火花直读光谱法分析纯银中的 20 种杂质元素

张帆, 王浩杰, 王鑫磊, 杨鹤, 蔡薇, 黄文清, 王亮
(国家金银制品质量监督检验中心(南京), 南京市产品质量监督检验院, 南京 210028)

摘要: 采用火花直读光谱法测定纯银中的 20 种杂质元素, 用差减法计算出银含量。对制样方法, 分析方法等进行了研究。实验结果稳定, 可靠, 重复性好, 可用于测定银含量为 99.9%~99.99% 银产品。

关键词: 火花直读光谱; 银; 杂质元素; 银含量

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0179-04

Determination of 20 Impurities in Fine Silver by Spark Direct-reading Spectrometric Method

ZHANG Fan, WANG Haojie, WANG Xinlei, YANG Su, CAI Wei, HUANG Wenqing, WANG Liang
(National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products(Nanjing),
Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210028, China)

Abstract: The 20 impurity elements of fine silver were determined by the spark direct reading spectrometric method. The content of silver was calculated by the subtraction method in the percentage of weight. The method of sample preparation and analysis method were studied. The experimental results are stable, reliable, reproducible and suitable for measuring silver content of 99.9%~99.99%.

Key words: spark direct-reading spectrum; silver; impurity element; silver content

银产品生产要求在保证分析检测数据准确性的同时, 还能便捷快速地完成测定。传统快速检验纯银产品的无损方法有 X 荧光光谱法^[1], 但其检测范围有限, 最高只能检测银含量为 99.9% 的银产品, 且精度低; 采用溶样后经 ICP-AES 测试的方法^[2-3]虽然精度高, 但是耗时长, 不能满足生产进度要求; 火花直读光谱仪具有分析范围广、灵敏度高、速度快、易操作的优势, 但现有的应用火花直读光谱测定银中杂质元素的方法^[4]中只规定了 8 种元素, 不能满足首饰行业的需求。因此本文研究用火花直读光谱检测纯银中的 20 种杂质元素, 通过差减法得到银含量。

1 实验

1.1 仪器设备

LAB LAVM11 型火花直读光谱仪(德国 Ametek

Spectro)。检测波长范围: 120~780 nm。分光装置: 帕邢-龙格装置。检测器: 光电倍增管与 CCD 结合, 15 μm 入射狭缝, 25、50、75 和 150 μm 出射狭缝。光谱仪具有密封充氩自循环的紫外光学系统。氩气流量: 230 L/h。

BG-30 型砂带磨样机(莱州市蔚仪试验器械制造有限公司)。

1.2 实验材料

光谱块状标准样品: Ag1-Ag14、LBMA AgRM1 和 AgRM2。钨电极针, $\Phi 0.5 \times 50$ mm。无水乙醇, 脱脂棉, 氩气(纯度 99.999%)。

1.3 实验方法

首先选择直读光谱仪的基体, 根据不同需求可安装不同的基体, 本文研究纯银中所含的杂质元素含量, 基体元素为银, 因此采用银基。由于检测的杂质元素含量很低, 低至 10^{-6} 级, 因此采用钨针做为电极。为避免其他样品对纯银样品测试结果的干

扰,需更换为测试纯银专用的钨针,石英底座,以及火花台盖板,且每次更换前需用吸尘器和酒精彻底清理火花台内部。火花激发样品需具有平整干净的表面,样品先经磨样机打磨,再用脱脂棉蘸酒精擦拭样品表面,以减少由于试样不平整漏气或制样后表面引入杂质产生误差,待干燥后上机进行测试。

2 结果与讨论

2.1 光源激发条件选择

光源激发条件选择如表 1 所示,冲洗时间设置为 2.0 s,以使氩气驱除火花台空气,并充满火花台电极所处空间,以便在样品激发时起到辅助电离,防止紫外谱线的吸收,根据纯银基体的特征,及各杂质元素的燃烧曲线^[5],设置预燃时间为 15.0 s。为使数据获得高稳定性,选择二次曝光时间为 10.0 s。

表 1 光源激发条件

Tab.1 Light source excitation condition

条件	冲洗	预燃	曝光 1	曝光 2
频率/Hz	300	300	300	300
时间/s	2.0	15.0	10.0	10.0

2.2 分析线对选择

采用火花直读光谱做定量分析时内标法,分析时需常采用分析线和一条内标线(即参比线)组成,组成的线对要求均称,就是当激发光源有波动时,2 条线对的谱线强度虽有变化,但强度比或相对强度能保持不变。采用基体元素银为内标元素。根据其他元素干扰情况和浓度灵敏度来选择分析线,最终选择不受其他元素的重叠干扰和浓度灵敏度高的分析线。优选出各元素分析线及参比线见表 2。

2.3 工作曲线的绘制及范围

在仪器状态稳定时,采用一系列块状光谱标样(共计 14 块,元素含量略)在火花直读光谱仪上连续激发至少 3 个点,测定标样中各杂质元素的谱线强度比,以谱线强度比为横坐标,杂质元素质量分数为纵坐标绘制杂质元素工作曲线。火花发射光谱法工作曲线检测范围如下表 3 所示。

由表 3 可见火花直读光谱银工作曲线可检元素含量 0.1~几百 $\times 10^{-6}$,根据曲线所能检测的元素含量范围,此工作曲线可用于测定银含量为 99.9%及

99.99%的纯银产品。

表 2 分析线对选择

Tab.2 Selection of analytical line pair

元素	分析线/nm	参比线/nm	元素	分析线/nm	参比线/nm
Al	396.153	487.417	Pb	283.307	487.417
As	189.042	487.417	Pd	363.470	487.417
Au	267.595	487.417	Pt	265.945	487.417
Bi	306.772	487.417	Rh	343.489	487.417
Cd	214.441	310.500	Sb	206.833	487.417
Cr	425.435	487.417	Se	196.090	487.417
Cu	324.754	487.417	Si	288.158	487.417
Fe	371.994	487.417	Sn	147.501	310.500
Mn	403.449	487.417	Te	170.000	487.417
Ni	352.454	487.417	Zn	213.856	310.500

表 3 曲线杂质元素分析范围

Tab.3 Analytical range of impurity elements

元素	分析范围		元素	分析范围	
	低限/%	高限/%		低限/%	高限/%
Al	0.00001	0.0180	Pd	0.00002	0.0210
As	0.00001	0.0160	Pt	0.00010	0.0180
Au	0.00001	0.0250	Rh	0.00002	0.0180
Bi	0.00004	0.0200	Sb	0.00007	0.0180
Cd	0.00003	0.0170	Se	0.00003	0.0100
Cr	0.00002	0.0180	Si	0.00001	0.0100
Cu	0.00002	0.0200	Sn	0.00010	0.0200
Fe	0.00003	0.0170	Te	0.00015	0.0120
Mn	0.00001	0.0170	Zn	0.00001	0.0160
Ni	0.00003	0.0190	杂质 总量	0.00080	0.3500
Pb	0.00008	0.0200	Ag	99.99920	99.6500

注: Ag 含量是以 100 减去表中所有杂质所得。

2.4 方法准确性考核

在相同的测试条件下,用以上工作曲线对银光谱标样 AgRM1、AgRM2 进行方法准确性测试,结果列于表 4。由表 4 可知所测元素在分析范围内可得到准确结果。

表 4 方法准确性测试

Tab.4 The accuracy test

元素	AgRM1 标样		AgRM2 标样		元素	AgRM1 标样		AgRM2 标样	
	标样值/%	分析值/%	标样值/%	分析值/%		标样值/%	分析值/%	标样值/%	分析值/%
Al	0.00079	0.00083	0.00618	0.00619	Pb	0.00375	0.00376	0.00056	0.00063
As	0.00190	0.00187	0.00055	0.00054	Pd	0.00052	0.00053	0.00231	0.00240
Au	0.00061	0.00063	0.00260	0.00267	Pt	0.00055	0.00053	0.00209	0.00217
Bi	0.00073	0.00071	0.00408	0.00410	Rh	0.00134	0.00131	0.00046	0.00045
Cd	0.00080	0.00079	0.00235	0.00238	Sb	0.00045	0.00045	0.00236	0.00239
Cr	0.00629	0.00619	0.00088	0.00089	Se	0.00230	0.00226	0.00086	0.00083
Cu	0.00302	0.00304	0.01105	0.01101	Si	0.00100	0.00105	0.00546	0.00544
Fe	0.00224	0.00226	0.00157	0.00154	Sn	0.00492	0.00484	0.00045	0.00046
Mn	0.00089	0.00092	0.00161	0.00165	Te	0.00047	0.00050	0.00381	0.00385
Ni	0.00661	0.00660	0.00106	0.00108	Zn	0.00269	0.00271	0.00052	0.00050

2.5 精密度实验结果

对银光谱标样 AgRM1 测试结果进行精密度分析, 结果见表 5。由表 5 数据可知, 相对标准偏差

0.53%~4.31%, 表明该方法具有较高的精密度。由表 4 和表 5 结果, 结合工作曲线各杂质元素的检测范围, 本法能测定银含量 99.9%及 99.99%银产品。

表 5 精密度实验数据(质量分数)

Tab.5 The precision results (mass fraction)

次数	Al	As	Au	Bi	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	%
1	0.00081	0.00186	0.00063	0.00070	0.00076	0.00636	0.00300	0.00225	0.00089	0.00654	
2	0.00082	0.00187	0.00060	0.00071	0.00077	0.00632	0.00300	0.00221	0.00092	0.00661	
3	0.00081	0.00185	0.00062	0.00072	0.00080	0.00630	0.00303	0.00228	0.00091	0.00662	
4	0.00080	0.00188	0.00064	0.00072	0.00082	0.00596	0.00305	0.00218	0.00095	0.00664	
5	0.00082	0.00189	0.00063	0.00070	0.00080	0.00605	0.00308	0.00229	0.00093	0.00660	
6	0.00089	0.00185	0.00063	0.00070	0.00078	0.00617	0.00310	0.00232	0.00092	0.00658	
平均值	0.00083	0.00187	0.00063	0.00071	0.00079	0.00619	0.00304	0.00226	0.00092	0.00660	
RSD%	3.96%	0.87%	2.21%	1.39%	2.83%	2.61%	1.36%	2.33%	2.17%	0.53%	
次数	Pb	Pd	Pt	Rh	Sb	Se	Si	Sn	Te	Zn	%
1	0.00381	0.00051	0.00056	0.00127	0.00044	0.00233	0.00112	0.00493	0.00052	0.00272	
2	0.00375	0.00053	0.00054	0.00129	0.00047	0.00229	0.00109	0.00489	0.00052	0.00269	
3	0.00376	0.00055	0.00052	0.00131	0.00046	0.00233	0.00105	0.00491	0.00051	0.00269	
4	0.00378	0.00055	0.00050	0.00135	0.00045	0.00222	0.00103	0.00483	0.00049	0.00276	
5	0.00372	0.00053	0.00052	0.00132	0.00045	0.00220	0.00100	0.00479	0.00048	0.00272	
6	0.00372	0.00053	0.00051	0.00133	0.00044	0.00217	0.00102	0.00470	0.00050	0.00267	
平均值	0.00376	0.00053	0.00053	0.00131	0.00045	0.00226	0.00105	0.00484	0.00050	0.00271	
RSD%	0.93%	2.82%	4.13%	2.18%	2.59%	3.07%	4.31%	1.79%	3.24%	1.18%	

3 结论

采用火花直读光谱法测定纯银中 20 种杂质元素的相对标准偏差在 0.53%~4.31%之间, 具有较高的准确度与精密度, 可用于测定银含量为 99.9%~99.99%的纯银产品, 该方法检测速度快, 分析正确度高, 可用于实际分析。

参考文献:

- [1] 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 国家首饰质量监督检验中心, 中国计量科学研究院, 等. 首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法: GB/T 18043-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [2] 国家首饰质量监督检验中心. 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.
- [3] 国家有色金属及电子材料分析测试中心、西北有色金属研究院、铜陵有色稀贵金属分公司等. 银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、锑、钯、硒和碲量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法: YS/T 958-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [4] 紫金矿业集团股份有限公司, 西北有色金属研究院, 紫金铜业有限公司等. 银化学分析方法 铜、铋、铁、铅、锑、钯、硒和碲量的测定 火花原子发射光谱法: YS/T 959-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [5] 邓乐章, 纪喜生. 直读光谱分析银产品中的杂质元素[J]. 福建分析测试, 2013, 22(4): 54-57.