

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定贵金属合金电镀废水中钯含量不确定度评定

谢卓森

励福（江门）环保科技股份有限公司，广东 江门 529000

DOI:10.61369/ME.2025110055

摘要：本研究聚焦于运用电感耦合等离子体原子发射光谱技术，对贵金属合金电镀废水里钯元素含量的不确定度进行了全面且系统的评估与分析。研究过程中，重点对样品移取、体积定容、标准溶液制备及标准曲线拟合等关键检测环节进行了不确定度溯源与分析。结果表明，标准溶液的配制过程以及标准曲线的拟合精度，是制约该检测方法结果不确定度水平的核心影响因素。95%的置信区间内，当样品中的钯含量0.0795mg/mL时，测量结果为 0.0795 ± 0.0008 mg/mL, $k=2$ 。

关键词：电感耦合等离子体原子发射光谱法；钯含量；不确定度评定

Evaluation of Uncertainty in the Determination of Palladium Content in Electroplating Wastewater of Precious Metal Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

Xie Zhuosen

Lifu (Jiangmen) Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jiangmen, Guangdong 529000

Abstract : This study focuses on the comprehensive and systematic assessment and analysis of the uncertainty of palladium content in electroplating wastewater of precious metal alloys by using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. During the research, the uncertainty traceability and analysis were focused on key detection links such as sample transfer, volume calibration, standard solution preparation, and standard curve fitting. The results indicated that the preparation process of standard solutions and the fitting accuracy of standard curves were the core influencing factors restricting the uncertainty level of the detection method's results. Within a 95% confidence interval, when the palladium content in the sample was 0.0795 mg/mL, the measurement result was 0.0795 ± 0.0008 mg/mL, with $k = 2$.

Keywords : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; palladium content; uncertainty assessment

前言

贵金属合金电镀行业在生产过程中产生大量废水，其中常含有金、银、铂、钯、铱等贵金属元素^[1]。此类废水不仅潜在环境风险高，更因其含有稀贵金属而具备显著资源回收价值，合理回收对实现资源循环、降低原料成本具有重要经济与环境意义。因此，在回收处理前，对目标元素进行准确检测是必要环节，也有助于推动产业链的技术升级与生产效率提升，促进产业经济高质量发展。当前，电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）凭借高灵敏度、优异的多元素同步分析性能及宽线性范围等核心优势，已发展成为复杂基体样品中痕量贵金属检测领域的主流技术手段。然而，实际检测过程中多个环节可能引入测量不确定度，影响最终结果的准确性与可比性，系统评估这些不确定度来源对提升分析方法可靠性至关重要。

本文依照 GB/T 43753.1-2024《贵金属合金电镀废水化学分析方法第1部分：金、银、铂、钯、铱含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法》^[2]和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》，参考 ISO/IEC GUIDE 98-4—2012《测量不确定度第4部分：合格评定中的测量不确定度应用》^[3]，对该方法在样品移取、定容、标准溶液配制及标准曲线拟合等环节引入的测量不确定度进行系统评定，识别影响分析结果的关键因素，为分析质量控制提供依据，从而提高检测结果的准确性与可靠性。通过量化各环节的不确定度贡

献,不仅可为实验室内部质量控制提供数据支持,也可为方法优化及标准化操作提供参考。

研究结果表明,标准溶液的配制过程与标准曲线的拟合精度,是主导该检测方法测量结果不确定度的核心因素。在95%置信区间($k=2$)下,当废水中钯含量为0.0795 mg/mL时,其测量结果可表示为 0.0795 ± 0.0008 mg/mL。这说明在严格控制样品前处理与仪器操作的条件下,该方法具备较好的测量重复性与可信度,可为贵金属回收工艺的精准控制与效益评估提供可靠数据支持。未来工作中,可进一步探索不同基体干扰下的不确定度变化,以及通过增加平行测定与优化标准曲线设计等方式进一步降低整体不确定度水平。

一、实验部分

(一) 主要仪器与试剂

在本项研究中,所使用的分析设备是电感耦合等离子体发射光谱仪,其具体型号为ICP-6300,此仪器是由赛默飞世尔科技这一知名企业制造的。

单标线移液管:1、2、5、10、20、50 mL, A级;
单标线容量瓶:100 mL, 250 mL A级;
高氯酸($\rho=1.76$ g/mL);
硝酸($\rho=1.42$ g/mL);
盐酸($\rho=1.19$ g/mL);
硝酸(1+2);
盐酸(1+9);
混合酸(1+3+4):1体积硝酸($\rho=1.42$ g/mL)、3体积盐酸($\rho=1.19$ g/mL)和4体积水混匀,用时现配;
钯标准溶液:1000 μ g/mL,相对扩展不确定度为0.4%($k=2$),钢研纳克检测技术股份有限公司;

实验用水为超纯水。

(二) 实验方法

根据国家标准GB/T 43753.1-2024《贵金属合金电镀废水化学分析方法 第1部分:金、银、铂、钯、铱含量的测定——电感耦合等离子体原子发射光谱法》的相关规定,废水中钯元素的检测需遵循以下分析流程:

使用移液管准确移取5.00 mL样品,经高氯酸消解以彻底去除有机物干扰,再以混合酸(硝酸-盐酸体系)进行溶解,确保钯离子完全转入溶液。随后,将溶液转移至100 mL容量瓶中,以超纯水定容至刻度,摇匀后得到待测试液。使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),在仪器最佳工作条件下,选择钯的特征谱线进行测定,通过标准曲线法计算试液中钯的质量浓度。同时,按照相同步骤制备试剂空白溶液,用于校正背景干扰和系统偏差,确保测定结果的准确性。为评估方法可靠性,实验中还设置了平行样品和加标回收试验,验证方法的重复性与准确度。该方法操作规范,灵敏度高,适用于电镀废水中痕量钯的定量分析,为后续的资源回收和环境监控提供了可靠的技术支持。

二、测量模型

按照标准GB/T 43753.1-2024规定,用标准曲线法测定样品里钯含量的计算公式是:

$$\rho_x = \frac{(\rho_i - \rho_0) * V}{1000 * V_0}$$

式中: ρ_i —试料溶液中被测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)

V —试料溶液定容体积,单位为毫升(mL);

ρ_0 —空白溶液中被测元素质量浓度单位是毫克每升(mg/L);

V_0 —试料取样体积,单位为毫升(mL)。

(一) 测量不确定度来源

实验测量结果的不确定度来源可按实际测量流程和所用数学模型归纳为五类:一是样品移取体积的不确定度,来源于玻璃量器本身容量允许误差以及温度变化引起的液体热胀冷缩;二是样品定容过程的不确定度,同样受玻璃量器容量允差和温度变化导致的体积膨胀影响;三是样品溶液检测阶段引入的不确定度,包括标准物质稀释操作带来的不确定度和标准曲线拟合产生的不确定度;四是重复性相关的不确定度,其中样品移取与溶液测定的重复性所对应的相对标准不确定度已统一计入总重复性不确定度,后续分析不再单独重复计算;五是数值修约操作引起的测量不确定度。

(二) 测量数学模型

鉴于式(1)所呈现的特性,即其中的各个输入量均为互不相关且以指数形式相乘的变量,经过推导能够得出钯含量测定相对标准不确定度的具体表达式,如下所示:

$$u_{\text{rel}}(\rho) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_i) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(V_0)} \quad (2)$$

式中: $u_{\text{rel}}(\rho)$ ——代表对样品中钯含量进行测定后所得到结果的相对标准不确定度;

$u_{\text{rel}}(\rho_i)$ ——表示因对样品溶液浓度开展测定工作而引入的相对标准不确定度;

$u_{\text{rel}}(V)$ ——是与样品定容体积相关的相对标准不确定度;

$u_{\text{rel}}(V_0)$ ——则对应着样品移取体积所产生的相对标准不确定度。

三、测量不确定度的评定

(一) 样品移取体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V_0)$

在玻璃器皿的校正标准中,明确规定以20°C作为标准校正温度。在这个特定温度下,水具有特定的体积膨胀特性,其体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。在实际的实验室操作环境里,若环境温

度的波动幅度被严格把控在 $\pm 5^\circ\text{C}$ 这个区间内，那么对于容量为 5mL 的单标吸量管而言，其不确定度的来源以及相应的分析状况可参照以下内容：

(1) 移液管刻度值偏差带来的不确定度。5mL 单标吸量管校正证书显示相对扩展不确定度 0.005mL，扩展因子 $k=2$ ，不确定度 (ΔV_0) 为 0.0025mL。

(2) 温度波动引入的不确定度。5mL 溶液因温差产生的体积变化量为 0.00525mL，计算依据是 $5 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}$ ，按均匀分布处理后得到：

$$u(T_0) = \frac{0.00525}{\sqrt{3}} = 0.00303 \text{ (mL)}$$

(3) 读数重复性引入的不确定度。用 5mL 移液管重复移取液体 10 次，统计得出标准偏差为 0.004mL，据此算得：

$$u(\text{rep}_0) = \frac{0.004}{\sqrt{10}} = 0.00126 \text{ (mL)}$$

$$u(V_0) = \sqrt{u^2(\Delta V_0) + u^2(T_0) + u^2(\text{rep}_0)} = 0.00412$$

其相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(V_0) = \frac{u(V_0)}{5} = 0.00082$$

(二) 样品定容体积引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

(1) 移液管刻度值偏差引入的不确定度，参考校正证书中 100mL 容量瓶的扩展不确定度为 0.03mL，扩展因子 $k=2$ ，由此得到不确定度 (ΔV_0) 为 0.015mL。

(2) 温度波动引入的不确定度。100 毫升溶液体积因温度波动改变 0.105 毫升，计算方法是 $100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}$ ，按均匀分布处理后得出：

$$u(T) = \frac{0.105}{\sqrt{3}} = 0.06062 \text{ (mL)}$$

(3) 由读数重复性所引入的不确定度：用 100mL 容量瓶装纯水定容到标线并称重，重复操作 10 次，统计得到标准偏差 0.02mL，由此算出：

$$u(\text{rep}) = \frac{0.02}{\sqrt{10}} = 0.00632 \text{ (mL)}$$

$$u(V) = \sqrt{u^2(\Delta V) + u^2(T) + u^2(\text{rep})} = 0.06277$$

相对标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{u(V)}{100} = 0.00062$$

(三) 样品溶液浓度测定的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$

1. 标准溶液配制引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(S)$

在开展标准溶液配制工作的时候，所引入的相对标准不确定度，其产生的主要源头可归结为两个层面。其中一个关键层面便是源于对标准溶液进行稀释操作时所引发的相对标准不确定度，其二是标准物质自身量值特性所带来的相对标准不确定度。根据该标准物质证书上明确记录的信息，其标准溶液浓度存在相对扩展不确定度，数值为 0.4%，且对应的扩展因子 k 取值为 2。基于这些数据，经过合理推导与计算，能够得出由于对标准物质进行赋值这一操作，所引入的相对标准不确定度为 0.002。稀释过程产生的不确定度核心来源为实验所用容量器具，具体涵盖容量器具校准带来的不确定度，以及温度变化对溶液体积影响所引发的不确定度。在本实验进行标准溶液稀释操作的过程中，所使用的容量器具种类丰富。具体而言，选用了 100mL 且等级为 A 级的容量瓶，同时还配备了规格分别为 5mL、10mL、15mL、20mL 以及 30mL 的 A 级单标线移液管。对于上述涉及的不确定度分量，均采用三角分布的方式开展统计处理工作，其中分布系数 k 确定取值为 $\sqrt{6}$ 。各不确定度分量所对应的详细参数情况见表 1。此外，在实际稀释操作中，还会涉及人为操作因素引入的波动，如溶液的转移效率、定容终点判断的一致性等，这些因素虽然难以完全定量评估，但其影响可通过规范操作和增加平行实验得到一定控制。为确保稀释过程的精度，实验中所有玻璃容器均在使用前经过严格校准，操作环境温度控制在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 范围内，以减少温度波动引起的体积变化。每一级稀释步骤均按照标准操作规程重复进行，并记录操作过程中的关键参数，如实际使用体积、环境温度等，以便于后续不确定度的系统合成与评估。综合这些因素，可更全面、真实地反映标准溶液配制过程中的不确定度构成，为进一步优化实验条件提供依据。

表 1 玻璃器皿的不确定度

玻璃器皿	容量引入的标准不确定度 /mL	温度引入的标准不确定度 /mL	读数重复性引入的不确定度 /mL	合成标准不确定度 /mL	合成相对标准不确定度
100 mL 量瓶	0.015	0.06062	0.00632	0.06277	0.00062
250 mL 量瓶	0.025	0.15155	0.01265	0.15412	0.00062
1 mL 移液管	0.001	0.00061	0.00032	0.00121	0.00121
2 mL 移液管	0.0015	0.00121	0.00063	0.00203	0.00101
5 mL 移液管	0.0025	0.00303	0.00126	0.00413	0.00083
10 mL 移液管	0.0025	0.00606	0.00253	0.00703	0.00070
20 mL 移液管	0.005	0.01212	0.00506	0.01405	0.00070
50 mL 移液管	0.005	0.03031	0.01265	0.03322	0.00066

在标准溶液的配制流程中，所使用的容量器具包括 7 个 100mL 容量瓶、1 个 250mL 容量瓶，以及不同规格的单标线移液管（2 个 1mL、1 个 2mL、1 个 5mL、1 个 10mL、1 个 20mL、2 个 50mL）。基于上述配制所用器具及操作流程，计算得出标准溶液稀释过程对应的标准不确定度如下：

$$u_{\text{rel}}(D) = \sqrt{7u_{\text{rel}}^2(100) + u_{\text{rel}}^2(250) + 2u_{\text{rel}}^2(1) + u_{\text{rel}}^2(2) + u_{\text{rel}}^2(5) + 2u_{\text{rel}}^2(10) + u_{\text{rel}}^2(20) + u_{\text{rel}}^2(50)} = 0.00302.00$$

标准溶液配制引入的相对标准不确定度由 $u_{\text{rel}}(B)$ 和 $u_{\text{rel}}(D)$ 合成，结果为：

$$u_{\text{rel}}(S) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(B) + u_{\text{rel}}^2(D)} = 0.00363 \text{ 0.0115}$$

2. 标准曲线拟合引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(N)$

在本实验中, 运用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES) 对一组钯标准工作溶液展开检测分析。具体操作是以溶液里钯的浓度数值作为横坐标, 与之相对应的发射光强度数值作为纵坐标, 开展线性回归分析工作。实验过程中精心设置了 5 个不同浓度的水平, 对于每个浓度点, 都独立且重复地进行 3 次测量, 随后取这 3 次测量结果的平均值来参与拟合。经过一系列严谨操作, 最终得到的标准曲线方程为 $y = 2925.3x + 75.289$, 同时算出相关系数 $r = 0.99994$ 。对于此次拟合过程中所产生的标准偏差, 以及该过程引入的不确定度 $u(N)$, 能够依据特定的公式来开展计算:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b\rho_i + a)]^2}{n-2}} \quad (3)$$

表2 标准曲线实验数据和中间计算结果

标准溶液编号	标准溶液质量浓度 / (mg · L ⁻¹)	A _i	b _i + a	A _i - (b _i + a)	$\rho_i /$ (mg · L ⁻¹)	$\bar{\rho} /$ (mg · L ⁻¹)	$\rho_i - \bar{\rho} /$ (mg · L ⁻¹)
STD1_1	0.04	176.3	192.301	-16.001			-1.223
STD1_2	0.04	182.6	192.301	-9.701			-1.223
STD1_3	0.04	174.8	192.301	-17.501			-1.223
STD2_1	0.1	352.4	367.819	-15.419			-1.165
STD2_2	0.1	358	367.819	-9.819			-1.165
STD2_3	0.1	353.7	367.819	-14.119			-1.165
STD3_1	0.2	666.9	660.349	6.551			-1.057
STD3_2	0.2	662.3	660.349	1.951			-1.057
STD3_3	0.2	661.3	660.349	0.951			-1.057
STD4_1	0.5	1548	1537.939	10.061	3.975	1.263	-0.758
STD4_2	0.5	1535	1537.939	-2.939			-0.758
STD4_3	0.5	1531	1537.939	-6.939			-0.758
STD5_1	1	3026	3000.589	25.411			-0.251
STD5_2	1	3072	3000.589	71.411			-0.251
STD5_3	1	3028	3000.589	27.411			-0.251
STD6_1	2	5919	5925.889	-6.889			0.725
STD6_2	2	5913	5925.889	-12.889			0.725
STD6_3	2	5901	5925.889	-24.889			0.725
STD7_1	5	14620	14701.789	-81.789			3.729
STD7_2	5	14720	14701.789	18.211			3.729
STD7_3	5	14760	14701.789	58.211			3.729

根据表2中的相关数据代入对应公式进行计算, 经运算得到标准偏差 SR 为 31.73, 拟合不确定度 $u(N)$ 为 0.0105, 由此可得标准曲线拟合引入的相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}(N) = \frac{u(N)}{\bar{n}} = 0.0026$$

样品溶液浓度测定的相对标准不确定度由两部分合成, 一是标准溶液配制过程带来的相对标准不确定度, 二是标准曲线拟合产生的相对标准不确定度, 计算结果为:

$$u(N) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{n}_0 - \bar{n})^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{n}_i - \bar{n})^2}} \quad (4)$$

$$u_{\text{rel}}(N) = \frac{u(N)}{\bar{n}} \quad (5)$$

式中: n—标准曲线溶液的测定总次数, $n=7 \times 3=21$;

A_i —标准曲线溶液各点的光学强度;

b—标准曲线的斜率;

a—标准曲线的截距;

p—样品溶液的测定总次数;

ρ_i —标准系列溶液的钯浓度;

ρ_0 —样品溶液中钯溶液浓度;

\bar{n} —标准系列溶液中钯的平均浓度。

标准曲线实验数据和中间计算结果见表2。

$$u_{\text{rel}}(\rho_i) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(S) + u_{\text{rel}}^2(N)} = 0.0044$$

将样品定容体积与移取体积对应的相对标准不确定度代入式 (2) 进行计算, 得到钯含量测定的相对标准不确定度, 据此进一步算出 B 类标准不确定度评定值:

$$u_B(\bar{n}) = u_{\text{rel}}(\bar{n}) \times \bar{n} = 0.000358 \text{ mg/mL}$$

(四) 测量重复性引入的标准不确定度

实验移取 5.00ml 溶液定容到 100ml 后做平行试验, 每份样品

溶液连续测7次，结果列在表3里。

表3 样品钯浓度的测定结果

样品溶液编号	质量浓度 mg/mL	质量浓度 mg/mL
6#	0.0788、0.0791、0.0791 0.0802、0.0797、0.0799、0.0800	0.0795

选 A 类评定方式 用贝塞尔公式算标准差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n-1}} = 0.0005 \text{ mg/mL}$$

据此算出：

$$u(\rho_R) = \frac{s}{\sqrt{7}} = 0.000189 \text{ mg/mL}$$

四、样品中钯含量测定的合成标准不确定度

钯含量测定结果合成标准不确定度为：

$$u(\rho) = \sqrt{u_B^2(\rho) + u^2(\rho_R)} = 0.0004048 \text{ mg/mL}$$

五、合成标准不确定度的评定及结果报告

依 JJF1059.1-2012 规定 普通测量置信概率 95% 时取包含因子 k 为 2 扩展不确定度这样计算：

$$U = 2 \times 0.0004048 \text{ mg/mL} = 0.0008096 \text{ mg/mL} \approx 0.0008 \text{ mg/mL}$$

用电感耦合等离子体发射光谱法测贵金属合金电镀废水里的钯含量，结果是 0.0795 ± 0.0008 毫克每毫升， k 等于 2。

六、结语

测量不确定度分量评定显示用电感耦合等离子体发射光谱法测《贵金属合金电镀废水化学分析方法 第1部分：金、银、铂、钯、铱含量》时，标准溶液的配制环节与标准曲线的拟合过程，是对测量不确定度产生较大影响的关键因素。使用 ICP-AES 法测定时，可采取以下措施以有效控制并降低不确定度：首先，应适当增加标准溶液及样品溶液的平行测定次数，通过统计手段减小随机误差的影响；其次，必须重视仪器设备的日常维护与定期校准，确保其光学系统清洁、进样系统稳定、检测器响应线性良好，维持仪器处于最佳工作状态；此外，标准系列溶液的配制须严格遵循操作规程，使用经检定合格的量具，控制实验室环境温度，避免交叉污染，并选用可溯源的标准物质；同时，应优化标准曲线设计，合理设置浓度梯度与点数，提高拟合质量与覆盖范围；最后，操作人员应接受系统培训，严格按分析方法执行每一步骤，记录完整过程信息，为不确定度评估提供可靠数据基础。通过上述综合措施，可系统性地提升检测结果的准确性与可靠性，为贵金属回收与过程控制提供更有力的技术支撑。

参考文献

- [1] 王建军, 庄宇凯, 徐剑瑛, 等. 电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金电镀废水中贵金属 [J]. 黄金, 2023, 44(10):106-108.
- [2] 全国有色金属标准化技术委员会 (SAC/TC 243). 贵金属合金电镀废水化学分析方法 第1部分：金、银、铂、钯、铱含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 :GB/T 43753.1-2024[S]. 中国标准出版社, 2024.
- [3] 全国法制计量管理计量技术委员会. 测量不确定度评定与表示 :JJF 1059.1-2012[