

ICP-AES 测定铅及铅合金中铁、铜、镉和锡

梁文君^① 朱红玉 蔡四来 范云 江云华 李辉

(云南出入境检验检疫局技术中心 昆明市滇池路 429 号 650228)

摘 要 铅及铅合金样品经硝酸溶解,使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)测定铁、铜、镉、锡含量,加标回收率铁 82.6%—108.9%、铜 93.7%—111.4%、镉 87.2%—99.1%、锡 90.0%—100.6%,测定相对标准偏差(RSD) $Fe \leq 3.32\%$ 、 $Cu \leq 4.36\%$ 、 $Cd \leq 2.16\%$ 、 $Sn \leq 3.26\%$ 。方法简便,测定速度快,结果准确,适用于铅及铅合金的检测。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法, 铅, 铅合金, 铁, 铜, 镉, 锡。

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)06-1143-08

1 前言

铅及铅合金广泛应用于汽车、电子、机械制造等行业,制造各种蓄电池、电线电缆、熔断保险丝、合金、化工颜料、涂料等,是现代工业的常用原材料之一。纯铅在超低温下是优良的超导体,用于制备高效能温差电偶元件、半导体化合物、高级合金和原子能工业的防护等。铅粒铅粉还可制作化学试剂。

按照国家标准《铅锭》^[1] GB/T 469-2005 的规定,铅锭分为下列 5 种规格: Pb99.994、Pb99.990、Pb99.985、Pb99.970、Pb99.940,铅含量分别不小于 99.994%、99.990%、99.985%、99.970%、99.940%。杂质元素要求检测 10 个: Ag、Cu、Bi、As、Sb、Sn、Zn、Fe、Cd、Ni,杂质总和不大于 0.006%、0.010%、0.015%、0.030%、0.060%。杂质元素分析测试方法按照国家标准《铅及铅合金化学分析方法》^[2] GB/T 4103-2000 进行,其中杂质元素 Fe 采用 1,10-二氮杂菲分光光度法测定, Cu 采用火焰原子吸收法测定, Sn 采用邻苯二酚紫-溴化十六烷基三甲基铵分光光度法或磷酸钾滴定法测定, Fe、Cu、Sn 3 个元素独立测定,分别采用分光光度法、火焰原子吸收法测定,最少需要 2—3 天才能完成。杂质元素 Cd、Ni 未提供测定方法。

本文采用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)^[3-5],研究铅及铅合金中 Fe、Cu、Cd、Sn 的测定方法,4 个元素一次测定,使用试剂单一,产生废气、废液较少,操作简便,检测速度快,测定结果准确。

2 实验部分

2.1 仪器

Leeman Prodigy 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)(美国利曼公司)。

仪器工作条件,见表 1。

① 联系人,电话: (0871) 4593021; (0871) 4615987; 手机: (0) 13888850903; E-mail: liangwj@ynciq.gov.cn

作者简介: 梁文君(1964—),男,山东省烟台市人,高级工程师,主要从事进出口金属矿产、化工品检验工作。

收稿日期: 2008-03-18; 接受日期: 2008-06-12

表 1 ICP-AES 仪器工作条件

氩气 (MPa)	冷却气 (LPM)	载气 (kPa)	泵速 (m L/min)	功率 (kW)	曝光时间 (s)	观测方式
0.6	18	206.85	1.1	1.1	30	水平

谱线波长 (nm): Fe 239.563、Cu 324.754、Cd 226.502、Sn 283.599

2.2 试剂

实验用水为二次蒸馏水, 化学试剂为优级纯;
硝酸(ρ1.42g/mL); 硝酸(1+ 3); 铁、铜、镉、锡标准储备液: 国家标准试剂 GBW(E), 浓度均为 1000μg/mL;
铁、铜、镉、锡标准液^[6]: 用标准储备液 GBW(E), 以 4% 的硝酸逐级稀释成铁、铜、镉、锡浓度为 0.00、0.04、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00μg/mL 的混合标准工作溶液;
载气: 氩气, 纯度不低于 99.995%。

2.3 样品处理

按表2, 称取试样, 精确到 0.0001g, 加入硝酸溶解样品。
表 2 铅及铅合金称量和加硝酸量

杂质含量(%)	0.0001—0.0030	0.0030—0.025	0.025—0.100	0.1—1.0
称样量(g)	1.0	1.0	0.5	0.200
硝酸(1+ 3)量(mL)	15.0	15.0	10.0	10.0

将铅试样(表2)置于 100mL 玻璃烧杯中, 加入硝酸(1+ 3)(见表2), 盖上表面皿, 轻摇。移至温度为 100—150℃ 的电热板上缓慢加热, 至铅样品溶解完全, 加热至沸腾 1—2min, 取下冷却至室温, 移至 50mL 容量瓶, 用二次蒸馏水稀至刻度。
必要时补加适量的硝酸, 防止铅水解, 混匀, 待测。

2.4 测定

2.4.1 铁、铜、镉、锡标准溶液校准曲线绘制

用已配制的铁、铜、镉、锡标准工作溶液, 于设定仪器工作条件(表1)的铁、铜、镉、锡谱线, 测定其强度, 以铁、铜、镉、锡浓度为横坐标, 谱线强度为纵坐标, 计算机自动绘制校准曲线(图1—4)。

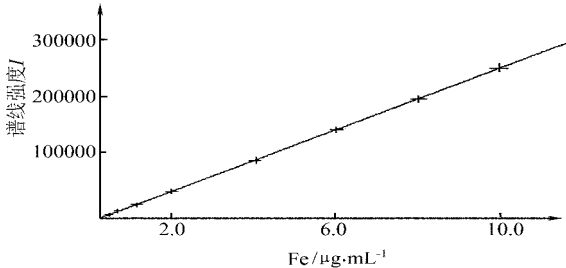


图 1 铁校准曲线

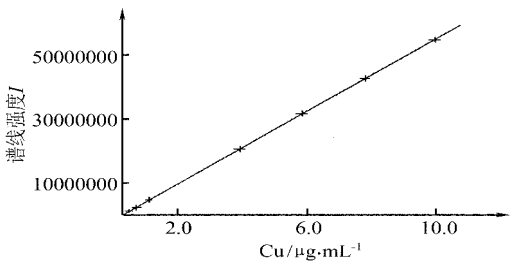


图 2 铜校准曲线

2.4.2 铅样品测定

在2.4.1 条件下, 测定2.3 铅试样溶液中铁、铜、镉、锡的谱线强度, 计算机从校准曲线上查得试样溶液中铁、铜、镉、锡的浓度, 计算铅中铁、铜、镉、锡的百分含量
试样中铁、铜、镉、锡的含量按下式计算:

$$X = \frac{C \times V}{M} \times 10^{-4}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

式中: X ——铅中铁、铜、镉、锡的含量, 单位为%; C ——试样溶液中铁、铜、镉、锡的浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$); V ——试样溶液体积, 单位为毫升(mL); M ——试样质量, 单位为克(g)。

独立进行 2 次测定, 取其平均值, 计算结果保留二位有效数字。

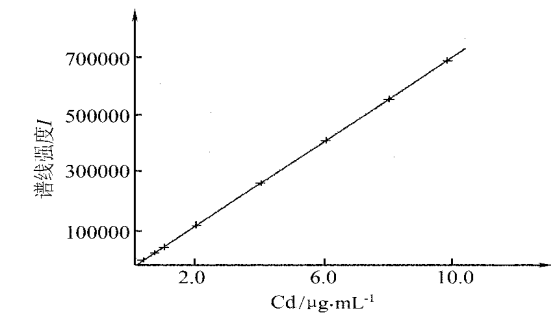


图 3 镉校准曲线

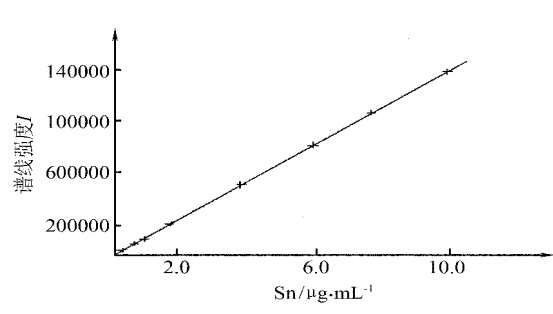


图 4 锡校准曲线

3 结果和讨论

3.1 测定元素谱线选择

选择测定元素测定铁、铜、镉、锡谱线的谱线, 要考虑基体的干扰、被测元素之间的相互干扰, 满足同时测定铁、铜、镉、锡 4 个元素的需要, 每个元素选择 2—4 条谱线进行试验, 剔除元素之间有相互干扰的谱线, 保留无干扰、信噪比较高、信号强度合适的谱线作为分析线(表 3)。选择合适的背景点扣除背景, 有效消除背景影响。

表 3 测定铁、铜、镉、锡谱线选择

元素	测定谱线(nm)	谱线及干扰元素(nm)	选择测定谱线(nm)
Fe	259. 940、239. 563、234. 350、259. 837	259. 940: Mn、Ti	239. 563
		239. 563: Os、Sb	
		234. 350: Os、Sc、Ir	
		259. 837: Mn、Sb、S、W	
Cu	324. 754、327. 396、213. 598、224. 700	324. 754: Mo、Sc	324. 754
		327. 396: Tb、Na、Sc	
		213. 598: P、Si	
		224. 700: Pb	
Cd	214. 441、226. 502、228. 802	214. 441: Pt、As、S	226. 502
		226. 502: K、Fe	
		228. 802: Ni、Sc	
Sn	189. 991、283. 999、224. 605、235. 484	189. 991: Hg、S	283. 999
		283. 999: Fe、Al、Cr	
		224. 605: Ag、Ba	
		235. 484: Fe、W、Ir	

3.2 检出限^[7]

3.2.1 空白 实验

用空白溶液连续测定铁、铜、镉、锡各 10 次, 计算测定标准偏差, 结果见表 4。
空白溶液结果:

ICP-AES 仪器测定铁、铜、镉、锡理论检出限: 测定空白溶液中铁、铜、镉、锡含量, 以测定结果标准偏差的 3 倍为被测定元素的仪器检出限, 取 4 个元素中最大值 $0.02\mu\text{g/mL}$, 按称样 1.0g 、定容于 50mL 计算, 折算成铅锭样品中铁、铜、镉、锡的检出限为 1.0mg/kg , 相当于 0.0001% 。

3. 2. 2 检出限重复性实验

按测定铁、铜、镉、锡检出限0.0001% 进行实验, 称取铅锭1# 样品0.5g, 溶解前定量加入铁、铜、镉、锡2.0μg, 按2.3 进行样品处理, 进行检出限浓度重复性实验, 测定10 次, 结果见表5。

表 4 空白溶液检测铁、铜、镉、锡实验 (n= 10, μg/ mL)

元素	测定值					平均值	标准偏差	3 倍标准偏差
Fe	0.0031	0.0024	0.0010	0.0002	0.0003	0.0020	0.0016	0.01
	0.0023	0.0002	0.0022	0.0054	0.0029			
Cu	0.0007	0.0003	0.0019	0.0014	0.0036	0.0059	0.0048	0.02
	0.0087	0.0110	0.0115	0.0110	0.0095			
Cd	0.0002	0.0004	0.0005	0.0003	0.0002	0.0003	0.0001	0.01
	0.0006	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003			
Sn	0.0059	0.0050	0.0083	0.0091	0.0036	0.0063	0.0022	0.01
	0.0025	0.0062	0.0078	0.0055	0.0087			

表 5 铅锭样品铁、铜、镉、锡检出限实验 (n= 10, μg)

元素	本底值	测定值					平均值	标准偏差	RSD(%)
Fe	1.354	3.276	3.320	3.472	3.426	3.482	3.412	0.0824	2.42
		3.541	3.388	3.407	3.470	3.342			
Cu	3.641	5.431	5.459	5.497	5.479	5.471	5.525	0.0812	1.47
		5.552	5.475	5.645	5.575	5.667			
Cd	0.128	1.938	1.949	1.968	1.929	1.936	1.930	0.0205	1.06
		1.908	1.934	1.918	1.927	1.895			
Sn	1.602	3.212	3.509	3.416	3.465	3.491	3.392	0.1105	3.26
		3.278	3.287	3.374	3.349	3.540			

测定铁、铜、镉、锡检出限浓度时, 测定标准偏差较小, 相对标准偏差RSD≤3.5%, 满足测定铁、铜、镉、锡需要。

3. 2. 3 铁、铜、镉、锡检出限加标回收率实验

同3.2.2, 溶解铅前定量加入铁、铜、镉、锡2.0μg, 进行铁、铜、镉、锡加标回收率实验, 测定10 次, 结果见表6。

表 6 铅锭中测定铁、铜、镉、锡检出限加标回收率实验 (n= 10, μg)

元素	本底值	加入量	测定值			回收量			回收率(%)		
Fe	1.354	2.0	3.276	3.320	3.472	1.922	1.966	2.118	96.1	98.3	105.9
			3.426	3.482	3.541	2.072	2.128	2.187	103.6	106.4	109.4
			3.388	3.407	3.470	2.034	2.053	2.116	101.7	102.7	105.8
			3.342			1.988			99.4		
Cu	3.641	2.0	5.431	5.459	5.497	1.790	1.818	1.856	89.5	90.9	92.8
			5.479	5.471	5.552	1.838	1.830	1.911	91.9	91.5	95.6
			5.475	5.645	5.575	1.834	2.004	1.934	91.7	100.2	96.7
			5.667			2.026			101.3		
Cd	0.128	2.0	1.938	1.949	1.968	1.810	1.821	1.840	90.5	91.0	92.0
			1.929	1.936	1.908	1.801	1.808	1.780	90.0	90.4	89.0
			1.934	1.918	1.927	1.806	1.790	1.799	90.3	89.5	90.0
			1.895			1.767			88.4		
Sn	1.602	2.0	3.212	3.509	3.416	1.610	1.907	1.814	80.5	95.4	90.7
			3.465	3.491	3.278	1.863	1.899	1.676	93.2	94.4	83.8
			3.287	3.374	3.349	1.685	1.772	1.747	84.2	88.6	87.4
			3.540			1.938			96.9		

铁、铜、镉、锡检出限加标回收率Fe: 96.1%—109.4%、Cu: 89.5%—101.3%、Cd: 88.4%—92.0%、Sn: 80.5%—96.9%, 方法检出限结果准确。

3.3 铅锭中铁、铜、镉、锡加标回收率实验

称取铅锭 1# 样品 0.5g, 溶解前定量加入铁、铜、镉、锡 50.0μg、100.0μg、150.0μg、200.0μg, 测定铁、铜、镉、锡回收率, 结果见表 7。

表 7 铅锭样品中铁、铜、镉、锡加标回收实验							(n= 8, μg)	
元素	本底值	加入量	测定值		回收量		回收率(%)	
Fe	1.354	50.0	44.902	44.724	43.548	43.370	87.1	86.7
			47.875	48.763	46.521	47.409	93.0	94.8
		100.0	90.623	89.124	89.269	87.770	89.3	87.8
			100.753	101.892	99.399	100.538	99.4	100.5
		150.0	135.662	134.503	134.308	133.149	89.5	88.8
			149.904	152.060	148.550	150.706	99.0	100.5
		200.0	185.696	184.894	184.342	183.540	92.2	91.8
			210.788	213.468	209.434	212.114	104.7	106.1
Cu	3.641	50.0	51.568	51.828	47.927	48.187	95.9	96.4
			47.906	50.706	44.265	47.065	88.5	94.1
		100.0	99.015	99.365	95.374	95.724	95.4	95.7
			96.310	98.361	92.669	94.720	92.7	94.7
		150.0	144.210	140.023	140.569	136.382	93.7	90.9
			142.417	139.326	138.776	135.685	92.5	90.5
		200.0	189.610	186.020	185.969	182.379	93.0	91.2
			188.732	185.228	185.091	181.587	92.5	90.8
Cd	0.128	50.0	46.653	45.583	46.525	45.455	93.0	90.9
			49.931	49.499	49.803	49.371	99.6	98.7
		100.0	93.788	93.149	93.660	93.021	93.7	93.0
			100.391	100.128	100.263	100.000	100.3	100.0
		150.0	138.429	138.198	138.301	138.070	92.2	92.0
			150.039	149.942	149.911	149.814	99.9	99.9
		200.0	183.729	183.912	183.601	183.784	91.8	91.9
			199.856	199.924	199.728	199.796	99.9	99.9
Sn	1.602	50.0	45.500	44.975	43.898	43.373	87.8	86.7
			52.957	52.142	51.355	50.540	102.7	101.1
		100.0	90.157	89.840	88.555	88.238	88.6	88.2
			103.095	102.386	101.493	100.784	101.5	100.8
		150.0	131.580	133.182	129.978	131.580	86.7	87.7
			150.801	150.512	149.199	148.910	99.5	99.3
		200.0	176.885	176.982	175.283	175.380	87.6	87.7
			201.013	200.512	199.411	198.910	99.7	99.5

铁、铜、镉、锡加标回收率 Fe: 86.7%—106.1%、Cu: 88.5%—96.4%、Cd: 90.9%—100.3%、Sn: 86.7%—102.7%, 方法检出限结果准确。

3.4 测定铁、铜、镉、锡重复性实验

称取铅锭 2# 样品 0.2g, 溶解前定量加入铁、铜、镉、锡 10.0μg、20.0μg、30.0μg、40.0μg、50.0μg, 测定各元素的回收率, 结果见表 8—11。

表 8 铅锭样品中测铁加标回收实验							(n= 9, μg)		
本底值	加入量	测定值			回收量			回收率(%)	
23.772	10.0	33.607	33.680	33.301	9.835	9.908	9.529	98.4	99.1
		33.712	32.975	32.749	9.940	9.203	8.977	99.4	92.0
		32.765	32.640	32.344	8.993	8.868	8.572	89.9	88.7
	20.0	41.174	41.266	42.167	17.402	17.494	18.395	87.0	87.5
		41.580	41.722	41.145	17.808	17.950	17.373	89.0	89.8
		40.883	40.764	40.295	17.111	16.992	16.523	85.6	85.0
	30.0	56.380	56.440	56.187	32.608	32.668	32.415	108.7	108.9
		54.703	53.710	53.470	30.931	29.938	29.678	103.1	99.8
		53.120	52.430	52.620	29.348	28.658	28.848	97.8	95.5
	40.0	58.047	58.263	58.360	34.275	34.491	34.588	85.7	86.2
		58.282	59.594	59.216	34.510	35.822	35.444	86.3	89.6
		60.202	60.725	60.564	36.430	36.953	36.792	91.1	92.4
	50.0	69.199	68.412	67.493	45.427	44.640	43.721	90.9	89.3
		67.636	67.224	67.552	43.864	43.452	43.780	87.7	86.9
		66.619	66.980	66.375	42.847	43.208	42.603	85.7	86.4

表 9 铅铈样品中测铜加标回收实验 (n= 9. μg)										
本底值	加入量	测定值			回收量			回收率 (%)		
9. 340	10. 0	20. 254	20. 258	20. 347	10. 914	10. 918	11. 007	109. 1	109. 2	110. 1
		20. 345	20. 345	20. 444	11. 005	11. 005	11. 104	110. 1	110. 1	111. 0
		20. 441	20. 476	20. 439	11. 110	11. 136	11. 099	111. 0	111. 4	111. 0
	20. 0	28. 879	28. 954	31. 259	19. 539	19. 614	21. 919	97. 7	98. 1	109. 6
		31. 216	31. 188	31. 197	21. 876	21. 848	21. 857	109. 4	109. 2	109. 3
		31. 120	30. 832	31. 035	21. 780	21. 492	21. 695	108. 9	107. 5	108. 5
	30. 0	42. 585	42. 221	42. 270	33. 245	32. 881	32. 930	110. 8	109. 6	109. 8
		42. 270	42. 257	39. 151	32. 930	32. 917	29. 811	109. 8	109. 7	99. 4
		42. 293	42. 310	42. 429	32. 953	32. 970	33. 089	109. 8	109. 9	110. 3
	40. 0	51. 712	51. 978	51. 799	42. 372	42. 638	42. 459	105. 9	106. 6	106. 1
		51. 720	51. 752	47. 770	42. 380	42. 412	38. 430	106. 0	106. 0	96. 1
		47. 528	51. 496	51. 699	38. 188	42. 156	42. 359	95. 5	105. 4	105. 9
	50. 0	61. 623	61. 243	56. 818	52. 283	51. 903	47. 478	104. 6	103. 8	95. 0
		56. 342	61. 557	61. 275	47. 002	52. 217	51. 935	94. 0	104. 4	103. 9
		61. 455	56. 337	56. 180	52. 115	46. 997	46. 840	104. 2	94. 0	93. 7

铅铈中测铜加标回收率: 93. 7% —111. 4%。

表 10 铅铈样品中测镉加标回收实验 (n= 9. μg)										
本底值	加入量	测定值			回收量			回收率 (%)		
0. 051	10. 0	9. 110	9. 045	9. 045	9. 058	8. 994	8. 994	90. 6	89. 9	89. 9
		9. 036	8. 912	8. 923	8. 985	8. 861	8. 872	89. 8	88. 6	88. 7
		8. 826	8. 834	8. 776	8. 774	8. 782	8. 725	87. 7	87. 8	87. 2
	20. 0	19. 058	19. 161	19. 431	19. 007	19. 110	19. 380	95. 0	95. 6	96. 9
		19. 303	19. 456	19. 222	19. 252	19. 405	19. 171	96. 3	97. 0	95. 9
		19. 142	18. 906	18. 754	19. 091	18. 854	18. 703	95. 5	94. 3	93. 5
	30. 0	29. 100	29. 323	29. 613	29. 049	29. 271	29. 562	96. 8	97. 6	98. 5
		29. 229	29. 086	28. 956	29. 178	29. 035	28. 905	97. 3	96. 8	96. 4
		28. 837	28. 654	28. 618	28. 786	28. 603	28. 567	96. 0	95. 3	95. 2
	40. 0	37. 763	37. 423	37. 846	37. 712	37. 372	37. 795	94. 3	93. 4	94. 5
		37. 716	38. 468	38. 536	37. 665	38. 417	38. 485	94. 2	96. 0	96. 2
		39. 164	39. 486	39. 673	39. 113	39. 435	39. 622	97. 8	98. 6	99. 1
	50. 0	49. 330	48. 654	48. 181	49. 278	48. 603	48. 130	98. 6	97. 2	96. 3
		48. 328	47. 872	47. 821	48. 277	47. 821	47. 770	96. 6	95. 6	95. 5
		47. 394	47. 335	46. 820	47. 343	47. 284	46. 769	94. 7	94. 6	93. 5

铅铈中测镉加标回收率: 87. 2% —99. 1%。

铅铈中测锡加标回收率: 90. 0% —100. 6%。

表8- 表11 加标回收率实验: 铁82. 6% —108. 9%、铜93. 7% —111. 4%、镉87. 2% —99. 1%、锡90. 0% —100. 6% 之间, 测定结果准确, 满足测定铅铈中铁、铜、镉、锡的需要。

表 11 铅铈样品中测锡加标回收实验 (n= 9. μg)										
本底值	加入量	测定值			回收量			回收率 (%)		
3. 707	10. 0	13. 456	12. 712	13. 297	9. 749	9. 005	9. 590	97. 5	90. 0	95. 9
		13. 446	13. 216	12. 813	9. 739	9. 509	9. 106	97. 4	95. 1	91. 1
		13. 771	13. 078	13. 163	10. 064	9. 371	9. 456	100. 6	93. 7	94. 6
	20. 0	22. 772	22. 810	23. 232	19. 065	19. 103	19. 525	95. 3	95. 5	97. 6
		23. 249	23. 060	22. 907	19. 542	19. 353	19. 200	97. 7	96. 8	96. 0
		22. 389	22. 581	23. 101	18. 682	18. 874	19. 394	93. 4	94. 4	97. 0
	30. 0	31. 875	32. 515	33. 572	28. 167	28. 808	29. 865	93. 9	96. 0	99. 6
		32. 099	32. 397	32. 212	28. 392	28. 690	28. 505	94. 6	95. 6	95. 0
		32. 508	32. 121	32. 556	28. 801	28. 414	28. 849	96. 0	94. 7	96. 2
	40. 0	41. 922	41. 582	41. 612	38. 215	37. 875	37. 905	95. 5	94. 7	94. 8
		41. 006	42. 291	41. 138	37. 299	38. 584	37. 431	93. 2	96. 5	93. 6
		42. 331	42. 503	42. 571	38. 624	37. 796	38. 864	96. 6	97. 0	97. 2
	50. 0	52. 049	51. 650	51. 259	48. 342	47. 943	47. 552	96. 7	95. 9	95. 1
		51. 355	51. 478	51. 072	47. 648	47. 771	47. 365	95. 3	95. 5	94. 7
		50. 555	50. 807	50. 464	46. 848	47. 100	46. 757	93. 7	94. 2	93. 5

4 测量不确定度评估^[8, 9]

4. 1 标准溶液不确定度(u_1)

配制标准工作溶液的铁、铜、镉、锡储备液系国家标准储备液, 元素质量数的变化忽略, $u_{s1} \approx 0$; 试剂纯度引起的不确定 $u_{s2} \approx 0$;

用 10mL 标准 A 级玻璃移液管配制标准溶液, $\Delta V = \pm 0.02\text{mL}$, 不确定度 $u_{V1} = 0.02 / \sqrt{3} = 0.012\text{mL}$;

配制标准溶液用容量瓶不确定度, 50mL 毫升 A 级容量瓶配制标准溶液, 体积误差 $\Delta V = \pm 0.05\text{mL}$, 不确定度 $u_{V2} = 0.05 / \sqrt{3} = 0.029\text{mL}$; 溶液体积随温度变化的膨胀系数: $2.1 \times 10^{-4} \text{mL} / ^\circ\text{C}$, 假设测定时实验室的温度变动 $\Delta t = \pm 5^\circ\text{C}$, $u_{V3} = (50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0.030\text{mL}$; 玻璃容量瓶膨胀系数较小, 随温度变化忽略, 由分取、定容体积引起的不确定度:

$$u_{s3} = (u_{V1}^2 + u_{V2}^2 + u_{V3}^2)^{1/2} = 0.043\text{mL}.$$

标准溶液不确定度 u_s 的合成:

$$u_s = (u_{s1}^2 + u_{s2}^2 + u_{s3}^2)^{1/2} = 0.043(\text{mL})$$

标准溶液定容于 50mL, 则相对标准偏差 $u_{rel(s)} = u_s / 50 = 0.086\%$

表 12 仪器稳定性 (n= 10, μg)

本底值	加入量	测定值						平均值	标准偏差	相对标准偏差 RSD(%)
Fe 23.772	10.0	33.607	33.680	33.301	33.712	32.975		33.026	0.513	1.55
		32.749	32.765	32.640	32.344	32.483				
	20.0	41.174	41.266	42.167	41.580	41.722		41.100	0.650	1.58
		41.145	40.883	40.764	40.295	40.002				
	30.0	56.380	56.440	56.187	54.703	53.710		54.644	1.816	3.32
		53.470	53.120	52.430	52.620	57.381				
	40.0	58.047	58.263	58.360	58.282	59.594		59.130	1.074	1.82
		59.216	60.202	60.725	60.564	58.047				
	50.0	69.199	68.412	67.493	67.636	67.224		67.405	0.877	1.30
		67.552	66.619	66.980	66.375	66.563				
Cu 9.340	10.0	20.254	20.258	20.347	20.345	20.345		20.379	0.081	0.40
		20.444	20.441	20.476	20.439	20.445				
	20.0	28.879	28.954	31.259	31.216	31.188		30.691	0.944	3.08
		31.197	31.120	30.832	31.035	31.234				
	30.0	42.585	42.221	42.270	42.270	42.257		42.036	1.022	2.43
		39.151	42.293	42.310	42.429	42.575				
	40.0	51.712	51.978	51.799	51.720	51.752		50.916	1.726	3.39
		47.770	47.528	51.496	51.699	51.710				
	50.0	61.623	61.243	56.818	56.342	61.557		59.420	2.590	4.36
		61.275	61.455	56.337	56.180	61.372				
Cd 0.051	10.0	9.110	9.045	9.045	9.036	8.912		8.906	0.166	1.86
		8.923	8.826	8.834	8.776	8.557				
	20.0	19.058	19.161	19.431	19.303	19.456		19.098	0.290	1.52
		19.222	19.142	18.906	18.754	18.552				
	30.0	29.100	29.323	29.613	29.229	29.086		28.991	0.349	1.20
		28.956	28.837	28.654	28.618	28.495				
	40.0	37.763	37.423	37.846	37.716	38.468		38.369	0.827	2.16
		38.536	39.164	39.486	39.673	37.613				
	50.0	49.330	48.654	48.181	48.328	47.872		47.824	0.850	1.78
		47.821	47.394	47.335	46.820	46.509				
Sn 3.707	10.0	13.456	12.712	13.297	13.446	13.216		13.234	0.315	2.38
		12.813	13.771	13.078	13.163	13.390				
	20.0	22.772	22.810	23.232	23.249	23.060		22.840	0.336	1.47
		22.907	22.389	22.581	23.101	22.295				
	30.0	31.875	32.515	33.572	32.099	32.397		32.436	0.459	1.42
		32.212	32.508	32.121	32.556	32.500				
	40.0	41.922	41.582	41.612	41.006	42.291		41.852	0.558	1.33
		41.138	42.331	42.503	42.571	41.569				
	50.0	52.049	51.650	51.259	51.355	51.478		51.153	0.501	0.98
		51.072	50.555	50.807	50.464	50.842				

4.2 样品处理过程的不确定度(u_m)

样品称量不确定度: 用 Mettler 天平、最小读数 0.0001g, 称取铅样品 0.2—1.0g, 天平波动造成的误差 $\pm 0.0001\text{g}$, 均匀分布, 按 B 类评估, 则称量不确定度 $u_{m1} = 0.0001 / \sqrt{3} = 5.77 \times 10^{-5}\text{g}$ 。

以称量 0.2g 铅计算, 相对不确定度 $u_{rel(1)} = u_{m1} / 0.2 = 2.88 \times 10^{-4} = 0.028\%$

试液体积不确定度: 用 50mL 毫升 A 级玻璃容量瓶定容试样液, 体积允许误差 $\pm \Delta V = 0.05\text{mL}$, 不确定度 $u_{v1} = 0.05 / \sqrt{3} = 0.029\text{mL}$; 溶液随温度变化的膨胀系数 2.1×10^{-4} 温度变动, $\Delta t = \pm 5^\circ\text{C}$, $u_{v2} = (50 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) / \sqrt{3} = 0.030\text{mL}$; 玻璃容量瓶膨胀系数较小, 随温度变化忽略, 试液体

积不确定度 $u_{m2} = (u_{v1}^2 + u_{v2}^2)^{1/2} = 0.042(\text{mL})$ 。试液定容于 50mL, 则相对标准偏差:

$$u_{rel(2)} = u_{m2}/50 = 0.042/50 = 8.35 \times 10^{-4} = 0.084\%$$

$$\text{试样处理不确定度合成 } u_{rel(m)} = (u_{rel(1)}^2 + u_{rel(2)}^2)^{1/2} = 0.089\%。$$

4.3 仪器稳定性

用铅锭 2# 样品测定铁、铜、镉、锡加标回收率实验, 测定仪器稳定性, 测定结果见表 12。

实验结果表明, 浓度为 0.2—1.00 $\mu\text{g/mL}$ 时, 测定铁、铜、镉、锡相对标准偏差与检出限的相对标准偏差(表 5) 接近, 选取较大值, 仪器测定相对标准偏差:

铁 $\text{RSD} \leq 3.32\%$, 铜 $\text{RSD} \leq 4.36\%$, 镉 $\text{RSD} \leq 2.16\%$, 锡 $\text{RSD} \leq 3.26\%$ (锡以表 5 RSD 计)。

仪器测量不确定度: $u_{rel(\text{Fe})} = 3.32\%$ 、 $u_{rel(\text{Cu})} = 4.36\%$ 、 $u_{rel(\text{Cd})} = 2.16\%$ 、 $u_{rel(\text{Sn})} = 3.26\%$ 。

4.4 不确定度合成

本研究的测量不确定度来自于标准溶液配制、样品处理、仪器稳定性三方面, 三个分量不相关, 按测量不确定度原理, 合成相对不确定度:

$$\text{铁 } U_{rel} = (u_{rel(s)}^2 + u_{rel(m)}^2 + u_{rel(\text{Fe})}^2)^{1/2} = 3.32\%$$

$$\text{铜 } U_{rel} = (u_{rel(s)}^2 + u_{rel(m)}^2 + u_{rel(\text{Cu})}^2)^{1/2} = 4.36\%$$

$$\text{镉 } U_{rel} = (u_{rel(s)}^2 + u_{rel(m)}^2 + u_{rel(\text{Cd})}^2)^{1/2} = 2.16\%$$

$$\text{锡 } U_{rel} = (u_{rel(s)}^2 + u_{rel(m)}^2 + u_{rel(\text{Sn})}^2)^{1/2} = 3.26\%$$

置信概率 $P = 95\%$, $K = 2$, 扩展不确定度 $U_{95, rel} = K \times U_{rel}$, 测铁 $U_{rel} = 6.62\%$ 、测铜 $U_{rel} = 8.72\%$ 、测镉 $U_{rel} = 4.32\%$ 、测锡 $U_{rel} = 6.52\%$ 。

测量不确定度表示(X 为测定值):

$$\text{Fe}(\text{mg/kg}) = X \pm X \times 6.62\%;$$

$$\text{Cu}(\text{mg/kg}) = X \pm X \times 8.72\%;$$

$$\text{Cd}(\text{mg/kg}) = X \pm X \times 4.32\%;$$

$$\text{Sn}(\text{mg/kg}) = X \pm X \times 6.52\%。$$

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. 铅锭[S]. GB/T 469-2005. 北京: 国家质检总局、国家标准委., 2005. 1—7.
- [2] 中华人民共和国国家标准. 铅及铅合金化学分析方法[S]. GB/T 4103-2000. 北京. 国家质检总局、国家标准委., 2000. 1—6, 14—22.
- [3] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 208—224.
- [4] 北京大学化学系. 仪器分析教程[S]. 北京: 北京大学出版社, 1997. 112—119.
- [5] 加里D. 克里斯琴(美). 分析化学[M]. 第3版. 王令今. 张振宇(译). 北京: 化学工业出版社, 1988. 493.
- [6] 吴辛友, 袁盛铨, 翟金铨. 分析试剂的提纯与配制手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 263—333.
- [7] Douglas C. Montgomery(美). 实验设计与分析[M]. 汪仁官. 陈荣昭译. 北京: 中国统计出版社, 1998. 15—50.
- [8] 刘智敏. 实验室认可中的不确定度和统计分析[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007. 109—136.
- [9] 宋明顺. 测量不确定度评定与数据处理[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000. 24—162.

Determination of Iron, Copper, Cadmium and Tin in Lead and Lead Alloys by ICP-AES

LIANG Wen-Jun ZHU Hong-Yu CAI Si-Lai FAN Yun JIANG Yun-Hua LI Hui

(Technology Center Yunnan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 429 Dianchilu, Kunming 650228, P.R. China)

Abstract The lead and lead alloys were digested by HNO_3 , and the amounts of Iron, Copper, Cadmium and Tin were determined by ICP-AES. The recovery rates are Fe 82.6%—108.9%, Cu 93.7%—111.4%, Cd 87.2%—99.1%, Sn 90.0%—100.6%. The relative standard deviation (RSD) are $\text{Fe} \leq 3.32\%$, $\text{Cu} \leq 4.36\%$, $\text{Cd} \leq 2.16\%$, $\text{Sn} \leq 3.26\%$. The method is simple, rapid, accurate and suitable for lead and lead alloys examination.

Key words ICP-AES, Lead, Lead Alloys, Iron, Copper, Cadmium, Tin.