

电感耦合等离子体发射光谱法测定 18K 金中铅元素的谱线选择

那 勃¹,汪 琳¹,张 璐²,张少强²

(1. 天津市产品质量监督检测技术研究院,国家金银饰品质量监督检验中心(天津),天津 300384;
2. 华津国检(深圳)金银珠宝检验中心有限公司,广东 深圳 518000)

摘要: 18K 金中可能含有多种杂质元素,如铜和铅。常用的光谱分析方法中,铅元素测试谱线易被铜、铁和金等元素干扰。建立了基于电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定 18K 金中铅含量的方法。测试结果表明,在 283.306 nm 谱线下,铅元素在标准曲线浓度范围内呈良好线性关系。方法检出限为 0.005 6 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率在 92.9%~102.0%之间,相对标准偏差小于 1%。采用 283.306 nm 谱线测试结果准确,灵敏度高,适用于测试 18K 金中铅元素含量。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法;18K 金;铅;谱线

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2020)03-0214-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2020.03.010

Selection of Spectral Lines for Determination of Lead in 18K Gold by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

NA Bo¹, WANG Lin¹, ZHANG Lu², ZHANG Shao-qiang²

(1. Tianjin Product Quality Inspection Technology Research Institute, National Testing Center for Gold and Silver Jewelry (Tianjin), Tianjin 300384, China;

2. Huajin Guojian (Shenzhen) Testing Center of Gold and Silver Jewelry Co. Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong China)

Abstract: 18K gold may contain many impurity elements, such as copper and lead. However, the common spectrum of lead element is easily interfered by copper, iron and gold in the spectral analysis. A method based on the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for the determination of the content of lead in 18K gold was been established. The results showed that the linear relationship of lead in the concentration range of standard curve was good at 283.306 nm. The detection limit was 0.005 6 $\mu\text{g/mL}$, the recovery rate was 92.9%~102.0%, and the relative standard deviation was less than 1%, receptivity. The results of spectral line test were accurate and sensitive, 283.306 nm line is suitable for the determination of lead in 18K gold.

Key words: ICP-OES; 18K gold; lead; spectral line

18K 金饰品因其造型多样、不易磨损和价格低廉等优点而深受消费者欢迎^[1-3]。目前,生产企业和检验检测机构测定 18K 金时通常采用火试金法。同时,火试金法也是 GB 11887-2012 规定的金含量测试的仲裁方法^[4-5]。随着消费者对自身安全的愈发

重视,人们也开始关注 18K 金中的添加成分。与传统的足金类饰品相比,18K 金饰品可以通过添加不同成分而产生不同的颜色。如果添加的成分中包含铅、砷、汞、镉等有害元素,可能会对消费者的身体健康产生一定影响^[6]。

近年来,电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)开始越来越多的应用于贵金属检测领域。ICP-OES 具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高、分析速度快、稳定性好且能同时测定多种元素等特点,常被用来测定高含量金、银中的杂质元素,通过差减法进一步得到主体元素含量^[7-8]。

GB/T 21198.6-2007 为差减法测定金含量的国家标准之一,其测试黄金含量的范围为 725‰~999‰^[9],因此可用于测定 18K 金。不过,由于 18K 金中往往存在高含量的杂质元素,如铅、铜、镍等,其部分谱线可能对测试结果产生一定干扰,因此测试中往往需要加入相关高纯元素,使其基体匹配。实际测试中,由于样品成分未知,给准确添加相应基体增加了一定困难。

此前,已有学者对测定贵金属含量过程中的影响因素进行了分析研究,研究表明,光谱测试中,影响杂质元素测试结果的主要因素为贵金属基体效应及酸中引入的其他杂质,因此应结合所测溶液基体得出适合被测元素的检测波长^[10-11]。对于 18K 金而言,测试其杂质元素含量可能存在的干扰因素除以上两点以外,还包括高浓度的杂质元素存在的谱线干扰。因此,寻找合适的测试波长,减少铅、铜、镍等杂质元素谱线干扰,有助于进一步提升检测效率,得到更为准确的测试结果。本研究选取含铜 18K 金为测试原料,通过选择合适的测试谱线,从而得到一种适合测试含铜 18K 金中铅元素含量的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国 PE 公司,Avio 200;超纯水制备系统,默克化工技术(上海)有限公司,明澈-D 24UV;能量色散 X 射线荧光光谱仪,江苏天瑞仪器股份有限公司,EDX3000PLUS。

铅元素标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心,编号 GSB 04-1742-2004,1 000 μg/mL;18K 金样品,商场购买。

1.2 仪器工作条件

射频功率:1.3 kW,冷却气流量:15 L/min;辅助气流量:0.2 L/min;溶液提升量:1.5 mL/min;积分时间:30 s;观测方式:根据谱线强度,选择轴向观测方式。

1.3 标准曲线绘制

铅元素标准溶液用纯水逐级稀释成不同浓度的

标准曲线系列,铅元素质量浓度分别为 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 μg/mL。

1.4 样品测定

样品破坏前首先采用 X 射线荧光光谱法测试其表层含量,初步测试其中所含杂质元素,主要杂质成分为铜和锌。样品前处理过程参考 GB/T 21198.6-2007 进行,称取 100 mg 样品,将样品用王水溶解,定容至 100 mL。铅元素测试波长根据 GB/T 21198.6-2007 及仪器推荐谱线分别进行测试,同时做加标回收试验。

2 结果与讨论

2.1 GB/T 21198.6-2007 推荐波长测试结果

根据 1.2 中给定仪器工作条件进行样品测试,GB/T 21198.6-2007 附录 A.2 中给出测定金合金首饰推荐的铅元素测试波长为 220.353、216.999 nm。其中,220.353 nm 为首选推荐波长,216.999 nm 为其他可用波长。

2.1.1 铅元素(220.353 nm)测试结果

首先在该波长下测试铅元素标准曲线,标准曲线方程 $F = 43\ 110x - 476.9$,曲线相关系数 0.999 8。样品测试过程中,发现在标准推荐的铅元素波长 220.353 nm 附近,有一强度较高谱线,该谱线在一定程度上影响了铅元素在 220.353 nm 处峰型,如图 1 所示。对样品溶液进行测试,测试所得铅元素质量浓度为 0.016 6 μg/mL。

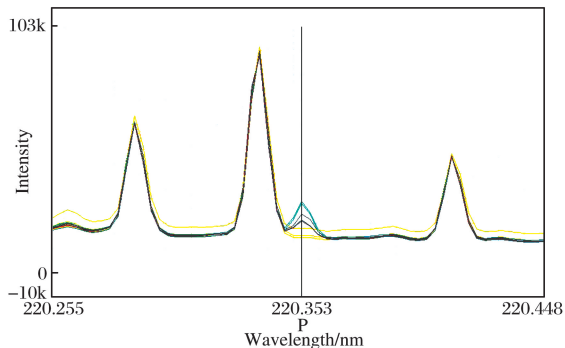


图 1 Pb 元素在 220.353 nm 波长处的样品谱图
Fig. 1 Spectra of Pb in sample at 220.353 nm

经查阅文献,该 220.337 nm 处峰型为铜元素峰。由于该铜峰与铅元素峰波长相近,可能会对测试结果造成一定影响。

对铅元素进行加标回收试验,加入铅标准溶液,使样品溶液中铅元素的加标质量浓度为 0.5 μg/mL。对

加标回收液进行测试,铅质量浓度为 0.299 0 μg/mL,回收率为 56.5%,样品加标回收率不满足分析检测质量控制要求. 由此可见,220.337 nm 处铜元素峰的存在会对铅含量测试产生一定影响. 18K 金中往往存在较高含量的铜元素,采用 220.353 nm 波长进行铅元素含量测试时,铜元素的干扰可能导致结果出现错误.

2. 1. 2 铅元素(217.000 nm)测试结果

采用标准推荐的另一波长 216.999 nm(仪器谱线库中为 217.000 nm)对标准曲线进行测试,得标准曲线方程 $F=6\,717x-50.0$,曲线相关系数 0.999 9. 在此波长下对样品进行测试,结果显示为负值,测试谱图如图 2 所示. 经查阅仪器谱线库,216.953 nm 处宽峰为铜元素峰,在该峰影响下,无法正确得出铅元素谱线强度.

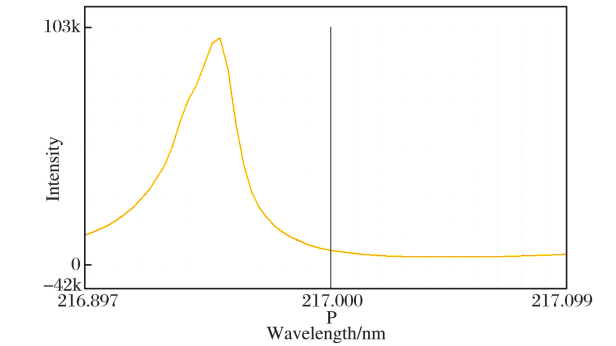


图 2 Pb 在 217.000 nm 波长的样品谱图
Fig. 2 Spectrum of Pb in sample at 217.000 nm

2. 2 不同元素干扰下的铅元素波长选择

2. 2. 1 铅元素谱线选择分析

铅元素的仪器推荐谱线共 6 条,上述试验结果表明,220.353、217.000 nm 谱线均不满足本试验要求. 仪器推荐的另外 4 条测试谱线分别为 224.688、261.418、283.306 和 405.781 nm,经查阅仪器谱线库,其主要干扰谱线如表 1 所列.

表 1 铅元素的仪器推荐波长及主要干扰谱线 Table 1 Recommended wavelengths and main interference spectral lines of Pb	
仪器推荐波长/ nm	主要干扰谱线/ nm
Pb 224.688	Fe 224.691, Au 224.668
Pb 261.418	Fe 261.418
Pb 283.306	无
Pb 405.781	Zn 405.771

由于所用硝酸中含有一定量的铁元素^[11],金元素为主要基体元素,故以上两种元素的干扰无法排除. 本次测试所用 18K 金样品中含有一定量的锌元素,故采用 283.306 nm 谱线进行测试.

2. 2. 2 铅元素(283.306 nm)标准曲线及检出限测试

采用 283.306 nm 进行铅元素含量测试. 该波长处,铅元素强度虽较 220.353 nm 处低,但周围不存在其他元素谱线干扰,如图 3 所示. 测试所得标准曲线方程 $F=28\,160x-186.4$,曲线相关系数 0.999 7.

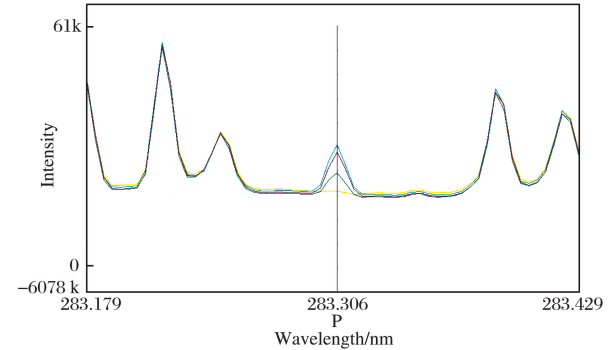


图 3 Pb 在 283.306 nm 波长的样品谱图
Fig. 3 Spectra of Pb in sample at 283.306 nm

铅元素在 283.306 nm 处检出限根据 IUPAC 给出定义进行计算,即对试剂空白进行 20 次测定,以 3 倍空白值的标准偏差作为检出限^[12].

通过对空白溶液进行测定,计算所得铅元素检出限为 0.005 6 μg/mL.

2. 2. 3 精密度及重复性

按 1.2 仪器工作条件对标准曲线系列 4 进行重复 11 次测定,测试浓度如表 2 所列. 计算所得相对标准偏差(RSD)为 0.53%. 测试结果 RSD 小于 1%,说明该方法具有较高的精密度.

表 2 精密度试验结果 Table 2 Results of precision		
测试质量浓度 /(μg/mL)	测试质量浓度 /(μg/mL)	RSD /%
1.028	1.028	0.53
1.021	1.015	
1.029	1.021	
1.019	1.022	
1.034	1.024	
1.024		

平行称取 18K 金样品 6 份,按照 1.2 仪器工作条件进行测定,测试所得铅元素浓度如表 3 所列,根据测试所得铅元素浓度,计算得 RSD 为 0.28%,说明该方法具有良好的重现性。

表 3 重复性试验结果
Table 3 Results of reproductibility

测试质量浓度 /($\mu\text{g/mL}$)	测试质量浓度 /($\mu\text{g/mL}$)	RSD /%
0.040 8	0.040 9	0.28
0.044 3	0.047 9	
0.046 0	0.044 0	

2. 2. 4 铅元素(283.306 nm)测试结果及加标回收试验

在该波长下进行样品测试及加标回收试验,测试样品溶液中铅浓度为 0.0463 $\mu\text{g/mL}$,计算后得到该 18K 金样品中铅含量为 46 mg/kg . 在另 3 份样品溶液中加入铅标准溶液,使样液中铅元素加标质量浓度分别为 0.4、0.8 和 1.5 $\mu\text{g/mL}$,测试结果如表 4 所列。

表 4 加标回收试验结果
Table 4 Results of spiked recovery

样品质量 浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	加标质量 浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	测得质量 浓度/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%
0.046 3	0.400 0	0.439 4	98.3
	0.800 0	0.862 5	102.0
	1.500 0	1.543 0	92.9

根据测试结果,计算所得回收率在 92.9%~102.0%之间,样品加标回收率在 85.0%~110.0%之间,满足分析检测质量控制要求. 以上测试表明,谱线测试结果准确,灵敏度高,该 283.306 nm 谱线适合作为含铜 18K 金中铅元素的测试谱线。

3 结论

通过对 18K 金饰品中铅元素的不同谱线进行测试,可以得出以下结论:

(1) 由于存在铜元素的谱线干扰,标准推荐 Pb 220.353 nm 及 216.999 nm 不适合作为测定含铜

18K 金中铅含量的分析谱线;
(2) Pb 283.306 nm 可以作为铜基体或含铜量较高的合金中铅含量的分析谱线。

参考文献:

[1] 郭剑明, 张璐, 张伟桃, 林钊旋, 黄鹏杰. K 金饰品中金含量的检测方法比对[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(4): 245-249. [Guo J M, Zhang L, Zhang W T, Lin Z X, Huang P J. Comparison of detection methods for gold content in gold jewelry [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24(4): 245-249.]

[2] 杨鹂, 王浩杰, 张帆, 王鑫磊, 蔡薇, 黄成, 方志惠, 韩冰, 曹小勇. K 金首饰中镍含量与镍释放量关系研究 [J]. 贵金属, 2016, 37(S1): 139-142. [Yang S, Wang H J, Zhang F, Wang X L, Cai W, Huang C, Fang Z H, Han B, Cao X Y. Relationship between nickel content and nickel release in karat gold jewelry [J]. Precious Metals, 2016, 37(S1): 139-142.]

[3] 金英福. X 射线荧光光谱法与灰吹法测定 K 金首饰金含量比较 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2015, 17(6): 39-43. [Jin Y F. Gold content in gold alloy products analyzed by X-ray fluorescence (XRF) and cupellation; A comparison study [J]. Journal of Gems & Gemmology, 2015, 17(06): 39-43.]

[4] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9288-2019 金合金首饰金含量的测定灰吹法(火试金法) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019. [GB/T 9288-2019 Gold jewellery alloys determination of gold cupellation method (fire assay) [S]. Beijing: China Standard Press, 2019.]

[5] 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. GB 11887-2012 首饰贵金属纯度的规定及命名方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012. [GB 11887-2012 Jewellery fineness of precious metal alloys and designation [S]. Beijing: China Standard Press, 2012.]

[6] 孟建华, 曹维宇, 崔建军, 李鹏, 赫婷婷. 贵金属饰品有害元素检验方法研究进展 [J]. 现代化工, 2013, 33(7): 128-131+133. [Meng J H, Cao W Y, Cui J J, Li P, He T T. Development of harmful elements testing in precious metal jewelry [J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(7): 128-131+133.]

[7] 陈永红, 陈菲菲, 赵玉娥, 林晓伟. 纯金杂质元素分析方法研究进展 [J]. 黄金, 2012, 33(1): 52-57. [Chen Y H, Chen F F, Zhao Y E, Lin X W. Progress of impurity element analysis method in pure gold [J].

- Gold, 2012, 33(1): 52-57.]
- [8] 陈永红, 陈菲菲, 黄蕊, 张雨, 李彦红. 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. [Chen Y H, Chen F F, Huang R, Zhang Y, Li Y H. Determination of the impurity elements in high purty gold using ICP - AES method after matrix extraction by ethyl acetate[J]. Gold, 2009, 30(7): 54-57.]
- [9] 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. 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: [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. [GB/T 21198.6-2007 Determination of precious metals in precious metals jewellery alloys method using ICP spectrometry Part 6: Difference method[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.]
- [10] 王萍, 娄来常, 祝培明, 刘雪松, 李桂华. 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[J]. 黄金, 2018, 39(2): 4-7. [Wang P, Lou L C, Zhu P M, Liu X S, Li G H. Study on factors influencing precious metal alloy jewelery by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Gold, 2018, 39(2): 4-7.]
- [11] 那勃, 孟建华, 崔建军, 曹维宇. ICP 光谱法测定铂饰品中金、铝、铬的谱线选择研究[J]. 中国检验检疫, 2020, 28(1): 11-12+57. [Na B, Meng J H, Cui J J, Cao W Y. Selection of spectral lines for determination of gold, aluminum and chromium in platinum ornaments by ICP spectroscopy [J]. China Inspection Body & Laboratory, 2020, 28(1): 11-12+57.]
- [12] 王艳洁, 那广水, 王震, 徐恒振, 姚子伟. 检出限的涵义和计算方法[J]. 化学分析计量, 2012, 21(5): 85-88. [Wang Y J, Na G S, Wang Z, Xu H Z, Yao Z W. Connotation and calculation methods of detection limit[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2012, 21(5): 85-88.]

请速订阅 2021 年《分析测试技术与仪器》

如果您想
了解当代分析测试领域的新进展与新动向
交流分析测试研究的新理论与新成果
开发分析测试研究工作的新技术与新方法
扩展分析测试仪器的新用途与新功能
研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志, 刊号 $\frac{\text{ISSN } 1006-3757}{\text{CN } 62-1123/06}$, 邮发代号: 54-90, 定

价: 15 元/册, 全年定价 60 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系, 联系电话: 0931-4968280, E-mail: fxcsl@licp.cas.cn, 网址: <http://www.fxcsljyq.net>, 联系人: 张晓鸿, 地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号, 中国科学院兰州化学物理研究所.