

电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金首饰的影响因素分析

王 萍^{1,2,3}, 姜来常^{3,4}, 祝培明¹, 刘雪松^{1,2}, 李桂华^{1,2}(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心; 2. 山东省计量科学研究院;
3. 山东省社会公正计量行; 4. 平阴县安全生产监督管理局)

摘要:总结了电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金首饰中贵金属含量的影响因素,并对如何避免各因素带来的检测误差进行了探讨。通过规范取样方法和制样过程,选择合适的实验参数和分析谱线,准确配制标准溶液,以及合理建立标准曲线,能够有效减小贵金属合金首饰检测中的误差,提高检测结果的准确性。

关键词:电感耦合等离子体光谱法; 贵金属合金首饰; 取样; 样品处理; 分析谱线

中图分类号: O657.3

文章编号: 1001-1277(2018)02-0004-04

文献标志码: A

doi:10.11792/hj20180202

引言

随着人们生活水平的提高,贵金属合金首饰及其工艺品的消费量日益增长,消费者对于首饰的成色越发重视。纯度 990‰ 以上的贵金属合金产品占有绝对市场优势。然而,由于市场准入门槛低,贵金属合金产品又缺乏统一的标准规范,一些成分不明的贵金属合金首饰也开始以次充好、鱼目混珠。目前,电感耦合等离子体(ICP)光谱法在贵金属合金首饰检测中应用最广。ICP分析技术是20世纪60年代提出、70年代迅速发展起来的一种分析方法,具有检出限低、基体效应小、精密度高、灵敏度高、线性范围宽及多元素同时测定等诸多优点,近年来已在冶金、化工、环境、农业等领域得到广泛应用^[1]。国家标准均采用ICP光谱法测定贵金属合金首饰,包括GB/T 21198.4—2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP光谱法 第4部分:999‰ 贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法》^[2]、GB/T 21198.5—2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP光谱法 第5部分:999‰ 银合金首饰 银含量的测定 差减法》^[3]、GB/T 21198.6—2007《贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP光谱法 第6部分:差减法》^[4]。本文分析了ICP光谱法测定贵金属合金首饰纯度的影响因素和注意事项,对确保检测结果的准确性和规范操作流程具有重要意义。

1 影响因素分析

1.1 取 样

贵金属合金首饰检测过程中,取样的准确性是保

证检测结果的基础。国家标准中仅提到贵金属合金首饰取样的基本原则,即要具有良好的代表性,但没有明确、具体的取样方法,这使得取样的代表性难以保证,不同人员取样的统一性也难以保证。

贵金属合金首饰纯度的日常分析检测中,取样大致可分为3种:①原料取样。无论异形还是圆形,重点考虑中间与边缘,避免偏析现象(见图1-a))。②倒模件取样。可分散选择取样,如戒指等。③组合件取样。按质量比例取样(见图1-b)),分别对3个部位按质量比例进行取样;焊药链类首饰要按照焊点的比例取样(见图1-c))。

对于一些特殊的贵金属合金饰品,如算盘(见图2-a))、元宝(见图2-b)),需根据实际情况进行取样操作。算盘可分为主体、算盘杆和盘珠3个部分,每个部分分开加工,因此要考虑分开取样。3个部分分别进行称量并检测纯度,最后计算样品的总纯度。如果按照标准随机取2份样品,将无法保证检测结果的准确性。元宝等空心类饰品内部有配重物,配重物的成色直接影响检测结果的准确性,这类样品按银和配重物质量比例取样,分别称量并检测纯度,最后计算样品的总纯度。

1.2 样品处理方法

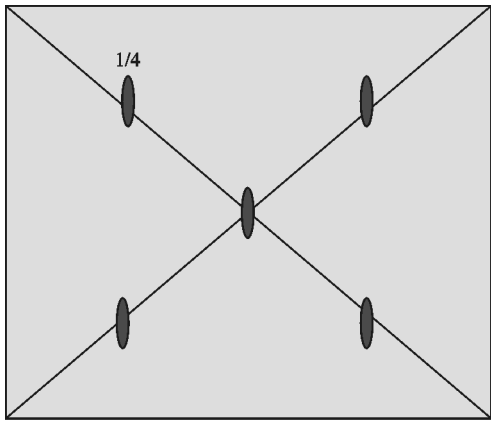
1.2.1 样品预处理

银合金首饰可用无水乙醇浸泡片刻取出晾干;金、铂和钯合金首饰可先用温热的(1+2)盐酸浸泡10 min,去离子水冲洗干净,再用无水乙醇浸泡片刻后取出,晾干。此外,注意新旧饰品选择性处理。

收稿日期:2017-09-28; 修回日期:2018-01-10

基金项目:山东省质量技术监督系统科技计划项目(2017KY12Z00)

作者简介:王 萍(1984—),女,山东烟台人,工程师,主要从事贵金属材料检测工作;济南市千佛山东路28号,国家黄金钻石制品质量监督检验中心,250014;E-mail:18615188858@163.com



a) 原料



b) 组合件

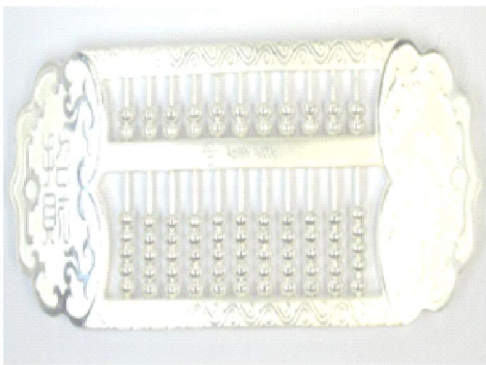


c) 焊药链类

图 1 分析取样类型

1.2.2 样品处理

王水可以溶解盐酸或硝酸所不能溶解的物质,是金、铂试样比较好的溶解方法。金与氯作用形成 2 种化合物: AuCl 和 AuCl_3 。金的一价和三价化合物相对比较稳定,但金的氯化物在溶液中常以络合物的形式存在,溶解金后期的温度不可过高,否则溶液蒸干时易析出单质金;若析出单质金则必须用王水重新溶解。此外,金在盐酸溶液中通常以 AuCl_4^- 形式存在。酸度低时, AuCl_4^- 发生水解作用,生成 $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ 。由烧杯转移至容量瓶定容时,以及稀释溶液过程中均需注意盐酸的酸度和溶液酸度的均匀性。



a) 算盘



b) 元宝

图 2 典型贵金属合金饰品

铂与金的溶解有一定的相似之处,生成易溶于水的氯铂酸盐。但实际操作过程中,铂比金更难溶解,消耗时间更长。因此,在剪样过程中要将样品剪的尽量小,而铂铜合金可以进行压片退火处理再取样。此外,样品溶解过程中必须防止溶液蒸干,因蒸干后不易再溶。

银在溶样过程中,当溶液中盐酸酸度低,仅少量氯离子存在时,生成氯化银沉淀,其溶度积常数为 1.56×10^{-10} ;当溶液中盐酸酸度相对较大,有大量氯离子存在时,生成 AuCl_2^- 和 AuCl_3^{2-} 。因此,样品溶解过程中要重点关注溶液蒸发体积与溶液转移过程,浓缩与赶硝酸时不可体积过小、过快、过干;转移定容时要快速操作,尽快摇匀。

1.3 仪器参数

仪器参数的选择对仪器灵敏度和稳定性影响明显,选择合适的仪器参数非常重要。李桂华等^[5]研究了国产玻璃同心雾化器(标准型)在美国热电公司生产的 IRIS Intrepid II ICP 光谱仪进样系统中的应用,通过调节雾化器压力、辅助气流量和雾化器进气端口与雾室端口间的距离等 3 个参数,确定了最佳工作参数。

此外,ICP 的温度、射频功率、积分时间等因素的控制对检测结果也有一定的影响。不同品牌 ICP 光谱仪射频频率各不相同,因而其适用射频功率不同,导致 ICP 的温度不同,需通过实验进行确定,否则致

使测定灵敏度与稳定性发生变化。

1.4 标准曲线

ICP 分析为相对分析,而相对分析多以标准曲线法为主。标准曲线法的关键在于正确绘制标准曲线,以保证检测结果的可比性和溯源性。

1.4.1 标准溶液的配制

标准溶液的准确配制是建立标准曲线的前提,国家黄金钻石制品质量监督检验中心日常贵金属分析采用多元素混合标准溶液。溶液配制要求天平室温度(20±2)℃,现场湿度≤50%,玻璃容器应尽可能地保证容量体积的准确,先用清洗剂清洗干净后,再用约 50℃的(1+2)硝酸浸泡 12 h 以上,超纯水反复冲洗 3 次以上。

此外,考虑到贵金属基体效应的影响,依据基体匹配原则,贵金属的基体效应会对测定结果产生一定的影响,贵金属基体效应值多在 0.90~0.97(见表 1),特别是随着等离子焰观测方式的不同,其基体效应影响程度不同。基体效应使谱线强度产生了一定程度的降低,意味着含金基体标准溶液(1.00 mg/L)与不含金基体标准溶液(1.00 mg/L)相比,前者测定值只能达到后者的 90%~97%。

表 1 贵金属基体效应

元素	波长/nm	观测方式	
		垂直	水平
Au(I)	242.795	0.94	0.95
Ru(II)	240.272	0.93	0.91
Rh(II)	233.477	0.93	0.91
Pd(I)	340.458	0.96	0.97
Ir(II)	224.268	0.90	0.92
Pt(II)	214.423	0.97	0.95

注:(I)为该元素原子谱线,(II)为该元素离子谱线;贵金属基体效应值为含贵金属基体标准溶液(1.00 mg/L)与不含贵金属基体标准溶液(1.00 mg/L)谱线强度比值。

1.4.2 标准曲线的建立

ICP 光谱法具有线性范围广这一突出特性。曾有研究明确提出,ICP 光谱法绘制标准曲线时,除 0 点外仅需一个最低点和一个最高点即可,并指出中间点实为多余。这一说法是不正确的,因其只看到了 ICP 光谱法良好的直线特性,却忽视了各种误差带来的反面影响。例如:两点标准曲线中,只要有 1 个点存在误差,将直接导致标准曲线斜率发生变化,特别是靠近 0 的最低点,极易导致标准曲线形成正、负截距(见图 3-a));对于极低浓度的被测元素,造成测定值出现负值或偏高。而六点标准曲线中,1 个点上同时产生误差的几率较小,曲线斜率将取决于其他 5 点(见图 3-b))。绘制标准曲线的点数多少同样关系到标准曲线的置信系数。当点数少于 4 时,由标

准曲线求得的测定结果的不确定度较大;当点数大于 6 时,由标准曲线求得的测定结果的不确定度相对减小。根据 CNAS—CL10《检测和校准实验室能力认可准则》规定,实验室应按照检测方法的要求建立校准曲线:线性校准曲线至少由 6 个点组成(加空白点),非线性曲线则需要更多点;所用标准样品应覆盖被测样品的浓度范围,其最低浓度应能满足检测方法检出下限的要求,并建立和执行线性校准曲线相关系数的准则。通常情况下,实验室至少使用有证标准物质(除空白外)建立线性校准曲线,并定期使用中间点的校准标准物质检查校准曲线,以及建立定期检查结果可否接受的判定标准,且该判定标准应与测量不确定度相当。

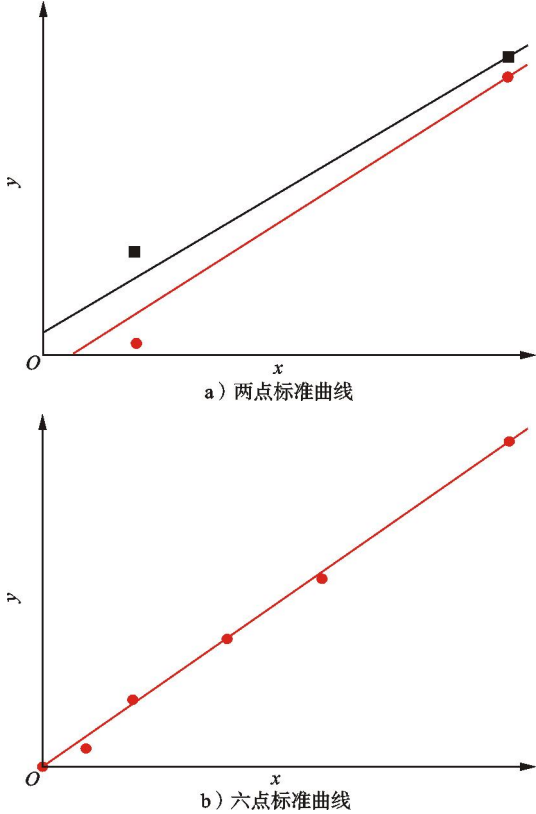


图 3 标准曲线绘制

1.5 分析谱线

1.5.1 分析谱线的选择

被测元素通常有多条可供选择的分析谱线,ICP 光谱仪品牌、型号不同,分光系统、光电转换器件亦不相同,提供的被测元素的推荐波长各不相同,个别仪器甚至没有国家标准推荐的某些波长,因此不能只依赖推荐波长,应结合所测溶液基体经实验得出适用于被测元素的检测波长。王萍等^[6]研究了测定金合金首饰中铱元素分析谱线的选择,发现利用美国热电公司生产的 IRIS Intrepid II ICP 光谱仪测定金合金首饰中铱时,国家标准推荐的铱元素的分析谱线均受基体干扰严重,无法使用。ICP 光谱法进行样品分析

时,谱线选择一般应遵循的原则是干扰小、灵敏度适中。一条谱线若存在来自基体和其他被测元素的背景干扰和光谱干扰是不能选择的,而在确定不存在干扰的同一元素的多条谱线中,以灵敏度指标作为选择的依据。一般来说,灵敏度过高,线性范围较窄,不适合分析高含量的样品;灵敏度过低,则分析精密差,仪器和方法检出限太高,无法进行低含量的样品分析。因此,谱线的选择需要综合考虑各方面的因素^[7]。

1.5.2 分析谱线的校正

ICP 光谱法进行贵金属合金首饰分析时,存在被

测元素谱线漂移的问题,不仅降低了被测元素的灵敏度,而且增加了被基体元素或其他杂质元素干扰的几率。因此,实验对分析谱线进行校正非常必要。ICP 光谱仪品牌、型号不同,谱线校正方法不尽相同,以美国热电公司生产的 IRIS Intrepid II ICP 光谱仪为例,其谱线校正方法是采用高质量浓度被测元素的单元素标准溶液进行图谱拍摄,而后在谱图上拖动被测元素的特征亮点至对应的谱线框内,保存该操作后,漂移的谱线便得以校正。铱元素分析谱线的校正见图 4。



图 4 铱元素分析谱线校正图

2 结 语

对电感耦合等离子体光谱法测定贵金属合金首饰过程中的影响因素进行了归纳、分析和探讨,包括样品的取样和处理、标准曲线的建立、分析谱线的选择等,并提出针对性的解决思路与措施。目前,贵金属合金首饰取样与基体匹配法配置标准系列溶液尚无国家标准方法,本文对贵金属合金首饰检测工作中进一步规范取样操作、合理配置标准溶液等具有重要理论及实际意义。

[参考文献]

[1] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:144-149.
[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第4部分: 999‰ 贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法: GB/T 21198. 4—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

管理委员会. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第4部分: 999‰ 贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法: GB/T 21198. 4—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第5部分: 999‰ 银合金首饰 银含量的测定 差减法: GB/T 21198. 5—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第6部分: 差减法: GB/T 21198. 6—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
[5] 李桂华, 王萍, 张凤霞, 等. 国产雾化器在黄金样品 ICP 分析中的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2015(3): 44-49.
[6] 王萍, 刘雪松, 马霄, 等. ICP-AES 法测定金合金首饰中铱元素分析谱线研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2017, 23(2): 100-105.
[7] 陈永红, 陈菲菲, 黄蕊, 等. 乙酸乙酯萃取-ICP-AES 测定高纯金中的痕量杂质[J]. 黄金, 2009, 30(7): 54-57.

Study on factors influencing precious metal alloy jewelry by inductively coupled plasma spectrometry

Wang Ping^{1,2,3}, Lou Laichang^{3,4}, Zhu Peiming¹, Liu Xuesong^{1,2}, Li Guihua^{1,2}

(1. National Gold & Diamond Testing Center; 2. Shandong Institute of Metrology;

3. Shandong Provincial Social Justice and Measurement Station; 4. Pingyin County Safety Supervision and Administration)

Abstract: The paper summarized the factors influencing precious metal alloy jewelry by ICP spectrometry and discussed the means to avoid the detection errors. Through standardizing sampling method and preparation process, choosing proper experimental parameters and analytical spectral lines, preparing standard solution precisely and establishing proper standard curves, detection errors in precious metal alloy jewelry can be effectively minimized and the detection results become more accurate.

Keywords: inductively coupled plasma spectrometry; precious metal alloy jewelry; sampling; sample treatment; spectral lines
(编辑: 柳华丽)