

微波消解 - ICP-AES 法测定 Pd950 首饰中多种有害元素

张凤霞, 程佑法, 王 萍, 燕 菲

(国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 山东省计量科学研究院, 山东省社会公正计量行, 济南 250014)

摘 要: 提出了试样经微波消解后用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定 Pd950 首饰中汞、铅、镉、铬、砷的分析方法。在 120℃温度下, 以王水为消解试剂, 试样在密闭容器中消解 25 min 可以完全溶解。汞、铅、镉、铬、砷元素的检出限为 0.006~0.15 mg/kg, 回收率为 92%~116%, *RSD* 为 0.07%~1.4%。总分析流程均大大缩短, 微波消解前处理方法具有简便、快捷、回收率高、精密度高等优点, 能够满足测定 Pd950 首饰中汞、铅、镉、铬、砷的需要。

关键词: 分析化学; 微波消解; 电感耦合等离子体-原子发射光谱法; Pd950 首饰; 汞; 铅; 镉; 铬; 砷
中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0069-04

Determination of Several Harmful Elements in Pd950 Jewelry by Microwave Digestion-ICP-AES Method

ZHANG Fengxia, CHENG Youfa, WANG Ping, YAN Fei

(National Gold and Diamond Testing Center of China, Shandong Institute of Metrology,
Shandong Social Justice Institute of Metrology, Jinan 250014, China)

Abstract: A method for determination of Hg, Pb, Cd, Cr, As in Pd950 jewelry by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) after microwave digestion was established. The results showed that the sample could be fully dissolved in aqua regia by microwave digestion for 25 min in closed container at 120℃. The detection limit was 0.006~0.15 mg/kg. The recovery rate was 92%~116% and the relative standard deviations (*RSD*) of the method was 0.07%~1.4%. The microwave digestion method is simple, rapid with high recovery rates and accuracy, and is applicable for the determination of Hg, Pb, Cd, Cr, As in platinum jewelry.

Key words: analytical chemistry; microwave digestion; ICP-AES method; Pd950 jewelry; Hg; Pb; Cd; Cr; As

近年来, 一些贵金属首饰制造企业为了使首饰显的美观和出于工艺需求, 会在 Pd 首饰中加入铬(Cr)、镍(Ni)、锌(Zn)、铅(Pb)、铜(Cu)、铑(Rh)、汞(Hg)、砷(As)、银(Ag)、镉(Cd)等元素^[1-2], 其中的有害元素对佩戴者的健康危害很大^[3-5]。欧盟 RoHS 指令^[6]和我国《饰品 有害元素限量的规定》标准(GB 28480-2012)^[7]均对这些元素的含量做了限量规定, 要求首饰中铅、汞、镉、六价铬、砷等有害元素的含量都必须小于 0.1%。随着产品标准的出台, 首饰中有害元素的检测方法研究越来越引起质检机构的

重视。Pd950 首饰包含杂质成分较多, 对其中的有害元素含量进行检测方法研究具有重要意义。

目前一般参照国家标准用 X 射线荧光光谱法^[8]或光谱法^[9]对 Pd950 首饰中的有害元素进行检测。X 射线荧光光谱法受干扰因素影响多, 对化学制样要求较为苛刻; 光谱法使用普通电热板加热王水溶解的方法, 不仅试剂用量多、耗费时间长, 劳动强度大, 而且待测元素易损失, 分析结果准确性差。

微波消解法具有高温、高压消解和微波快速加热 3 方面的性能, 样品消解速度快, 消解完全, 回

收率高, 密闭消解系统使易挥发元素损失少, 具有传统方法无可比拟的优越性^[10-13]。将其与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)等先进仪器联合使用, 既能克服样品制备占用时间长的缺点, 还能提高光谱仪的使用效率, 发展前景十分广阔^[14-15]。本文提出了微波消解-ICP-AES 法同时测定 Pd950 首饰中汞、铅、镉、铬、砷元素的新方法, 对比了 Pd950 微波消解与传统溶(消)解法的条件, 分析了有害元素的检出量。结果表明: 有害元素的检出量微波消解法比传统方法的高, 且总分析流程大大缩短, 方法快速、无损失、无污染。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器设备: 意大利 Milestone ETHOSA 微波消解仪; 美国 Thermo IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪; Smart100-X 射线荧光分析仪; 美国丹佛 T-214 电子天平。

试剂: HNO_3 , 优级纯; HCl , 优级纯; 汞、铅、镉、铬、砷标准储备液系列: 1000 mg/L, 北京纳克分析仪器有限公司; 实验用水为二次去离子水; 本实验所用 Pd950 首饰样品购自济南某市场。

所用微波消解罐(60mL)及玻璃器皿均以 10% 硝酸浸泡 24 h 以上, 用去离子水冲洗, 烘干后备用。

1.2 实验方法

1.2.1 X 射线荧光光谱法

采用 X 射线荧光分析仪(XRF)对 Pd950 首饰样品进行半定量测试分析, 以便选用合适的消解试剂类型。经测试该样品主成分为: 钯、铜、铑(来自于饰品表面的铑镀层), 另有微量铁、钴、镍、铜、锌和银。因铑为难溶解元素, 故选用消解能力强的 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 和王水试剂进行消解比对, 未选用硝酸。

1.2.2 微波消解法

分别称取约 0.10 g 不同形状样品于系列消化罐中, 加 10 mL $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ (3:1, V/V)混合试剂或王水, 盖好内盖, 旋紧密封盖, 置于微波消解仪中, 按一定条件进行消解。冷却, 将试液转入 100 mL 容量瓶中, 用 10%稀盐酸定容至刻度, 同时作试剂空白。

1.2.3 传统溶(消)解法

称取约 0.10 g 样品, 置于烧杯中, 加入 10 mL 王水, 盖上表面皿, 于电热板上加热, 反复加入王水, 至样品溶解完全, 取下, 冷却。加入 4 mL 浓盐酸, 于电热板上微热至近干, 反复 3 次, 赶尽氮

氧化物, 取下, 冷却。将溶液转入 100 mL 容量瓶, 用 10%稀盐酸定容至刻度, 同时做试剂空白试验。

1.2.4 标准系列溶液配制

分别移取 5.0 mL 汞、铅、镉、铬、砷标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 10%盐酸溶液定容至刻度, 即配制成 50 $\mu\text{g/mL}$ 汞、铅、镉、铬、砷的标准混合溶液。移取 50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准混合液 0、0.50、1.00、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中, 用 10%盐酸稀释至刻度, 得到 0.00、0.50、1.00、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列溶液。

1.2.5 样品测定

开启 ICP, 待仪器稳定后, 设定 ICP-AES 仪器工作条件。功率: 1150 W; 氩气压力: 0.5 MPa; 雾化气流量: 24.0 L/min; 冲洗泵速: 100 r/min; 分析泵速: 100 r/min; 载气流量: 1.0 L/min。依次吸取标准系列溶液、空白溶液、样品, 测得其强度, 再计算出各元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解方法探讨

2.1.1 试剂类型对 Pd950 首饰消解程度的影响

实验证明氧化性较弱的 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 试剂在设定消解温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 升温时间 20 min, 恒温时间 30 min 的条件下进行消解, Pd950 首饰不能溶解完全。而采用氧化性较强的王水作消解试剂时, 设定消解温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 升温时间 10 min, 恒温时间 15 min 的条件下进行消解, Pd950 首饰能溶解完全, 故选择王水为消解试剂。

2.1.2 消解条件对 Pd950 首饰消解程度的影响

以 10 mL 王水试剂消解为例, 考察了不同消解温度及消解时间对其溶出率的影响。当消解温度分别为 100、110、120 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 完全溶出对应时间为 50、35、25 和 10 min, 即随消解温度的逐渐增大, 所需时间逐渐减小。综合考虑不同组成合金的消解差异, 选择消解温度 120 $^{\circ}\text{C}$, 升温时间 10 min, 恒温时间 15 min 的条件下进行消解, 不同组成的 Pd 首饰均能溶解完全。

2.1.3 样品形状对 Pd950 首饰消解程度的影响

以 10 mL 王水消解, 考察了不同样品形状对其溶出率的影响。当样品形状分别为细丝(D: 0.1 cm)、薄长条(0.5 $\times$ 0.5 $\times$ 0.1 cm)、厚长条(0.5 $\times$ 0.5 $\times$ 0.2 cm)时, 所需对应消解时间逐渐增加。即随样品的表面积逐渐减小, 消解时间逐渐增大。

2.1.4 微波消解法与电热板溶解法对照实验

比较了微波消解法与电热板溶解法对 Pd950 首饰消解程度的影响。微波消解法溶解 0.1 g Pd950 样品需要王水 10 mL，消解时间 0.5 h；而电热板溶解法需要王水 20 mL，消解时间 2.5 h。传统电热板法在分解时间、试剂用量、分析成本 and 环境污染等方面均明显不如微波密闭消解法优越。

2.2 ICP-AES 检测方法探讨

2.2.1 各元素检测条件

分别考察各被测元素谱线附近的干扰及背景影响情况，选择不受干扰、信背比高、检出限低的谱线作分析用谱线。表 1 列出各被测元素选用的分析波长、标准曲线方程及相关系数。采用多点线性校正，按试验方法测定 10 次空白溶液，其 3 倍标准偏差(3σ)即为检出限。

表 1 各元素的 ICP-AES 测定条件

Tab.1 Analytical conditions of ICP-AES for each element

元素	分析线 波长/nm	曲线方程	相关 系数(r)	检出限 /(mg/kg)
Hg	184.9	y=13.2x+0.024	0.999996	0.006
Pb	220.4	y=5.36x+0.057	0.999983	0.03
Cd	226.5	y=85.8x+0.034	0.999647	0.14
Cr	283.6	y=31.2x+0.15	0.999607	0.15
As	193.8	y=4.95x+0.043	0.999956	0.05

2.2.2 有害元素的检测结果

用微波消解法与电热板溶解法分别对 4 种 Pd950 样品进行消解，然后在 ICP-AES 上进行有害元素测定，每份样品分别测定 2 次，结果取平均值，选用 2 种方法测定后的计算结果见表 2。

表 2 Pd950 样品中有害元素的检测结果

Tab.2 The analytical data of harmful elements in Pd950 samples

试样 名称	消解 方法	各元素的测定值 ω/(mg/kg)				
		Hg	Pb	As	Cd	Cr
Pd950 (1 [#])	微波	4.2	175.2	158.2	101.9	100.5
	电热板	—	100.3	104.1	4.9	3.1
Pd950 (2 [#])	微波	5.1	176.3	157.6	106.3	104.1
	电热板	—	95.6	105.9	6.3	2.6
Pd950 (3 [#])	微波	—	174.1	160.3	113.4	110.8
	电热板	—	126.4	103.9	—	8.3
Pd950 (4 [#])	微波	—	190.1	162.1	136.0	133.8
	电热板	—	87.6	104.7	—	1.3

由表 2 可以看出，除 3[#]、4[#]样品中未检出 Hg 元素外，Pb、As 微波消解法的检出量稍高于电热板溶解法的检出量，而 Cd、Cr 的微波消解法的检出量明显高于电热板溶解法的检出量。

2.2.3 回收率实验

对 Pd950 样品微波消解法加入不同量的标准溶液做回收试验，结果见表 3。

表 3 Pd950 首饰中有害元素的回收率结果

Tab.3 Recovery rates of harmful elements in Pd950 jewelry

元素	含量 /(μg/mL)	加标量 /(μg/mL)	回收量 /(μg/mL)	回收率 /%	RSD /%
Hg	0.05	0.05	0.047	94	1.4
Pb	1.85	2.0	2.32	116	0.21
Cd	1.14	1.0	1.14	114	0.08
Cr	1.09	1.0	1.13	113	0.13
As	15.2	15	13.9	92	0.07

根据表 3，Pd950 首饰微波消解法的回收率测定值为 92%~116%，RSD 为 0.07%~1.4%。

3 结论

提出了微波消解-ICP-AES 法同时测定 Pd950 首饰中多种有害元素的新方法，对比了微波消解与传统溶解法的条件、ICP-AES 测试方法。分析了试剂类型对贵金属首饰消解程度的影响，消解条件对贵金属首饰消解程度的影响，样品形状对贵金属首饰消解程度的影响，微波消解法与传统溶解法对照实验情况，给出了有害元素的检测结果，回收率实验，该方法同时测定 Pd950 首饰中的多种有害元素，方便、快捷、结果准确可靠，能够满足 Pd950 首饰中有害元素测试的需要。

参考文献:

[1] 龚诚, 韩冰, 李杉杉. 贵金属饰品中痕量有害元素的分析[J]. 黄金, 2010, 31(12): 54-56.
Gong Cheng, Han Bing, Li Shanshan. Testing of trace harmful elements in precious metal jewelry[J]. Gold, 2010, 31(12): 54-56.

[2] Bocca B, Forte G, Senofonte O, et al. A pilot study on the content and the release of Ni and other allergenic metals from cheap earrings available on the Italian market[J]. Science of the Total Environment, 2007, 388(1): 24-34.

- [3] 陈丁滢, 吴奕阳, 谢启耀. 饰品中有害元素的限定及无损检测方法的前瞻[J]. 上海计量测试, 2009, 211(3): 2-3.
- Chen Dingying, Wu Yiyang, Xie Qiyao. Forward-looking of the restriction of hazardous elements and non-destructive testing methods in jewelry products[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2009, 211(3): 2-3.
- [4] 刘崇华, 黄理纳, 邢力, 等. 出口仿真饰品中有害化学物质安全要求及检测[J]. 检验检疫学刊, 2011, 21(5): 22-25.
- Liu Chonghua, Huang Lina, Xing Li, et al. Progress in the determination of harmful chemical substances in jewellery and its requirements[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2011, 21(5): 22-25.
- [5] 陈德文, 汪欢晃, 刘康伟, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定金属饰品中铅、镉、铬、汞、锑、砷、硒、钡、镍含量[J]. 化学试剂, 2011, 33(10): 916-918.
- Chen Dewen, Wang Huanhuang, Liu Kangwei, et al. Simultaneous determination of Pb, Cd, Cr, Hg, Sb, As, Se, Ba and Ni by ICP-AES in metal jewelry[J]. Chemical Reagents, 2011, 33(10): 916-918.
- [6] Directive R H S. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment[J]. Official Journal of the European Union, 2003, 13: L37.
- [7] 段体玉, 李素青, 王春生, 等. GB 28480-2012 饰品 有害元素限量的规定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [8] 吴奕阳, 谢启耀, 李素青, 等. GB/T 28020-2011 饰品 有害元素的测定 X 射线荧光光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [9] 李素青, 李玉鹂, 李武军. GB/T 28021-2011 饰品 有害元素的测定 光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [10] Zeng Y, Xu H, Liu H, et al. Application of artificial neural networks in multifactor optimization of an on-line microwave FIA system for catalytic kinetic determination of ruthenium (III) [J]. Talanta, 2001, 54(4): 603-609.
- [11] 朱利亚, 赵泽松, 陶赛祥, 等. 难溶金锆系列合金的微波消解及锆的滴定[J]. 贵金属, 2006, 27(3): 35-39.
- Zhu Liya, Zhao Zesong, Tao Saixiang, et al. Microwave-assisted digestion of difficultly dissolved gold-zirconium series alloys and the titration of the zirconium[J]. Precious Metals, 2006, 27(3): 35-39.
- [12] Boch K, Shuster M. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust [J]. Anal Chim Acta, 2002, 459(2): 257-265.
- [13] 张磊, 王晓艳, 李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 953-957.
- Zhang Lei, Wang Xiaoyan, Li Bo. Application of microwave digestion technology in metal analysis[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(3): 953-957.
- [14] 李芬, 周西林. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铂铑系列合金中铑[J]. 冶金分析, 2012, 32(2): 59-62.
- Li Fen, Zhou Xilin. Determination of rhodium in platinum-rhodium series alloy by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(2): 59-62.
- [15] 张凤霞, 刘海彬, 李桂华, 等. ICP-AES 测定纯金饰品中的痕量钯及其不确定度评估[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 75-78.
- Zhang Fengxia, Liu Haibin, Li Guihua, et al. Determination of Trace palladium in pure golden jewelry by ICP-AES and evaluation of uncertainty[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 75-78.