



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19719—2005

## 首饰 镍释放量的测定 光谱法

Jewellery—Determination of the release of nickel—Method of spectrometry

2005-03-23 发布

2005-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 前 言

本标准修改采用欧洲标准 EN 1811:1998《对直接插入并长期接触皮肤的制品中镍的释放量参考测试方法》(英文版)。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) “本欧洲标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 用“mL”代替“cm<sup>3</sup>”;
- d) 删除国际标准的前言;
- e) 增加了资料性附录 E 以指导作用。

本标准附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 和附录 F 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC256)归口。

本标准起草单位:国家首饰质量监督检验中心、国家金银制品质量监督检验中心(南京)、国家金银制品质量监督检验中心(上海)。

本标准主要起草人:李武军、王东辉、方名戌、范积芳、李玉鹞、李素青。

# 首饰 镍释放量的测定 光谱法

## 1 范围

本标准规定了首饰中镍的释放量的测试方法,以测定该样品镍的释放量是否大于  $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 。

本标准适用于 GB 11887—2002 中 4.3.2 所规定的含镍首饰镍释放量的测试,也适用于长期接触人体皮肤的制品。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 11887—2002 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法(ISO 9202:1991,NEQ)

## 3 方法原理

将需测试镍释放量的样品浸入人工汗液一星期。溶入人工汗液的镍离子浓度可用原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法或其他适当的分析方法测定。镍释放量的单位为微克/(厘米<sup>2</sup>·星期) [ $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ]。

## 4 试剂

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

### 4.1 氯化钠。

### 4.2 尿素。

### 4.3 去离子水:电导率不大于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

### 4.4 DL-乳酸:质量分数大于 0.88, $\rho=1.21 \text{ g/mL}$ 。

### 4.5 氨水:质量分数为 0.25, $\rho=0.91 \text{ g/mL}$ 。

### 4.6 硝酸:质量分数为 0.65, $\rho=1.40 \text{ g/mL}$ 。

### 4.7 稀氨水,质量分数为 0.01。将氨水(4.5)10 mL 置于一个预先装有去离子水(4.3)100 mL 的 250 mL 烧杯内。搅拌并冷却至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,混匀。

### 4.8 稀硝酸,质量分数约为 0.05。将硝酸(4.6)15 mL 移入预先装有去离子水(4.3)100 mL 的 500 mL 烧杯。搅拌并冷却至室温。将溶液移入 250 mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度,混匀。

### 4.9 除脂溶液:将非离子型表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠或烷基苯磺酸钠)5 g 溶入 1 000 mL 水中。也可使用中性除油剂。

### 4.10 (适用于电镀业的)蜡或漆:蜡和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试验时防止镍从非测试表面逸出。

## 5 仪器

### 5.1 pH 计,精度为 0.02pH 单位。

### 5.2 分析光谱仪,仪器经最优化后,能满足 5.2.1 和 5.2.2 的要求。推荐使用电感耦合等离子体发射光谱仪或原子吸收光谱仪。

## GB/T 19719—2005

5.2.1 最低精度:对含镍量为 0.05 mg/L 的全基体校正溶液,10 次测量的标准偏差不超过 10%。

5.2.2 检测限:检测限为对一个含镍量选定为其吸光度刚超过零浓度校正溶液的吸光度的全基体溶液,进行 10 次测量的标准偏差的两倍。在类似于最终测试溶液的基体中镍的检测限,应不大于 0.01 mg/L。

5.3 温控的水浴或烘箱:控温能力为  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

5.4 带盖的容器:容器和盖均以不含镍且耐酸的非金属材料(如玻璃、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯等)制成。样品用一个以上述同样材料制成的支架悬浮于人工汗液中,以免试样测试面积(6.1.1)接触容器的底部或壁。容器和支架的形状和大小的选择,应使所用汗液能全部覆盖试样。

为了消除容器和支架中镍的干扰,容器和支架浸入稀硝酸(4.8)贮存 4 h 以上进行预处理。预处理以后,以去离子水冲洗并干燥。

## 6 试样

### 6.1 试样测试面积

#### 6.1.1 试样测试面积的定义

本标准中将首饰或制品长期接触皮肤部分的表面定义为“试样测试面积”。

#### 6.1.2 试样测试面积的确定

试样测试面积的单位为平方厘米( $\text{cm}^2$ ),按已磨损或使用过的轮廓作标记确定。为达到必要的分析灵敏度,被测试样测试面积至少  $0.2 \text{ cm}^2$ 。必要时完全相同的首饰或制品可以一起测试以达到该最小面积。

#### 6.1.3 试样测试面积以外的面积

为避免从试样非测试表面上释放镍,这类表面应除去或加以保护,不接触人工汗液。在去除油脂(6.2)后,涂上一层或多层能防止镍释放的蜡或漆(4.10)。对于诸如表带之类制品的非测试面积既不能去除也无法覆盖,则这类表面积应视为试样测试面积。

### 6.2 样品准备

在室温下,将样品置于除脂溶液(4.9)中轻轻搅动 2 min,以去离子水冲洗并干燥。接触除油脂后的样品时,应用塑料镊子或戴清洁的防护手套。

注:这一清洗步骤的目的是去除外来的油脂和受伤分泌物,不是去除任何保护层。当然也去除制品表面可能存在的镍污染。若需要测试这类镍污染,则不进行清理程序。但应知道,免除了清洗程序,可能影响制品的镍释放。

### 6.3 参考试片

用测定参考试片(见附录 B)的镍释放量进行质量监控。

参考试片可使用多次,重要的是每次测试前应对参考试片的两面都进行打磨。每一面都先用 600 号砂纸,再用 1 200 号砂纸打磨,至少打磨掉 0.05 mm 后,再除油脂(6.2)。按本标准进行测试时,参考试片(未乘以调整系数 0.1)镍释放量为: $(0.4 \pm 0.2) \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 。

## 7 分析步骤

### 7.1 准备测试溶液

#### 7.1.1 去离子充气水的制备

在一个 2 L 高形烧杯内注满去离子水(4.3),将充气管置于烧杯底部给水充气,使水中空气达到饱和。

#### 7.1.2 人工汗液的制备

人工汗液为含有下列成分去离子充气水的溶液:

a) 氯化钠(4.1),质量分数为 0.005;

- b) 乳酸(4.4),质量分数为 0.001;
- c) 尿素(4.2),质量分数为 0.001;
- d) 稀氨水(4.7)。

将尿素(4.2)( $1.00 \pm 0.01$ )g,氯化钠(4.1)( $5.00 \pm 0.01$ )g 和乳酸(4.4)( $940 \pm 20$ ) $\mu$ L 置于 1 000 mL 烧杯。加入新配制的去离子充气水(7.1.1)900 mL,搅拌至所有试剂完全溶解。用新配制的缓冲溶液校准 pH 计(5.1),将 pH 计(5.1)电极浸入人工汗液。轻轻搅拌并逐滴加入稀氨水(4.7),直至 pH 值稳定在( $6.50 \pm 0.10$ )。将人工汗液转移至 1 000 mL 容量瓶,并以去离子充气水(7.1.1)补足体积。使用前,保证人工汗液的 pH 值为 6.40~6.60。人工汗液配制后应在 3 h 内使用。

## 7.2 释放过程

将试样和参考试片用支架置于带盖的容器内(5.4)。加入适量的人工汗液,人工汗液的加入量按照试样测试面积约每平方厘米 1 mL。试样应全部浸入人工汗液,但全部用蜡或漆保护的表面不必浸入。不管试样测试面积大小,人工汗液至少为 0.5 mL。记下试样测试面积和使用的人工汗液量。用密闭的盖子封盖容器,以免汗液挥发。将容器静置在温度稳定控制的水浴中或烘箱内(5.3),于( $30 \pm 2$ ) $^{\circ}$ C 下,静置 168 h。一星期后,从人工汗液中取出试样并用少量去离子水冲洗,冲洗液并入溶液中。将溶液定量地移入一个经过酸洗的大小适当的容量瓶中。容量瓶大小的选定应考虑测定镍时所用仪器的检测限(5.2.2)。为防止释放出的镍再沉淀,向溶液内加入适量稀硝酸(4.8),以去离子水稀释至刻度,混匀。容量瓶定容后,应使溶液中硝酸浓度约为 1%。测试溶液的最后体积至少为 2 mL。

## 7.3 镍的测定

用分析光谱仪(5.2)测定测试溶液中的含镍量。

## 7.4 测定数量

只要可能,至少用两个相同的样品进行平行测定。

## 7.5 空白试验

与试样同时进行空白试验。使用的容器、支架和试验过程完全相同,只是容器内不加试样。使用等量的人工汗液和等量的去离子冲洗水。

## 8 结果计算

### 8.1 镍释放量计算

样品的镍释放量  $d$ ,数值以每星期每平方厘米的微克数 [ $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ]表示,按式(1)计算:

$$d = \frac{V(c_1 - c_2)}{1\,000a} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $a$ ——试样测试面积,单位为平方厘米( $\text{cm}^2$ );
- $V$ ——测试溶液的体积,单位为毫升(mL);
- $c_1$ ——一周后测试溶液中的镍浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );
- $c_2$ ——一周后空白试验溶液中的镍浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ )。

计算结果表示到小数点后两位。

### 8.2 结果的解释

从 8.1 得出的结果  $d$  乘以 0.1 得到调整后的分析数据。如果调整后的数据超过  $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ,可以确认试样的镍释放量超过  $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 。

## 9 试验报告

- 样品的鉴别,包括来源、接样日期、形状;
- 使用的标准(包括发布或出版年号);

**GB/T 19719—2005**

- 样品镍释放量的结果及调整后的数据,按第 8 章的规定计算;
- 如果必要,需有此标准方法的偏差;
- 测试过程中任何异常情况的记录;
- 测试日期;
- 完成分析的实验室签章;
- 实验室负责人及操作人员签名。

## 附录 A

## (资料性附录)

## 试验过程的统计不确定度和结果的解释

化学分析方法通常测定的是材料中某一物质的总量。因为物质的总量有一个绝对或确切的数值,所以各实验室通常可以获得统计性接近一致的精确结果。本标准的方法是测定金属首饰或制品释放镍的可溶解的比例。这类化学实验的分析结果取决于特定的试验条件,而且没有绝对的或确切的数值。因此,对于这类移动的(或释放)的实验,实验室之间很难取得统计学接近一致的结果。

1993年,根据ISO 5725,欧洲各实验室按照本方法的较早版本进行了实验室间的比对试验。七个实验室对两个表面积已知的均匀材料进行测定,镍释放量大约为 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 和 $1.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 。同一实验室内的差别高达22%,而实验室间的差别则高达45%。此外,如果以95%的置信度进行调整[在镍释放量为 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 时,重复性限 $r=0.33 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ,再现性限 $R=0.68 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ],这一数据可以高出3倍。

当分析结果接近 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 时,这样大的不确定度使得生产厂商和权威机构难以判定一个首饰或制品是否合格。

在规定的实验条件下,金属首饰或制品含镍量与其释放镍的可溶解的比例之间没有关系。因此,测定首饰或制品含镍量,然后折算成镍释放量是不合适的。

影响镍释放测试结果的主要参数包括:表面面积的测定、去油脂剂的影响、所涂的保护层、温度的变化和人工汗液的组分,尤其是整个测试过程中人工汗液的氧含量,对测试物体的搅拌或震动,测试面的表面积和人工汗液体积之比,以及试样在测试溶液中的悬挂方法等等。表面缺陷对测试结果也有影响。

用一个合格的参考试片(见附录B)将改善实验室间分析结果的统计学一致性。当分析结果接近 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 时,它的应用又会使得判定首饰或制品是否合格复杂化。参考试片仅用于质量控制。

在本标准所描述的测试过程中,对一个均匀而形状简单的样品的分析结果,实验室之间的差异可达120%( $CV_R=45\%$ ),这样的测试方法在技术上通常认为是不稳定的。但是,实际上大部分首饰或制品只会被判定是否合格,只有在极少数数的情况下,分析结果才进入不确定的区域。出现这种情况时,各实验室以同样的方法解释分析结果就十分重要。

为了用同样的方法解释分析结果,在本标准中,对分析结果进行了调整。不管镍的测定采用什么仪器技术,对所有分析结果都进行调整。上述统计数据表明,对测试面积已知的均匀测试试样,当实际镍释放量大于 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 时,对分析结果用系数0.4进行调整,被确认具有95%的置信度,并为其他专业实验室认同。但是,各实验室对分析商业测试件缺乏经验,难以准确测量表面积和所涂保护层的面积等,在测试结果解释中使用系数0.1是合理的。

**附录 B**  
(资料性附录)  
**制作和准备参考试片**

**B.1 参考试片的组分**

至少配制 1 kg 合金来制作参考试片。将金(纯度不低于 99.99%)、铜(纯度不低于 99.9%)、镍(纯度不低于 99.9%)和锌(纯度不低于 99.9%)的称量精确到±0.1 g,以获得如下组分:

**表 B.1 参考试片的组分**

元 素	质量分数/(%)
Au	76.0
Cu	16.0
Ni	6.0
Zn	2.0

或者,为制作上表组分的参考试片,可以称取 24%中间合金和 76%金。该中间合金组分如下:

**表 B.2 中间合金的组分**

元 素	质量分数/(%)
Cu	66.7
Ni	25.0
Zn	8.3

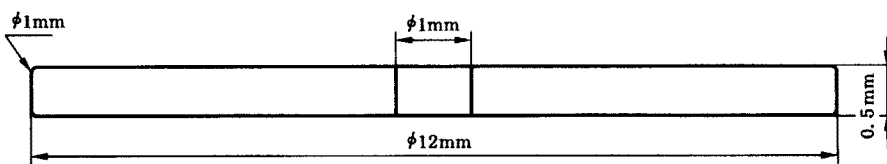
**B.2 参考试片的熔炼**

**注意:** 整个操作过程应避免材料表面沾染镍。

将称取的金属试样放在瓷坩埚中,搅拌均匀。将瓷坩埚放在感应加热炉中,在真空或保护气体下熔炼,均匀熔融。合金倒入铸铁模,推荐厚度为 8 mm。在空气中冷却至室温,以碱性去油脂溶液刷洗清理铸件,在 800℃保护气体下退火 15 min,使合金均匀。铸件冷却至室温后冷轧,加工率尽可能低于 50%,从铸件的两端对角取两个样品分析其均匀度。最后组分的精确度应为:金不超过±0.1%,铜、镍、锌分别不超过±0.2%。在 800℃保护气体下退火 15 min。每次退火后,在保护气体下以约每分钟 50℃的冷却速率缓慢冷却至 550℃,然后在水中淬火。冷轧,以 70%的加工率轧到最后厚度为 0.5 mm。最后在 800℃下退火 15 min。加工后的薄板,维氏硬度应为(190±5)HV。

薄板表面经 1 200 号水砂纸打磨,按下列形状和尺寸(见图 B.1)冲压成型并倒圆角。

- a) 直径为(12.0±1.0)mm;
- b) 厚度为(0.5±0.1)mm;
- c) 中间孔径为(1.0±0.2)mm。



**图 B.1 参考试片的形状和尺寸**

当按本标准进行测试时,精加工的(未经调整)镍释放为:(0.4±0.2) μg/(cm<sup>2</sup>·week)。

**注意:** 整个操作过程应避免材料表面沾染镍。测试样片可使用多次,每次进行镍释放试验前,应先用 600 号水砂纸随后用 1 200 号水砂纸打磨(见 6.3)。



## 附录 C

(资料性附录)

## 试样测试面积的识别和测量及非测试面积的涂敷

## C.1 试样测试面积的识别和测量

在识别试样测试面积时,应考虑皮肤的弹性和首饰或制品的哪些部位接触皮肤。当首饰或制品采用同一材料制成时,由于“涂保护层”这一过程可能导致误差,因此应对整个首饰或制品表面进行测试(不管是否插入和长期与皮肤接触)。对于用圆线材(直径 $<3\text{ mm}$ )连结而成的首饰或制品,如项链、手镯,测试面积应按全部有效面积的投影面积计算;当线材穿过皮肤时,测试面积为穿过皮肤的实际面积。对于截面为方形、长方形、椭圆的首饰或制品或圆线材(直径 $\geq 3\text{ mm}$ )制成的首饰或制品,可以假定压入制品周围的皮肤达 $2\text{ mm}$ 深,以此来计算首饰或制品的测试面积。同样,如果首饰或制品接触皮肤部分的表面形成的压痕深度 $\leq 2\text{ mm}$ ,其投影面积应包括在首饰或制品测试面积内。

由板材制成的首饰或制品,如表壳、某些奖章和挂在颈上的金属小盒,测试面积按照接触皮肤部分的表面 $2\text{ mm}$ 以内的投影面积计算。首饰或制品的设计者,特别是使用计算机辅助设计的情况下,可以对测试面积的计算提出建议。可以应用自动催化涂复技术测量首饰或制品的测试面积。

## C.2 非测试面积的涂敷

在测试中推荐使用电镀业使用的保护漆。在使用时应注意如下要点:

- 采用单层防护时,应有效防止人工汗液接触非测试表面;
- 用刷子涂敷,随后空气干燥;
- 使用颜色鲜艳的保护漆,使得测试部分与非测试部分的界限能明显看到,若有破损能及时发现;
- 不污染人工汗液,不干扰镍的释放和测定;
- 使用安全且未失效的保护漆;
- 使用前去油脂。

**附 录 D**  
(规范性附录)

**由镍释放量低的材料制成的首饰或制品**

当首饰或制品由均匀材料制成时,首饰或制品的镍释放量与均匀材料的镍释放量一致。当首饰或制品由几种金属或合金制成时,如果这些首饰或制品经调整后的镍释放量结果低于 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ,那么该首饰或制品接触皮肤部分的镍释放量低于 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ,生产厂商在开始制作时做了测试,以后也做了周期性检验,测试结果证明了上述结论。

但是在少数情况下,这类材料的镍释放量会超过 $0.5 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ ,因此生产厂商应意识到会出现这些问题的情况,包括:

——当含镍合金与一个化学活泼性差的金属或合金在试样测试表面处于电化学接触时,出现双金属腐蚀。如:

- a) 含铬低或含硫高且耐腐蚀性较差的不锈钢与金、铂等更贵重的金属或高合金不锈钢接触;
- b) 将不锈钢和银基合金铜焊;

——由于焊接、铜焊、铅焊或其他热处理而造成的表面性质改变或在组装中造成表面破损;

——去油脂、磨削或抛光等操作使得制品表面发生变化。

由于对非测试表面涂敷保护层,对长期接触皮肤部分测试面积的计算和测试非规则表面面积等,以及其他因素引起的误差,使得本方法的再现性和重复性比较差,因此,在计算镍释放量时,应将测得的结果乘以系数0.1进行调整。

当涂敷的样品代替生产成品时使用的材料进行测试时,它们应与投放市场的首饰或制品是同时制备的,使用同样的涂敷条件、技术和溶液。

**附录 E**  
(资料性附录)

**本标准章条编号与 EN 1811:1998 章条编号对照**

表 E.1 给出了本标准章条编号与 EN 1811:1998 章条编号对照一览表。

**表 E.1 本标准章条编号与 EN 1811:1998 章条编号对照**

本部分章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1
2	—
3	2
4.1	3.2
4.2	3.4
4.3	3.1
4.4	3.3
4.5	3.5
4.6	3.7
4.7	3.6
4.8	3.8
4.9	3.9
4.10	3.10
5	4
6	5
7	6
8	7
9	8a)、c)、e)~k)
—	8b)、d)
附录 A	附录 A
附录 B	附录 B
附录 C	附录 C
附录 D	附录 D
附录 E	—

## 附录 F

(资料性附录)

## 本标准与 EN 1811:1998 技术性差异及其原因

表 F.1 给出了本标准与 EN 1811:1998 的技术性差异及其原因的一览表。

表 F.1 本标准与 EN 1811:1998 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了“本标准适用于 GB 11887—2002 中 4.3.2 所规定的含镍首饰镍释放量的测试,也适用于长期接触人体皮肤的制品。”	符合 GB/T 1.1—2000《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写规则》对“范围”一章所要求的表述格式。
2	增加了第 2 章。	GB 11887—2002 的相关条款 4.3.3 涉及到本标准的内容,根据 GB/T 1.1 的要求,增加本条款。

参 考 文 献

- [1] EN 71-3:1994,玩具的安全性——第3部分:特定元素的迁移
  - [2] ISO 5725,测试方法和结果的准确度(正确度和精密度)
-