

玫瑰金饰品表面金含量异常产生原因分析

梁丝柳¹, 李雪明¹, 郑秋菊²

(1. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广州 510080; 2. 深圳百泰投资控股集团有限公司, 广东 深圳 518081)

摘 要: 针对玫瑰金饰品表面金含量异常高的情况, 用 X 射线荧光光谱法(XRF)、火试金法测定比对, 扫描电镜(SEM)观测形貌, 确定因样品经酸洗导致表面成分发生变化。经调查确认, 玫瑰金饰品表面金含量异常高的原因为倒模厂在加工过程中对金树进行了酸洗。对于此类情况在进行 XRF 分析时应加以关注, 必要时需通过火试金方法进行含量确认。

关键词: 分析化学; 金含量; 饰品; 酸洗; XRF; 火试金

中图分类号: O657.34, TS934.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)02-0059-04

Analysis of Cause for Abnormal Gold Content on the Surface of Rose Gold Jewelry

LIANG Siliu¹, LI Xueming¹, ZHENG Qiuju²

(1. Guangdong Gemstones and Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China;

2. Testing Center of Shenzhen Bater Investment Holding Group Co. Ltd., Shenzhen 518081, Guangdong, China)

Abstract: The cause for abnormal gold content of the surface of rose gold jewelry was assessed by using X ray fluorescence spectrometry (XRF), fire assay and scanning electron microscope (SEM). It was found that acid washing would lead to a change in the surface composition of rose gold jewelry and an abnormal high gold content was the outcome of the acid washing during the manufacturing process of gold tree. In this case, XRF analysis should be performed and a re-examination of the gold content by fire assay is required.

Key words: analytical chemistry; gold content; ornaments; acid washing; XRF; fire assay

玫瑰金是一种金、铜与银的合金, 因其中铜含量越高, 颜色越偏近铜红色。由于其色泽华丽典雅, 广泛用于首饰设计和加工, 并受到广大消费者的喜爱^[1-2]。作为消费者, 购买玫瑰金饰品时最关心是自己购买的饰品是否存在以下几个问题: 1) 金含量是否与标称一致; 2) 是否存在工艺方面的问题; 3) 首饰中是否存在对人体有害的元素。其中金含量尤其受到关注^[3-4]。

采用 X 射线荧光光谱法(XRF)进行贵金属含量分析是国内大多数首饰检测机构的首选, 因其具有检测速度快、无损、检测成本低等优点^[5-6]。XRF 的分析原理是: 贵金属样品表层元素经 X 射线激发, 发射出特征 X 射线荧光光谱, 根据其特征谱线进行

定性分析; 测量谱线强度, 与标准物质的工作曲线计算比较, 可进行定量分析。然而, 其原理决定了 XRF 只能测定首饰表面的贵金属含量, 而表面的贵金属含量不一定能代表首饰整体含量情况。

此前, 在企业委托的检测的一件玫瑰金戒托样品的 XRF 测定结果与名义含量不符。本文对此情况进行了进一步的测定, 并对差异的原因进行了调查分析。

1 实验

1.1 样品情况

样品为客户送检的质控样品。该样品为一件无

印记玫瑰金戒指托，样品尾部留有走水口小尾巴。样品为 18K 金(金含量名义值约为 75%)，质量为 6.52 g，委托方要求测试样品整体金含量。

1.2 样品测定和分析

1) XRF 测定。使用的仪器为美国热电 Alt Quant' X 型 XRF，按国标方法^[7]对同一样品分别进行表面、锉除表面和轧片后的 XRF 测定。

2) 火试金法测定金含量。将完成 XRF 测定后的样品分为若干份，采用火试金法^[8-9]测定其中 3 份样品中的金含量，取平均值作为测定结果。

3) 扫描电子显微镜(SEM)分析。委托深圳贵金属高端首饰工艺品设计及检测公共服务平台，用日立 TM3030 扫描电子显微镜对该样品表面的情况进行显微形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 XRF 测定

表 1 为样品不同测定面的 XRF 测定结果。

表 1 样品不同测定面的 XRF 分析结果(质量分数)

Tab.1 XRF analysis results (mass fraction) of different surfaces of the sample

测试面	Au	Cu	Ag	Zn	Ni
表面	84.35	14.04	1.61	0.00	0.00
锉开表面	82.87	15.62	1.45	0.05	0.01
轧片表面	76.12	22.45	1.07	0.36	0.00

由表 1 结果可见：

- 1) 样品表面金含量异常高，达 84.35%。
- 2) 用锉刀轻微锉开样品表面后形成的表面金含量稍有降低(82.87%)。与表面的测定结果相比，

铜含量略有提高，且出现锌和镍元素。

3) 样品轧片后的表面金含量为 76.12%，与 18K 金的名义值相符。铜、银、锌等合金元素和含量与 18K 玫瑰金的常规配方也基本相符。

对比 XRF 测定结果，样品表面和锉开表面金含量高达 84.35%和 82.87%，比轧片表面高 8.23%和 6.75%。为确定样品中金的准确含量究竟为何值，可以根据火试金测定的结果判断。

2.2 火试金测定

火试金测定具有较好的代表性。火试金法测定样品金含量数据列于表 2。

表 2 金含量的火试金法测定结果

Tab.2 Analysis results of the gold content by fire assay

项目	测定值	平均值
$\omega(\text{Au})$	76.08, 76.07, 76.03	76.06

表 2 所得金含量值(76.06%)与样品轧片后的 XRF 分析结果(76.12%)基本一致，表明轧片后的样品 XRF 测定结果同样较可靠。样品金含量符合 18K 金(Au750)的含量范围要求。

经反复分析比对认为，用于全元素 XRF 测定的 Quant' X，其测定结果是可靠的。与常规配方名义值相比，样品表面金和银含量偏高、铜含量偏低的原因可能是因为样品经过表面酸洗，贱金属被溶解所致^[10]。为证实这一推测，采用 SEM 对样品进行分析比对。

2.3 扫描电镜分析

根据以上的推测，对样品进行扫描电镜分析，并与百泰检测中心提供火试金金卷在硝酸分金酸洗前后的形貌照片进行对比，如图 1 和 2 所示。

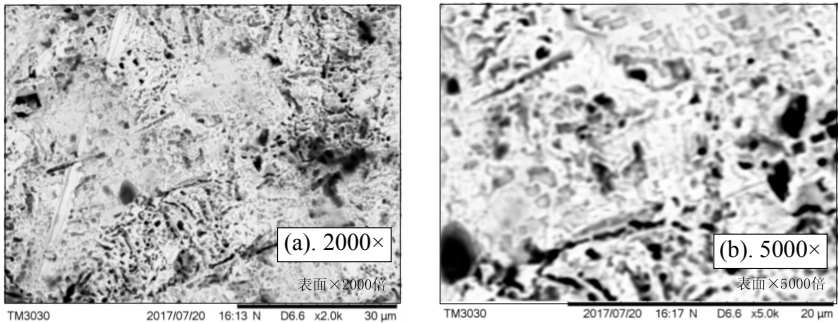


图 1 样品表面的扫描电镜图像
Fig.1 The SEM images of the surface of the sample

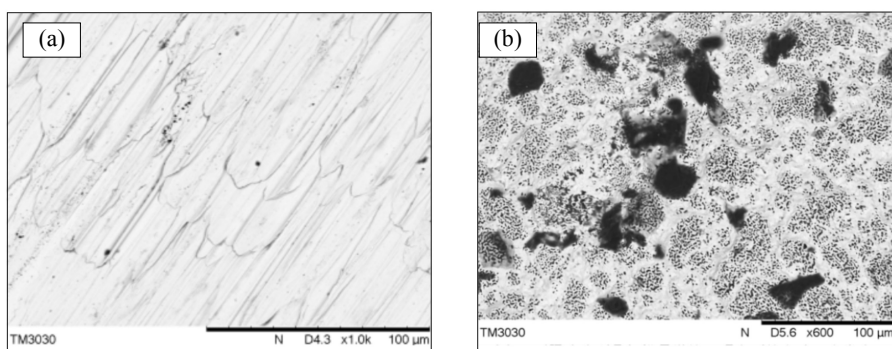


图2 普通金片(a)和火试金酸洗金卷(b)的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of gold pieces (a) and pickling gold rolls after acid washing (b)

从图1样品表面放大2000倍和5000倍的SEM图像中,均可看见细小的砂洞密布。图2(a)为普通金片放大1000倍的形貌,呈现层叠片状结构;图2(b)为经硝酸酸洗的火试金金卷放大600倍的形貌,阴影部分为银被热硝酸酸蚀后留下的空洞。图1中的砂洞与酸洗后的火试金金卷的形貌非常相似。由此,可以断定该样品确实经过酸洗。但样品为何要经过酸洗处理呢?究竟是倒模厂还是镶嵌厂进行的酸洗呢?进一步对该样品走水口尾巴的剪口处进行扫描电镜分析,如图3所示。

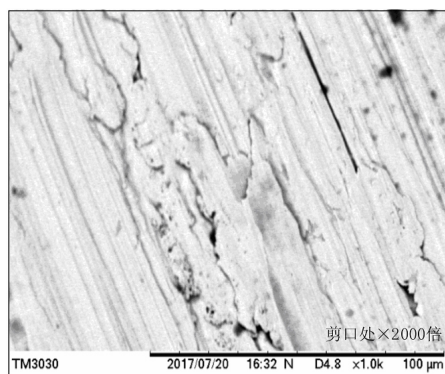


图3 样品剪口处的扫描电镜图像

Fig.3 The SEM image of the sample's cutting edge

由图3可见,样品剪口处无明显的砂洞,说明剪口处并未经酸洗。说明该样品在从金树上剪下来之前,采取了酸洗处理,据此断定这是倒模厂所为。

2.4 原因调查及分析

为此,笔者走访了镶嵌厂和倒模厂。镶嵌厂介绍:通常不会对玫瑰金表面进行酸洗处理。除非样品经焊接、执模、抛光后表面仍留有焊痕,会采用硫酸进行短时间的酸洗,目的是为了去除首饰表面

残留的焊接痕迹。此短时间酸洗操作不会显著影响表面含量。

倒模厂介绍:为了将金树上的石膏和表面杂质清除干净,在金树脱膜后会采用氢氟酸对金树进行酸洗。酸洗处理的空间不大,环境温湿度较高,通常没有人值守,也没有固定的酸洗时间。酸洗后样品表面金含量会因酸的浓度和酸洗时间而异。倒模厂也发现酸洗对于玫瑰金表面金含量的影响比较大,对于K白的样品影响较小。酸洗时,样品中的主元素金不易与氢氟酸反应,而杂质元素却能与酸发生反应,这一操作导致样品表面杂质元素含量降低、金含量偏高。这一调查结论证实了此前的推测。

本文所分析的玫瑰金样品表面和内部金含量都高于75.0%,因而整体金纯度是达标的。倘若样品出现表面金含量高于75.0%,若出现整体金含量低于75.0%的情况,对XRF分析就提出了新的考验。

此后,笔者在对另一企业送检的样品中发现了类似的情况。该样品是一件玫瑰金拉管手造的手镯半成品,采用XRF测试样品表面,金含量为75.14%,锉开表面进一步采用XRF分析,金含量为73.30%;采用火试金法最终确定样品金含量为74.00%。这件样品的金纯度不能达到18K金的标准,但若只采用X射线荧光法测样品表面,很有可能就判合格了。

3 结论与建议

1) 玫瑰金表面金含量异常高的原因为倒模厂对金树进行了酸洗,酸洗在一定程度上减少了样品表面的杂质,提高了样品表面的金含量。金含量受影响的情况取决于酸的浓度、酸洗时间长短等因素。

2) 应特别关注表面金含量较高,整体金含量低

于 75.0% 的玫瑰金样品。仅采用 X 射线荧光法测试玫瑰金表面金含量, 可能造成金含量误判。

3) 由于玫瑰金首饰从半成品到成品的加工过程, 还需经过执模、抛光等工序, 酸洗对于玫瑰金首饰成品表面金含量的影响究竟有多大, 笔者还在关注之中。特别提醒珠宝贵金属检测机构, 在采用 XRF 测试玫瑰金金含量时, 若发现金含量虚高或不同部位差别较大, 建议采用灰吹法进一步测试分析。

参考文献:

- [1] 袁军平, 王昶, 申柯娅, 等. 饰用 18K 玫瑰金工艺性能的研究[J]. 黄金, 2011, 32(12): 7-10.
YUAN J P, WANG C, SHEN K Y, et al. Research on technological properties of 18K rosy gold for jewelry[J]. Gold, 2011, 32(12): 7-10.
- [2] 王昶, 袁军平. K 红金首饰颜色问题的探讨[J]. 黄金, 2009, 30(8): 5-8.
WANG C, YUAN J P. Discussion on the color of karat red gold jewelry [J]. Gold, 2009, 30(8): 5-8.
- [3] 金英福. X 射线荧光光谱法与灰吹法测定 K 金首饰金含量比较[J]. 宝石和宝石学杂志, 2015, 17(6): 39-43.
JIN Y F. Gold content in gold alloy products analyzed by X-ray fluorescence (XRF) and cupellation: A comparison study [J]. Journal of gems and gemmology, 2015, 17(6): 39-43.
- [4] 闫中健. X 射线荧光光谱法测定金饰品中金含量的不确定度评定[J]. 科技与创新, 2017(5): 109-110.
YAN Z J. Evaluation of uncertainty in determination of gold content in gold jewelry specifically for X-ray fluorescence spectrometry[J]. Science and technology & innovation, 2017(5): 109-110.
- [5] 方震, 刘耀炜, 杨选辉, 等. X 射线荧光光谱法测定地震地球化学样品中的主微量元素[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2805-2810.
FANG Z, LIU Y W, YANG X H, et al. Determination of major and trace elements in seismic geochemical samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese journal of spectroscopy laboratory, 2012, 29(5): 2805-2810.
- [6] 石友昌, 李国会, 李志雄, 等. 熔融制样-射线荧光光谱法测定磷矿石中主次组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(10): 53-58.
SHI Y C, LI G H, LI Z X, et al. Determination of major and minor components in phosphate by X-ray fluorescence spectrometry fusion sample preparation[J]. Metallurgical analysis, 2017, 37(10): 53-58.
- [7] 全国首饰标准化技术委员会. 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.
SAC/TC 256. Jewellery-determination of precious metal content-method using X-ray fluorescence spectrometry: GB/T 18043-2013[S]. Beijing: Standard Press of China, 2013.
- [8] 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 9288-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
SAC/TC 256. Gold jewellery alloys-determination of gold-cupellation method (fire assay): GB/T 9288-2006[S]. Beijing: Standard Press of China, 2006.
- [9] 梁丝柳, 陈能香, 王怡梦. 火试金法测定 14K 金首饰中金含量的研究[J]. 超硬材料工程, 2017, 29(3): 59-62.
LIANG S L, CHEN N X, WANG Y M. Study of the determination of gold content of the 14K jewelry by fire assaying method[J]. Superhard material engineering, 2017, 29(3): 59-62.
- [10] 刘娇, 魏薇, 李新岭, 等. 黄金饰品酸处理对表面含量的影响[J]. 中国宝玉石, 2015(5): 137-141.
LIU J, WEI W, LI X L, et al. Effect of acid treatment on surface content of gold jewelry[J]. China gems & jades, 2015(5): 137-141.