入相对应的 1000 mL 容量瓶中, 期间摇动容量瓶以使溶液尽快均匀, 用超纯水定容至刻度。得到浓度分别为 0、1.000、2.000、3.000、5.000 和 10.000  $\mu\text{g/mL}$  的金基体杂质元素混合标准工作溶液。

(4) 将上述混合标准工作溶液分装到容器为 50 mL 高密度聚乙烯塑料瓶中(该瓶具有密封效果好的内塞和带螺纹紧固瓶帽)供测定使用。

### 1.4 分析条件

各元素选择分析波长(nm): Ag 328.068、Cu 324.754、Fe 259.940、Zn 206.200 和 213.857。

## 2 均匀性检验

### 2.1 抽取单元数

每个浓度点共配制 20 瓶(50 mL/瓶)标准工作溶液。随机抽取 6 瓶, 作为均匀性检验的样本。从其中 1 瓶中取出 6 份, 为瓶内样本, 其余瓶各取样 1 份, 为瓶间样本。在同方法、同时间、同仪器条件下测定。考察瓶内和瓶间两组方差和均值的一致性。

### 2.2 取样量

根据 ICP-AES 样品检测消耗体积, 每个样品的取样量不小于 5 mL。

### 2.3 样品分析及结果计算

标准溶液、试样空白液和样品液按仪器最佳条件进行测定, 溶液中的 Ag、Cu、Fe、Zn 的含量按

$F$  检验公式和  $t$  检验公式进行均匀性检验。

首先用  $F$  检验法检查瓶内和瓶间 2 个样本的方差一致性。样本一为瓶间，样本二为瓶内。

首先计算统计量：

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (1)$$

选定显著性水平 0.05，若  $F < F_{0.05}(f_1, f_2)$ ，则认为方差一致。 $f_1$ 、 $f_2$  为自由度，分别等于  $n_1 - 1$ ， $n_2 - 1$ 。

其次用  $t$  检验法检查瓶内和瓶间 2 个样本均值的一致性。计算统计量  $t$ ：

$$t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / S_d \quad (2)$$

当两样本方差一致时， $S_d$  按下式计算：

$$S_d = s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}} \quad (3)$$

$S$  为合并标准差，按下式计算：

$$s = \sqrt{\frac{(n_2 - 1)s_1^2 + (n_1 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (4)$$

自由度为  $\nu = n_1 + n_2 - 2$ 。

当两样本方差不一致时， $S_d$  按下式计算：

$$S_d = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad (5)$$

自由度  $\nu$  的计算公式如下：

$$\nu = \frac{(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2})^2}{\frac{(\frac{s_1^2}{n_1})^2}{n_1 + 1} + \frac{(\frac{s_2^2}{n_2})^2}{n_2 + 1}} - 2 \quad (6)$$

若  $t < t_{0.025}(\nu)$ ，则认为两组数据是一致的，可认为样品是均匀的。

Ag、Cu、Fe 和 Zn 的 ICP-AES 检测结果和均匀性评价结果见表 2~5。

表2 含金基体多元素混合标准溶液中Ag元素的均匀性评价

Tab.2 Homogeneity assessment of Ag in the gold matrix multi-element mixed standard solution

Ag	1 μg/mL		3 μg/mL		5 μg/mL	
	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内
1	0.9926	1.000	3.003	3.006	5.060	5.048
2	0.9988	0.9905	2.991	3.009	5.109	5.091
3	0.9958	0.9903	2.988	3.003	5.172	5.098
4	0.9961	0.9826	2.997	2.987	5.222	5.136
5	0.9904	0.9900	2.985	2.987	5.240	5.194
6	0.9888	0.9869	2.986	3.005	5.258	5.167
平均值	0.9938	0.9901	2.992	3.000	5.177	5.122
$s$	0.003802	0.00574	0.007033	0.009874	0.078604	0.053698
$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 ^*$	0.0037		0.008		0.055	
$F$	2.2625		0.5073		2.1428	
$F_{0.05}(5,5)$	5.05		5.05		5.05	
$S_d$	0.00281		0.00494		0.03884	
$t$	1.552		1.6181		1.4161	
$\nu$	10		10		10	
$t_{0.025}(\nu)$	1.8125		1.8125		1.8125	
$t < t_{0.025}(\nu)$	是		是		是	
结论	均匀		均匀		均匀	

\*注： $x_1$ 和 $x_2$ 分别为瓶间和瓶内测量结果的平均值。

表3 含金基体多元素混合标准溶液中Cu元素的均匀性评价

Tab.3 Homogeneity assessment of Cu in the gold matrix multi-element mixed standard solution

Cu	1 $\mu\text{g/mL}$		3 $\mu\text{g/mL}$		5 $\mu\text{g/mL}$	
	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内
1	0.9936	0.9928	3.000	3.011	5.053	5.052
2	0.9950	0.9932	2.991	3.004	5.092	5.085
3	0.9933	0.9947	2.994	3.011	5.103	5.083
4	0.9926	0.9910	3.005	2.987	5.120	5.072
5	0.9928	0.9914	2.982	2.988	5.147	5.123
6	0.9899	0.9908	2.983	3.017	5.123	5.099
平均值	0.9929	0.9923	2.992	3.005	5.106	5.086
<i>s</i>	0.001683	0.001521	0.009138	0.010671	0.032185	0.02408
$ x_1-x_2 ^*$	0.0006		0.013		0.02	
<i>F</i>	1.2244		3.2729		1.7865	
$F_{0.05}(5,5)$	5.05		5.05		5.05	
<i>s<sub>d</sub></i>	0.0009255		0.009		0.0164	
<i>t</i>	0.6483		1.4448		1.2196	
<i>v</i>	10		10		10	
$t_{0.025}(v)$	1.8125		1.8125		1.8125	
$t < t_{0.025}(v)$	是		是		是	
结论	均匀		均匀		均匀	

\*注:  $x_1$ 和 $x_2$ 分别为瓶间和瓶内测量结果的平均值。

表4 含金基体多元素混合标准溶液中Fe元素的均匀性评价

Tab.4 Homogeneity assessment of Fe in the gold matrix multi-element mixed standard solution

Fe	1 $\mu\text{g/mL}$		3 $\mu\text{g/mL}$		5 $\mu\text{g/mL}$	
	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内
1	0.9818	0.9937	3.005	3.018	5.071	5.044
2	0.9848	0.9938	2.986	3.013	5.110	5.091
3	0.9768	0.9883	2.989	3.023	5.176	5.091
4	0.9852	0.9788	3.013	2.986	5.201	5.095
5	0.9803	0.9809	2.964	2.974	5.241	5.157
6	0.9869	0.9833	2.981	3.006	5.257	5.186
平均值	0.9826	0.9865	2.990	3.003	5.176	5.111
<i>s</i>	0.003733	0.006469	0.017478	0.019305	0.073201	0.051547
$ x_1-x_2 ^*$	0.0039		0.0013		0.065	
<i>F</i>	0.3330		0.8197		2.01663	
$F_{0.05}(5,5)$	5.05		5.05		5.05	
<i>s<sub>d</sub></i>	0.01062		0.01062		0.03653	
<i>t</i>	1.2798		1.2235		1.7795	
<i>v</i>	10		10		10	
$t_{0.025}(v)$	1.8125		1.8125		1.8125	
$t < t_{0.025}(v)$	是		是		是	
结论	均匀		均匀		均匀	

\*注:  $x_1$ 和 $x_2$ 分别为瓶间和瓶内测量结果的平均值。

表5 含金基体多元素混合标准溶液中Zn元素的均匀性评价

Tab.5 Homogeneity assessment of Zn in the gold matrix multi-element mixed standard solution

Zn	1 $\mu\text{g/mL}$		3 $\mu\text{g/mL}$		5 $\mu\text{g/mL}$	
	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内	瓶间	瓶内
1	0.9978	0.9972	2.988	3.004	5.061	5.072
2	0.9962	0.9931	2.976	3.004	5.096	5.127
3	0.9953	0.9924	2.973	3.008	5.188	5.177
4	0.9935	0.9918	2.994	3.002	5.267	5.228
5	0.9927	0.9898	2.983	2.964	5.328	5.276
6	0.9910	0.9888	2.954	2.984	5.393	5.326
平均值	0.9944	0.9922	2.978	2.994	5.222	5.201
<i>s</i>	0.002485	0.002944	0.014043	0.017084	0.130732	0.094522
$ x_1-x_2 ^*$	0.0022		0.016		0.021	
<i>F</i>	0.7125		0.6757		0.01913	
$F_{0.05}(5,5)$	5.05		5.05		5.05	
<i>s<sub>d</sub></i>	0.00157		0.00902		0.03893	
<i>t</i>	1.4019		1.7733		0.5394	
<i>v</i>	10		10		10	
$t_{0.025}(v)$	1.8125		1.8125		1.8125	
$t < t_{0.025}(v)$	是		是		是	
结论	均匀		均匀		均匀	

\*注:  $x_1$ 和 $x_2$ 分别为瓶间和瓶内测量结果的平均值。

从表2~5中的数据均得出 $F < F_{0.05}(5,5)$ 、 $t < t_{0.025}(v)$ 的结果,瓶间和瓶内2个样本的方差和均值具有一致性,表明金基体多元素混合标准工作溶液中的Ag、Cu、Fe和Zn元素瓶内与瓶间是均匀的,符合标准溶液均匀性要求。

### 3 结论

采用基体匹配法,配制了含金基体混合多元素标准溶液。应用ICP-AES法对该溶液中Ag、Cu、Fe、Zn 4种元素(高纯金中常存在的杂质元素)进行了均匀性检验。用*F*和*t*检验法2种统计处理数据的方法对其进行了均匀性评价。研究结果表明瓶间和瓶内的均值和方差不存在显著性差异,证明了该含金基体混合多元素标准溶液是均匀的。

#### 参考文献:

[1] 李素青,李玉鹃,李玉军,等. GB/T21198.4-2007 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第四部分: 999‰贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[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、铋、铍、钡、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.

[3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 224-225.

[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 Wei, Fang Wei, He Jiao, 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] 孙友宝, 马晓玲, 黄涛宏, 等. ICP-AES 测定高纯铜中多种杂质元素[C]. 全国有色金属理化检验学术报告会论文集, 2012: 54-57.

[6] Guide ISO. Terms and definitions used in connection with reference materials[S]. ISO30(1992), Geneva, 1992.

[7] 全浩. 标准物质及其应用技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 1990.