

LA-ICP-MS 法测定高含量银饰品中的杂质元素

黄博峻, 王璇*, 朱勇, 沈佳妮, 杨婷婷, 马清正, 李岚森, 杨茜涵
(重庆市计量质量检测研究院 国家珠宝首饰质量检验检测中心(重庆), 重庆 401121)

摘要: 本文建立了一种使用激光剥蚀-电感耦合等离子质谱法(LA-ICP-MS)对高含量银饰品中 22 种杂质元素测定的检测方法, 实现了对高纯银饰品的准确、高效、绿色环保的近无损测试。通过对 Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 等 5 个目标元素的测试, 计算出当激光剥蚀系统能量密度为 12.5 J/cm²、剥蚀孔径为 90 μm、脉冲频率为 10 Hz 时为最优参数, 目标元素的信号强度和稳定性达到最优。使用系列银标准样品建立工作曲线, 对待测高含量银饰品进行测试。该方法的检出限为 0.001~0.827 μg/g, 各杂质元素的精密度在 3%~25%之间, 测试结果与 ICP-AES 的数据相吻合。

关键词: 分析化学; 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS); 高含量银饰品; 杂质元素
中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0071-05

Determination of impurity elements in high-purity silver ornaments by LA-ICP-MS

HUANG Bo-ling, WANG Xuan*, ZHU Yong, SHEN Jia-ni,
YANG Ting-ting, MA Qing-zheng, LI Lan-sen, YANG Xi-han
(National Jewelry Testing Center (Chong Qing), Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection,
Chongqing 401121, China)

Abstract: In this paper, a method for the determination of 22 impurity elements in high purity silver ornaments by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was established. The near non-destructive testing of high-purity silver jewelry was realized with high accuracy, high efficiency and environmental protection. Through the test of five target elements Mg, Al, Ti, Cr and Mn, it is calculated that when the laser ablation system energy density is 12.5 J/cm², the ablation aperture is 90 μm, and the pulse frequency is 10 Hz, the signal strength and stability of the target elements are optimized. A series of silver standard samples are used to establish the working curve, and the high purity silver ornaments to be tested. The detection limit of this method is 0.001 ~ 0.827 μg/g, the precision of each impurity element is 3%~25%, and the test results are consistent with the data of ICP-AES.

Key words: analytical chemistry; laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS); high-purity silver ornaments; impurity element

银因具有较好的稳定性和较高的光泽度, 因此广泛使用于珠宝首饰和工艺品中。根据国家标准^[1-2]的要求, 高纯银通常是指含银量不小于 99.5%的样品。随着国民经济和生产工艺的不断提升, 人们对银饰品中银含量的要求逐渐提高, 因此企业大量生

产高含量银饰品以满足人们对于高纯度的银饰品的追求。目前市场中存在大量的高含量银饰品, 现有对高含量银饰品的检测方法均为破坏性检测, 但高含量银饰品的价值相对较高, 使用这些检测方法都会对样品造成不可逆的破坏, 因此亟需一套近无损

收稿日期: 2020-12-27

基金项目: 重庆市科研机构绩效激励引导专项(cstc2018jxj100003); 重庆市计量质量检测研究院自立科研项目(2022(研)-05)

第一作者: 黄博峻, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 珠宝玉石与贵金属。E-mail: hbl_hot@126.com

*通讯作者: 王璇, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石与贵金属。E-mail: 442128987@qq.com

的高含量银饰品的检测方法。

激光剥蚀-电感耦合等离子质谱法(LA-ICP-MS)是一种新型分析方法,该方法利用聚焦激光束对样品的表面进行剥蚀、溅射和蒸发,所形成的样品气溶胶由载气引入等离子体后离子化,离子通过质谱系统测定元素含量^[3]。因为该方法不需要对样品进行消解前处理,同时具有准确、高效、绿色、近无损的特点,在贵金属领域中已有一定的应用^[3-7]。

本文通过主成分分析算法(Principal Component Analysis, PCA)筛选杂质元素中的特征元素,使用特征元素对激光器条件进行测试从而得出最优实验参数,然后使用银标准样品建立的工作曲线对高含量银饰品进行测试,最后将结果与 ICP-AES 溶液法测定的结果进行对比,判断方法的可靠性。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo Fisher 公司 RQ 型),激光剥蚀系统(LA, ESL 公司 NWR213 型);电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, Agilent 公司 Avio 200 型)。

1.2 样品

高含量银饰品(样品编号 Dc),纯度(质量分数,下同)>99.99%;高纯银标准样品(GBW02794),纯度>99.9995%;系列银标准样品,纯度>99.9%。

1.3 实验方法

激光剥蚀系统(LA)选择线扫描模式对样品进行剥蚀,ICP-MS 使用时间分辨模式对数据进行采集,其中 ICP-MS 实验参数参考文献^[4-5]的数据进行设置。首先使用 PCA 法对高纯银标准样品中 22 种杂质元素进行筛选,选择合适的元素进行 LA 的参数优化,参考 T/CST 2-2020^[8]和 ISO 11596-2008^[9]规定的方法在最优参数条件下对样品进行取样测试。

2 结果与讨论

2.1 元素筛选

为简化激光剥蚀系统参数优化过程,提前利用主成分分析算法(PCA)对待测的 22 种杂质元素进行筛选。PCA 是一种对数据进行有效降维的计算方法,它采用特征分解获得最大方差的主成分代替原来变量,可以消除原变量的相关性,降低数据的维数,提高建模速度和稳定性。

使用 LA-ICP-MS 对高纯银标准样品进行测试,平行测试 50 次,得到各杂质元素信号值数据 1100 个,由 PCA 分析这些数据中 Mg、Al、Ti 等 22 种杂质元素的主成分贡献情况,得到前 15 个主成分的特征值和累计贡献率。如表 1 所示,Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 的累计贡献率为 95.84%,且其特征值均大于 0.5,由此可知 Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 这 5 个主成分包含了高含量银饰品中 LA-ICP-MS 的大量信息,因此激光剥蚀系统参数的优化只需要对高含量银饰品中这 5 个元素进行测试,且测试结果具有代表性。

表 1 相关矩阵特征值及累积贡献率

Tab.1 Characteristic roots and cumulative contribution rates of correlation matrix

序号	元素	特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
1	Mg	19.15441	76.62	76.62
2	Al	2.35657	9.43	86.04
3	Ti	0.89992	3.60	89.64
4	Cr	0.88466	3.54	93.18
5	Mn	0.66429	2.66	95.84
6	Fe	0.38533	1.54	97.38
7	Ni	0.19362	0.77	98.16
8	Cu	0.16089	0.64	98.80
9	Zn	0.07811	0.31	99.11
10	Ga	0.06297	0.25	99.36
11	As	0.04938	0.20	99.56
12	Se	0.03566	0.14	99.70
13	Rh	0.02858	0.11	99.82
14	Pd	0.01692	0.07	99.89
15	Cd	0.01347	0.05	99.94

为研究高含量银饰品中 22 种杂质元素的剥蚀效率,应选择高纯银标准样品中 22 种杂质元素作为目标元素,但为简化分析过程,提高研究效率,我们使用 PCA 算法对 22 种类杂质元素进行筛选。由表 1 可知,Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 这 5 个元素能够包含高含量银饰品中 LA-ICP-MS 的大量信息,因此选择这 5 个元素作为目标元素进行激光剥蚀系统的参数优化。

2.2 激光剥蚀系统参数优化

根据 PCA 算法的结果,使用 Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 这 5 个元素进行能量密度、剥蚀孔径、脉冲频率等参数的优化,保证目标元素的信号强度和稳

定性达到最优。

2.2.1 能量密度

激光剥蚀系统能量密度的变化能够对目标元素的剥蚀效率进行影响，提高能量密度能够增加样品剥蚀量，从而提高目标元素信号强度，但过高的能

量密度会造成样品的热效应，使样品熔融聚集，不能够进行有效的剥蚀，因此需要首先对激光剥蚀系统的能量密度进行优化。试验选择 Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 作为目标元素，选择能量密度 2.5~20.0 J/cm² 进行研究，结果如图 1 所示。

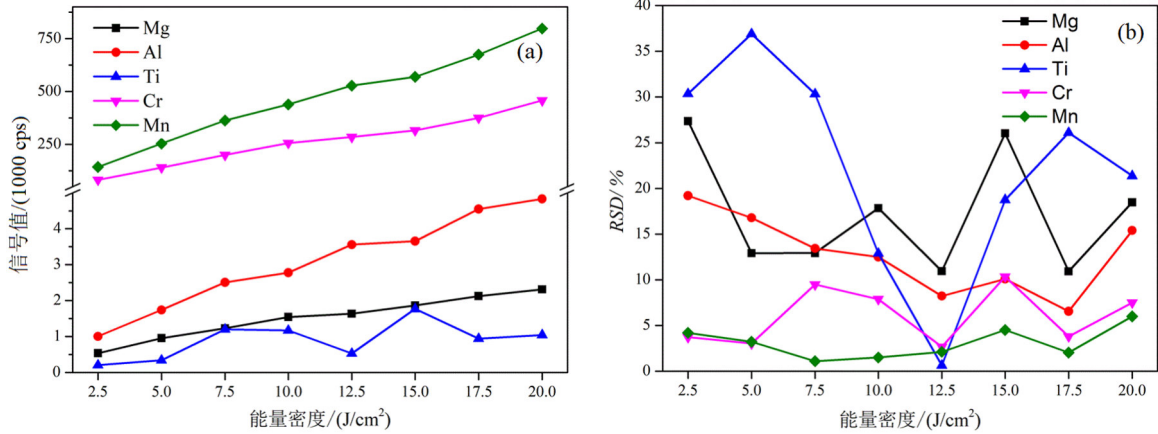


图 1 能量密度对信号强度和稳定性的影响

Fig.1 Effect of laser energy on signal intensity and stability

从图 1 可知，目标元素的信号强度随能量密度的增大而升高，但稳定性在 12.5 J/cm² 时最高(RSD < 15%)，因此选择 12.5 J/cm² 为样品测定的最优能量密度。

2.2.2 剥蚀孔径

剥蚀孔径为激光器剥蚀系统剥蚀区域大小，剥蚀孔径的选择直接影响测试样品的进样量，样品的进样量的不同能够直接对目标元素的剥蚀效率进行

影响，增大剥蚀孔径能够有效提高目标元素的信号强度，但由于随着剥蚀孔径的增大，样品的进样量随之增长，从而容易导致样品在传输过程中滞留，影响目标元素的稳定性，因此需要对激光剥蚀系统的剥蚀孔径进行优化。结果如图 2 所示，随着剥蚀孔径从 30 μm 增大到 105 μm，目标元素的信号强度逐渐升高，且稳定性在 90 μm 时最高，因此选择 90 μm 为样品测定的最优剥蚀孔径。

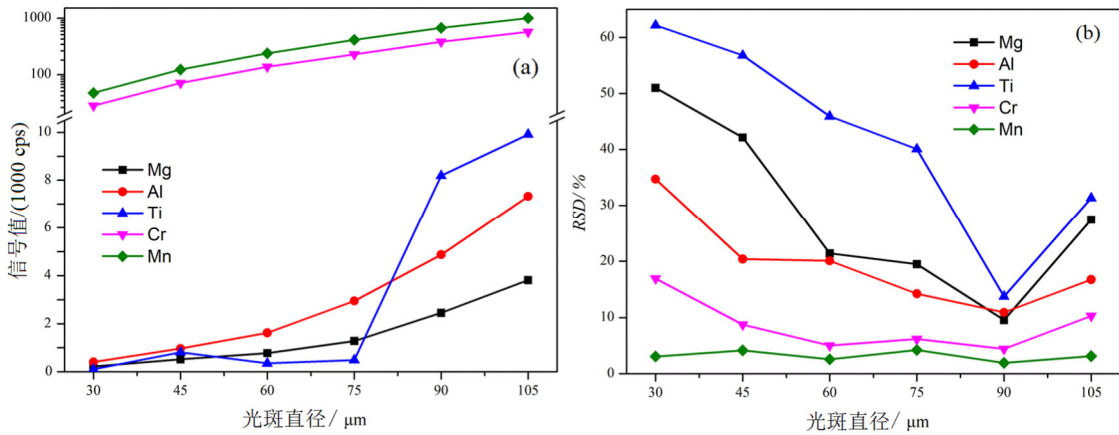


图 2 剥蚀孔径对信号强度和稳定性的影响

Fig.2 Effect of denudation aperture on signal intensity and stability

2.2.3 脉冲频率

脉冲频率为激光器剥蚀系统在单位时间内剥蚀的次数, 脉冲频率越大在单位时间内对样品的剥蚀次数越多, 样品的进样量从而变大, 目标元素的信号强度随之提高, 但过大的脉冲频率容易使样品剥蚀区域低于激光束腰, 影响目标元素的稳定性, 因

此需要对激光剥蚀系统的脉冲频率进行优化。结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着脉冲频率从 1 Hz 增大到 20 Hz, 目标元素的信号强度逐渐升高, 且稳定性在 10 Hz 时最高, 因此选择 10 Hz 为样品测定的最优脉冲频率条件。

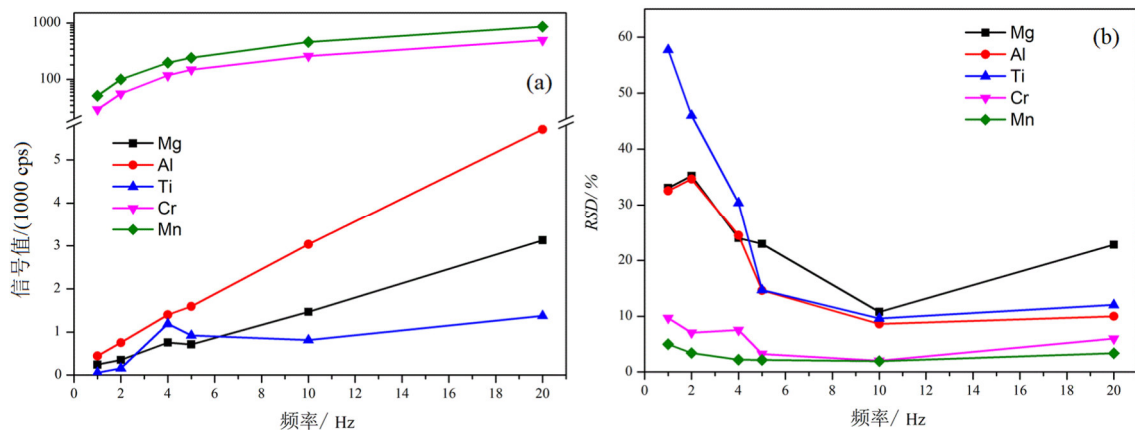


图 3 脉冲频率对信号强度和稳定性的影响

Fig.3 Effect of pulse frequency on signal intensity and stability

2.3 检出限

在优化后的测试条件下, 采集 11 次激光剥蚀高纯银标准样品的信号值, 以 11 次信号值的 3 倍标准偏差与基体 ^{108}Ag 元素信号值的比值, 得到 22 种杂质元素对应的检出限(表 2), 计算公式如下:

$$\omega = (I_1 \times A_2) / (I_2 \times A_1) \times 10^{-6} \quad (1)$$

式中, ω 为杂质元素的检出限, $\mu\text{g/g}$; I_1 为杂质元素 11 次信号值的 3 倍标准偏差, cps; I_2 为基体 ^{108}Ag 元素信号值, cps; A_1 为杂质元素丰度; A_2 为基体 ^{108}Ag 元素丰度。计算中, 一些杂质元素的 11 次信号值均为零, 默认其 11 次信号值的 3 倍标准偏差为 1 cps^[10]。由表 2 可知, 各杂质元素的检出限为 0.001~0.827 $\mu\text{g/g}$ 。

2.4 样品测试

采用优化后的测试条件对系列银标准样品进行测试并建立工作曲线, 使用该曲线对编号为 Dc 的待测样品进行测试, 平行测试 10 次。目前高含量银饰品的银含量按照 GB/T 38162-2019《高含量银合金首饰 银含量的测定 ICP 差减法》进行检测, 因此对该件样品同时使用 ICP-AES 进行测试, 结果列于表 3(见下页)。从表 3 可知, 使用 LA-ICP-MS 测试高含量银饰品中各杂质元素的精密度在 3%~25% 之间, 且 LA-ICP-MS 与 ICP-AES 的数据相吻合,

表 2 杂质元素检出限

Tab.2 The detection limit for impurity elements

元素	$\omega/(\mu\text{g/g})$	元素	$\omega/(\mu\text{g/g})$	元素	$\omega/(\mu\text{g/g})$
^{24}Mg	0.001	^{60}Ni	0.001	^{121}Sb	0.007
^{27}Al	0.002	^{63}Cu	0.011	^{125}Te	0.015
^{28}Si	0.827	^{66}Zn	0.005	^{195}Pt	0.009
^{47}Ti	0.001	^{75}As	0.005	^{197}Au	0.705
^{52}Cr	0.004	^{77}Se	0.001	^{208}Pb	0.795
^{55}Mn	0.007	^{105}Pd	0.002	^{209}Bi	0.026
^{56}Fe	0.032	^{111}Cd	0.002		
^{59}Co	0.002	^{118}Sn	0.008		

由于两种测试方法原理的差异造成两种方法的检出限不同, 最终导致杂质元素总含量有 23% 的相对偏差, 但经差减后两种测试方法测得银含量的相对偏差为 0.0019%。

3 结论

1) 采用主成分分析算法(PCA)对银样品中 22 种待测杂质元素进行筛选, 结果表明 Mg、Al、Ti、Cr 和 Mn 元素包含了高含量银饰品中 LA-ICP-MS 测定的主体信息, 可选择这 5 个元素作为目标元素进行激光剥蚀系统的参数优化。

表3 高含量银饰品(编号 Dc)的测试结果

Tab.3 Results of high-purity silver ornaments (sample No.Dc)

元素	ICP-AES/ ($\mu\text{g/g}$)	LA-ICP-MS($n=10$)		两法相对 偏差/%
		均值/ $(\mu\text{g/g})$	RSD/%	
Mg	<1.0	0.089	24	-
Al	2.0	1.4	14	43
Si	<3.0	<0.82	-	-
Ti	2.0	2.5	9.2	20
Cr	<1.0	0.93	7.4	-
Mn	<1.0	0.17	11	-
Fe	<1.0	0.20	10	-
Co	<1.0	0.93	9.5	-
Ni	<1.0	<0.0010	-	-
Cu	<1.0	0.20	9.6	-
Zn	12	11	1.5	9.0
As	<1.0	0.073	25	-
Se	<2.0	0.44	3.0	-
Pd	19	24	4.0	21
Cd	<1.0	0.32	4.5	-
Sn	<10	0.34	3.6	-
Sb	<3.0	1.8	11	-
Te	<3.0	<0.015	-	-
Pt	25	29	9.9	14
Au	6.0	5.9	14	1.7
Pb	<2.0	1.3	16	-
Bi	<4.0	1.6	14	-
杂质合计	102	83	-	23
银含量/%	99.9898	99.9917		0.0019

2) 以质谱信号强度和稳定性为判据, 优选得到的剥蚀参数为: 能量密度 12.5 J/cm^2 , 剥蚀孔径 $90 \mu\text{m}$, 脉冲频率 10 Hz 。在此条件下, 各杂质元素的检出限介于 $0.001\sim 0.827 \mu\text{g/g}$ 之间, 可满足首饰行业对高含量银饰品的测定要求。

3) 比对测定高含量银饰品实际样品, 本法对杂质元素总含量测定值与 ICP-AES 结果的相对偏差为 23%, 单个杂质元素的测定精密度不大于 25%, 差减得到的高含量银饰品中含银量结果相对偏差为 0.0019%。LA-ICP-MS 法测定样品前处理简单, 样品损坏程度小, 可满足首饰行业的日常测定要求。

参考文献:

[1] 全国首饰标准化技术委员会. 高含量银合金首饰 银含量的测定 ICP 差减法: GB/T 38162-2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.

SAC/TC 256. High content silver jewellery alloys: Determination of silver: Difference method using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy [S]. Beijing: Standard Press of China, 2019.

[2] 全国有色金属标准化技术委员. 高纯银化学分析方法 痕量杂质元素的测定 辉光放电质谱法: GB/T 36590-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

SAC/TC 243. Method for chemical analysis of high purity silver: Determination of trace impurity elements contents: Glow discharge mass spectrometry: GB/T 36590-2018 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2018.

[3] 黄博峻, 王璇, 杨婷婷, 等. LA-ICP-MS 测定高纯金中铁含量的不确定度评定[J]. 贵金属, 2020, 41(S1): 163-166.

HUANG B L, WANG X, YANG T T, et al. The evaluation of the uncertainty of quantitative determination of iron in high-purity gold by LA-ICP-MS [J]. Precious Metals, 2020, 41(S1): 163-166.

[4] 王璇, 杨婷婷, 黄博峻, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪测定黄金首饰杂质元素含量[C]. 北京: 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 2019: 399-402.

WANG X, YANG T T, HUANG B L, et al. Determination of impurity elements in gold jewelry by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry [C]. Beijing: National Gemstone Testing Center, 2019: 399-402.

[5] 王小龙, 李小佳, 李曼. LA-ICP-MS 法测定汽车尾气催化器中的铂、钯和铑[J]. 贵金属, 2020, 41(2): 51-56.

WANG X L, LI X J, LI M. Determination of Pt, Pd and Rh in automobile exhaust catalyst by LA-ICP-MS [J]. Precious Metals, 2020, 41(2): 51-56.

[6] 黄博峻, 王璇, 沈佳妮, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法对高纯度黄金的检测[C]. 重庆: 重庆市机械工程学会, 2020.

HUANG B L, WANG X, SHEN J N, et al. Determination of high purity gold by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry [C]. Chongqing: Chongqing Mechanical Engineering Society, 2020.

[7] 甘建壮, 贾贵发, 李秋莹, 等. LA-ICP-MS 法测定纯铱中 24 个杂质元素的方法研究[J]. 贵金属, 2020, 41(S1): 158-162.

GAN J Z, JIA G F, LI Q Y, et al. Study for determination of 24 impurity elements in pure iridium by LA-ICP-MS [J]. Precious Metals, 2020, 41(S1): 158-162.