

金饰品在佩戴过程中出现白色斑点的问题探究

那 勃, 曹维宇, 孟建华, 崔建军

(天津市产品质量监督检测技术研究院, 天津 300384)

摘 要: 针对金饰品在佩戴过程中形成白色斑点的问题进行了研究。将金片浸泡到不同浓度的汞离子溶液中, 实验结果表明, 单纯的汞离子无法令黄金变白; 在加入还原剂, 且汞离子达到一定浓度条件下, 金片出现明显变色现象; 研究了汞离子浓度和金片变白程度的关系。

关键词: 金属材料; 金; 汞; 变白; 还原

中图分类号: TG146.3⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)03-0078-03

Research on the White Spots Appeared on Gold Ornaments' Wearing Process

NA Bo, CAO Weiyu, MENG Jianhua, CUI Jianjun

(Tianjin Product Quality Inspection Technology Research Institute, Tianjin 300384, China)

Abstract: The white spots appeared on gold ornaments in wearing process were studied. In the experiment, gold pieces were soaked into mercury ion solutions with different concentrations. The results showed that mercury ion alone can not change gold color into white; under the conditions of adding reduction agent and the concentration of mercury ion reaching a certain value, the white spots appeared on gold pieces. The relationship between concentration of mercury ion and white changing degree of gold pieces was studied.

Key words: metal materials; gold; mercury; white; reduction

黄金饰品在佩戴过程中出现白色斑点的问题经常引起消费者与厂商之间的纠纷。消费者认为黄金饰品出现变白现象意味着产品本身存在着如纯度不足等严重的质量问题。若干质检机构时常接到消费者对于金饰品变白的咨询与投诉, 而类似的新闻报道也屡见不鲜。

此前已经有人^[1-2]通过对变白的黄金样品进行测试, 研究证实黄金变白的部分为金汞合金——金汞齐。汞元素与金在常温下即可形成白色的金汞齐, 这是导致黄金制品变白的主要原因。汞元素在生活中十分常见, 如温度计、体温计、干电池和部分化妆品中都会有汞元素存在。但是, 汞元素在何种状态下可以使黄金变白还缺乏相关方面的研究。同时, 何种浓度的汞元素可以使黄金出现能被肉眼观察到的较为明显的颜色变化也是一个值得研究

的课题。

本文选取金片与汞标液作为实验原料, 通过将金片浸入不同浓度的汞标液, 研究黄金饰品在不同浓度汞元素存在下的变白情况。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

抗坏血酸、尿素(分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司); 汞标液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 有效成分为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 国家标准样品, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 金片($\text{Au}\% > 99\%$)。

1.2 实验过程

分析样品为事先用压片机压制好的 0.3 mm 厚的金片, 用细砂纸将其表面打磨光亮后用酒精棉球

擦净, 晾干。实验前用剪刀将金片剪成大小一致的长方形片。

将汞标液分别稀释成浓度为 20、50、100、200、500 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液, 分别加入容积为 5 mL 的小瓶中。汞标液浓度及编号如表 1 所示。

表 1 不同编号小瓶对应的汞标液浓度

Fig.1 Different number of vials corresponding mercury standard solution concentration

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
汞标液浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	500	200	100	50	20	0

2 结果与讨论

2.1 封闭体系下的反应情况

在不同浓度汞溶液中浸泡后分别在第 1、3、12、24、72、120 和 360 h 时观察瓶中情况, 发现瓶中金片均未出现变色情况。

在经历了不同浓度汞溶液 360 h (15 d) 的浸泡之后, 瓶中金片均未出现变色情况。除去空白实验样品(6[#])外, 其余实验金片均与不同浓度的汞离子进行了长时间的接触, 由于实验过程中整个体系是密封的, 因此体系内的汞离子无法与外界物质进行氧化还原反应。由此可以得出结论: 在单纯只有汞离子存在的条件下黄金不会变白。

2.2 还原剂存在条件下的反应情况

人体与周围环境作用的机理是十分复杂的, 日常生活中, 人们会经常接触到具有还原性的物质, 如甲醛、乙烯等。本研究选取尿素及抗坏血酸(维生素 C)作为还原剂, 模拟人体在日常生活中接触到的还原性物质。将尿素及抗坏血酸溶液分别加入浸泡金片的汞标液中, 模拟还原性物质存在的条件下汞元素与黄金的作用。

尿素是人体汗液成分之一, 人们在佩戴首饰的过程中不可避免会接触到尿素。为了验证尿素在首饰变白过程中是否存在影响, 称取 6.01 g 尿素, 用事先煮沸除氧的去离子水溶解, 定容至 100 mL, 配制成 1 mol/L 的尿素溶液。用移液枪量取 100 μL 尿素溶液分别加入小瓶, 瓶中溶液依然澄清, 在加入尿素溶液后的第 1、3、12、24、72、120 和 360 h 观察瓶中情况, 发现瓶中金片均未出现变色情况。

抗坏血酸是一种强还原剂, 在水溶液中极易被氧化。精确称取 17.61 g 抗坏血酸, 用事先煮沸除氧的去离子水溶解, 定容至 100 mL, 配制成 1 mol/L 的抗坏血酸溶液。用移液枪量取 100 μL 抗坏血酸溶液分别加入小瓶, 随着抗坏血酸溶液的加入, 原本澄清的反应体系迅速变得浑浊, 金片颜色逐渐变得灰白。随着汞离子浓度的降低, 金片变白程度逐渐减小, 接下来对小瓶进行震荡, 使反应物混合均匀之后静置 12 h, 取出溶液中的金片拍照, 所得图片如图 1 所示。

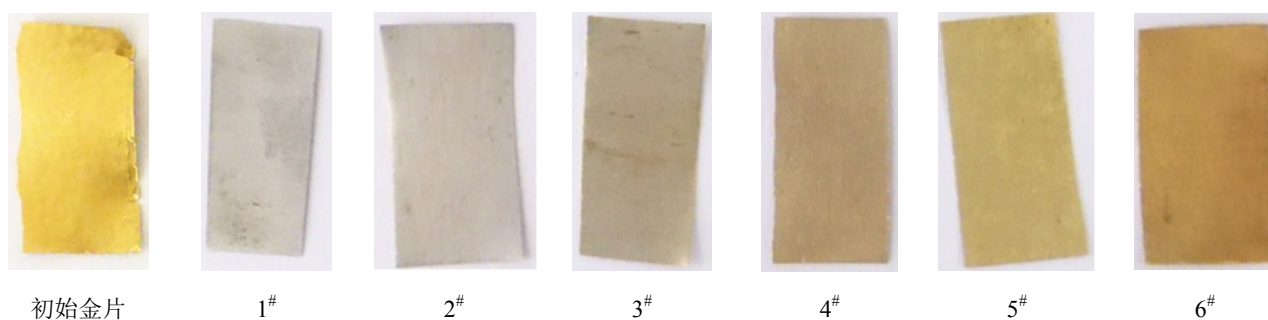


图 1 加入抗坏血酸后金片的颜色变化

Fig.1 The color change of gold tablets after adding ascorbic acid

由图 1 可见, 1[#]、2[#]小瓶中金片完全变为银白色, 3[#]、4[#]瓶中金片表面出现部分白色斑点, 部分区域颜色变灰白, 5[#]瓶中金片颜色稍有变化, 若不与未反应金片对比, 很难区分其颜色变化, 而 6[#]瓶中金片颜色几乎没有发生变化。在汞离子浓度大于 20 $\mu\text{g/mL}$ 时, 随着加入汞离子浓度的逐渐提高, 金

片变白程度逐渐加深, 当加入标液浓度达到 200 $\mu\text{g/mL}$ 时, 金片在视觉上完全变白, 这种白色不随着加入汞离子浓度的提高而出现变化。虽然不同的人颜色判断方面存在着一定偏差, 但是在一定浓度范围内, 汞离子的浓度与黄金变白的程度存在一定关系, 汞离子浓度越大, 它所接触到的黄金变白

程度越明显。

2.3 金片变色原因分析

汞离子在常温下具有较强的氧化性,不过在密闭体系中,汞离子无法接触到还原性物质而被还原生成单质汞,因此无法使黄金变白。在加入还原剂之前,金片在汞标液里浸泡长达 15 d (360 h)而未改变颜色。加入强还原剂抗坏血酸之后,反应溶液即刻变得浑浊,说明汞标液中的汞离子被还原成为汞单质。随后,汞单质迅速与黄金反应生成金汞齐,从而使黄金变白。对于本实验而言,实验所用汞离子浓度越高,金片变白程度越明显,当汞离子浓度低于 50 $\mu\text{g/mL}$ 时,金片的颜色变化较为微小,如果没有标准金片进行比对的话很难辨别其颜色变化。加入尿素溶液后 15 d 金片颜色未出现视觉上的改变,可能是由于尿素无法还原汞离子,也可能是由于反应速率过低而导致金片无法出现视觉上的变白现象。低浓度长时间反应的情况及汞离子与汗液成分的相互作用有待进一步的研究。

日常生活中人们会接触到含有汞元素的化妆品和具有强还原性如甲醛一类的物质^[3-4],一旦条件合适,即可产生微量的汞单质,日积月累之下,可以导致经常接触到的黄金制品变白。

3 结 论

选取汞标液与金片,对黄金制品变白的机理进

行了实验研究。通过对加入还原剂前后的实验现象进行比对,可以得出如下结论:

(1) 单纯的汞离子无法使黄金变白,只有在还原剂存在的条件下,汞离子会被还原成为单质汞,并迅速与黄金结合生成白色的金汞齐,从而使黄金变白。

(2) 金汞齐须达到一定质量才能使黄金出现视觉上的变色现象。因此,黄金饰品出现白色斑点可能是接触高含量汞元素的重要指示,高含量的汞元素会导致人体肝、肾等器官出现损伤,应引起消费者对于自身健康的足够重视。

参考文献:

- [1] 莫祖荣,徐志,黄超,等. 千足金首饰变白现象探讨[J]. 宝石和宝石学杂志, 2010, 12(2): 41-42.
- [2] 吴嵩,许雅,李晨光. 常见黄金表面的变色现象[J]. 上海计量测试, 2012(4): 13-15.
Wu Song, Xu Ya, Li Chenguang. Analysis of common discoloration on gold Surface[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2012(4): 13-15.
- [3] 姜淑艳,李连重,申振元,等. 化妆品使用人员 76 例尿汞含量调查[J]. 职业与健康, 2006, 18(22): 1478-1478.
- [4] 聂绍丽,任强. 化妆品中汞、砷、铅的使用情况[J]. 现代测量与实验室管理, 2007, 15(3): 42-42.

《云南冶金》2016 年征订启事

《云南冶金》1972 年创刊,双月刊,中国科技核心期刊。国内外公开发行人,由云南冶金集团股份有限公司主管,昆明冶金研究院、云南省金属学会主办。主要刊登矿冶工程技术与应用研究领域的学术论文与综述,报道矿冶工程研究与应用的发展动向、新技术、新工艺、新方法、新装备和新成果。主要栏目有:采矿、选矿、冶炼(偏有色)、金属材料与加工、检测技术等。读者对象为:从事矿冶生产、科研、教学的工程技术人员、院校师生及技术管理人员。

《云南冶金》为大 16K,国际刊号:ISSN1006-0308;国内刊号 CN53-1057/TF,双月 25 日出版,每期定价 10 元,全年 60 元,国外全年定价 24 美元。订阅办法如下:

银行 电汇:户名:昆明冶金研究院;开户行:中国工商银行昆明市正义支行;帐号:2502012009024909896。

邮政 汇款:昆明市圆通北路 86 号《云南冶金》编辑部(650031),可直接向编辑部索取订单。

国内外发行:天津市大寺泉集北里别墅 17 号,全国非邮发报刊联订服务部(300385),Tel/Fax:022-23962479。

《云南冶金》编辑部联系方式:

电 话: 0871-65153277

E-mail: yunnanyejin@126.com

网 址: <http://www.ynyjbjb.com>