

火花直读光谱法测定合质金的含铂量

胡丹静, 严雪俊*, 彭秋瑾, 张旭, 朱毅杰

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江省黄金珠宝饰品质量检验中心, 杭州 310018)

摘要: 为了解决合质金成分快速测定需求, 建立了火花直读光谱法测定合质金中铂含量的方法。用铣削法处理试样表面, 优化光源激发条件为: 高压设定 1000 V、冲洗时间 3 s、预燃时间 10 s、曝光时间 5 s, 氩气流量 3.5 L/min, 以 319.80 nm 谱线作为参比线, 优选 Pt 265.95 nm 为分析谱线。该方法下铂元素在 0.0002%~0.105% 范围内与发射强度的线性关系良好, 相关系数大于 0.999。利用高、低铂含量的光谱金标样进行精密度试验, 铂元素测定结果的相对标准偏差 (*RSD*, $n=6$) 在 1.3%~7.4% 之间。对合质金未知样品进行正确度试验, 铂含量测试结果与 ICP-AES 法基本一致。另外通过漂移校正验证了仪器的测试稳定性。

关键词: 分析化学; 火花直读光谱法; 合质金; 铂含量

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0037-04

Determination of platinum content in alloy gold by spark emission spectrometry

HU Dan-jing, YAN Xue-jun*, PENG Qiu-jin, ZHANG Xu, ZHU Yi-jie

(Zhejiang Fangyuan Test Group Co. Ltd, Zhejiang Gold and GEM Testing Center, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to meet the rapid determination requirements of chemical components in alloy gold, the determination method of platinum by spark emission spectrometry was developed. The sample was prepared by a milling method. The optimized spark excitation conditions were as follows: 1000 V of voltage setting, 3 sec of flush time, 10 sec of pre-burning time, 5 sec of integral time, and 3.5 L/min of argon flow. Line 319.80 nm was used as a reference line, and the spectral line of Pt 265.95 nm was selected as the analytical line. Platinum element has a good linear relationship with the emission intensity in the concentration range of 0.0002%~0.105%, and the correlation coefficient is greater than 0.999. The precision tests were performed using purchased certified reference gold materials with high and low contents, and the relative standard deviation (*RSD*, $n=6$) of platinum was between 1.3% and 7.4%. The unknown alloy gold samples were used for accuracy tests, and the measured platinum contents were consistent with those obtained by ICP-AES. Besides, the stability of the instrument was verified by drift calibration.

Key words: analytical chemistry; spark emission spectrometry; alloy gold; platinum content

随着国民生活水平的提高, 民间藏金能力日益增加, 黄金已逐渐从高消费奢侈品转变为大众消费品。常规的矿产金已渐渐不能满足我国人民的消费需求, 而合质金(再生金进入再加工过程后的名称)^[1]的提纯回收能够弥补这一消费缺口。

火花直读光谱仪是分析合质金中金含量的定量

分析仪器之一, 可快速准确地对合质金进行产品检验, 其性能指标能满足工厂及实验室现场长期稳定使用的测试要求。相比于传统金含量的测试方法, 如火试金法^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[3]和还原重量法^[4]等方法, 火花直读光谱法具有灵敏度高、前处理简便、环境污染小、分析周期

收稿日期: 2020-07-07

基金项目: 浙江省市场监督管理局科研计划项目(20190321); 国家自然科学基金(21506187)

第一作者: 胡丹静, 女, 硕士研究生, 高级工程师, 研究方向: 贵金属及合金。E-mail: hu_danqing@126.com

*通讯作者: 严雪俊, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石及贵金属。E-mail: 4849523@qq.com

短的优点,一直有着广泛的应用^[5]。现有的 GB/T 11066.7-2009 标准^[6]规定了使用火花原子发射光谱法可准确测定金中银、铜、铁、铅、铋、铍、钨、镁、锡、镍、锰和铬的含量,其重现性和再现性均满足分析要求;但对于合质金中常见的共存元素铂,则无法使用该标准进行分析测定研究,这就导致使用该标准方法只能对无铂合质金进行分析;若产品中含有铂,将使得金含量测试结果出现较大偏差而不适用。

为了解决合质金中金含量快速准确测定的问题,本文使用火花直读光谱仪对合质金中的铂元素进行含量分析,确定测试方法的稳定性和精密度,同时与 ICP-AES 法结果进行比较,确定火花直读光谱法测定合质金中铂含量的正确度,弥补 GB/T 11066.7-2009 方法无法测定铂元素的不足。

1 实验

1.1 仪器设备

ARL4460 型火花直读光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司。检测波长范围:120~850 nm。分光装置:帕邢龙格装置,真空式光学系统。检测器:光电倍增管。焦距:1 m。光源:单火花电流参数光源,入射透镜含加热泄氩保护。氩气分析流量:3.5 L/min;待机流量:0.35 L/min。

铣样机,上海立润机电设备有限公司。镜面压片机,台山朱诚记首饰设备厂。EH45A plus 数显加热板,北京莱伯泰科。梅特勒-托利多 MS205DU 电子天平(0.01 mg)。安捷伦 720 OES 型 ICP-AES 仪。

1.2 实验材料

盐酸($\rho=1.19$ g/mL)、硝酸($\rho=1.42$ g/mL)、无水乙醇均为分析纯试剂,氩气(纯度 99.999%)。

光谱块状金标准样品: Au SS1(其含铂量为 1.5 mg/kg)和 Au n64(其含铂量为 220 mg/kg),购自美泰乐科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 火花直读光谱法

将合质金样品用铣样机磨平,用无水乙醇充分擦拭待测平面,干燥后用火花直读光谱仪对样品表面进行连续激发,以表面带黑晕的点为正常激发点,记录合质金样品中铂元素含量的多次测试结果。

1.3.2 ICP-AES 法

称取 2 份(各约 100 mg,精确至 0.01mg)合质金试样,铂含量低于 10 mg/kg 的样品称取约 500 mg,

置于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 王水,加盖表面皿,于 150℃ 电热板上加热至样品完全溶解,冷却后用 10% 盐酸稀释定容至 50 mL 容量瓶中摇匀。试液用 ICP-AES 测定,以铂标准溶液(0、0.1、0.5、1.0、2.0 mg/L)校正实验结果。同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 分析线对选择

采用火花直读光谱法定量分析合质金中铂含量时,需采用分析线和参比线组成线对。分析线对强度比即相对强度,为分析线原始强度与参比线原始强度之比。而当试样激发条件出现变化,将直接引起分析线与参比线原始强度的变化^[7]。不难得出,分析线对的条件敏感度可近似反映了分析结果的相对偏差,选择合适的分析线对显得尤为重要。实验采用基体元素金为内标元素,根据其余元素对铂的干扰情况以及铂元素的分析条件敏感度,优化选择基体金不产生干扰的铂 265.95 nm 作为分析线,参比线为 319.80 nm。

2.2 光源激发条件影响

试样在激发前必须先通入一定量高纯氩气,以彻底除去火花室内残留的空气,该阶段称为冲洗时间。若冲洗时间过短,则无法排净空气,从而影响测试结果;若冲洗时间过长,则直接导致氩气的过度消耗^[8]。预燃时间是指从电火花光源接通到稳定并开始曝光前的这段时间^[9]。因原子化过程是试样从固态到气态的原子或离子状态,只有在原子化状态下才能进行能级跃迁从而产生能量差,故足够稳定的光源才能保证分析结果的可靠性。另外曝光时间即积分时间,是待测样定量分析的过程,其时间的长短直接关系到分析的精密度和准确度。综合考虑以上影响,选择光源激发条件如表 1 所示,确保测试条件的稳定可靠。

表 1 光源激发条件

Tab.1 Light source excitation condition

条件	冲洗	预燃	曝光
高压设定/V	1000	1000	1000
时间/s	3	10	5

2.3 线性方程及范围

采用一系列块状光谱标样(共 17 块,由仪器公司提供)在火花直读光谱仪上连续激发至少 3 个点,

测定标样中铂元素的强度比，并以铂元素谱线强度比为横坐标，其质量分数为纵坐标，绘制工作曲线，得到铂元素的线性方程和相关系数，结果见表 2。从表 2 可见铂元素在 0.0002%~0.105%范围内线性良好，相关系数大于 0.999，满足合质金中铂元素准确测定的要求。

表 2 线性方程及范围

Tab.2 Linear relationship and range

元素	线性方程	线性范围/%	相关系数(r)
Pt	$y=0.01240x-0.00148$	0.0002~0.1050	0.99948

2.4 试样制备

待测试样的制备是火花直读光谱法分析过程中一个较为重要的环节，磨面要求尽可能光洁平整以减少因样品表面凹凸导致的漏气或磨平表面过程中引入杂质而产生误差。实验研究了两种制备方式对同一合质金中铂含量测试结果的影响，见表 3。

由表 3 可见，采用铣削法和砂带研磨法经火花直读光谱仪分析后得到的测试数据平均值相近，但砂带研磨法的极差较大，数据浮动性略高。这是因为用砂带研磨法处理试样，磨面纹路的深浅、试样表面的平整度以及处理后试样的温度均受到研磨设

表 3 制备方式的影响(n=6)

Tab.3 Influence of preparation method (n=6) %

制备方式	含铂量测定值	平均值	RSD	极差
铣削法	0.0801, 0.0788, 0.0789, 0.0797, 0.0793, 0.0800	0.0795	0.0006	0.0013
砂带研磨法	0.0792, 0.0789, 0.0803, 0.0776, 0.0787, 0.0795	0.0790	0.0009	0.0027

备的性能和操作人员技能水平的影响，不可控性略高；而采用铣削法处理试样的待测面，可消除人为操作的干扰^[10]，得到的样品磨面光滑平整，纹路方向一致，亦不易沾染污染物，数据稳定性好。故采用铣削法制备待测试样。

2.5 漂移校正

通常来说火花直读光谱仪都很稳定，迹线漂移慢；但若电源稳定度低、环境温度变化大、地面存在振动等，都会间接导致仪器测试稳定性发生微小的改变。故参考 YB/T 4143-2006 标准中“检验仪器的漂移”规定的判定方法^[11]，监控铂元素的漂移情况，即先测试 Au SS1 金标样 3 个点取铂元素平均值作为实测值，在测试其余样品 10 批次后再重新测试 Au SS1 金标样，按此方法，对 Au SS1 金标样测定 10 次依次记录为 C1~C10，再计算相关数据即可得知仪器的漂移情况，结果如表 4 所列。

表 4 铂元素测定漂移计算

Tab.4 Drift calculation of Pt determination

项目	激发次数									
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
实测值/%	0.0217	0.0213	0.0216	0.0218	0.0219	0.0217	0.0220	0.0219	0.0215	0.0214
平均值/%	0.0217									
Δ /%	-	0.0004	0.0003	0.0002	0.0001	0.0002	0.0003	0.0001	0.0004	0.0001
d /%	0.0000	0.0004	0.0001	0.0001	0.0002	0.0000	0.0003	0.0002	0.0002	0.0003
S_1^2/S_2^2	1.27									

表中， Δ 值为两个连续测量值的差值； d 值为控制用标准样品的每一个测量值与其所有测量值的总平均值的差值；方差的第一估计量 S_1^2 和第二估计量 S_2^2 分别为(n 为控制用标准样品使用次数)：

$$S_1^2 = \Sigma \Delta^2 / (n-1) \quad (1)$$

$$S_2^2 = \Sigma d^2 / (n-1) \quad (2)$$

根据表 4 计算得 S_1^2/S_2^2 为 1.27。参考 YB/T 4143-2006 标准，查“从 S_1^2/S_2^2 比中确定产生漂移的临界值表”得 10 次测量下发生漂移的临界值为 1.06。如果 S_1^2/S_2^2 比值小于表中所列值 1.06，表明

有 95%置信水平已产生漂移。现 S_1^2/S_2^2 为 1.27 大于 1.06，这说明采用火花直读光谱仪测试合质金中铂元素时没有漂移发生，仪器稳定性佳。

2.6 精密度试验

对光谱块状金标准样品 Au SS1 和 Au n64 进行铂元素精密度试验，结果见表 5。

由表 5 数据可知相对标准偏差为 1.3%~7.4%，重复性限分别为 0.00004%和 0.0009%，这说明该方法重复性和精密度均能达到分析测试要求，适用于合质金中铂含量的测定。

表 5 铂元素精密度试验

Tab.5 Precision test for Pt

编号	标样值		实测值				平均值	<i>S</i>	<i>RSD</i>	<i>r</i>	
Au n64	0.00015	0.00019	0.00016	0.00017	0.00016	0.00018	0.00016	0.00017	0.000013	7.4	0.00004
Au SS1	0.0220	0.0219	0.0213	0.0215	0.0218	0.0220	0.0214	0.0217	0.00029	1.3	0.0009

注：*S* 值为样本标准偏差；*r* 值为重复性限，即 3 倍标准偏差(置信度 95%)。

2.7 准确度试验

为了进一步验证方法的可靠性与准确度，实验采用火花直读光谱法和 ICP-AES 法对 3 个合质金样品中含铂量进行测定，结果列于表 6。

表 6 不同方法测定含铂量

Tab.6 Pt content determined by different methods

项目	1#样品		2#样品		3#样品	
	火花直读	ICP-AES	火花直读	ICP-AES	火花直读	ICP-AES
实 测 值	0.0012	0.0010	0.0105	0.0107	0.0801	0.0795
	0.0011	0.0009	0.0110	0.0103	0.0788	0.0799
	0.0012	0.0010	0.0107	0.0103	0.0789	0.0794
	0.0012	0.0011	0.0108	0.0105	0.0797	0.0793
	0.0011	0.0010	0.0104	0.0108	0.0793	0.0790
	0.0010	0.0011	0.0109	0.0106	0.0800	0.0796
平均	0.0011	0.0010	0.0107	0.0105	0.0795	0.0795
<i>RSD</i>	7.2	7.4	2.2	2.0	0.7	0.4

由表 6 可见不同样品分别采用火花直读光谱法和 ICP-AES 法，测得的铂含量平均值基本相同，说明这两种方法的测试准确度均满足要求；但使用火花直读光谱法测试单个样品所消耗的测试时间通常不超过 0.5 小时，而使用 ICP-AES 法因样品前处理过程复杂费时，其测试时间基本为火花直读光谱法的 2 倍以上，综合考虑认为火花直读光谱法更适用于合质金中铂元素的快速分析测定。

3 结论

本文采用铣削法处理试样磨面，通过分析线对的筛选和光源激发条件的优化，建立了一种利用火花直读光谱仪准确测定合质金中铂含量的方法。该方法下铂元素在 0.0002%~0.1050% 范围内与发射强度的线性关系良好，相关系数大于 0.999。选用高、低铂含量的光谱金标样验证了方法的精密度(相对标准偏差为 1.3%~7.4%)。本法与常规 ICP-AES 法比较，铂含量测试结果基本一致，但本法测试周期

短，分析效率高。另外通过漂移校正验证了火花直读光谱仪的测试稳定性，进一步确认了方法的可靠性。故采用火花直读光谱仪测试合质金中铂含量，可弥补 GB/T 11066.7-2009 方法对金中常见杂质铂元素测试缺失的不足，有利于实验室对合质金成分准确分析和工厂质量控制快速定量方法的推广，有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 全国金融标准化技术委员会. 合质金化学分析方法 第 1 部分: 金量的测定 火试金重量法: GB/T 15249.1-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
SAC/TC180. Methods for chemical analysis of crude gold- Part 1: Determination of gold content - Fire assay gravimetric method: GB/T 15249.1-2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会. 金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法): GB/T 9288-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
SAC/TC256. Gold jewellery alloys - Determination of gold - Cupellation method (fire assay): GB/T 9288-2019 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [3] 全国首饰标准化技术委员会. 首饰 贵金属含量的测定 ICP 差减法: GB/T 40114-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
SAC/TC256. Jewellery: Determination of precious metal content: Difference method using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: GB/T 40114-2021 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [4] 胡丹静, 严雪俊, 张旭, 等. 密闭消解-重量法测定掺铱、铱和钌的黄金饰品中金量[J]. 贵金属, 2019, 40(4): 42-46.
HU D J, YAN X J, ZHANG X, et al. Determination of gold content in iridium, osmium and ruthenium-doped gold jewelry by reduction gravimetric method [J]. Precious Metals, 2019, 40(4): 42-46.