

如何精准测定银锭中的微量铅？ ——火焰原子吸收光谱法的 适用性探究

How to Accurately Determine Trace Lead in Silver Ingots? –
Investigating the Applicability of Flame Atomic Absorption
Spectrometry

供稿|郑莉, 王志宁, 蔡兆峰 / ZHENG Li, WANG Zhining, CAI Zhaofeng

内
容
导
读

银锭中铅的含量虽然极低（通常低于 5×10^{-6} ），却对其品质和应用有着重要影响。目前，国家标准中铅的检测范围为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ ，而实际样品中铅含量往往低于此范围。因此，我们开展了一项系统研究，验证了火焰原子吸收光谱法在检测银锭中微量铅时的可行性。研究从试剂、仪器、线性范围、检出限、精密度、回收率等多个角度入手，全面评估了该方法的适用性。结果显示，该方法线性良好（相关系数 $r > 0.997$ ），检出限低至 0.1114 mg/L ，精密度和回收率也均符合标准要求，表明本实验室具备准确检测银锭中痕量铅的技术能力。此外，我们还针对实验过程中遇到的一些实际问题，如空白样品中未检出铅时的检出限计算、极低浓度下重复性限的确定等，提出了可行的数据处理方法，希望能为同行在痕量元素分析中提供有益参考。

检测实验室进行检测方法适用性研究是建立可靠分析系统的基础，也是化学检测室实施质量控制的一种方法。在贵金属行业中，贵金属中痕量杂质含量直接影响其本身价值和应用范围^[1]，而痕量元素的检测分析对实验室的环境、人员、仪器设备、试剂及方法等要求均比较严格。因此，检测实验室引入新检测方法测定痕量元素含量时，需全面开展方

法适用性研究，以判断方法的可行性^[2]。

本次痕量铅含量测定基于 GB/T 11067.5—2006《银化学分析方法 铅和铋量的测定 火焰原子吸收光谱法》^[3]，该标准铅质量分数的测定范围为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 。采购的质量分数为 99.99% 的银锭中铅质量分数一般低于该标准测定范围下限（ 5×10^{-6} ），且企业在实际应用中需准确测定铅含

量,这进一步凸显了此次方法适用性研究的必要性。

目前,化学分析方法的适用性研究虽有权威要求性与指导性文件,如国家标准化委员会发布的《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》《分析方法检出限和定量限的评估》^[4]、《合格评定化学分析方法确认和验证指南》^[5],以及中国合格评定国家认可委员会发布的《检测和校准实验室能力认可准则》^[6];部分化学类期刊也有应用性的指导文章^[7-9],但这些文件对理化实验痕量元素测定缺乏具体实例,且文献报道的创新性检测方法研究与痕量检测方法适用性研究要求不完全一致^[9-17]。

本次检测方法的适用性研究内容包括试剂及仪器、线性范围、检出限、定量限、精密度、回收率、正确度等,覆盖范围广,其中针对随样品空白中未检出目标物的方法检出限计算、重复测定的数据无法通过内插法求得重复性限以判断数据偏差等情况的处理,以及采用统计学中的极差法、贝塞尔公式和格拉布斯准则等的数据处理方式^[16],均可为贵金属分析检测同行开展痕量元素方法验证研究提供参考。

实验部分

方法原理

本检测方法原理和操作依托银锭溶解与铅分离,通过消除银基体干扰实现铅元素富集,具体步骤如下:首先,加入体积分数为50%的硝酸溶液溶解银锭,使铅转化为可溶态离子;待银锭完全溶解后,加入25 g/L的硝酸镧作为富集剂,再加入氨水调整pH至碱性,使溶液呈氨性介质。铅离子形成氢氧化物沉淀,而银等干扰元素形成络合离子留存于溶液,实现铅与银的分离,降低银对铅测定的光谱干扰。随后,使用体积分数为98%的氨水将沉淀移入原烧杯中,向铅的氢氧化物沉淀中加入体积分数为20%的硝酸使其溶解,此时铅重新转化为可检测离子。最后,将待测溶液引入原子吸收光谱仪,用空气-乙炔火焰,在波长283.3 nm处检测铅的吸光度,并结合铅标准曲线定量分析试料中的铅含量。

仪器与试剂

本实验所用仪器信息、火焰原子吸收光谱仪的

参数、检测用试剂信息分别如表1~3所示。

表1 所用仪器信息

仪器名称	仪器型号与规格	校准有效期
电子天平	ME204E/02	2021年10月31日
火焰原子吸收光谱仪	novAA 400P	2021年6月18日
电炉	—	—
容量瓶1	50 mL	2023年7月19日
容量瓶2	100 mL	2023年9月13日
玻璃烧杯	100 mL	2023年9月20日

注:实验室用于痕量测定的仪器及标准溶液均可进行计量溯源。

表2 火焰原子吸收光谱仪测定铅元素参数

乙炔-空气/ (m ³ /s)	光电倍增 电压/V	狭缝宽 度/nm	是否氘灯 扣背景	读数延 迟时间/s
1.81×10 ⁻⁵	347	1.2	是	5
测试模式	测试时间/s	灯电流/mA	测试次数/次	波长/nm
积分	3	2	3	283.3

表3 检测用试剂信息

试剂名称	生产商	级别
氨水(体积分数98%)	昆山日尔化工有限公司	分析纯
硝酸(体积分数50%)	昆山日尔化工有限公司	分析纯
硝酸(体积分数20%)	昆山日尔化工有限公司	分析纯
硝酸镧(25 g/L)	国药集团化学试剂有限公司	分析纯
铅标准溶液(1000 mg/L)	山东省冶金科学研究院	国家标准物质

注:实验室用于痕量测定的仪器及标准溶液均可进行计量溯源。

样品处理与标样配置

样品处理依据GB/T 11067.5—2006^[3]。标样配置步骤如下:取0、5.00、10.00、15.00、20.00和25.00 mL浓度为10 mg/L的铅标准溶液,分别置于一组50 mL容量瓶中;向每个容量瓶中补加4 mL体积分数50%的硝酸,以水稀释至刻度线并混匀,即可得到浓度为0、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00 mg/L的系列标准溶液。

计算过程

首先,按式(1)计算铅的质量分数 w :

$$w = \frac{c \cdot V \times 10^{-6}}{m} \quad (1)$$

式中: c 为自工作曲线上查得的铅质量浓度,mg/L; V 为试液的总体积,mL; m 为试料的质量,g。

最后,若样品溶液的浓度小于检测限,则不计

算,报告注明“小于检测限”。

结果与分析

线性范围

对上述配置的标准溶液进行吸光度检测(检测3次,取平均值),以检验标准曲线的线性和重复性。主要判断依据为:分别对2次检测出的平均值进行拟合,通过拟合曲线的相关系数判断线性是否良好,同时通过标准曲线的相关系数和平均浓度差异,判断重复性是否良好,具体结果分别如表4

所示。

测试方法中,铅校准曲线浓度范围均匀设置6个标准点,包括空白和1个低浓度标准点,每个点测定3次,取其平均值。当 $r>0.997$,表明该元素在0~5.0 mg/L标准曲线范围内线性良好。第1次测定 $r=0.9995$,第2次测定 $r=0.9997$,且2次测定吸光度差异较小,满足GB/T 32465—2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》^[18]中关于线性及校准的要求,说明校准曲线线性和重复性良好。

表4 标液的吸光度检测结果

铝质量浓度/(mg/L)	第1次测定		第2次测定	
	吸光度平均值/ 10^{-6}	线性方程	吸光度平均值/ 10^{-5}	线性方程
0	560		220	
1.0	2377	$y=a+bx,$	2185	$y=a+bx,$
2.0	4515	$a=0.0037661,$	4133	$a=0.0027010,$
3.0	6699	$b=0.0212581,$	6080	$b=0.0191907,$
4.0	8911	$r=0.9995$	8037	$r=0.9997$
5.0	11084		9753	

注: a , b 代表线性方程中的常量, r 代表相关系数。

方法检出限和方法定量限

由于随样品的空白中未检出铅,参照HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》^[17]中的处理方法,本研究以估计方法检出限2~5倍的低质量浓度(0.25 mg/L)作为样品,进行样品重复测定次数(n) ≥ 7 次平行测定,按照贝塞尔公式(见式(2))计算标准差,按照式(3)计算方法检出限(MDL),按照式(4)计算方法定量限(MQL)。添加低浓度的样品空白值见表5。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (3)$$

$$\text{MQL} = 10\text{MDL} \quad (4)$$

式中: S 为标准差, mg/L; ρ_i 为第 i 次检测结果, mg/L; $\bar{\rho}$ 为平均值, mg/L; n 为样品重复测定次数, $t_{(n-1, 0.99)}$ 表示自由度为 $n-1$ 的 t 分布中,右侧累计概率为99%时对应的临界值

数据分析显示,仅 ρ_2 值远小于其他值,当重复

测定次数 $n=3\sim 50$ 时,可根据格拉布准则判定测定 ρ_2 是否存在异常值;若满足式(5),则判定为异常值。

$$\frac{|\rho_i - \bar{\rho}|}{S} \geq G(\alpha, n) \quad (5)$$

式中: $G(\alpha, n)$ 为与显著水平 α 及重复测定次数 n 有关的格拉布斯临界值。

表5 添加低浓度的样品空白值 mg/L

次数	测定值	平均值, $\bar{\rho}$	标准差, S
1	0.3225		
2	0.1387		
3	0.2343		
4	0.2519		
5	0.2694		
6	0.3183	0.2681	0.0570
7	0.3233		
8	0.2886		
9	0.2728		
10	0.3161		
11	0.2131		

按概率 $p=95\%$ 、 $\alpha=0.05$ 、 $n=11$ ，得到 $G(0.05, 11)=2.234 < \frac{|\rho_i - \bar{\rho}|}{S} = 2.270$ 。因此，有 95% 的概率认为 ρ_2 为异常值，剔除 0.1387 mg/L。对剩下组数值重新计算，平均值 $\bar{\rho}=0.2810$ mg/L，标准差 $S=0.0395$ mg/L。

由表 5 可知， $\rho_7=0.3233$ 为最大值。剔除 ρ_2 后，当测定次数 $n=3\sim 50$ 时，可根据格拉布斯准则判定 ρ_7 是否存在异常值；若满足式 (5)，则判定为异常值。

按 $p=95\%$ 、 $\alpha=0.05$ 、 $n=10$ ，得到 $G(0.05, 10)=2.176 > \frac{|\rho_i - \bar{\rho}|}{S} = 1.071$ 。因此，有 95% 的概率认为 ρ_7 为非异常值，予以保留。

综上所述，当 $n=10$ 时，通过查阅 t 分布表，自由度为 9，得到 $t_{(n-1, 0.99)}=2.821$ ，则 $MDL=0.1114$ mg/L， $MQL=1.114$ mg/L。

根据 GB/T 27417—2017 中的方法^[5]，需进一步验证方法检出限的合理性；对于单一组分，若样品浓度超过方法检出限 10 倍，或低于计算出的方法检出限，需重新调整样品浓度进行测试^[17]。本次实验样品浓度为 0.25 mg/L，既未超出方法检出限 (0.1114 mg/L) 的 10 倍，又大于该检出限，因此无需调整浓度。

精度

仪器重复性

由同一检测人员在同一实验室，使用同一仪器及相同方法，在短时间内建立校准曲线后，对质量浓度为 0.2 mg/L 的有证铅标准溶液进样 7 次以上，通过曲线拟合计算的平均值与参考值之间的标准

差，评定仪器的精密度。标准浓度的测定值见表 6。

表 6 标准浓度的测定值 mg/L

理论质量浓度	测定值	平均值	标准差
0.2	0.202	0.1963	0.0043
0.2	0.190		
0.2	0.195		
0.2	0.192		
0.2	0.201		
0.2	0.196		
0.2	0.191		
0.2	0.197		
0.2	0.198		
0.2	0.201		

结果显示，仪器重复性的标准差仅为 0.0043 mg/L (实验标准差越小，数据波动越小)，且平均值接近参考值 0.2 mg/L，表明仪器精密度良好。

方法重复性

由相同人员在相同地点，采用 GB/T 11067.5—2006^[3] 中的方法，对同一型号样品进行 9 次重复测定 (自由度 $\nu=8$)。赫尔维兹公式可用于实验计算结果的精密度^[18]，重复性条件下的变异系数 (CV) 计算见式 (6)。实验重复性标准差 S_r 根据贝塞尔公式计算得出，方法重复性结果见表 7。

$$CV = 2^{(1-0.5lgw)} \quad (6)$$

根据赫尔维兹方程，计算得到变异系数 $CV=8\%$ ，当质量分数为 10^{-6} 时，重复性条件下的变异系数应为赫尔维兹方程计算值的 $1/2\sim 1/3$ 。样品的质量分数重复测定平均值仅约为 0.8×10^{-6} ，低于标准检测方法中线性内插法计算重复性限的最低质量分数 8×10^{-6} ，因此采用 $r_{rep}=3S_r$ 计算此次测定的重复性

表 7 方法重复性数据

样品编号	取样量/g	测定质量浓度/(mg/L)	质量分数/ 10^{-6}	质量分数平均值/ 10^{-6}	重复性标准差, $S_r/10^{-6}$
1	20.281	0.4180	1.031	0.8494	0.1315
2	20.350	0.4155	1.021		
3	20.081	0.3382	0.842		
4	19.992	0.2669	0.668		
5	20.003	0.3199	0.800		
6	20.000	0.3320	0.830		
7	20.008	0.2646	0.661		
8	20.102	0.3548	0.882		
9	20.051	0.3651	0.910		

限。一般标准对重复性的要求为任意 2 次测定结果的绝对值之差不超过重复性限, 本次重复性测定中, 最大值 $w_{\max}=1.031 \times 10^{-6}$, 即质量分数为 10^{-6} ; 最小值 $w_{\min}$ 为 0.661×10^{-6} , 计算得到重复性限 $r_{\text{rep}}=0.39 \times 10^{-6} > |w_{\max}-w_{\min}|=0.37 \times 10^{-6}$ 。

➤ 再现性

采用同一样品, 由不同检测员在隔一段时间后, 进行再现性实验测定, 数据见表 8。

表 8 实验再现性数据

序号	取样量/g	测定浓度/(mg/L)	质量分数/ 10^{-6}	平均质量分数/ 10^{-6}
1	20.002	0.3230	0.7995	0.8947
2	20.230	0.2776	0.6939	
3	20.224	0.4250	1.0504	
4	20.211	0.4263	1.0540	
5	20.232	0.3539	0.8755	

由于本次再现性实验重复测定次数较少, 不再适合采用贝塞尔公式计算再现性实验标准差 S_{rw} , 因此采用极差法计算:

$$S_{\text{rw}} = (w_{\max} - w_{\min}) / C_n \quad (7)$$

式中: S_{rw} 为实验标准差; $w_{\max}$ 为样品质量分数最大值; $w_{\min}$ 为样品质量分数最小值; C_n 为极差法标准差计算系数。

当 $n=5$ 时, $C_n=2.33$, 自由度 $\nu=3.6$, 则 $S_{\text{rw}}=0.1545 \times 10^{-6}$, 以百分数表示为 0.000010%。根据 Horwitz 方程, 再现性条件下的变异系数 $CV=8\%$ (质量分数), 且该 CV 值 ≤ 23 , 符合再现性分析要求。

再现性限的计算同样不适合采用本检测标准的线性内插法, 因此采用 $r'=3S_{\text{rw}}$ 计算。本次再现性测定中, 最大值 $w_{\max}=1.0540 \times 10^{-6}$; 最小值 $w_{\min}=0.6939 \times 10^{-6}$, 再现性限 $r'=0.46 \times 10^{-6} > |w_{\max}-w_{\min}|=0.36 \times 10^{-6}$ 。从重复性和再现性 2 方面研究精密度, 结果表明, 该检测室满足铅含量的分析要求。

回收率

实验通过采用有证标准样品对一批银锭进行铅加标回收率及重复性分析, 向已知浓度样品中添加从低浓度到高浓度的标准溶液, 且浓度范围涵盖关注区间 $(0.2 \sim 0.5) \times 10^{-6}$, 以考察实验的回收率。回收率的计算见式 (8), 加标回收率结果如表 9 所示。

$$R = \frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_b} \times 100\% \quad (8)$$

式中: R 为试样的加标回收率, %; ρ_m 为试样加标后仪器测定的质量浓度, mg/L; ρ_0 为试样加标前测定的浓度, mg/L; ρ_b 为理论加标质量浓度, mg/L。

表 9 加标回收率

试样质量浓度/(mg/L)	加标质量浓度/(mg/L)					回收率/%	实验偏差值/(mg/L)
	理论值	测定值1	测定值2	测定值3	测定均值		
0.2187	0.5	0.6202	0.6397	0.6665	0.6421	84.7	0.0232
0.1814	1.0	1.200	1.124	1.174	1.1660	98.5	0.0386
0.1141	1.5	1.686	1.604	1.650	1.6467	102.2	0.0411

依据《合格评定化学分析方法确认和验证指南》附表 A 中的“方法回收率偏差范围表”, 当加标回收浓度水平为 0.1~100 mg/L 时, 其加标回收率应在 80%~110%, 本次 3 组加标回收率均符合要求。

正确度

正确度分析通过对有证标准物质样品重复测定, 并结合加标回收率进行研究。对表 7 中标准质量浓度测定值的分析显示, 0.2 mg/L 标准样品重复测定的平均值为 0.1963 mg/L, 与参考值 (0.2 mg/L) 的偏差在 $\pm 10\%$ 以内。对表 9 中加标回收率数据分析

显示, 回收率均为 80%~110%, 表明正确度满足《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》。

结束语

本次方法的适用性研究范围涵盖了试剂及仪器、线性范围、检出限、定量限、精密度、回收率及正确度等方面。在 2 次重复测定中线性相关系数均在 0.997 以上, 检出限为 0.1114 mg/L, 定量限为 1.114 mg/L; 采用有证标准样品作为质控样品核查仪器的精密度, 研究了测定方法的重复性和再现性;

通过 Horwitz 方程计算变异系数评价精密度,结果均在要求范围内;通过计算重复性限与再现性限,验证任意 2 次测定结果的绝对值之差未超过重复性限或对应的再现性,加标回收率为 80%~110%;正确度的研究结合了有证标准物质样品核查和加标回收。综合上述研究分析,本实验室具备依据 GB/T 11067.5—2006 开展银铈中铅含量检测的能力。本文可为贵金属分析检测领域同行开展痕量元素方法验证提供参考。

参考文献

- [1] Morf L S, Gloor R, Haupt M, et al. Precious metals and rare earth elements in municipal solid waste-sources and fate in a Swiss incineration plant. *Waste Manage*, 2013, 33(3): 634
- [2] Ruggieri F, Alimonti A, Bocca B. Full validation and accreditation of a method to support human biomonitoring studies for trace and ultra-trace elements. *TrAC Trends Anal Chem*, 2016, 80: 471
- [3] 中华人民共和国全国质量监督检验检疫总局. GB/T 11067.5—2006 银化学分析方法 铅和铈量的测定 火焰原子吸收光谱法. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [4] 中华人民共和国全国质量监督检验检疫总局. GB/T 27415—2013 分析方法检出限和定量限的评估. 北京: 中国标准出版社, 2013
- [5] 中华人民共和国全国质量监督检验检疫总局. GB/T 27417—2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [6] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则. 北京: 中国计量出版社, 2018
- [7] 冯秀梅, 陈君. 化学分析方法验证和确认的应用研究. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 61
- [8] 张勇, 王燕. 浅谈检验检测机构标准方法的验证. 中国计量, 2020(10): 48
- [9] 张利, 蒋祥飞. GB/T15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》中铜的测定方法适应性验证. 酿酒, 2020, 47(5): 104
- [10] Fioravante A D L, Augusto C R, Cunha V S D, et al. Validation and comparison of calibration techniques for measurements of carbon dioxide in atmospheric air standards. *J Environ Prot*, 2018, 9(1): 34
- [11] 董艳敏. 矿石中金银铜铅锌的测定及不确定度探讨. 化工管理, 2018(12): 102
- [12] 于雪, 孙红珍, 贾旭东, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定丁辛醇废水中钠的不确定度评估. 油气田环境保护, 2025, 35(2): 49
- [13] 汤金阳. 食品中氯丙醇类化合物的方法验证. 中国食品, 2025(4): 133
- [14] Zhang X C, Boyert N, Mitro M, et al. Development and validation of a free carbamazepine assay on an automated chemistry analyzer. *J Appl Lab Med*, 2020, 5(2): 357
- [15] 周威, 马玉新, 杨任游, 等. 纺织品中稀土含量测试标准的验证方法. 实验室研究与探索, 2025, 44(1): 50
- [16] 中国计量测试学会组. 一级注册计量师基础知识及专业实务. 4 版. 北京: 中国质检出版社, 2017
- [17] 环境保护部. HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则. 北京: 中国环境出版集团, 2010
- [18] 中华人民共和国全国质量监督检验检疫总局. GB/T 32465—2015 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求. 北京: 中国标准出版社, 2016

作者简介: 郑莉 (1988—), 女, 四川省资阳人, 质量工程师, 2014 年毕业于哈尔滨工业大学复合材料专业。主要研究方向: 质量控制管理。通信地址: 湖北省武汉市洪山区七一二社区; Email: 757359436@qq.com。