

贵金属饰品检测中几类特殊样品的分析

陈 婵, 龙 楚*, 李雪明

(广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广州 510080)

摘要: 贵金属饰品种类繁多, 配方、工艺多样, 检测中需要根据具体情况采用合理的分析方法。以检测样品为实例, 介绍了包着贵金属外壳的样品、含特殊元素配方的样品、表面有镀层的 925 银饰品、三色 18K 金以及饰品中含有害元素等 5 类特殊样品, 在 X 射线荧光光谱法(XRF)可能误判的情况下如何进行识别, 并采用密度法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)、电位滴定法和火试金等方法准确测定贵金属含量。

关键词: 分析化学; 贵金属饰品; 掺杂; 含量测定; X 射线荧光光谱法(XRF)

中图分类号: TS934; O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0064-05

Analysis of Some Special Samples in Precious Metal Testing

CHEN Chan, LONG Chu*, LI Xueming

(Guangdong Gemstones & Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China)

Abstract: In the recent market there are so many kinds of precious metal jewelry. Due to its different formulation and unique manufacturing process, every precious metal sample should be analyzed accordingly with a reasonable analysis method. Five special samples encountered in the actual analysis work were jewelry coated with precious metals, jewelry containing other elements, 925 silver jewellery with surface finishes, 18K gold of three colors and jewelry with baneful elements. Density method, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), potentiometric method along with fire assay were used as additional analysis means for these samples, when the accurate analysis results could not achieved simply by X-ray fluorescence spectrometric method (XRF).

Key words: analytical chemistry; precious metal jewelry; doping; content testing; X-ray fluorescence spectrometry(XRF)

广东长时间作为国内最大的贵金属饰品交易及进出口市场之一, 市场上充斥着各种各样的贵金属饰品。随着市场越来越大, 市场上贵金属饰品种类、配方越来越复杂, 镶嵌工艺多种多样, 大工厂与小作坊工艺水平参差不齐, 也出现了以次充好、以假乱真的情况。充当仲裁的第三方检测机构、质量监督方, 在检测过程中需要对每一件样品都抱着慎重的态度仔细分析, 判定样品是否合格并准确测定其成分。

X 射线荧光光谱法(XRF)是贵金属饰品检测最为常用的一种方法, 其具有快速、高效、可多元素同时分析等优点^[1]。但由于 XRF 仅为表面浅层分析, 且计算含量的元素种类由人为设定, 有时会形成误判, 因此在实际工作中需要与密度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电位滴定法、火试金等化学检测法相结合。

本文对首饰检测工作中发现的几类特殊样品进行了归纳汇总, 提出具体的检测方法建议。

收稿日期: 2018-11-23

第一作者: 陈 婵, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: susen_chen@163.com

*通讯作者: 龙 楚, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石鉴定及贵金属检测。E-mail: a4@gtc-china.cn

1 实验

1.1 测定方法

采用 X 射线荧光光谱仪(Thermo Scientific 公司 ARL Quant'x 型), 按照国家标准^[2]方法进行样品成分分析, 测试条件为: Mid Zb, 46 kV, 0.30 mA, 滤光片: Pd Medium。采用火试金法^[3]测定金饰品中金含量。采用密度法^[4]测定样品密度。采用 ICP-AES^[5]测定样品中有害元素含量。采用电位滴定仪(上海精密科学仪器有限公司的 ZD-2 型)测定^[6]银饰品中银含量。

1.2 样品分类

测定样品对象均为实际检测样品, 主要包括以下 5 类:

- 1) 包着贵金属外壳的样品。
- 2) 含特殊元素配方的样品。
- 3) 有表面镀层的 925 银饰品。
- 4) 三色 18 K 金。
- 5) 含有害元素的饰品。

2 结果与讨论

2.1 包着贵金属外壳的样品

市场上以假乱真的一种较为常见手段就是样品外壳为贵金属, 内部空心包裹非金属材料(如与金密度相近的钨)。此类样品的检出方法之一是进行密度测定, 一般此类样品密度都会小于纯贵金属理论密度; 二是破坏性测定, 将样品切断或锉至足够深度, 测定断口位置, 或钻孔取样。以下列举 3 件样品实例。

2.1.1 铂包钨戒指

该戒指纯度印记为 Pt990, 送样时已断开, 肉眼可见断口处金属分层, 外层金属银白光亮, 内层金属呈灰黑色。

在样品不可进行破坏时, 可先通过密度测定判断样品是否存在问题。使用浸水称重法测量该戒指的密度, 测得其密度为 19.43 g/cm^3 。铂的理论密度值^[7]为 21.45 g/cm^3 , 两者密度值相差较大。戒指表面的 XRF 扫描结果如图 1 所示。

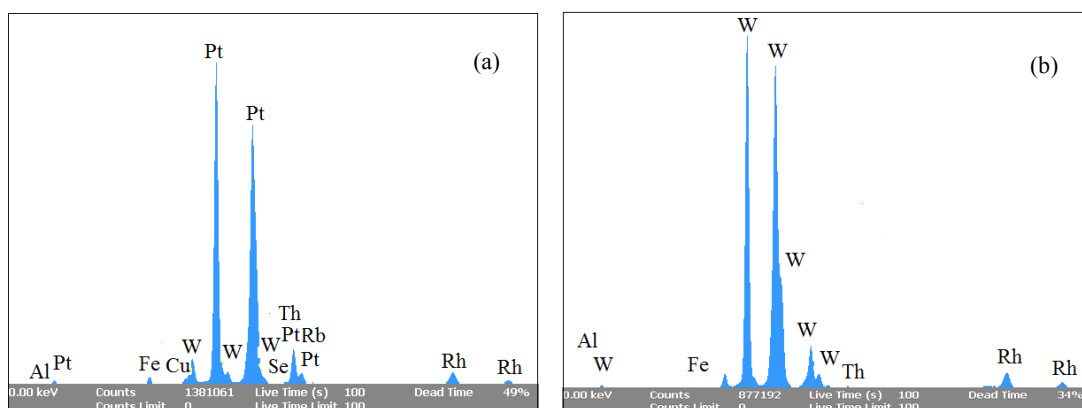


图 1 铂戒指表面(a)和断面(b)的 XRF 图谱 Fig.1 XRF spectrum of the platinum ring's surface(a) and fracture surface(b)

由图 1 可见, 戒指表面以铂元素为主, 可见少量钨元素与铁元素。而断口处的 XRF 图谱显示内层金属主要为钨元素。说明该戒指为铂包钨。

2.1.2 金包钨戒指

该戒指送样时已断开, 肉眼可见断口外层金属为黄色, 内层金属灰黑色。戒指表面的 XRF 测定结果显示戒指表面以金元素为主, 可见少量镍元素。而断口处的 XRF 图谱显示内层金属为钨元素。说明该戒指为典型的金包钨仿冒品。由于金的理论密度值^[7]为 19.32 g/cm^3 , 钨的理论密度值^[7]为 19.35 g/cm^3 , 十分相近, 所以密度法并不能区分金与钨, 此类样品只能通过破坏测试将样品切断或锉至足够

深度, 或钻孔取样才能分析。

2.1.3 金包多种金属混合物仿冒金砖

样品送样时声称为高纯金砖, 表层为金黄色。使用浸水称重法^[4]测得密度值为 15.15 g/cm^3 , 由于金的理论密度值为 19.32 g/cm^3 , 密度相差较大, 因此怀疑样品内部存在问题。用 XRF 测定其表面金含量为 999‰。将样品表层轻微锉开, 内层仍然为金黄色, XRF 定量测得轻微锉开后测得金含量为 997‰。将样品切开(如图 2 所示), 肉眼可见断口内外层金属颜色不一致, 外层金属为黄色, 内层金属为灰黑色。

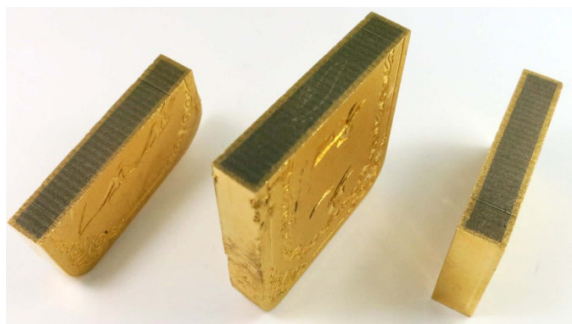


图2 “金砖”样品切口外观

Fig.2 Appearance of the "gold brick" incision

使用 XRF 测定断面处,结果表明内部黑色金属为铜、铍、铁、钼、钒、银多种金属的混合物。该金砖为仿冒品,且表面纯金的包裹层极厚,通过一般的锉开很难发觉,最为快速有效的分辨方法还是密度法,必要时应切开或钻孔取样。

2.2 含特殊元素配方的样品

现今饰品为了追求外观颜色、工艺或避开有害元素等原因,配方不断创新,因此在使用 XRF 测定过程中,要注意元素图谱的分析,经常与标准样品图谱做比对。尤其当测定发现样品贵金属测量值大大高于标称值,则必须要分析其图谱看是否含其他特殊元素。以下列举 3 种不同配方样品。

2.2.1 表面含钒元素的 K 金戒指

该戒指颜色特殊,存在白色、灰色、黑色部位,此类型样品较为少见。用 XRF 测定其表面,可看到有明显的钒峰。经 XRF 定量分析,白色部位钒元素含量为 0‰,灰色部分为 34‰,而黑色部分高达 282‰,钒元素的含量与颜色深浅呈正比。推测钒元素的存在是为了使样品表面呈现黑色。

2.2.2 含锰元素的 K 金耳钉

样品为白色耳钉,耳钉插针部分的 XRF 图谱中可见明显的锰峰,而镶嵌金属及耳迫部分未见锰峰。多次类似样品测定发现锰元素多仅用于白色耳钉插针部位,且主体有较多镍元素,插针部位基本没有镍元素。耳钉插针为人体穿孔伤口愈合过程中使用的制品,根据国家标准规定其镍释放量不得超过 $0.2 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})^{[8]}$,故分析认为锰元素的作用是替换镍元素,避免产生镍释放量。

2.2.3 含镓元素的 K 金饰品

在 18 K 戒指样品和 14 K 吊坠样品的扣部位, XRF 测定发现有镓元素。镓是一种熔点很低的银白色金属元素,熔点仅有 29.8°C ,在饰品中添入镓可能是为了降低合金的熔点。

2.3 表面有镀层的 925 银饰品

目前市场上 925 银饰品常见在其表面电镀一层银含量较高的电镀层。因此在使用 XRF 法测定时饰品表面银含量常高于 950‰。将 3 件银 925 饰品,分别使用 XRF 和银滴定法进行测定,结果如表 1 所列。

表 1 三件银 925 饰品银质量分数测定结果

Tab.1 Ag mass fraction of three pieces Ag925 jewelry /‰

样品	$\omega_{\text{Ag}}/\text{XRF}$		$\omega_{\text{Ag}}/\text{滴定法}$
	表面	断面	
银 925 手链	968	920	932
银 925 吊坠	967	918	929
银 925 胸针	934	918	923

XRF 测定使用的 X 射线穿透强度可达几十微米^[2],基本可以穿透镀层测到样品基底上。对比表 1 中三件样品不同情况的测定数据,可见表面高银含量镀层可以提高饰品银含量。根据实际经验,一般测得表面银含量高于 950‰,锉开后测得银含量高于 920‰的银饰品,可直接判整体银纯度符合 925‰的要求。

2.4 三色 18K 金饰品

三色 18K 金在市场上是常见的款式,也是容易出现纯度不足的款式。三色 18K 金呈现三种颜色的方式有两种,一种是三种颜色分别是不同的三种元素配方,另一种是底色配方是一致的,表面三种颜色通过镀色形成。采用 XRF 法,测定了 18K 金手链和项链两种样品的不同颜色的部位,并按不同颜色所占总重比列选取样品进行火试金法测定金含量,结果如表 2 所列。

表 2 两件 18K 金饰品不同颜色部位 XRF 及火试金测定结果

Tab.2 XRF and fire assay testing results of the different color

part of two pieces of 18K jewelry /‰

饰品	部位	XRF						火试金
		ω_{Ni}	ω_{Cu}	ω_{Zn}	ω_{Ag}	ω_{Rh}	ω_{Au}	ω_{Au}
18K 金手链	白色	31.4	177.6	29.4	13.5	0	748.1	748.2
	黄色	1.1	121.6	17.1	113.4	0	746.7	
	红色	0	233.2	0.7	16.0	0	750.1	
	平均						748.3	
18K 项链	白色	0	105.6	11.7	134.0	6.1	742.6	748.7
	黄色	0.2	112.2	12.5	135.9	0	739.2	
	红色	0	140.5	11.3	124.4	0	723.8	
	平均						735.2	

根据表2结果, XRF测定显示18K金手链样品的三种颜色区域含有不同元素配方。将XRF测定结果按三种颜色各占1/3, 计算得金含量的平均值为748.3%, XRF估算结果与火试金结果较吻合。说明针对这种配方不同的三色饰品, 根据质量比例估算金含量的方法可取。

XRF测定结果显示18K金项链样品的三种颜色配方元素基本相同。三色项链底色为黄色。红色部分与黄色部分相比铜元素偏高, 认为红色部分为镀铜; 白色部分为镀铑。XRF测定计算金含量平均值为735.2%, 与火试金测定结果(748.7%)偏差较大。由于红、白两色为基底镀色, 其表面测定结果不等于基底金含量, 但镀色确实会对整体金含量测定产生一定影响。对这种基底一致, 表面镀色的三色饰品, 不宜采取平均值估算金含量, 可将表面镀层去除后再进行XRF测定, 或采取火试金法准确测量金含量。

2.5 含有害元素的饰品

饰品中有害元素的控制是目前行业重点关注的问题^[8-9]。银饰品中含铅^[10]、金饰品沾染汞^[11]以及金银饰品中含镉是几类典型的现象。

2.5.1 银饰品含铅

银饰品中含有铅较为常见。某件Ag990手镯样品在XRF定性测定从图谱中发现含铅, 定量测得铅含量为1773 mg/kg。进一步采用ICP-AES测得该手镯中铅含量^[5]为2114 mg/kg, 两种方法结果较接近。对于有害元素, 可先用XRF定性, 从图谱判断是否存在有害元素, 其含量可使用XRF定量初步测定, 准确含量采用ICP-AES测定更为可靠。

2.5.2 金饰品沾染汞

金饰品沾染汞元素变白也是生活中常见的现象, 不少人见到金饰品变白了就认为可能是假黄金, 实际并不是。某手镯样品内圈部分部位表面出现肉眼可见的白色, 显微镜下观察到白色物质附着在金色手镯上。使用XRF分别测定手镯黄色部位及白色部位表面, 可见黄色部位为金, 白色部位除金外可见明显的汞峰。将白色部位轻微锉开, 可见黄色基底, XRF图谱上的汞峰消失。该黄金手镯白色部位为汞元素沾染所致。汞污染来源于女性护肤品所含的汞元素, 汞容易和高含量金混合形成白色金汞齐附着于高纯金饰品上。白色物只需高温灼烧就能使汞挥发, 饰品恢复金黄色。

2.5.3 金银饰品中含镉

1) 金饰品中含镉: 某Au750项链用XRF进行

定量测定时测得金含量为773%, 对其定性图谱进行重点分析。从图谱中可以明显看出镉峰。定量分析计算时误将其计入金峰, 导致金含量测定值偏高。对于此类问题, 宜通过火试金法准确测量金含量, 使用ICP-AES法检测镉含量判断是否超标。

2) 银饰品中含镉: 某件标称Ag925项链, 从表面XRF图谱可以看出样品表面镀金, 且可见明显的镉峰。XRF定量测定^[9]表面镉含量为17220 mg/kg。将该项链表面锉开后, XRF图谱中显示断面不含镉, 证实镉为表面镀层所有。样品溶解后采用ICP-AES测定, 整体镉含量为1882 mg/kg。

3 结论

1) 包覆贵金属(金、铂)外壳的假冒贵金属, 宜通过XRF、密度法比对, 必要时采用切开、钻孔或破坏性取样, 核实其中贵金属准确含量。

2) 含特殊元素配方的样品, 使用XRF检测时, 需认真观察图谱, 将特殊元素纳入计算范围, 必要时采用化学方法准确测量贵金属含量。

3) 有表面镀层的925银饰品要充分考虑表面高银含量的镀层对整体银含量的影响。

4) 三色18K金饰品可以先使用XRF测定其不同颜色区域配方, 若三色为不同配方可以根据质量比例估算整体金含量; 若三色配方基本相同, 颜色为镀色的饰品, 要将表面镀层去除后再进行XRF测定, 或采取火试金法准确测量金含量。

5) 含有害元素的饰品在进行XRF测定时要注意观察图谱, 进行定性分析, 用ICP-AES对有害元素含量进行准确测量。

参考文献:

- [1] 陈婵, 熊燕, 徐志. 贵金属检测方法探讨[J]. 超硬材料工程, 2014, 25(4): 51-45.
CHEN C, XIONG Y, XU Z. The analysis and discussion on precious metal testing methods[J]. Superhard material engineering, 2014, 25(4): 51-54.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会. 首饰 贵金属含量的测试 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 18043-2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.

[3] 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: Standards Press of China, 2006.

[4] 中国有色金属工业总公司标准计量研究所. 贵金属及其合金密度的测试方法: GB/T 1423-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
SAC/TC 243. Method of measurement of density for precious metals and their alloys: GB/T 1423-1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996.

[5] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品 有害元素的测定 光谱法: GB/T 28021-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
SAC/TC 256. Adornment-Determination of baneful elements-Method of spectrometry: GB/T 20821-2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.

[6] 全国首饰标准化技术委员会. 银合金首饰 银含量的测定 溴化钾容量法(电位滴定法): GB/T 17832-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
SAC/TC 256. Silver jewellery alloys-Determination of silver-volumetric (potentionmetric) method using potassium bromide: GB/T 17832-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

[7] 施健. 珠宝首饰检验与评估[M]. 北京: 中国计量出版社, 2009.

SHI J. Jewelry detection and evaluation[M]. Beijing: China Metrology Press, 2009.

[8] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品 有害元素限量的规定: GB/T 28480-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
SAC/TC 256. Adornment-Provision for limit of baneful elements: GB/T 28480-2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.

[9] 全国首饰标准化技术委员会. 饰品 有害元素的测定 X 射线荧光光谱法: GB/T 28020-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
SAC/TC 256. Adornment-Determination of baneful elements-X-ray fluorescence spectrometric method: GB/T 20820-2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.

[10] 黄国芳, 金俊, 吴奕阳, 等. X 射线荧光光谱法检测银首饰合金中的铅含量[J]. 上海计量测试, 2014(3): 21-22.
HUANG G F, JIN J, WU Y Y, et al. Determination of Pb in silver alloy by XRF[J]. Shanghai metrology test, 2014(3): 21-22.

[11] 戴珏, 王炯, 吴奕阳. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定贵金属首饰中的铅、汞[J]. 上海计量测试, 2017(2): 13-14.
DAI J, WANG J, WU Y Y. Determination of Pb,Hg in precious metal by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Shanghai metrology test, 2017(2): 13-14.

【上接第 63 页】

[10] CAO J, FAN J L, GAO W B. Effect of Ag-4Pd alloy bonding wire properties and structure on bond strengths and reliability[J]. International conference on electronics packaging (Japan), 2016(4): 82-87.

[11] LI B, YE J, LIAO J, et al. Effect of pretreatments on the metal-ceramic bonding strength of a Pd-Ag alloy[J]. Journal of dentistry, 2014, 42(3): 319-328.

[12] FENG D, TASKINEN P. Thermodynamic properties of silver-palladium alloys determined by a solid state electrochemical method[J]. Journal of materials science, 2014, 49: 5790-5798.

[13] CHUANG T H, WANG H C, TSAI C H, et al. Thermal stability of grain structure and material properties in an annealing-twinned Ag-8Au-3Pd alloy wire[J]. Scripta materialia, 2012, 67(6): 605-608.

[14] 曹军, 范俊玲, 高文斌. 冷变形和热处理对 Ag-4Pd 键合合金线性能影响[J]. 机械工程学报, 2016, 52(18): 92-97.
CAO J, FAN J L, GAO W B. Effects of drawing and annealing on properties of Ag-4Pd alloy bonding wire[J]. Journal of mechanical engineering, 2016, 52(18): 92-97.

[15] 曹军, 范俊玲, 高文斌. Ag-4Pd 键合合金线性能和组织对键合强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(6): 1836-1841.
CAO J, FAN J L, GAO W B. Effects of properties and structure of Ag-4Pd alloy bonding wire on bonding strength[J]. Rare metal materials and engineering, 2018, 47(6): 1836-1841.