

## 基于多元素含量的统计学方法鉴别不同产地和田玉

周安丽<sup>1</sup>, 蒋金花<sup>1</sup>, 孙春晓<sup>2</sup>, 徐新忠<sup>2</sup>, 吕新明<sup>1,2\*</sup>

1. 石河子大学化学化工学院, 新疆 石河子 832003

2. 阿拉山口海关技术中心, 新疆 阿拉山口 833418

**摘要** 不同地区的和田玉由于成矿环境不同, 有其各自的元素指纹特征。元素指纹分析技术具有分析速度快、分析成本低、判别率高等特点, 元素指纹分析与多种统计学方法的结合运用是目前产地鉴别最有效的方法之一。尽管多元素指纹分析技术已经广泛地应用于多种作物的产地溯源研究中, 但在和田玉的产地溯源研究中, 多元素指纹分析技术研究尚属空白; 和田玉产地鉴别对于其真假识别, 产地溯源具有重要现实意义。该研究拟以多元素指纹分析技术对不同地区和田玉产地进行溯源分析。采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分别测定4个不同和田玉主产地45份和田玉样品中20种元素含量, 结合单因素方差分析、主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA), 建立判别模型, 对和田玉产地进行鉴别。单因素方差分析结果表明, 不同地区和田玉样品中元素组成差异显著( $p < 0.05$ ); 和田玉中主要微量元素为Fe, Zn, Cu和Ni等, 重金属(Pb, Cd和As)较低; 主成分分析表明, 不同地区和田玉样品中的特征元素为Co, Fe, Rb, Zn, Cu, Cd, Ba, Sm和Sc等; 应用线性判别分析建立了不同产地和田玉判别模型, 4个地区和田玉整体判别正确率为99.2%, 所建立的判别模型经交叉验证, 95.5%分组观察值能正确分类, 回代验证, 分组正确率为100%。结果表明: Zn, K, Mg, Na, Ca, Mn共6种元素可作为不同地区溯源的多元素溯源表征指标。通过测定和田玉中多种元素含量, 结合主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA)等方法, 可对不同产地和田玉进行鉴别。多元素指纹分析技术结合多元统计学方法是用于和田玉产地判别的一种有效方法, 建立的判别模型良好, 可应用于实际生产中和田玉产地的区分。

**关键词** 和田玉; 多元素指纹; 产地; 判别分析; 电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3174-05

### 引言

和田玉的主要产地有中国的新疆、青海和俄罗斯。新疆地区所产和田玉一直备受市场和消费者青睐。而长期以来, 对不同产地和田玉的区分主要通过肉眼定性识别, 具有较强的主观性和不确定性, 因此如何科学地识别和田玉产地是宝玉石鉴定急需解决的问题<sup>[1-2]</sup>。

由于不同产地的和田玉成矿环境不同导致化学组成成分存在细微的差异, 可通过测试分析和和田玉的微量成分的种类与含量对和田玉的产地进行识别。而目前有关和田玉元素分析的研究多见于不同产地之间的比较, 未见对不同产地进行判别分析, 建立区分模型。判别分析的基本思想是在投影新空间中样本进行分类<sup>[3]</sup>, 其在和田玉产地溯源上的应用相对

较少。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有较快分析速度, 较低的检出限, 能够同时测定多种矿质元素等优点<sup>[4]</sup>。由于该技术在近些年的快速发展, 在酒类, 谷物等食品和农产品领域已经得到广泛应用<sup>[5]</sup>。有研究等将电感耦合等离子体质谱法和化学计量学相结合, 用于鉴别蜂蜜的品种。有报道等将ICP-MS用于云南南部四种特色蜂蜜的植物源鉴别分析。

目前有关不同产地和田玉样品鉴别的研究未见报道, 因此, 开展和田玉产地鉴别研究对和田玉真假识别, 产地溯源具有重要意义。本研究从不同地区采集了45批和田玉样品, 通过统一加工方式, 利用ICP-MS分析不同产地和田玉样品中20种元素的含量, 结合主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)等多元数理统计方法, 探讨多元素指纹分析技术应用与和田玉产地溯源的可行性, 建立不同产地和田玉的判别模型, 为区分不同产地的和田玉提供依据。

收稿日期: 2019-09-29, 修订日期: 2020-01-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400)资助

作者简介: 周安丽, 女, 1993年生, 石河子大学化学化工学院硕士研究生 e-mail: zhouanli1210@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: cqlxm@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及参数

NexION 300X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); Milli-RIOS 30 基础型超纯水仪(美国 Millipore 公司); HXN-1 型远红外线恒温干燥箱(浙江上虞市宏兴机械仪器制造有限公司); EH35 型微控数显电热板(莱伯泰科有限公司); XP205DR 型天平(梅特勒-托利多(METTLER TOLEDO 公司))。

用调谐液对 ICP-MS 的工作参数进行日常优化,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到最佳,仪器工作条件为:射频功率 1 200 W,雾化气流量 1.0 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量 1.0 L·min<sup>-1</sup>,等离子体气流 16.0 L·min<sup>-1</sup>,扫描方式为跳峰,积分时间 0.5 s,采样深度 7 mm,蠕动泵转速 20 r·min<sup>-1</sup>。

### 1.2 样品试剂

以采集的样品中具代表性和和田玉样品为研究对象,采集了韩国,俄罗斯,青海,新疆等地的和田玉共 45 批;硝酸、氢氟酸均为优级纯,成都市科龙化工试剂厂;多元素混合标准储备液(包含实验所要测定的 20 种元素,10 mg·L<sup>-1</sup>),上海市计量测试技术研究院;内标元素标准储备液 Li, Sc, Ge, In, Bi, Tb, Rh, 10 μg·mL<sup>-1</sup>,国家有色金属及电子材料分析测试中心;调谐液 Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb, U, 1 μg·L<sup>-1</sup>,美国 PerkinElmer 公司。

准确称取 0.05 g(精确到 0.000 1 g)和田玉样品粉末于

聚四氟乙烯消解罐内,然后用少量水润湿,加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,加盖及钢套密闭,置于 190 °C 的恒温烘箱中 48 h,然后取出,放到电热板上蒸发至近干,再分别加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,再次蒸发至近干,然后加入 2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,加盖及钢套密闭,放入烘箱中恒温 12 ~ 24 h,取出,在电热板上再次蒸发至近干,待溶液冷却,将其转入 100 mL 的容量瓶中,用 2% 的硝酸定容,待测。

### 1.3 数据分析

利用 SPSS 23.0 软件对数据进行差异性分析、聚类分析、Fisher 判别分析和主成分分析,Origin Pro 2016 软件用于作图。在 Fisher 判别和 PLS-DA 分析中,随机选取 40 个样本作为训练集,建立预测模型;剩余的 15 个样本作为验证集,利用外部检验对所建模型的准确度进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同地区和和田玉样品中多种元素含量分析

采用 ICP-MS 对 4 个产地 45 份和田玉样品进行测定,得到 20 种元素的含量(表 1)。为了解不同地域和田玉样品中元素组成的差异,筛选与地域相关的元素指标,对不同地区和和田玉中 20 种元素含量进行单因素方差分析。结果(表 1)表明:Al, Fe, Ti, Co, Ni, Cu, Sr, Ba, B, As, V, Pb, La, Y, Sc, Nd, Sm 和 Eu 等元素含量在不同产地和田玉间差异显著( $p < 0.05$ )。说明可以利用多元素建立和田玉地域来源的判别分析模型。

表 1 不同地区和和田玉的元素含量(mg·kg<sup>-1</sup>)

Table 1 Element content of Hetian jade in different regions (mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	韩国	俄罗斯	青海	新疆
As	0.723±0.034 0	1.167±0.031 0	1.247±0.015 0	0.637±0.042 5
Ba	1.217±0.005	3.743±0.066	4.004±0.004 4	1.664±0.006 2
Bi	0.003±0.000 1	0.005±0.001	0.008±0.001 0	0.004±0.001 0
Ca	109.749±1.55	108.568±1.59	154.172±0.644 8	159.613±1.538 6
Sr	6.241±0.003 9	7.942±0.002 1	3.525±0.000 3	2.427±0.002 4
Co	1.102±0.009	2.223±0.007	12.725±0.053	4.926±0.002 5
Cr	1.910±0.18	5.355±0.18	15.220±2.05	24.733±2.19
Cu	0.540±0.021	1.464±0.013	1.119±0.02	0.591±0.003
Fe	356.935±12.76	761.684±21.56	747.086±12.87	547.009±56.32
Zn	4.090±0.40	9.061±0.06	5.893±0.12	2.114±0.005
K	33.658±7.12	23.585±12.78	59.053±8.31	54.446±10.75
Li	8.441±0.8	8.000±0.06	7.760±0.03	7.639±0.12
Se	0.028±0.005	0.044±0.005	0.035±0.01	0.020±0.004
Mg	276.183±15.86	275.618±19.54	274.179±23.57	275.171±21.87
Mn	27.835±2.85	62.478±1.88	105.907±17.54	54.515±5.31
Na	183.031±13.65	350.278±15.87	492.043±18.26	493.187±21.94
Ni	3.028±0.013	6.929±0.11	26.867±1.83	19.835±1.28
V	0.360±0.005	0.486±0.6	2.137±0.18	1.049±0.03
Pb	1.144±0.002	2.563±1.05	1.582±1.02	0.654±0.18
Sc	0.034±0.004	0.061±0.002	0.116±0.003	0.233±0.013

青海地区和田玉中 As, Co 含量显著高于其他省份;俄罗斯,青海,新疆等地区和田玉样品中 Na 含量显著高于韩国地区;新疆地区和田玉中 Na, K, Ca, Sc 和 V 等元素含量与其他地区差异显著,其中,Na, K, Ca 和 V 含量显著高于其他省份,而 Sc 含量显著低于其他省份;青海地区和田玉中 Fe, Mn 和 Ni 的含量高于其他省份;可见,不同产区和田玉中多元素组成具有其各自的特征。

通过对不同产地和田玉样品的多元素含量进行 T 检验可知,不同产地的 Na, Al, K, Ca, Sc 和 V 等元素含量在地域间均存在显著性差异( $p < 0.05$ )。

## 2.2 不同地区和田玉样品中多种元素主成分分析

PCA 指将多维变量通过线性变换以选出较少个重要变量的一种多元统计分析方法(multivariate analysis, MVA)<sup>[6]</sup>。PCA 在保留原始主要信息的前提下,将多个变量的信息进行线性数据转换和降维,对降维后的数据进行线性分类,最后在 PCA 的散点图上显示样品之间的整体品质差异。PC1(第 1 主成分)和 PC2(第 2 主成分)包含了在 PCA 转换中得到的 PC1 和 PC2 的贡献率,贡献率越大,说明主要成

分(PAs)可以较好地反映原来多指标的信息<sup>[7]</sup>。

为了将不同产地和田玉中 20 种元素代表的大量信息压缩为少数主成分,了解不同元素在空间的分布情况以及不同地区和田玉样品中的特征元素,对 4 个产地 45 个和田玉样品中 20 种元素进行主成分分析,结果见表 2。选择特征值大于 1 的成分为主成分,得到 5 个主成分,累积变量达到 98.189%,其中,第 1 主成分、第 2 主成分代表了 72.53%的变量,第 3 主成分、第 4 主成分代表了 20.33%的变量,和田玉中 20 种元素前 5 个主成分贡献值见表 3。在第 1 主成分中, Y, Ce, Tb, Tm, La, Lu, Gd, Yb 和 Dy 等稀土元素有较高的载荷值;在第 2 主成分中, Co, Cu, Zn, K, Li, Mg 和 Mn 等元素有较高的载荷值;在第 3 主成分中, As, Ba, Fe, Ni, V, Sr 和 Cr 等元素有较高的载荷值;在第 4 主成分中, Na 和 Sc 等元素有较高的载荷值。前 4 个主成分包含了解释的总方差的 92.86%的贡献率,可充分达到反映原始数据信息的目的。第五主成分中, Cu 等元素有较高的载荷值,故可认为不同地区和田玉样品中的特征元素为 Ca, Co, Fe, Rb, Zn, Mg, Cu, Cd, Ba, Sm 和 Sc 等元素。

表 2 20 种元素含量的主成分分析结果

Table 2 Principal component analysis results of 20 element contents

成分	初始特征值			提取载荷平方和			旋转载荷平方和		
	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%	总计	方差百分比	累积/%
1	17.740	49.278	49.278	17.740	49.278	49.278	14.599	40.553	40.553
2	8.371	23.253	72.530	8.371	23.253	72.530	7.482	20.783	61.336
3	4.881	13.559	86.089	4.881	13.559	86.089	6.488	18.023	79.359
4	2.438	6.774	92.863	2.438	6.774	92.863	4.144	11.510	90.869
5	1.917	5.326	98.189	1.917	5.326	98.189	2.635	7.320	98.189
6	0.568	1.578	99.767						
7	0.084	0.233	100.000						
8	0.001 733	0.004 814	100.000						
9	0.001 145	0.003 182	100.000						
10	0.009 368	0.002 602	100.000						
11	0.007 976	0.002 215	100.000						
12	0.006 679	0.001 855	100.000						
13	0.005 522	0.001 534	100.000						
14	0.004 617	0.001 282	100.000						
15	0.003 399	0.009 440	100.000						
16	0.002 583	0.007 174	100.000						
17	0.002 430	0.006 750	100.000						
18	0.001 881	0.005 225	100.000						
19	0.001 480	0.004 111	100.000						
20	0.001 368	0.003 800	100.000						

## 2.3 不同地区和田玉样品的 LDA 判别分析

线性判别分析(LDA)是一种常规的模式识别和样品分类方法,经常被应用于统计分析、模式识别以及机器学习中,主要是寻找预测变量 X 和分类变量 Y 之间的线性关系,通常将高维的模式样本投影到最佳鉴别矢量空间,以达到抽取分类信息和压缩特征空间维数的目的,投影后保证模式样本在新的子空间有最大的类间距离和最小的类内距离,即这一方法筛选变量的准则是最大化种类间的差异,而最小化种

类内的差异,获得模式在该空间中有最佳的可分离性<sup>[8]</sup>。首先利用判别分析的总体验证和交互验证对建模样品进行回判,以验证判别效果。运用交互验证法往往能得出较总体验证法更高的误判率,其回判结果的可信度更高<sup>[9]</sup>。

实验对 20 个建模样品进行总体验证和交互验证。其判别结果见表 4。以不同产地和田玉样品中元素含量为 LDA 分析对象, LDA 得出不同产地和田玉的总体验证判别率分别为 100% 和 100%,交互验证判别率分别为 100% 和

94.44%。结果表明和田玉中 Al, As, Ba, Cd, Ca, Cu, Fe, Mg, Zn 和 Mn 元素是鉴别其原产地的有效指标,从而为建立不同地区和田玉地理标志及原产地保护提供重要依据。

**表 3 20 种元素指标的主成分贡献值**  
**Table 3 Principal component contribution values of 20 element indicators**

元素	成分				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
As	0.401	-0.094	0.777	-0.373	0.291
Ba	0.185	0.577	0.595	-0.229	0.465
Bi	0.656	0.553	0.168	0.028	-0.478
Ca	0.116	-0.855	0.473	-0.060	-0.001
Cd	0.302	-0.557	0.723	0.175	0.034
Ce	0.752	0.390	-0.129	0.447	-0.128
Co	0.243	0.757	0.455	0.089	-0.387
Cr	-0.778	0.368	0.482	0.106	0.114
Cu	0.520	0.576	0.339	-0.121	0.513
Fe	-0.718	0.453	0.506	0.062	0.141
Zn	0.589	0.776	0.075	-0.122	-0.144
K	0.368	0.889	0.043	0.186	0.167
Li	-0.278	0.495	-0.696	-0.333	0.020
Mg	-0.676	0.444	-0.495	-0.023	0.291
Mn	-0.008	0.943	0.320	0.055	-0.042
Na	-0.077	-0.248	0.205	0.768	0.252
Ni	-0.762	0.396	0.478	0.146	0.074
V	-0.714	0.466	0.483	0.167	0.089
Pb	0.696	0.516	0.196	-0.010	-0.453
Sc	-0.385	-0.220	0.039	0.883	0.077

**表 4 不同产地和田玉元素的 LDA 判定结果**

**Table 4 LDA judgment results of different origin of HeTian jade elements**

类别	计数	预测组成员信息 <sup>a</sup>				总计	
		韩国	俄罗斯	青海	新疆		
原始	计数	韩国	40	0	0	0	40
		俄罗斯	0	40	0	0	40
		青海	0	0	40	0	40
		新疆	0	0	0	40	40
		%	韩国	100.0	0	0	0
	俄罗斯	0	100.0	0	0	100.0	
	青海	0	0	100.0	0	100.0	
	新疆	0	0	0	100.0	100.0	
	%	韩国	66.7	0	0	33.3	100.0
		俄罗斯	0	100	0	0	100.0
青海		0	0	100	0	100.0	
新疆		33.3	0	0	66.7	100.0	
交叉验证 <sup>b</sup>		计数	韩国	30	0	0	10
俄罗斯	0	40	0	0	0	40	
青海	0	0	40	0	0	40	
新疆	0	0	0	40	0	40	
%	韩国	66.7	0	0	33.3	100.0	
俄罗斯	0	100	0	0	0	100.0	
青海	0	0	100	0	0	100.0	
新疆	33.3	0	0	66.7	100.0		

注: a: 正确地对 100.0% 个原始已分组个案进行了分类; b: 正确地对 94.44% 个进行了交叉验证的已分组个案进行了分类。

### 3 结 论

对采样和田玉中多元素含量数据进行了差异分析,得知和田玉多元素数据含量在小范围地域间存在差异。在运用

Fisher 函数、交叉检验的基础上,采取逐步判别法进行判别分析,达到了在小范围地域内准确溯源的目的,其正确判别率达到 100%。并通过对采样和田玉中多元素含量的主成分分析和判别分析,得到并验证了溯源的表征指标。通过不同产地判别验证,结果表明: Zn, K, Mg, Na, Ca, Mn 共 6 种元素可作为不同地区溯源的多元素溯源表征指标。

本研究应用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定多个和田玉样品中 20 种元素含量,结合单因素方差分析、主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA),运用有关判别模型,是可用于和田玉产地判别的一种有效方法,为和田玉产地进行鉴别提供技术支撑。

### References

- [1] Yu J, Hou Z, Sheta S, et al. Analytical Methods, 2018, 10(3): 281.
- [2] Dian C, Ming P, Wei H, et al. Analytical Methods, 2018, 10(3): 4053.
- [3] Wang Qiang, Xue Xiaofeng, Zhang Jing. Journal of Agricultural Science and Technology, 2013, 15(4): 42.
- [4] Kruzlicova D, Fiket Ž, Kniewald G. Food Research International, 2013, 54(1): 621.
- [5] Ariyama K, Shinozaki M, Kawasaki A. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(7): 1628.
- [6] Cheng H, Qin Z H, Guo X F, et al. Food Research International, 2013, 51(2): 813.
- [7] Sakač N, Gvozdić V, Sak-Bosnar M. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2619.
- [8] Ong Joonjin, Ren Yuan, Yan Fenglan. Computational Biology and Chemistry, 2009, 33(5): 408.
- [9] Kwon Y K, Bong Y S, Leeb K S, et al. Food Chemistry, 2014, 161(15): 168.

# Identification of Different Origins of Hetian Jade Based on Statistical Methods of Multi-Element Content

ZHOU An-li<sup>1</sup>, JIANG Jin-hua<sup>1</sup>, SUN Chun-xiao<sup>2</sup>, XU Xin-zhong<sup>2</sup>, LÜ Xin-ming<sup>1,2\*</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

2. Alashankou Customs Technology Center, Alashankou 833418, China

**Abstract** Due to different mineralization environments, Hetian jade in different regions has its own elemental fingerprint characteristics. Elemental fingerprint analysis technology has the advantages of fast analysis speed, low analysis cost and high discriminant rate. It is one of the most effective methods for identification of origin to combine element fingerprint analysis and various statistical methods. However, multi-element fingerprint analysis technology has been widely used in the traceability research of various crops. It has not been used in the geographical origin of Hetian jade. The identification of Hetian jade origin, which has important significance for the identification and traceability of origin. Therefore, the objective of this study is to establish a model for geographical origin discrimination according to multi-element contents. The contents of 20 elements were determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for 45 samples of Hetian jade from four producing areas of different regions. One-way ANOVA, principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were employed in the data analysis to screen out the significant elements. And then Fisher linear discrimination analysis was used to determine the origin of Hetian jade, and the discrimination models were developed. One-way ANOVA showed that the composition of elements in different origin Hetian jade samples was consistent with the expected significantly different ( $p < 0.05$ ). The results showed that the main trace elements in Hetian jade were Fe, Zn, Cu and Ni, and heavy metals (Pb, Cd and As) were lower. The discrimination models were developed by the discrimination analysis of the whole model method with six significant elements identified by PCA and LDA, and 100% correct classification, and 95.5% cross-validation was achieved by the models. The results show that Zn, K, Mg, Na, Ca, Mn can be used as multi-element traceability indicators for traceability in different regions. From the content of various elements in Hetian jade, Different origins and jade can be identified by principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA). It is a promising approach to classify the geographical origin of Hetian jade based on multi-element fingerprints analysis combined with multivariate statistical analysis. The discrimination models are good enough to be applied in the origin traceability of Hetian jade.

**Keywords** Hetian jade; Multi-element fingerprint; Origin; Discriminant analysis; Inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received Sep. 29, 2019; accepted Jan. 15, 2020)

\* Corresponding author