

K 金首饰中镍含量与镍释放量关系研究

杨 鹂, 王浩杰, 张 帆, 王鑫磊, 蔡 薇, 黄 成, 方志惠, 韩 冰, 曹小勇
(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: 我国的 K 金首饰包括 9K、14K、18K、22K 几类, 通常 K 金首饰是在主体为黄金的基础上按照一定比例含量掺入部分杂质元素, 若其中的镍含量过高发生镍释放, 可能导致佩戴人过敏。采用 XRF 荧光光谱仪检测饰品中的含镍量, 研究 K 金饰品含镍量值与镍释放量间的关系。设定定性方法测试 K 金首饰中镍含量 5% 为镍释放量的阴性值的阈值, 筛选 K 金首饰的镍释放量是否符合要求, 再确定进行镍释放量定量检测。结果表明, 对于饰品镍含量 < 5% 的产品, 可以不进行镍释放量的检测; 对于饰品镍含量 5%~10% 的产品, 可以选择部分产品进行镍释放量检测; 对于饰品镍含量 > 10% 的产品, 都需要定量检测镍释放量。

关键词: K 金首饰; Ni 释放量; 定性筛选; 关系。

中图分类号: TG146.3⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0139-04

Relationship between Nickel Content and Nickel Release in Karat Gold Jewelry

YANG Su, WANG Haojie, ZHANG Fan, WANG Xinlei, CAI Wei,
HUANG Cheng, FANG Zhihui, HAN Bing, CAO Xiaoyong
(National Center of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products (Nanjing),
Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210028, China)

Abstract: Karat gold jewelry including 9K, 14K, 18K and 22K in China. Usually, Karat gold jewelry is made up of gold mixed with some impurity elements. Nickel can release from the high nickel content jewelry, and it can cause allergy. The relationship between the content of nickel and nickel release quantity of the karat gold were set up after the content of nickel was detected by XRF. Set a threshold of nickel release quantity of 5% in qualitative methods to test karat gold jewelry. Quantitative detect the nickel release quantity of the filtered karat gold jewelry. The results showed that, it is unnecessary to detect nickel release quantity when nickel content in Karat gold jewelry is less than 5%, part of the nickel release quantity should be detected when nickel content ranged 5%~10%, and the nickel release quantity must be detected when nickel content is higher than 10%.

Key words: Karat gold jewelry; nickel release quantity; qualitative screening; relationship.

目前, 在我国的 K 金首饰主要包括 9K、14K、18K、22K 这 4 类。在 K 金首饰中, 在主体黄金上通常会掺入一定比例的其他轻、贱金属, 用于改变黄金的物理性能、化学性能等, 如使黄金变硬, 变色等, 使得黄金易于加工, 性能良好, 美观实用。但首饰在佩戴过程中的镍释放量超标会使配戴的

人产生过敏性反应, 含镍材料长期直接与人体皮肤接触会释放出镍离子, 镍离子被皮肤吸收后会引起皮肤过敏, 若皮肤进一步暴露于可溶性镍盐中会产生过敏性接触皮炎, 接触镍后会导致皮肤过敏。10%~15% 的女性和 2% 的男性人口对镍过敏^[1]。早在 1994 年, 欧盟就公布了指导性法规 94/27/EEC,

俗称镍指令,意在管制含镍制品在与人体接触制品上的使用。在新改版的欧盟法规^[2]中,标准中的校正因子 0.1 被弃用,意味着欧盟法规对镍制品的释放量要求更严了。我国在 2005 年出台了国家标准 GB/T 19719-2005《首饰 镍释放量的测定 光谱法》,明确了首饰镍释放量的测定方法。2012 年正式发布国家标准 GB 28480-2012《饰品 有害元素限量的规定》,对饰品的镍释放量加以限制。

本文对 K 金首饰 9K、14K、18K、22K 中镍含量进行了 XRF 荧光光谱法检测,以及 K 金饰品镍含量与镍释放量间的关系研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器

XRF 荧光光谱仪:德国斯派克公司, Midex MIDO3 小焦点能量色散 X-荧光光谱仪。工作参数:功率 50 W,最大电压 50 kV,最大电流 2 mA,50 W 端窗 Pd 靶 X 光管,硅漂移计数器,分辨率小于 160 eV,位置次级靶自动转换系统,即 3 束 X 激发光源。

电感耦合等离子体发射光谱仪:美国赛默飞公司, iCAP6300。工作参数:RF 功率 1150 V,积分时间 15 s,雾化气 0.7 L/min,辅助气 0.5 L/min,冷却气 12 L/min,分析泵速 60 rpm,水平观测。

酸度计:精度 0.1 pH。

1.1.2 试剂

DL-乳酸(质量分数为 0.25, ρ 1.21 g/mL, XXX 公司);氨水(质量分数为 0.65, ρ 0.91 g/mL);稀氨水(质量分数为 0.01);稀硝酸(质量分数为 0.05);除脂溶液:将非离子型表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠或者烷基苯磺酸钠)5 g 溶于 1000 mL 水中,也可使用中性除油剂;蜡或漆(适用于电镀行业):蜡或漆都应能在试样表面涂上一层或多层,目的是进行镍释放量实验时防止镍从非测试表面逸出;尿素;氯化钠;所用试剂为市售分析纯,水为离子水(电导率不大于 1 μ S/cm)。

1.2 实验方法

1.2.1 实验前准备

1) 参考试片,按照 GB/T 19719-2005 附录 B 要求,用测定参考试片的镍释放量进行质量监控。测试前用砂纸对参考试片两面进行打磨后去除油脂。

2) 配制人工汗液,成分:氯化钠(质量分数 0.005)-尿素(质量分数 0.001)-乳酸(质量分数 0.001)-

稀氨水(质量分数为 0.01)-去离子水;按照标准提供的方法配制人工汗液,使用前保证人工汗液的 pH 值在 6.40~6.60,配制的人工汗液应在 3 h 内使用。

1.2.2 实验过程

定性筛选方法:将试样在 XRF 荧光光谱仪上进行含镍量测试。参考试片也一起在 XRF 荧光光谱仪上进行含镍量测试。

定量验证按照 GB/T 19719-2005 进行:

1) 将试样和参考试片置于带盖容器内,按照标准要求(人工汗液加入量以试样测试面积每平方米 1 mL)加入适量人工汗液,试样全部侵入人工汗液内。记录试样测试面积和人工汗液的量,用密闭的盖子封闭容器,以免人工汗液挥发。

2) 将容器静置在温度稳定控制的水浴中或者烘箱内在(30℃ $\pm$ 2℃)下静置 168 h,一周后,将试样从人工汗液中取出并用少量去离子水冲洗,冲洗并加入溶液中,将溶液定量移入经过酸洗的容量瓶中,为防止已经释放的镍再沉淀,提前再溶液中加入适量稀硝酸。以去离子水定容至刻度,混匀。容量瓶定容后的溶液硝酸浓度为 1%,测试溶液体积至少为 2 mL。

3) 用光谱仪测定测试溶液的含镍量。测试 2 个平行样,随同样品做空白试验。

1.2.3 测试结果计算

试样的镍释放量 d ,数值以每星期每平方厘米的微克数 (μ g/(cm²·week)) 表示,按照下式进行计算(计算结果表示到小数点后两位):

$$d=V(\rho_1-\rho_2)/1000\alpha$$

式中, α 为试样测试面积, cm²; V 为测试溶液体积, mL; ρ_1 为一周后测试溶液后的镍浓度, μ g/L; ρ_2 为一周后空白试验溶液中的镍浓度, μ g/L。

以测试结果 d 乘以 0.1 得到调整后的分析数据,以分析数据参照标准限量要求进行判定镍释放量是否超标。

2 结果与讨论

实验所用 80 批 K 金饰品购自市场。本实验的 80 批产品中,14K 金以下(包括 9K 金、10K 金、14K 金)产品 14 批,其中黄、玫瑰色类产品共 11 批,白色 3 批;18K 金产品 63 批,其中黄、玫瑰色共 6 批,白色 57 批。对于贵金属首饰,表面镀镍的产品不多,大部分产品都在白色 K 金饰品表面镀镍。

采用 XRF 荧光光谱仪进行样品含镍量的定性

检测后，再进行镍释放量检测。将样品按镍含量 <5%、5%~10%、>10%分组统计，结果列于表 1~3。

表 1 饰品镍含量(≤5%)与镍释放量数据

Tab.1 Nickel content (≤5%) and release quantity in gold jewelry

样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))	样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))
18K 金挂坠(白)	2.20	0.01	14K 金戒指(白)	3.20	<0.01
18K 金耳插(白)	2.04	0.01	18K 金项链(玫瑰金)	未检出	未检出
18K 金耳环(白)	未检出	未检出	18K 金戒指(白)	3.77	<0.01
18K 金挂坠(白)	3.46	0.01	18K 金挂坠(白)	3.60	0.01
18K 金戒指(白)	3.50	<0.01	18K 金挂坠(白)	4.25	0.01
18K 金项链(白)	未检出	0.05	18K 金戒指(白)	3.37	<0.01
18K 金挂坠(白)	0.70	<0.01	18K 金挂坠(白)	3.05	<0.01
18K 金挂坠(白)	未检出	0.01	18K 金戒指(白)	2.32	0.01
18K 金挂坠(白)	3.52	0.01	18K 金项链(白)	3.67	0.34
18K 金挂坠(玫瑰金)	未检出	0.01	18K 金戒指(白)	1.84	<0.01
18K 金 戒指(白)	未检出	未检出	18K 金挂坠(白)	1.60	<0.01
10K 金戒指(玫瑰金)	0.02	<0.01	18K 金挂坠(白)	4.60	<0.01
10K 金项链(玫瑰金)	未检出	未检出	18K 金挂坠(白)	3.44	<0.01
18K 金戒指(玫瑰金)	未检出	<0.01	18K 金项链(白)	2.39	0.13
14K 金戒指(黄)	未检出	0.01	18K 金戒指(黄)	未检出	<0.01
9K 金戒指(白)	未检出	<0.01	18K 金戒指(白)	3.72	<0.01
14K 金戒指(黄)	0.36	0.01	18K 金项链(白)	未检出	<0.01
14K 金项链(黄)	未检出	0.01	18K 金项链坠(白)	3.25	<0.01
9K 金戒指(玫瑰金)	未检出	<0.01	18K 金戒指(白)	2.87	<0.01
18K 金挂坠(白)	2.81	未检出	18K 金戒指(白)	3.79	<0.01
18K 金脚链(白)	未检出	<0.01	18K 金戒指(白)	3.44	0.01
18K 金项链(白)	4.28	<0.01	14K 金项链(黄)	未检出	0.33
9K 金项链(黄)	未检出	0.01	18K 金挂坠(黄)	未检出	<0.01
18K 金项链(玫瑰金)	未检出	<0.01	18K 金耳环(白)	未检出	<0.01
18K 金戒指(白)	3.28	未检出	18K 金项链坠(白)	3.05	未检出
9K 金挂坠(黄)	未检出	未检出	18K 金戒指(白)	未检出	<0.01
9K 金项链(黄)	未检出	0.01	—	—	—

表 1 中镍含量低于 5%的 53 批样品，镍释放量均未超标。

表 2 中饰品镍含量在 5%~10%之间的 23 批样品中，有 2 批产品(以深色背景斜体字示出)的镍释放量超标，而且都是白色 14K 金产品，占比 8.7%。表 2 中大部分产品含镍量在(5%~10%)之间，其镍释放量超标样品并不多，可能有表面镀层的原因，影响了含镍量的数据，这方面今后有待进一步研究。

表 2 饰品含镍量(5%~10%)与镍释放量数据

Tab.2 Nickel content (5%~10%) and release quantity in gold jewelry

样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))
18K 金戒指(白)	7.93	0.01
18K 金戒指(白)	7.32	0.07
18K 金戒指(白)	6.67	0.03

(续表 2 Tab.2 continued)

样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))
18K 金挂坠(白)	6.41	0.01
18K 金耳插(白)	6.50	0.01
18K 金戒指(白)	7.98	0.01
14K 金项链(白)	6.17	0.83
18K 金挂坠(白)	7.44	0.02
18K 金戒指(白)	5.19	0.02
14K 金戒指(白)	8.14	<0.01
18K 金戒指(白)	7.81	0.37
14K 金项链(白)	7.26	1.14
18K 金戒指(白)	9.19	0.01
18K 金挂坠(白)	8.04	0.09
18K 金戒指(白)	5.16	<0.01
18K 金戒指(白)	7.92	0.03
18K 金戒指(白)	6.65	0.06
18K 金戒指(白)	7.60	0.01
18K 金挂坠(白)	7.83	0.02
18K 金戒指(白)	8.85	0.08
18K 金挂坠(白)	8.22	0.14
18K 金戒指(白)	9.17	0.36
18K 金挂坠(白)	6.88	0.03

表 3 中饰品镍含量>10%的 4 批样品镍释放量都超标, 占比 100%。

表 3 饰品含镍量(≥10%)与镍释放量数据

Tab.3 Nickel content (>10%) and release quantity in gold jewelry

样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))
9K 金戒指(白)	11.22	0.65
9K 金脚链(白)	10.37	0.73
14K 金项链(白)	10.61	0.78
18K 金项坠(白)	10.28	1.07

从上述 3 组饰品含镍量与镍释放量数据可以看出, 对于饰品含镍量在 5%以下的产品, 其镍释放量都在合格的范围内; 对于饰品含镍量在 5%~10%之间的产品可以进行 K 金的品种的筛选后, 再进行镍释放量的检测; 对于饰品含镍量在大于 10%之间的产品需要进行全部产品的镍释放量检测。

对于饰品含镍量在 5%~10%之间的产品可以进

行 K 金的品种的筛选后, 再对 K 金的颜色进行筛选, 如果 14K 金以下饰品的颜色为白色, 必须做镍释放量定量检测, 如果 14K 金以下饰品的颜色为黄、玫瑰色, 不建议做镍释放量检测。对于 18K 金产品, 如果 18K 金饰品的颜色为黄、玫瑰色, 不建议做镍释放量检测, 白色的建议做镍释放量定量检测。

表 4 是各种类型的 K 金产品与镍释放量的关系数据, 其中 9K 金占比 33.3%, 14K 金占比 50%, 18K 金占比 16.7%。依据数据可以看出, 14K 金含金量以下饰品的镍释放量不合格比例较高, 白色 K 金类产品的镍释放量不合格产品比例较高。

表 4 各种类型的 K 金产品与镍释放量的关系

Tab.4 Relationship between nickel release quantity and types of Karat gold jewelry

样品名称	镍含量(XRF)/%	镍释放量 /(μg/(cm ² week))
9K 金戒指(白)	11.22	0.65
9K 金脚链(白)	10.37	0.73
14K 金项链(白)	6.17	0.83
14K 金项链(白)	7.26	1.14
14K 金项链(白)	10.61	0.78
18K 金项链(白)	10.28	1.07

3 结 论

用 XRF 荧光光谱仪对 K 金产品进行镍含量检测, 分析 K 金首饰镍含量与镍释放量之间的关系。设定 5%镍含量值为镍释放量可能为阴性的阈值, 设定较小的镍释放量可能为阴性的阈值可增加定性筛选方法的可靠性。结果表明, 对于饰品含镍量小于 5%的 K 金饰品, 可以不进行镍释放量的检测; 镍含量在 5%~10%之间的产品, 可以选择部分品种的产品进行镍释放量检测, 选 14K 金含金量以下的白色 K 金产品进行定量方法的镍释放量检测; 对于镍含量大于 10%的饰品, 均需要进行镍释放量检测。

参考文献:

[1] ROTHERAM P. White golds - meeting the demands of international legislation[J]. Gold technology, 1999,11: 27.
[2] INSTITUTION B S. Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin: EN1811-2011(E)[S]. British Standards Institution, 2011.