

# 铂合金含量测试—强度比值法的扩展应用研究

刘洛源<sup>1</sup>, 兰 延<sup>2</sup>, 吴裕辉<sup>1\*</sup>, 关富政<sup>1</sup>, 黎辉煌<sup>1</sup>, 王 柯<sup>1</sup>

(1. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 广东 深圳 518020;

2. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所, 广东 深圳 518020)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定铂含量的强度比值法(GB/T 21198.2-2007)是比较常用的方法, 经过对该法的测试条件、标准溶液、强度积分面积优化后, 对钯含量为 80%、40%和 20%的铂钯二元配方样品进行检测, 探讨优化后的方法对钯含量较高的样品检测准确性。结果表明, 优化后的方法, 对于钯含量较高的铂钯合金, 检测结果的稳定性和准确性较好, 适用于高钯含量的铂钯配方首饰样品。

**关键词:** 分析化学; ICP-AES; 强度比值法; 贵金属; 铂钯合金

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0191-04

## Platinum Alloy Content Test-Extended Application Study on Intensity Ration Method

LIU Luoyuan<sup>1</sup>, LAN Yan<sup>2</sup>, WU Yuhui<sup>1\*</sup>, GUAN Fuzheng<sup>1</sup>, LI Huihuang<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>1</sup>

(1. National Gemstone Testing Center Shenzhen Lab., Shenzhen 518020, Guangdong, China;

2. NGTC Gems & Jewelry Institute of Shenzhen, Shenzhen 518020, Guangdong, China)

**Abstract:** As an intensity ration method of testing platinum mass fraction, GB/T 21198.2-2007 is usually used for testing platinum mass fraction. Through optimizing the test condition, standard solution and intensity integral area, platinum-palladium alloy samples with palladium mass fraction of about 80%, 40% and 20% were detected using ion emission spectrometer (ICP-AES). Meanwhile, comparing our test results with design values and test data of other lab, the effect of the optimized method and the principle of the method were discussed in us paper. The results show that the stability and accuracy of the test results were better using the optimized method. Therefore, we can draw the conclusion that the optimized method is suitable for the platinum-palladium alloy jewelry samples with high palladium content.

**Key words:** analytical chemistry; ICP-AES; intensity ration method; precious metal; Pt-Pd alloy

在实验室分析过程中, 经常会遇到配方复杂的铂首饰, 其中主要有铂铜合金和铂钯合金等, 许多镶嵌类的铂首饰多属于铂钯合金。测量铂含量的常用检验方法有强度比值法<sup>[1]</sup>、重量法<sup>[2]</sup>、差减法<sup>[3]</sup>和内标法<sup>[4]</sup>等。其中重量法为贵金属首饰行业铂含量测试的仲裁方法<sup>[5]</sup>, 具有准确性高、稳定性好的特点, 缺点为取样量大, 操作过程复杂, 且无法测试杂质元素含量; 差减法是较为常用的方法, 但受等离子体光谱仪(ICP-AES)漂移影响较大, 杂质元素

含量越高的样品该影响越大, 对于需要精确定值的样品不太适用; 内标法其原理是将样品溶液中铂和内标元素的光谱发射强度比值与含有已知量的铂和内标元素溶液的比值比较, 测量铂含量, 属于直接法, 该方法对仪器稳定性及加入的内标元素体积稳定性要求较高。

强度比值法(GB/T 21198.2-2007)的原理是应用 ICP 光谱仪同时测定样品溶液中所有元素的发射强度, 计算铂与每一元素的强度比值, 通过强度比值

收稿日期: 2018-11-05

第一作者: 刘洛源, 男, 中级工程师, 研究方向: 贵金属检验。E-mail: 690372458@qq.com

\*通讯作者: 吴裕辉, 男, 中级工程师, 研究方向: 贵金属检验。E-mail: 812750913@qq.com

与校准方程计算铂与每一元素的浓度比值, 通过将每一元素(除铂)与铂的浓度比值进行加权计算获得铂的含量, 该方法要求钯含量不超过 18%。本文重点讨论强度比值法对高钯含量(超过 18%)的铂首饰的拓展性研究, 并探讨了该方法较其他方法有优势和具体操作方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验与仪器

试剂: 实验中所用试剂均为优级纯试剂; 标准溶液均为国家钢铁研究院或有色金属研究院提供的标准溶液; 配置溶液用水均为实验室用一级水; 采购纯铂、纯钯纯度(质量分数)均在 99.99%以上。

仪器: Thermo iCAP 7400 等离子体发射光谱仪, 分析天平: 感量 0.001 mg。

### 1.2 样品制备

将纯铂、纯钯分别按约 1:4、3:2、4:1 的比例混合均匀后多次高温熔炼后, 退火、压片。并通过均匀性检测, 样品编号分别为样品 1、样品 2、样品 3。

### 1.3 实验过程

标准溶液的配制: 按铂钯质量比例约 1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、85:15 各称取一组纯铂、纯钯混合样, 放入 100 mL 烧杯中, 依次编号为标准溶液 A、B、C、D、E、F, 用 30 mL 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)与 10 mL 硝酸( $\rho=1.40$  g/mL)配成的混合酸 220°C 溶解, 除尽氮氧化物后冷却, 转移至 250 mL 容量瓶中, 定容。

样品溶液的配制: 按每个样品取 5 个平行样, 每个平行样 100 mg 称取 1.2 中各样品, 放入 100 mL 烧杯中, 用 30 mL 盐酸( $\rho=1.19$  g/mL)与 10 mL 硝酸( $\rho=1.40$  g/mL)配成的混合酸 220°C 溶解, 除尽氮氧化物后冷却, 转移至 250 mL 容量瓶中, 定容。

测试与优化: ICP-AES 开机, 进行光谱仪最佳化。待稳定后建立方法, 调整测试参数: RF 发生器功率 1150 W, 雾化器流量 0.5 L/min, 辅助气流量 12 L/min, 泵速 50 r/min。依次测试标准溶液和样品溶液, 每组标准溶液测试 5 次, 每个样品测试 3 次。为保证环境的稳定, 每次测试样品的时间与上次测试标准溶液的时间不能超过 2 h, 且中途不能熄灭等离子体。测试完成后对强度积分进行优化, 使强度积分区间包含整个峰位, 如图 1 所示。记录测得的铂(波长 224.55 或 214.42)、钯(波长 324.27)强度。

### 1.4 计算

钯的发射强度比值和浓度比值之间的关系为:

$$C_i = \alpha_i \times Q_i + \beta_i \quad (1)$$

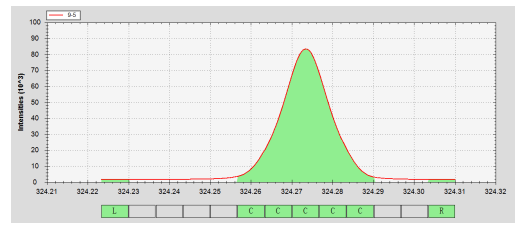


图 1 优化强度积分区间

Fig.1 The optimized intensity integral area

式(1)中,  $C_i$  为钯校正溶液的浓度比值;  $Q_i$  为钯校正溶液发射强度比值。用式(2)计算校正溶液的强度比值  $Q_i$ :

$$Q_i = I_i / I_{Pt} \quad (2)$$

式(2)中,  $I_i$  为钯元素发射强度;  $I_{Pt}$  为铂元素发射强度。用式(3)和式(4)计算校准方程系数( $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ):

$$\alpha_i = \frac{6 \times \sum (c_i \times Q_i) - \sum c_i \times \sum Q_i}{6 \times \sum (Q_i)^2 - (\sum Q_i)^2} \quad (3)$$

$$\beta_i = \frac{\sum c_i \times \sum (Q_i)^2 - (\sum Q_i) \times \sum (c_i \times Q_i)}{6 \times \sum (Q_i)^2 - (\sum Q_i)^2} \quad (4)$$

式中,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  为钯元素校准系数;  $c_i$  为每一校正溶液中钯的浓度比值。用式(5)计算铂的含量:

$$W_{Pt} (\%) = \frac{1}{1 + C_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中  $W_{Pt}$  为铂的含量, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结果

实验结果与设计值, 以及周大福实验室对样品 2、样品 3 的测定数据如表 1 所列。3 个样品测试后所得原始数据和计算结果分别列于表 2、3、4。

表 1 测定数据与设计值及周大福检测中心测定结果比较

Tab.1 Comparison among design value, determination data of this method and Chow Tai Fook testing center

| 样品   | 设计值    | 本实验结果  | 与设计值偏差 | 周大福    | 测定结果偏差 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 样品 1 | 20.06% | 20.00% | 0.6‰   | —      | —      |
| 样品 2 | 60.01% | 60.02% | 0.1‰   | 59.98% | 0.4‰   |
| 样品 3 | 79.90% | 79.87% | 0.3‰   | 79.67% | 2.0‰   |

表 1 中设计值是按投料比例计算得出, 且核对投料前与熔炼后的质量进行比较, 其差异很小, 说明熔炼过程没有铂钯的损失, 该数据可以一定程度代表样品真值。周大福实验结果采用内标法和重量法测得, 由表 1 可见 3 组数据一致性较好。

表 1 样品 1 强度比值法结果

Tab.1 The intensity ration method test result of Sample-1

| 标准溶液 | 纯铂、钯取样质量/mg |        | $c_i$                  | $I_{Pt}(224)$ | $I_i$<br>(324) | $Q_i$     | $a_i$   | $\beta_i$ |
|------|-------------|--------|------------------------|---------------|----------------|-----------|---------|-----------|
|      | 铂           | 钯      |                        |               |                |           |         |           |
| A    | 10.143      | 89.955 | 8.8687                 | 7071          | 104191         | 14.7350   |         |           |
| B    | 20.021      | 80.002 | 3.9959                 | 13889         | 92380          | 6.6513    |         |           |
| C    | 30.035      | 70.116 | 2.3345                 | 21096         | 82488          | 3.9101    | 0.60215 | -0.00735  |
| D    | 40.107      | 60.121 | 1.4990                 | 28263         | 70645          | 2.4996    |         |           |
| E    | 50.101      | 50.099 | 1.0000                 | 35384         | 58881          | 1.6641    |         |           |
| F    | 84.739      | 15.360 | 0.1813                 | 60488         | 18474          | 0.3054    |         |           |
| 样品溶液 | 样品测试强度      |        | 样品中铂钯<br>强度比值( $Q_i$ ) | $C_i$         | $W_{Pt}/\%$    | 平均值/ $\%$ | RSD     |           |
|      | 铂(224)      | 钯(324) |                        |               |                |           |         |           |
| 1-1  | 14559       | 97157  | 6.6733                 | 4.0110        | 19.956         |           |         |           |
| 1-2  | 14946       | 99500  | 6.6573                 | 4.0014        | 19.995         |           |         |           |
| 1-3  | 14955       | 99659  | 6.6639                 | 4.0054        | 19.979         | 20.00     | 0.2%    |           |
| 1-4  | 14251       | 94888  | 6.6583                 | 4.0020        | 19.992         |           |         |           |
| 1-5  | 15060       | 99816  | 6.6279                 | 3.9837        | 200.66         |           |         |           |

表 2 样品 2 强度比值法结果

Tab.2 The intensity ration method test result of Sample-2

| 标准溶液 | 纯铂、钯取样质量/mg |        | $c_i$                  | $I_{Pt}(224)$ | $I_i$<br>(324) | $Q_i$     | $a_i$   | $\beta_i$ |
|------|-------------|--------|------------------------|---------------|----------------|-----------|---------|-----------|
|      | 铂           | 钯      |                        |               |                |           |         |           |
| A    | 10.143      | 89.955 | 8.8687                 | 13470         | 111306         | 8.2633    |         |           |
| B    | 20.021      | 80.002 | 3.9959                 | 26643         | 98989          | 3.7154    |         |           |
| C    | 30.035      | 70.116 | 2.3345                 | 40041         | 87187          | 2.1774    | 1.07369 | -0.00097  |
| D    | 40.107      | 60.121 | 1.4990                 | 53631         | 75058          | 1.3995    |         |           |
| E    | 50.101      | 50.099 | 1.0000                 | 66483         | 61863          | 0.9305    |         |           |
| F    | 84.739      | 15.360 | 0.1813                 | 113117        | 19399          | 0.1715    |         |           |
| 样品溶液 | 样品测试强度      |        | 样品中铂钯<br>强度比值( $Q_i$ ) | $C_i$         | $W_{Pt}/\%$    | 平均值/ $\%$ | RSD     |           |
|      | 铂(214)      | 钯(324) |                        |               |                |           |         |           |
| 2-1  | 85748       | 53435  | 0.6232                 | 0.6681        | 59.948         |           |         |           |
| 2-2  | 85006       | 52970  | 0.6231                 | 0.6681        | 59.949         |           |         |           |
| 2-3  | 87306       | 54114  | 0.6198                 | 0.6645        | 60.077         | 60.02     | 0.1%    |           |
| 2-4  | 83984       | 52084  | 0.6202                 | 0.6649        | 60.064         |           |         |           |
| 2-5  | 85339       | 52973  | 0.6207                 | 0.6655        | 60.042         |           |         |           |

表 3 样品 3 强度比值法结果

Tab.3 The intensity ration method test result of Sample-3

| 标准溶液 | 纯铂、钯取样质量/mg |           | $c_i$                  | $I_{Pt}$ | $I_i$       | $Q_i$     | $a_i$   | $\beta_i$ |
|------|-------------|-----------|------------------------|----------|-------------|-----------|---------|-----------|
|      | 铂           | 钯         |                        |          |             |           |         |           |
| A    | 10.143      | 89.955    | 8.8687                 | 7195     | 106589      | 14.8143   |         |           |
| B    | 20.021      | 80.002    | 3.9959                 | 14156    | 94170       | 6.6523    |         |           |
| C    | 30.035      | 70.116    | 2.3345                 | 21384    | 83048       | 3.8837    | 0.59900 | 0.00009   |
| D    | 40.107      | 60.121    | 1.4990                 | 28757    | 72407       | 2.5179    |         |           |
| E    | 50.101      | 50.099    | 1.0000                 | 36037    | 60262       | 1.6722    |         |           |
| F    | 84.739      | 15.360    | 0.1813                 | 61240    | 18807       | 0.3071    |         |           |
| 样品溶液 | 样品测试强度/cps  |           | 样品中铂钯<br>强度比值( $Q_i$ ) | $C_i$    | $W_{Pt}/\%$ | 平均值/ $\%$ | RSD     |           |
|      | 铂(224.55)   | 钯(324.27) |                        |          |             |           |         |           |
| 3-1  | 58614       | 24751     | 0.4223                 | 0.2529   | 798.18      |           |         |           |
| 3-2  | 57638       | 24365     | 0.4227                 | 0.2531   | 798.01      |           |         |           |
| 3-3  | 59910       | 25206     | 0.4207                 | 0.2519   | 798.77      | 798.7     | 0.08%   |           |
| 3-4  | 58498       | 24465     | 0.4182                 | 0.2504   | 799.73      |           |         |           |
| 3-5  | 58663       | 24685     | 0.4208                 | 0.2520   | 798.74      |           |         |           |

## 2.2 讨论

1) 实验结果表明, 钯含量为 80%、40%、20% 的样品测试结果相对标准偏差分别为 0.2%、0.1%、0.08%, 该数值远低于所使用 ICP-AES 短期稳定性

(1%), 说明优化后的强度比值法检测稳定性良好, 较大程度上降低了仪器漂移的影响。与设计值和周大福贵金属检测中心的结果进行比较, 偏差均在 0.2%以内, 与设计值的偏差更是小于 0.06%, 说明

实验结果有良好的准确性。该方法对钯含量超过 18% 的铂钯合金铂含量的测定取得了较好的效果。

#### 2) 本方法的重点在于三方面的优化:

第一, 对标准溶液的优化。扩大铂钯浓度比值范围, 覆盖所要测试的样品浓度比值范围, 这种优化的必要性是确认 ICP-AES 测试时没有因为浓度太高而出现饱和, 而导致强度比值—浓度比值校准曲线出现非线性转变。

第二, 对强度积分面积的优化。由于 ICP-AES 光路对光的散射, 不是所有光子都能集中在感光片上的一点, 强度计算难以避免会出现偏差, 最大化积分面积能有效的减少这种偏差。并且, 作者在实验过程进行了比较, 优化积分面积后比未优化前, 强度比值的稳定性有所提高, 其原因在于优化后的积分面积较大, 峰位的少许漂移带来的影响非常小, 因此计算过程不必另外对漂移系数进行计算。

第三, 对测试方法与环境的优化。由于环境温度对 ICP-AES 的影响非常大, 测试过程中应尽量保证环境的稳定, 在短时间内完成测试, 缩短测试标准溶液和样品溶液之间的时间间隔, 这样仪器内部光路系统、进样系统、点火系统在测试标准溶液和样品溶液过程中的差异也很小。有效的减少环境变化的影响, 最终才能产生较为准确的结果。

3) 之所以选择铂(224.55 或 214.42 nm)、钯(324.27 nm)作为 ICP-AES 测试峰位, 其一是因为没有相互干扰; 其二是铂(265.95 nm)和钯(340.46 nm)相对强度较大, 在测试高浓度溶液时更易于光饱和, 可能会导致强度比值—浓度比值校准曲线呈非线性, 影响测试结果。

4) 测试高钯含量的铂钯样品时其它方法效果较差的原因在于: 重量法实验过程中, 需要用饱和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  沉淀铂, 形成氯铂酸铵, 这个过程中钯也会以氯钯酸铵的形式共沉淀, 将沉淀过滤、煅烧成海绵状并恒重、称量后, 经王水溶解, 测试其中的钯元素含量将会很高(实验表明, 重量法测试样品 3 时, 测得的海绵铂中钯量达到 20 mg), 此时 ICP-AES 稳定性对结果的影响将会很大。差减法也是因为仪

器的稳定性影响钯的测定而效果不理想。

由于是样品内铂钯元素的比值, 强度比值法不受取样质量、定容体积的影响。该方法能有效的减小 ICP-AES 稳定性的影响, 其原因在于同一测试中, 检测器对铂、钯强度计数的时间间隔远小于泵速、雾化器流量和检测器温度稳定周期, 各元素的强度受仪器波动影响具有协同效应, 正是这种协同效应, 使同组测试后元素的强度比值具有很好的稳定性。

### 3 结语

优化后的强度比值法有较好的稳定性和准确性, 对钯含量高于 18% 的铂钯合金含量测试有较好的支持, 并且效果优于其它方法; 可以进一步改善该方法, 以适用于铂-铜、铂-钨、铂-钨配方的样品。

#### 参考文献:

- [1] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 2 部分: 铂合金首饰 铂含量的测定 采用所有微量元素与铂强度比值法: GB/T 21198.2-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 铂合金首饰铂、钯含量的测定 氯铂酸铵重量法丁二酮肟重量法: GB/T 19720-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [3] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 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: GB/T 21198.6-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 1 部分: 铂合金首饰 铂含量的测定 采用钇为内标 GB/T 21198.1-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256). 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.