

含金体系中钉钯铍铂混合标准溶液稳定性检验

王 萍^{1,2,3}, 黄 准^{1,2,3}, 程佑法^{1,2}, 孙 冰^{1,2,3}, 田闵闵^{1,2,3}

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东济南 250014;

2. 山东省计量科学研究院, 山东济南 250014; 3. 山东省社会公正计量行, 山东济南 250014)

摘 要:为了消除黄金饰品检测中金基体抑制效应和干扰作用,提高测试效率,将钉、钯、铍、铂的单元素标准溶液配制成多元素混合标准溶液,将其加入到配好的高纯金基体溶液中混匀定容配制成含金体系标准溶液系列。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测试该混合标准溶液的稳定性,稳定性检验时间为12个月。结果显示,不同日期该混合标准溶液系列的校准曲线回归方程相关系数均大于0.999;*t*检验结果表明含金体系中钉、钯、铍、铂混合标准溶液在12个月内浓度无显著性变化;15~30℃避光条件下可以稳定储存。

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES);含金体系;标准溶液;校准曲线;稳定性

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2017)02-0076-05

标准物质因具有稳定性和准确性,广泛应用于校准检定测量仪器,评价测量方法以及实验室的测量仲裁等方面^[1],在化学分析过程中对产品的质量起到重要作用^[2]。日常定量分析工作中常使用标准溶液绘制校准曲线,通过校准曲线建立物理量与被测组分浓度之间的线性关系^[3-5]。如果配制的标准溶液产生了一系列量值的变化,则其绘制的校准曲线也会发生明显的变化,影响测试结果。因此,研究标准溶液的稳定性和准确性至关重要。

近期金饰品掺假现象^[6]严重,这主要是因为一些不法生产厂家和制假人员为了获取高额利益,在金饰品中掺杂性质和金相似,但是价值低于金的贵金属元素,从中赚取暴利。因此,准确测定黄金饰品中贵金属杂质元素含量非常必要。目前,对金饰品中金含量的检测方法分两种:一种是无损方法^[7-8],对金饰品不造成外观上的改变,主要测定金成分,检测结果误差大;另一种则是有损方法^[9-10],也就是对金饰品进行破坏溶解,通常采用准确度高和精密度高、测定快速快、线性范围宽、可同时测定多种杂质元素的电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行检测,但在测定时需要配制标准溶液系列,建立校准曲线,这不仅增加了检测工作量,而且容易造成标准溶液的浪费。

因此,本法选择金饰品中容易掺假的钉、钯、铍、铂4种贵金属单元素标准溶液配制了含金体系中钉、钯、铍、铂混合标准溶液,采用ICP-AES对其进行稳定性检验。结果证明该混合标准溶液12个月内数值无显著性变化,15~30℃避光可以稳定储存,从而为日常检测工作提供了方便。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

IS Intrepid II型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电 Thermo)。仪器最佳工作条件为:射频功率为1 150 W,冷却气流量为15 L/min;辅助气流量为1.0 L/min;雾化气压力为 2.07×10^5 Pa;蠕动泵泵速为100 r/min;曝光时间为紫外光区10 s,可见光区8 s;分析线为Ru 267.876 nm、Pd 342.124 nm、Ir 224.268 nm、Pt 203.646 nm。

原子型18100超纯水机(上海摩尔):电阻率大于18 MΩ·cm;BP211D电子天平(德国 Sartorius):感量0.01 mg。

钉、钯、铍、铂单元素标准溶液(国家钢铁研究总院):1 000 μg/mL;高纯金(山东招金集团有限公司):纯度为99.999%;HCl和HNO₃均为优级纯;水为自制超纯水。

收稿日期:2016-06-02

基金项目:山东省质监系统科技计划项目(2016KY05)

作者简介:王 萍(1984—),女,硕士,工程师,主要从事贵金属饰品检测方面的研究;E-mail:daping-0723@163.com

1.2 实验方法

1.2.1 含金基体储备溶液的配制

将高纯金压成薄片后剪成小于 5 mm 的碎片放入烧杯中,经过乙醇浸泡、盐酸(1+1)煮沸后,用水洗涤金片至 pH 试纸检验无酸性,将金片放入干燥箱在 105 °C 烘干,取出备用。

称取 100.00 g 经过上述处理的高纯金于 500 mL 大烧杯中,王水加热溶解,待溶液清亮无不溶物取下,冷却后将其转入 2 000 mL 容量瓶中,用 20% (V/V) HCl 定容备用,此溶液中金的质量浓度为 50 g/L。

1.2.2 标准溶液系列的配制

分别移取 25 mL 钌、钯、铱、铂单元素标准溶液,缓慢放入盛有 50 mL HCl(1+1)的 250 mL 容量瓶中,期间摇动容量瓶以使溶液尽快均匀,用水定容备用。此混合标准溶液中钌、钯、铱、铂的质量浓度均为 100 μg/mL。

取 5 个 1 000 mL 容量瓶,预先加入 200 mL 金基体储备溶液及 400 mL HCl(1+1),根据表 1 所列各元素质量浓度使用上述混合标准溶液配制含金体系标准溶液系列。将其分装在高密度聚乙烯塑料瓶中,并于 15~30 °C 下密封、避光储存。

表 1 标准溶液系列中各元素质量浓度

Table 1 Mass concentration of each element in the standard solution series μg/mL

编号 No.	元素 Element			
	Ru	Pd	Ir	Pt
空白	0	0	0	0
标准 1	1.00	1.00	1.00	1.00
标准 2	3.00	3.00	3.00	3.00
标准 3	5.00	5.00	5.00	5.00
标准 4	10.00	10.00	10.00	10.00

2 结果与讨论

2.1 校准曲线对比试验

每隔一段时间使用含金体系标准溶液系列(1.2.2),按质量浓度从低到高的顺序测定并建立校准曲线。根据校准曲线的变化来检验混合标准溶液的稳定性,结果见表 2,其中 a 值为校准曲线截距, b 值为校准曲线斜率。结果表明,不同时间通过 ICP-AES 测定含金体系钌、钯、铱、铂校准曲线,其相关系数 r 均大于 0.999,斜率和截距都符合测试要求。这表明该系列溶液放置 12 个月后,试剂瓶中钌、钯、铱、铂质量浓度未发生明显变化,可以在 15~30 °C、避光、密封条件下稳定储存。

表 2 校准曲线的对比

Table 2 The comparison of calibration curves

放置时间/月 Storage time/month	温度 Temperature/°C	元素 Element	截距 a Intercept	斜率 b Slope	相关系数 r Correlation coefficient	是否稳定 Stabilize or not
0	15	Ru	0.041	68.57	0.999 9	稳定
		Pd	0.045	2.77	0.999 9	稳定
		Ir	0.027	1.18	0.999 7	稳定
		Pt	0.053	3.83	0.999 8	稳定
1	17	Ru	0.050	68.52	0.9999	稳定
		Pd	0.025	2.93	0.9999	稳定
		Ir	0.072	1.22	0.9998	稳定
		Pt	0.033	3.76	0.9997	稳定
3	24	Ru	-0.039	68.72	0.999 9	稳定
		Pd	0.21	2.83	0.999 9	稳定
		Ir	0.075	1.34	0.999 8	稳定
		Pt	0.12	3.92	0.999 7	稳定
6	30	Ru	0.060	69.14	0.999 9	稳定
		Pd	0.12	2.90	0.999 9	稳定
		Ir	0.10	1.21	0.999 8	稳定
		Pt	-0.043	3.78	0.999 7	稳定
9	25	Ru	0.11	69.05	0.999 9	稳定
		Pd	0.094	2.63	0.999 9	稳定
		Ir	0.055	1.24	0.999 8	稳定
		Pt	0.085	3.79	0.999 7	稳定
12	16	Ru	0.16	68.75	0.999 9	稳定
		Pd	0.037	2.85	0.999 9	稳定
		Ir	0.048	1.07	0.999 8	稳定
		Pt	0.026	3.94	0.999 7	稳定

2.2 混合标准溶液的稳定性检验

含金体系标准溶液系列(1.2.2)经有效混匀分装后,在一定储存条件下,每间隔一定时间(两个月)对上述标准溶液系列进行测定,稳定性检验时间为12个月。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、标准偏差和*t*值。

采用线性回归分析方法进行统计分析,假定特性量变化与储存时间之间存在线性关系,选择线性拟合模型为:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_i \quad (1)$$

式中: b_0 和 b_1 为回归系数。

由于质量测量、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,在进行趋势分析时,可以使用各瓶在时间 X_i 时得到的各元素质量浓度测定结果平均值。

斜率的估计值可按式(2)计算:

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

截距 b_0 估计值按式(3)计算:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} \quad (3)$$

通过误差分析可以计算 b_1 的标准偏差 s 。

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (4)$$

式(4)中:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}} \quad (5)$$

根据计算所得*t*值和合适的*t*分布值(查表*t*分布位数表,相关的自由度为*n*-2)作比较。若所得*t*值小于*t*分布值,溶液差异不显著,则线性拟合假设成立,可以判断含金体系标准溶液系列中各元素是稳定的。否则,稳定性不好。检验结果见表3~7。

采用*t*检验法对上述表3~7结果进行分析,将标准溶液系列中不同元素在不同储存时间得到的*t*值,与 $t_{\text{临界值}}$ 比较, $t < t(0.05, 5) = 2.015$,证明该含金体系标准溶液系列在12个月内无明显变化趋势,其质量浓度均无显著性差异,可以稳定储存。

表3 标准溶液系列中空白溶液稳定性检验结果

Table 3 The stability testing results of blank solution in series of standard solution

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g/mL}$)							统计结果 Statistics	
	0*	2*	4*	6*	8*	10*	12*	$s(b_1)$	t
Ru	-0.003 62	-0.032 83	-0.066 53	-0.005 73	-0.089 52	-0.003 21	0.001 92	0.038 73	1.945
Pd	-0.024 64	-0.011 71	0.036 03	-0.021 52	-0.006 03	-0.021 07	0.022 65	0.025 15	0.393 8
Ir	-0.011 70	-0.012 31	0.008 02	0.010 04	-0.019 05	-0.016 06	-0.000 85	0.010 87	2.006
Pt	-0.021 62	-0.031 23	-0.004 03	-0.181 62	-0.464 03	-0.045 81	-0.082 34	0.175 4	1.788

注:*为放置月份。

表4 标准溶液系列中标准1稳定性检验结果

Table 4 The stability testing results of standard one in series of standard solution

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g/mL}$)							统计结果 Statistics	
	0*	2*	4*	6*	8*	10*	12*	$s(b_1)$	t
Ru	0.983 4	1.010 4	0.972 0	0.980 7	1.014 5	0.999 3	1.001 8	0.016 05	0.894 2
Pd	1.000 1	0.989 5	0.987 7	1.003 0	1.000 2	1.002 5	0.992 0	0.007 041	1.342
Ir	0.980 3	0.989 3	0.990 3	1.004 9	1.102 8	0.996 1	1.012 5	0.043 50	0.661 4
Pt	0.982 0	1.026 4	0.977 1	0.984 1	1.014 1	0.981 2	0.983 2	0.020 71	0.9447

注:*为放置月份。

表5 标准溶液系列中标准2稳定性检验结果

Table 5 The stability testing results of standard two in series of standard solution

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g/mL}$)							统计结果 Statistics	
	0*	2*	4*	6*	8*	10*	12*	$s(b_1)$	t
Ru	2.974 0	2.966 3	2.996 4	3.016 0	3.025 8	3.022 8	2.985 1	0.024 19	0.213 9
Pd	2.979 6	3.045 5	2.982 7	2.956 9	2.995 6	2.991 7	3.000 8	0.029 68	0.600 6
Ir	2.982 0	3.056 6	2.943 4	3.003 8	2.922 2	3.009 9	2.981 4	0.048 07	0.791 9
Pt	2.969 6	2.924 1	3.014 9	3.052 5	3.010 7	3.038 8	3.056 9	0.038 08	0.670 9

注:*为放置月份。

表 6 标准溶液系列中标准 3 稳定性检验结果

Table 6 The stability testing results of standard three in series of standard solution

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g}/\text{mL}$)							统计结果 Statistics	
	0*	2*	4*	6*	8*	10*	12*	$s(b_1)$	t
Ru	5.066 8	5.030 0	5.082 1	5.018 2	4.961 3	5.001 2	5.026 2	0.038 21	1.838
Pd	5.002 5	5.028 5	5.023 1	5.082 7	5.007 2	5.017 7	4.984 3	0.030 73	1.797
Ir	4.985 0	5.072 0	5.028 3	5.013 6	4.959 5	4.991 5	5.000 9	0.036 17	0.529 6
Pt	5.017 2	4.937 6	5.062 8	5.052 9	4.974 6	5.038 0	5.025 2	0.048 22	0.848 6

注: * 为放置月份。

表 7 标准溶液系列中标准 4 稳定性检验结果

Table 7 The stability testing results of standard four in series of standard solution

元素 Element	测定值 Found/($\mu\text{g}/\text{mL}$)							统计结果 Statistics	
	0*	2*	4*	6*	8*	10*	12*	$s(b_1)$	t
Ru	10.022	10.045	10.023	10.033	9.985 9	9.989 4	9.965 7	0.013 45	1.850
Pd	10.058	10.066	10.030	9.930 2	9.972 0	9.958 3	10.03 7	0.055 87	0.361 0
Ir	10.034	9.950 3	9.971 6	9.938 9	9.972 1	10.008	9.957 6	0.036 97	1.698
Pt	10.115	9.955 0	10.001	9.987 4	10.053	10.083	9.826 1	0.093 15	0.086 12

注: * 为放置月份。

参考文献:

- [1] 王根荣,陆慧.标准物质及其管理[J].化学分析计量,2004,11(6):59-62.
WANG Gen-rong, LU Hui. Reference material and its administration[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2004,11(6):59-62.
- [2] 王巧云,何欣,王锐.国内外标准物质发展现状[J].化学试剂,2014,36(4):289-296.
WANG Qiao-yun, HE Xin, WANG Rui. Development of reference materials in China and abroad[J]. Chemical Reagents, 2014,36(4):289-296.
- [3] 方奕文,郝志峰,余林,等. ICP-AES法直接测定海泥中的 Fe 和 Mn[J].分析试验室,2003,2(4):87-88.
FANG Yi-wen, HAO Zhi-feng, YU Lin, et al. Determination of Fe and Mn in sea mud by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003,22(4):87-88.
- [4] 王干珍,汤行,叶明,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含碳质钒矿石中硅铝铁钒磷[J].冶金分析,2016,36(5):30-34.
WANG Gan-zhen, TANG Xing, YE Ming, et al. Determination of silicon, aluminum, iron, vanadium and phosphorus in carbon-bearing vanadium ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016,36(5):30-34.
- [5] 杨晓燕,李莉,王碧璇,等.用 ICP-AES法测定电镀铬废水中的铬含量[J].材料保护,2008,41(9):70-71.
YANG Xiao-yan, LI Li, WANG Bi-xuan, et al. Determination of chromium in electroplating wastewater by ICP-AES[J]. Materials Protection, 2008,41(9):70-71.
- [6] 杨佩,王浩杰,陈晓泉,等.黄金掺铱制品的金相研究[J].贵金属,2014,35(S1):168-170.
YANG Pei, WANG Hao-jie, CHEN Xiao-quan, et al. Metallographic studies gold-iridium doped products[J]. Precious Metals, 2014,35(S1):168-170.
- [7] 王烨,颜芝.我国贵金属饰品成色检验进展[J].岩矿测试,2003,22(4):284-290.
WANG Ye, YAN Zhi. Development of precious metal jewelry testing in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003,22(4):284-290.
- [8] 姜岚.贵金属无损检测消除干扰因素对测试结果影响方法的研究[J].计量与测试技术,2010,37(9):1-3.
JIANG Lan. Study on eliminating interference factors to test results in non-damage testing of precious[J]. Metrology & Measurement Technique, 2010,37(9):1-3.
- [9] 陈永红,黄蕊,陈菲菲,等. ICP-MS测定高纯金中的杂质元素[J].黄金,2009,30(4):43-47.
CHEN Yong-hong, HUANG Rui, CHEN Fei-fei, et al. Determination of impurity element in high-purity gold by ICP-MS[J]. Gold, 2009,30(4):43-47.
- [10] 伏荣进,曲蔚,华毅超,等. ICP-AES法测定金箔的含金量[J].中国测试技术,2007(3):70-72.
FU Rong-jin, QU Wei, HUA Yi-chao, et al. Determination of gold content in gold foil by ICP-AES[J]. China Measurement & Test, 2007(3):70-72.

Stability test of standard solutions of ruthenium, palladium, iridium, platinum in gold system

WANG Ping^{1,2,3}, HUANG Zhun^{1,2,3}, CHENG You-fa^{1,2}, SUN Bing^{1,2,3}, TIAN Min-min^{1,2,3}

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China; 2. Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China;

3. Social Justice and Measurement Station of Shandong Province, Jinan 250014, China)

Abstract: In order to eliminate the inhibitory effect and interference suppression of gold matrix in gold accessories detection as well as to improve the testing efficiency, the single element standard solution of Ru, Pd, Ir and Pt should be mixed to prepare multi-element standard solution, which was then added into high-purity gold matrix solution to prepare standard solution series. The stability of this mixed standard solution was tested by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The testing period was 12 month. The results showed that the correlation coefficients of calibration curves at different stages were higher than 0.999. The *t* test results also indicated that the concentration of Ru, Pd, Ir and Pt in gold system had no significant changes within a year. The prepared mixed standard solution could be stably kept for long term in darkness at 15-30 °C.

Key words: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); gold system; standard solution; calibration curve; stability