

## 密闭消解-重量法测定掺铱、锇和钌的黄金饰品中金量

胡丹静, 严雪俊\*, 张旭, 朱毅杰

(浙江方圆检测集团股份有限公司 浙江省黄金珠宝饰品质量检验中心, 杭州 310018)

**摘要:** 掺杂铱、锇和钌的黄金饰品中金的量难于用密度法或X射线荧光光谱法(XRF)测定。将样品在高压密闭条件下经过王水消解后, 掺杂的难溶金属可过滤分离, 以80%水合肼(用水稀释6倍)作还原剂, 将滤液中的金还原成沉淀, 以重量法测定金含量, 金粒的纯度用火花原子发射光谱法测定。方法加标回收率为96.2%~101.6%, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )为0.09%~0.23%, 可满足掺杂铱、锇和钌的黄金饰品中金的测定。

**关键词:** 分析化学; 高压密闭消解; 饰品掺杂; 重量法; 金

中图分类号: O655.1; O652.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2019)04-0042-05

### Determination of Gold Content in Iridium, Osmium and Ruthenium-doped Gold Jewelry by Reduction Gravimetric Method

HU Danjing, YAN Xuejun\*, ZHANG Xu, ZHU Yijie

(Zhejiang Fangyuan Test Group Co. Ltd, Zhejiang Gold and GEM Testing Center, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The gold content in iridium, osmium, ruthenium-doped gold jewelry is hard to determine by either density method or X-ray fluorescence. Samples were first digested with aqua regia in a high-pressure sealed container, then separated the doped insoluble metals by vacuum filtration. 80% hydrazine hydrate (diluted 10 times by water) was used as a reduction reagent to reduce the gold in the filtrate to precipitation. After filtering, washing and sintering, the gold content in samples was determined by gravimetric method, and the purity of gold was measured by spark source atomic emission spectrometry. The recovery rate of the gold was between 96.2% and 101.6%, and the relative standard deviation (RSD,  $n=6$ ) was between 0.09% and 0.23%. The proposed method can be used for the determination of gold in iridium, osmium, ruthenium-doped gold jewelry.

**Key words:** analytical chemistry; high-pressure closed digestion; jewelry doped; gravimetric method; gold

黄金首饰自古以来都深受消费者的喜爱, 不仅因其款式具有多样性, 还在于黄金本身的保值作用。随着黄金的热卖, 市场上频频出现在黄金中掺入难溶重金属以降低产品成本而获得违法收益的现象, 这不仅损害了消费者的利益, 也给加工提纯再生金的企业造成了很大的回收风险<sup>[1]</sup>。在日常检测中碰到的黄金掺假事件, 多为掺铱、锇或钌的合金, 因其密度与金接近而无法用密度法快速鉴定区分。

常规测定首饰金和合质金中金含量普遍采用的是火试金法<sup>[2-3]</sup>、光谱法<sup>[4]</sup>, 但这类方法会因试样中铱、锇或钌等掺入物的干扰而导致金含量检测结果出现异常; 容量法<sup>[5]</sup>虽能克服此问题, 但其操作步骤繁琐, 误差较大。相比而言水合肼直接还原重量法, 可排除难溶掺入物对分析结果的影响, 具有环境污染小、测试精度高的优点, 在检测领域中有着较好的应用。

收稿日期: 2019-01-30

基金项目: 浙江省市场监督管理局科研计划项目(20190321)、国家自然科学基金(21506187)

第一作者: 胡丹静, 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 贵金属及合金。E-mail: hu\_danjing@126.com

\*通讯作者: 严雪俊, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石及贵金属。E-mail: 4849523@qq.com

近年来蓝延等<sup>[6]</sup>利用显微镜观察了掺铱黄金饰品的外观特征,并结合X射线荧光光谱法(XRF)定性分析了掺入物的化学成分。杨佩等<sup>[7]</sup>首次尝试采用金相制样的方法于显微镜下对黄金掺铱制品的金相侵蚀状态进行研究以便于快速定性分析产品是否掺铱。陈婵等<sup>[8]</sup>对几种贵金属特殊样品的测定进行了探讨。但尚未见有关定量测定掺铱、钨、钌黄金饰品中金含量的系统报道。本文拟在样品消解后滤除难溶掺入物,选择性还原消解液中的金,再以重量法结合火花原子发射光谱法测定扣减杂质,得到试样中的金含量。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

#### 1.1.1 实验材料

实验样品:黄金饰品(经XRF确认样品中主要杂质元素为铱、钨、钌、铜、铁,不含铂元素),由贵金属回收企业提供。

试剂和标样:盐酸( $\rho=1.19\text{ g/mL}$ )、硝酸( $\rho=1.42\text{ g/mL}$ )和水合肼(80%)均为优级纯;实验用水为Mili-Q超纯水系统制备的一级水。金标样(金质量分数 $>99.995\%$ )为实验室内部参考标样。

#### 1.1.2 仪器

样品处理设备主要包括:DHG-9426A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;Mutilwave PRO型微波消解仪,奥地利安东帕(中国)有限公司;带聚四氟乙烯内胆高压消解罐;EH45A plus型数显加热板,北京莱伯泰科仪器有限公司;SHZ-D(III)型循环水真空泵,上海力辰仪器设备有限公司;L9/12/B410型箱式电阻炉,德国纳博热有限公司。

检测设备包括:MS205DU电子天平(精确度 $0.01\text{ mg}$ ),梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;ARL4460型火花直读光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;Nova NanoSEM 450超高分辨率扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;EDX7000型X射线能谱仪,日本岛津公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 试样消解和水合肼还原

称取待测试样 $2.0\text{ g}$ 、金标样 $1.0\text{ g}$ (精确至 $0.1\text{ mg}$ )于同一高压消解罐聚四氟乙烯内胆中,加入 $10\text{ mL}$ 王水,盖上内胆盖并拧紧外盖,置于 $200^\circ\text{C}$ 电热恒温鼓风干燥箱中加热 $30\text{ min}$ 。取出并冷却至室温。

将溶液用布氏漏斗真空抽滤,将试样中的不溶物滤出,用一级水多次冲洗内胆壁及漏斗。边搅拌滤液边滴入水合肼,将化合态金还原为单质金(海绵金)沉淀析出。滴加至溶液无气泡产生时即反应完全,静置冷却。

#### 1.2.2 金的重量法测定

将海绵金过滤,洗净沉淀并转至烧杯中,加入 $50\text{ mL}$  20%硝酸,加热煮沸 $10\text{ min}$ 溶解海绵金中的贱金属。取下静置冷却,多次冲洗沉淀并转入瓷坩埚中,于电热板上烘至近干,再放入 $1000^\circ\text{C}$ 马弗炉内灼烧 $20\text{ min}$ ,取出后稍冷即将熔融所得回收金粒放于干燥器内。

采用待测试样与金标样组合测量的方式校准分析结果。将完全冷却后的回收金粒进行称量,取2次称量的算术平均值为组合试样分金后回收金粒的质量。

#### 1.2.3 共沉淀元素的测定

若待测试样中含有钯,可能会被水合肼同步还原形成共沉淀而影响回收金粒中的金含量,且无法用硝酸加热消解除去,故将已称重后的回收金粒用火花原子发射光谱法<sup>[9]</sup>测定共沉淀元素的含量,通过差减法计算得回收金粒的金含量。

#### 1.2.4 结果计算

金含量( $\omega_{\text{Au}}$ )按下式计算:

$$\omega_{\text{Au}} = \frac{m_2 \times \omega_2 - m_0 \times E}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, $m_0$ 为金标样的质量, g;  $E$ 为金标样的金含量,  $99.995\%$ ;  $m_1$ 为试样质量, g;  $m_2$ 为回收金粒质量, g;  $\omega_2$ 为回收金粒的金含量, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成分分析

对于掺杂铱、钨或钌的黄金饰品,本文首先尝试用常规的X射线荧光光谱法<sup>[10]</sup>直接分析待测试样,发现样品中钌不受金峰干扰;而铱、钨与金为相邻元素,其X荧光特征谱线存在严重的重叠干扰,故该方法会因仪器无法准确识别试样中的掺杂元素而导致金含量出现误报。

将试样用王水充分消解后发现试液底部残留部分灰黑色未溶物。取多份洗净、干燥的未溶物,采用扫描电镜-X射线能谱法(SEM-EDX)对其进行光谱分析(见图1),发现未溶掺入物的化学组成均为铱、钨、钌合金,其中 $\omega(\text{Ir})\approx 50\%$ ,  $\omega(\text{Os})\approx 37\%$ ,  $\omega(\text{Ru})\approx$

13%，该比例与黄金行业内俗称的“干砂”基本一致<sup>[6]</sup>。此类掺入物的密度经理论计算约为 20.97 g/cm<sup>3</sup>，与金的密度(19.32 g/cm<sup>3</sup>)接近，故常规的密度法难以准确测定此类饰品中的金含量。铱、钌和钨的熔点分别为 2683 K、3318 K 和 2583 K，均远

高于金的熔点(1337 K)<sup>[11]</sup>，故铱、钌、钨合金应是以细小颗粒、不均匀地以独立物相分散于黄金饰品中。此外图 1 显示特征谱线中无金峰，说明包裹在掺入物表面的金已消解完全，可忽略金的残留量，故认为用过量王水消解试样中的金是可行的。

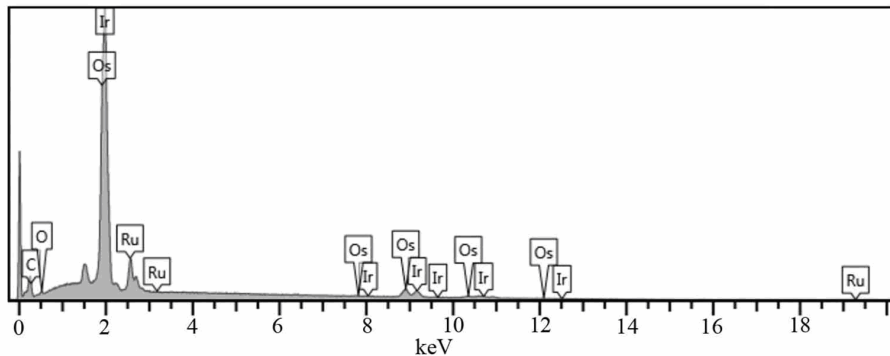


图 1 未溶物的扫描电镜-X 射线能谱

Fig.1 SEM-EDX spectrum of the fillers

## 2.2 消解方式的选择

不同的消解方式在溶解速度与程度存在明显的差异。由于试样中的掺入物为难溶金属元素，为了尽可能地将试样中的金完全溶解，对比了不同消解方式的影响。取同一试样分别进行电热板加热消解、微波消解、高压密闭消解 3 种方法的试验，结果如表 1 所列。

表 1 消解方式的影响

Tab.1 Influence of digestion method

消解方式	试样质量/g	反应时间/min	王水用量/mL	未溶物残留率/%	RSD (n=6)/%
电热板	2.0000	45	20	25.38	2.07
微波	0.2000	15	10	24.43	0.76
高压密闭	2.0000	30	10	24.55	0.98

表 1 结果表明，采用 3 种不同的方法消解后试样均残留一部分灰黑色固体物质未消解。将试液中的灰黑色物质进行过滤、洗涤、恒重后可得到未溶物残留率。比较可见电热板加热消解使用试剂量大，反应时间长，未溶物残留率和相对标准偏差(RSD)值均偏高；该方法受敞口反应影响较大，消解效率低。相比于微波消解法，高压密闭消解虽然反应时间延长，残留率及方法 RSD 值都略高于微波消解法，但其优点胜在取样量较大，可减少称量及各操作步骤产生的误差，分析准确度高。综合考虑选择高压密闭消解该类试样。

## 2.3 水合肼浓度的影响

水合肼作为强还原剂，是还原提取黄金的关键因素，其特点在于优先选择性还原金，当浓度过高时会同步还原其它金属，故水合肼与水的配比直接关系到方法的准确性。组合称取 2.0 g 试样(已知金含量为 75.50%)及 1.0 g 金标样(金含量 99.995%)按 1.2 实验方法进行处理，考察水合肼浓度对金粒质量和纯度的影响，结果见图 2。

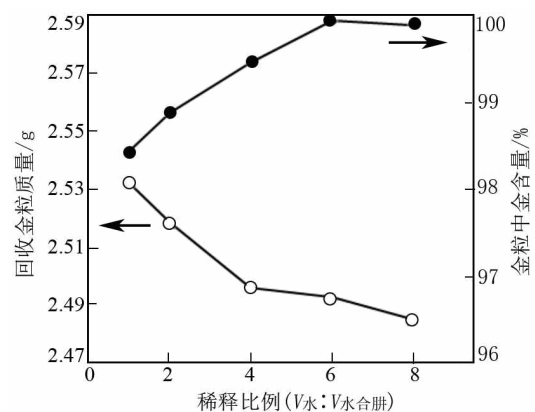


图 2 水合肼浓度对金回收的影响

Fig.2 Influence of hydrazine hydrate concentration on gold recovery

图 2 表明随着水合肼浓度的降低，回收金粒质量及其金含量都呈现明显的变化趋势；当水合肼与水体积比为 1:6 时，回收金粒的金含量出现显著的

突破,达到 99.95%,同时金粒回收质量也趋于稳定。这是因为水合肼是强还原剂,当水合肼浓度偏高时,反应剧烈会造成局部过量杂质被同时还原;当水合肼浓度偏低时,其对金的选择性还原能力也会有一定程度的削弱,这两种情况均会对试样金含量的测定造成负面影响。故选择水合肼与水体积配比 1:6 用于本方法的金还原试验。

#### 2.4 加标回收实验

为了进一步考察含难溶掺入物试样基体对重量法金含量测定的干扰情况,试验称取 2.0 g 同一掺铱、钨和钌的黄金试样(已知金含量为 75.50%),定量添加金标样(金含量 99.995%),按 1.2 试验方法对加标试样进行处理与测定,回收率试验结果见表 2。由表可知,当金标样的加入量在 0.2~3.0 g 之间时,加标回收率为 96.2%~101.6%,说明该方法准确可靠,符合分析测试要求。

表 2 样品加标回收率

Tab.2 Recovery rates of standard addition

金标样 加入量/g	回收金粒 质量/g	回收金粒 金含量/%	回收率/%
0.2000	1.7146	99.91	101.6
1.0000	2.4927	99.95	98.1
2.0000	3.4349	99.96	96.2
3.0000	4.4700	99.92	98.5

#### 2.5 精密度试验

按照 1.2 试验方法,取 3 个掺铱、钨、钌的待测试样,分别平行称取 6 份进行金含量分析,结果如表 3 所示。由表可知,该方法下各试样测定结果的 *RSD* 为 0.09%~0.23%,说明试样中金的测定结果稳定,方法可靠。

表 3 精密度试验

Tab.3 Test for precision /%

编号	测定值 $\omega_{Au}$	平均值 $\bar{\omega}_{Au}$	<i>RSD</i>
1#	73.58, 73.90, 73.93, 73.61, 73.83, 73.99	73.81	0.23
2#	75.56, 75.48, 75.51, 75.59, 75.45, 75.42	75.50	0.09
3#	80.20, 79.98, 80.26, 80.14, 80.11, 80.24	80.16	0.13

### 3 结论

1) 掺杂铱、钨和钌“干砂”的黄金饰品,密度与金接近,无法用密度法测定金含量;同时,铱、钨的谱线与金接近, XRF 测定容易发生数据误报。

2) 采用密闭王水消解试样,可以溶解样品中的金,钨、铱和钌不被溶解;用水合肼可将金还原,采用重量法测定金的量;还原所得金粒中的杂质元素用火花原子发射光谱法测定扣减。

3) 还原时所用的水合肼浓度会影响金粒的纯度。水合肼浓度越高,夹杂沉淀物越多,金粒纯度越低。使用的水合肼(80%)稀释 6 倍时,所得金粒纯度最高。

4) 本法加标回收率为 96.2%~101.6%,相对标准偏差(*RSD*,  $n=6$ )为 0.09%~0.23%,可满足掺杂铱、钨和钌的黄金饰品中金含量测定的要求,为黄金首饰的打假监管提技术支持。

#### 参考文献:

- [1] 李彪. 再生金含铱现状及治理措施[J]. 再生资源与循环经济, 2012, 5(9): 37-38.  
LI B. Current situation and treatment measures of regenerated gold containing iridium[J]. Recycling research, 2012, 5(9): 37-38.
- [2] 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/TC256. Gold jewellery alloys - Determination of gold -Cupellation method (fire assay): GB/T 9288-2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [3] 全国金融标准化技术委员会. 合质金化学分析方法 第 1 部分: 金量的测定 火试金重量法: GB/T15249.1-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
SAC/TC180. Methods for chemical analysis of crude gold -Part 1: Determination of gold content -Fire assay gravimetric method: GB/T 15249.1-2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [4] 全国首饰标准化技术委员会. 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.

- SAC/TC256. Determination of precious metals in precious metals jewellery alloys - Method using ICP spectrometry -Part 6: Difference method: GB/T 21198.6-2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属合金化学分析方法 金、铂、钯合金中金量的测定 硫酸亚铁电位滴定法: GB/T 15072.1-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- SAC/TC243. Test method of precious alloys -Determination of gold content for gold, platinum and palladium alloys -Potentiometric titration using ferrous sulfate : GB/T 15072.1-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [6] 蓝延, 赵曼曲, 陈春. 掺铱黄金饰品的特征及检测方法 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2006, 8(1): 13-14.
- LAN Y, ZHAO M Q, CHEN C. Characteristics of iridium -Doped gold jewelry and its determination[J]. Journal of gems and gemmology, 2006, 8(1): 13-14.
- [7] 杨佩, 王浩杰, 陈晓泉, 等. 黄金掺铱制品的金相研究 [J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 168-170.
- YANG P, WANG H J, CHEN X Q, et al. Metallographic studies gold-iridium doped products[J]. Precious metals, 2014, 35(S1): 168-170.
- [8] 陈婵, 龙楚, 李雪明. 贵金属饰品检测中几类特殊样品的分析[J]. 贵金属, 2019, 40(2): 64-68.
- CHEN C, LONG C, LI X M. Analysis of some special samples in precious metal testing[J]. Precious metals, 2019, 40(2): 64-68.
- [9] 全国有色金属标准化技术委员会. 金化学分析方法 银、铜、铁、铅、铋、铍、钨、锡、镍、锰和铬量的测定 火花原子发射光谱法: GB/T 11066.7-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- SAC/TC243. Methods for chemical analysis of gold - Determination of silver, copper, iron, lead, antimony, bismuth, palladium, magnesium, tin, nickel, manganese and chromium contents -Spark atomic emission spectrometry: GB/T 11066.7-2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [10] 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/TC256. Jewellery -Determination of precious metal content -Method using X-ray fluorescence spectrometry: GB/T 18043-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [11] 朱仁. 无机化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2014: 805-806.
- ZHU R. Inorganic chemistry: vol 2[M]. Beijing: Higher Education Press, 2014: 805-806.