

## 两种首饰镍释放量检测标准的对比

李桂华<sup>1,2</sup>, 何文军<sup>1,2</sup>, 程佑法<sup>1,2</sup>, 李锋丽<sup>2</sup>, 祝培明<sup>1</sup>

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014;

2. 山东省计量科学研究院 山东省计量检测重点实验室, 济南 250014)

**摘要:** 镍广泛应用于珠宝首饰材料中, 但它也是一种潜在的致敏元素, 欧洲和中国均已发布强制性标准来控制首饰中镍释放对人体健康带来的风险。针对欧盟最新版标准 EN 1811:2011 与现行的中国国家标准 GB/T 19719-2005 存在的主要区别: 人工汗液成分不同和测试结果表达方式不同, 用石墨炉原子吸收光谱仪测定了按这两个标准检测的 22 件 18K 金样品的测试液。研究表明, 欧盟标准用苛性钠溶液替代稀氨水调节人工汗液的 pH 值, 汗液的 pH 值在镍释放过程中变化较小, 检测数据具有较低的不确定度和相对标准偏差, 即数据更稳定; 欧盟标准中用测定不确定度来修正镍释放量  $d$ , 检测结果偏高, 说明该标准更严格, 更能把好含镍饰品的质量关, 减少镍元素对人体伤害。

**关键词:** 分析化学; 镍释放量; 石墨炉原子吸收光谱法; 人工汗液; 不确定度

**中图分类号:** TG115.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0192-06

### Comparison between Two Testing Standards for Release of Nickel in Jewelry

LI Guihua<sup>1,2</sup>, HE Wenjun<sup>1,2</sup>, CHENG Youfa<sup>1,2</sup>, LI Fengli<sup>2</sup>, ZHU Peiming<sup>1</sup>

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China)

**Abstract:** Nickel is widely used to jewelry materials, but it is also a potential sensitization elements. Europe and China have been issued relevant mandatory standards to control the risks to human health originating from the nickel release from the jewelry. Compared the current Chinese National Standard GB/T 19719-2005 with the latest version of European Standard EN 1811:2011. There are two main differences in the artificial sweat compositions and the expression of test results. Graphite furnace atomic absorption spectrometer was used to analyze the nickel release of 22 pieces of 18K gold alloys. The EN standard adopts caustic soda solution instead of dilute aqua ammonia to adjust the pH value of artificial sweat, resulting in the pH value of the sweat changing smaller during the nickel release procedure and the testing data with lower uncertainty and the relative standard deviation (*RSD*) and the data being more stable. The value of nickel release, which is determined by the uncertainty of measurement regulated from EN standard, is higher. The result indicate that EN standard is a more strict standard to control the quality of jewelry containing nickel and reduce the potential harm of nickel release to human.

**Key words:** analytical chemistry; nickel release quantity; graphite furnace atomic absorption spectrometer; artificial sweat; uncertainty

在珠宝首饰行业中, 镍元素由于其独特的作用——漂白和强化, 在饰品中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。但

众所周知, 镍亦是一种潜在的过敏原, 已经成为最常见的接触性皮炎产生的原因之一。据报道, 佩戴

收稿日期: 2015-03-04

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012QK246)、山东省质量技术监督局科研项目(2011KY02)。

第一作者: 李桂华, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: guihual12@163.com

含镍的贵金属首饰某些人会产生皮肤过敏症，如欧洲有大约 12%~15%的女性和 2%~4%男性对镍过敏，我国也有相关类似的镍过敏报道<sup>[2]</sup>。

为控制首饰质量，降低镍过敏对人体健康的危害，欧洲和我国相继制定了相关指令和标准来规范首饰中镍过敏问题。人们对镍元素的作用及潜在危害的认识是不断深化和发展的。在欧洲，镍指令从欧盟 94/27/EC 指令修订为 2004/96/EC 指令<sup>[3-4]</sup>，主要变化是将控制镍总含量的要求转变为控制镍释放量的要求。镍释放量标准测试方法的变化历程：最初的标准 EN 1811:1998<sup>[5]</sup>《对直接插入并长期接触皮肤的制品中镍释放量的参考测试方法》经第一次修订后的 EN 1811:2008 (与皮肤直接或长时间接触的产品中镍元素释放用参考试验方法，德文版本 EN 1811-1998+A1-2008)到再次修订并发布实施现行标准 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>《对身体穿孔型组合饰品和其他与皮肤长期直接接触的制品中镍释放的参考测试方法》。在我国，早期国家标准 GB/T 11887-2000<sup>[7]</sup>明确提出限制镍的含量(含镍量小于 0.3%)。随着镍含量与镍释放量无明确相关性的结论被广泛认可，修订的国家标准(GB 11887-2002<sup>[8]</sup>和 GB 11887-2008<sup>[9]</sup>)不再限制镍含量，而是对含镍制品的规定等同采用欧盟标准，即只限制镍释放量，且由推荐性标准改为强制性标准，体现了国家对首饰中镍元素致过敏性问题的高度重视。最新国家标准 GB 28480-2012<sup>[10]</sup>规定，与皮肤长期接触部分的镍释放量应小于 0.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week}$ ，用于耳朵或人体的任何其他部位穿孔，在穿孔伤口愈合过程中使用的制品，其镍释放量应小于 0.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week}$ ，这种镍释放量要求与欧盟镍指令要求是一致的。但是在镍释放量标准测试方法上，我国与欧盟最新标准在技术上并未同步，要滞后于欧盟新标准 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>。

我国测定镍释放量的现行标准是 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>《首饰 镍释放量的测定 光谱法》，是通过修改采用欧盟标准 EN 1811:1998<sup>[5]</sup>而制定的。欧盟最新标准 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>与 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>标准相比有 2 个明显的技术性变化：① 测试用人工汗液的成分发生变化：调节溶液 pH 值的试剂用氢氧化钠溶液替换氨溶液；② 测量结果表达方式的改变：根据进一步的实验室之间对比研究，以测量之不确定性取代原来的分析修正系数。然而上述改变对镍释放量的测试结果有何影响，目前还未有相关报道。

本文依据 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>和 EN 1811:2011

<sup>[6]</sup>两标准，在相同的工作条件下配制了不同成分的人工汗液，分别浸泡具有相同形状、尺寸及合金成分的样品，用石墨炉原子吸收光谱仪测定浸泡液中的镍含量，根据检测结果计算了每个标准条件下的测定不确定度，并探究了人工汗液成分变化对测试结果的影响机理，为修订 GB/T19719-2005<sup>[11]</sup>标准探寻了理论基础和试验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

pH 计，德国赛多利斯 PB-21 标准型，精度 $\pm 0.01$  pH；电热烘干箱，温控 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；电子数显卡尺，测量重复性 0.01 mm；石墨炉原子吸收光谱分析仪，美国 PerkinElmer 公司 AA-900T 型，工作条件如下：镍空心阴极灯，灯电流 30 mA，光谱带宽 0.02 nm，波长 232.0 nm，光学温度控制，峰高测定方式，进样体积 20  $\mu\text{L}$ 。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序参数

Tab.1 Parameters of the graphite furnace temperature-rising program

阶段	温度 / $^\circ\text{C}$	升温 时间/s	保持 时间/s	氩气流量 /(mL/min)
干燥	110	1	30	250
灰化	130	15	30	250
原子化	1100	10	20	250
净化	2300	0	5	0
除残	2450	1	3	250

### 1.2 主要样品和试剂

#### 1.2.1 样品

实验所用样品为对镍释放量分析进行质量监控的 18K 金参考试片。参考试片的合金成分为：Au、Cu、Zn 和 Ni 元素的质量分数分别为：76.43%、15.88%、1.81%和 5.88%。

制备方式：① 在保护气体下，用高频感应炉将材料金( $w_{\text{Au}} \geq 99.99\%$ )和 CuZnNi 中间合金均匀熔融，倒入铸铁模；② 对铸件退火、冷轧，加工成薄板，按下面的形状和尺寸冲压成型并倒圆角：直径为 $(12.0 \pm 1.0)\text{mm}$ ；厚度： $(0.5 \pm 0.1)\text{mm}$ ；中间孔径： $(1.0 \pm 0.2)\text{mm}$ 。

#### 1.2.2 试剂

氯化钠、尿素、乳酸、氨水、氢氧化钠、十二

烷基苯磺酸钠,均为分析纯;硝酸为优级纯;1000  $\mu\text{g/mL}$  镍元素标准溶液(GBW08618)购自中国计量科学研究院。

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 样品前处理

(1) 为避免样品非测试面释放镍,对样品除油脂后,在此类表面上均匀涂上硅橡胶,如图 1 所示,晾干后再对样品除油脂。以去离子水冲洗并干燥。



图 1 涂覆前后的样品

Fig.1 Samples before and after coating

(2) 将样品放置在带磨口盖的玻璃容器中,涂有硅橡胶的非测试面接触容器底部。

#### 1.3.2 人工汗液的制备

(1) 参照标准 GB/T 19719-2005,将氨水 10 mL 置于预先装有 100 mL 去离子水(电阻率 $>18 \text{ M}\Omega$ )的 250 mL 烧杯中,搅拌并冷却至室温,将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,定容摇匀。

(2) 参照标准 EN 1811:2011,配制 100 mL 浓度为 1 M 的氢氧化钠溶液。然后将该溶液稀释,配制 250 mL 浓度为 0.1 M 的氢氧化钠溶液。

(3) 将同等份量的试剂:0.5 g 尿素、2.5 g 氯化钠和 470  $\mu\text{L}$  乳酸分别置于预先装有 450 mL 去离子充气水的两个烧杯中,搅拌至所有试剂完全溶解,并冷却至室温。

(4) 分别用配置好的稀氨水和氢氧化钠溶液调节步骤(3)中汗液的 pH 值,直至 pH 值稳定在 $(6.50 \pm 0.01)$ ,然后将溶液转移至 500 mL 容量瓶中,用去离子充气水稀释至刻度,定容摇匀,简称为 A 和 B 溶液。

#### 1.3.3 释放过程

(1) 用 5 mL 移液管分别移取 5 mL A、B 溶液

至 22 个装有样品的带磨口盖玻璃瓶内,即每种溶液做 11 份平行样,同时每种溶液做 2 个试剂空白。

(2) 将密封好的玻璃容器中放在电热烘干箱内,温度设置为  $30^\circ\text{C}$ ,静置 168 h 后将样品取出,为防止释放出的镍再沉淀,用 1 mL 移液管分别移取浓度为 6%的稀硝酸至每一个玻璃容器中,控制溶液中的硝酸浓度为 1%。

#### 1.3.4 镍的测定

配制浓度为 0 与 50  $\mu\text{g/L}$  的镍标准溶液,利用石墨炉原子吸收光谱仪自动稀释功能,建立 0、5、10、20、30、50  $\mu\text{g/L}$  的工作曲线,对 22 件样品测试液中的镍含量进行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 人工汗液成分改变对测试结果的影响

用石墨炉原子吸收光谱仪测定了这 22 件样品的浸泡液中的镍含量,结果列于表 2。

表 2 石墨炉原子吸收法对样品浸泡液中镍的测定结果

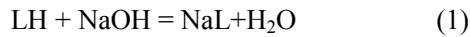
Tab.2 The concentration of nickel of samples detected by graphite furnace atomic absorption spectrometer

GB/T 19719-2005 标准		EN1811:2011 标准	
样品号	镍浓度/ $(\mu\text{g/L})$	样品号	镍浓度/ $(\mu\text{g/L})$
1	17.28	12	13.61
2	14.31	13	9.94
3	17.00	14	10.53
4	16.35	15	11.70
5	23.32	16	9.62
6	16.06	17	10.22
7	10.54	18	9.64
8	11.38	19	11.99
9	10.75	20	13.76
10	16.69	21	11.12
11	16.35	22	12.33
平均值	15.46	平均值	11.31
不确定度	3.68	不确定度	1.49
RSD/%	23.8	RSD%	13.2

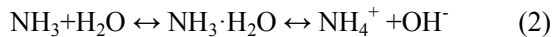
从表 2 可以看出,依据欧盟标准 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>测定的结果(镍释放量均值)要比根据国家标准 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>测定的结果偏低。依据欧盟标准 EN1811:2011<sup>[6]</sup>测定结果的不确定度和相对标准偏差(RSD)分别为 1.49%和 13.2%,明显低于依据国家

标准 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>测定结果的不确定度(3.68%)和RSD(23.8%),两种方法的不确定度和RSD相差几近1倍,说明根据最新版的欧盟标准 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>测试的数据要更稳定。

乳酸(CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH)的缩写式为 LH(其中 L 代表乳酸根),在溶液中为酸性。在人工汗液中加入氢氧化钠后,Na<sup>+</sup>与其中的乳酸发生反应:



该反应不可逆。而氨水是一种弱电解质,只有部分电离,故呈弱碱性,而且氨水本身具有挥发性和不稳定性,氨水中存在以下电离平衡:



由于 22 件试验样品具有同一形状、尺寸及合金成分,两个标准中配制人工汗液所用的试剂如氯化钠、乳酸和尿素均是相同的,且测试条件如仪器条件完全一致,唯一不同的就是调节人工汗液 pH 的试剂:国家标准 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>是稀氨水,欧盟标准 EN1811:2011<sup>[6]</sup>是氢氧化钠溶液。根据式(1)、(2),无论向人工汗液中加稀氨水还是氢氧化钠溶液,都是为了中和汗液中的乳酸,使汗液的 pH 值达到 6.5。但是表 2 结果说明调节 pH 值试剂的不同造成了测试结果的不同。

图 2 为依据标准 GB/T 19719-2005<sup>[11]</sup>和 EN 1811:2011<sup>[6]</sup>配制的人工汗液在 168 h 内 pH 值的变化。

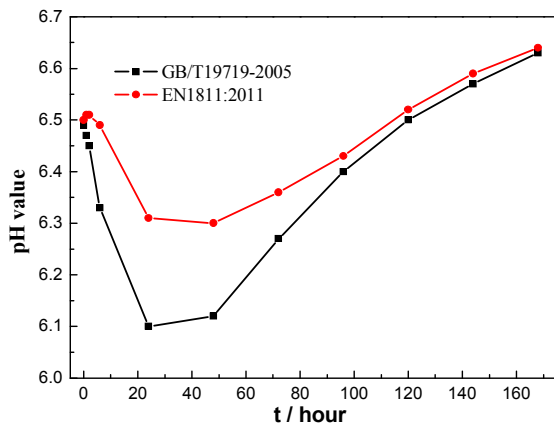


图 2 两种人工汗液在 168 h 内 pH 值的变化

Fig.2 The pH values of two kinds of artificial sweat within 168 hours

图 2 中汗液配制体积均为 500 mL,其中 0、1、2 h 汗液温度为 18℃,6 h 汗液温度为 24℃,其余时间汗液的温度为 30℃。从图中可以见随温度的升高,一直到 30℃,两种汗液的 pH 值均降低,但是 GB/T 19719-2005 汗液的 pH 值下降幅度较大,达到

6.1。当汗液温度稳定在 30℃时,汗液的 pH 值又再逐渐的升高,且 GB/T 19719-2005 汗液的 pH 值升高的较快。升温有利于水的离解,因此 pH 值会随温度的升高而降低<sup>[12]</sup>,氨分子随温度升高易挥发的特性导致 GB/T 19719-2005 汗液的 pH 值下降幅度较大。尿素在水中会发生水解,生成呈碱性的碳酸铵或碳酸氢铵,导致了两种汗液在温度为 30℃时 pH 值的升高,同时 GB/T 19719-2005 汗液中虽然氨的溶解度降低了,但是 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 的电离趋势和程度增大<sup>[13-14]</sup>,从而引起汗液的 pH 值增加幅度较大。GB/T 19719-2005 汗液的 pH 值变化较大,汗液成分不够稳定,是导致在此汗液浸泡的样品溶出的镍含量相差较大的原因。从图 2 中还可以看到,在 168 h 内,GB/T 19719-2005 汗液的 pH 值比 EN 1811:2011 汗液 pH 值小,酸性稍大,所以依据 GB/T 19719-2005 标准检测样品溶出的镍元素较多(见表 2)。

## 2.2 两个标准测试结果表达方式的对比

样品中的镍释放量  $d(\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{week})$ 表示,按下式计算:

$$d = Vc / 1000a \quad (3)$$

式中,  $a$ —试样测试面积,  $\text{cm}^2$ ;  $V$ —测试溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  $c$ —一周后测试溶液中的镍浓度,  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

样品测试面的面积为  $1.13 \text{ cm}^2$ ,测试液体积为  $6 \text{ mL}$ ,根据表 2 给出的镍浓度,计算出样品的镍释放量  $d$ ,样品 1~11 和 12~22 的  $d$  平均值分别为  $0.082$  和  $0.060 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{week}$ 。

国标 GB/T19719-2005<sup>[11]</sup>规定:对于分析商业测试件由于缺乏经验难以准确测量表面积和所涂保护层的面积,测试结果需要乘以系数 0.1,对测试面积已知的样品,当镍释放量大于  $0.50 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{week}$ ,对测试结果用系数 0.4 进行调整。本文中所用的样品虽具有相同形状和尺寸,但由于镍释放量小于限值,因此用系数 0.1 对测试结果进行调整。欧盟标准 EN1811:2011<sup>[6]</sup>规定,要在测试结果中加入扩展不确定度  $u$ 。设置信区间为 95%,扩展不确定度为:

$$u = 2u_{t,r}d \quad (4)$$

式中  $d$  为镍释放量,  $u_{t,r}$  为相对不确定度,来源于样品的测试表面积的相对不确定度  $s_{r,a}$  和镍释放量测定的相对不确定度  $s_{r,d}$ 。计算公式如下:

$$u_{t,r} = (s_{r,a}^2 + s_{r,d}^2)^{1/2} \quad (5)$$

通过测量 11 个样品的直径(见表 3)计算出  $s_{r,a}$  为 0.24%,而镍释放量  $d$  测定的平均值和相对不确定度分别为  $0.060 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{week}$  和 13.26%(表 2),再根据公式 2 和 3 计算出  $u$  为  $0.016 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{week}$ 。

表 3 依据标准 EN1811:2011 检测的样品的直径  $D$ 、测试面积  $a$  及镍释放量  $d$

Tab.3 The diameter ( $D$ ), testing area ( $a$ ) and nickel release ( $d$ ) of samples tested according to the standard of EN1811: 2011

样品号	$D/\text{mm}$	$a/\text{cm}^2$	$d/(\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week})$
12	12.02	1.1342	0.072
13	12.02	1.1342	0.053
14	12.03	1.1361	0.056
15	12.01	1.1323	0.062
16	12.03	1.1361	0.051
17	12.05	1.1398	0.054
18	12.03	1.1361	0.051
19	12.01	1.1323	0.064
20	12.04	1.1380	0.073
21	12.02	1.1342	0.059
22	12.00	1.1304	0.065
$s_{r,a}(\%)$	/	0.24	13.26

根据上述两个标准镍释放量的表达方式, 计算得到两种测试标准下样品的镍释放量( $d$ ), 如表 4 所示, 镍释放量均是取的 11 个样品的平均值。

表 4 两种测试标准下样品的镍释放量

Tab.4 Nickel release of samples determined from Chinese National Standard and EN Standard

参考标准	镍释放量 $d/(\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week})$	
	实测数据	调整数据
GB/T 19719-2005 标准	0.082	0.008
EN1811: 2011 标准	0.060±0.016	

从表 4 中可以看到, 镍释放量经过修正, 根据欧盟标准检测出的  $d$  要远高于根据 GB/T 19719-2005<sup>[1]</sup>标准检测的  $d$ , 说明欧盟标准 EN 1811: 2011<sup>[6]</sup>要严于国家标准 GB/T 19719-2005<sup>[1]</sup>, 更能控制含镍饰品对人体产生的危害。

另外, 假设两个标准的分析结果相同, 仅是镍释放量的表达方式不同, 见表 5 和 6, 就可能导致相反或者无法判断的结果。这进一步说明了 EN 1811:2011 标准用测量不确定度替代修正系数, 显示身体穿孔型组合饰品和其它与皮肤有长时间直接接触的物品(除眼镜架和太阳镜之外)如首饰、表等的镍释放量限制更加严格。

表 5 耳朵和身体穿孔型组合饰品的镍释放量

Tab.5 The nickel release of all post assemblies which are inserted into the human ears and body

镍释放量/ $(\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week})$		符合性评估 (限量 $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week}$ )	
分析结果	调整结果 (GB/T19719)	GB/T 19719	EN 1811:2011
$d \leq 0.11$	$d \leq 0.011$	合格	合格
$0.11 < d < 0.35$	$0.011 < d < 0.035$	合格	无法判断
$0.35 \leq d \leq 2.0$	$0.035 \leq d \leq 0.2$	合格	不合格
$d > 2.0$	$d > 0.2$	不合格	不合格

表 6 与皮肤长时间直接接触金属物品的镍释放量(眼镜架和太阳镜除外)

Tab.6 The nickel release of articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin

镍释放量/ $(\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week})$		符合性评估 (限量 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{week}$ )	
分析结果	调整结果 (GB/T19719)	GB/T 19719	EN 1811:2011
$d \leq 0.28$	$d \leq 0.028$	合格	合格
$0.28 < d < 0.88$	$0.028 < d < 0.088$	合格	无法判断
$0.88 \leq d \leq 5.0$	$0.088 \leq d \leq 0.5$	合格	不合格
$d > 5.0$	$d > 0.5$	不合格	不合格

### 3 结论

综合以上实验结果, 可以得出结论: 与国家标准 GB/T 17919-2005 相比, 欧盟标准 EN 1811:2011 中用氢氧化钠溶液替代稀氨水来调节人工汗液的 pH 值, 改变了汗液的成分, 使得检测出的数据更加稳定; 此外欧盟标准中镍释放量表达方式的改变, 使得该标准要严于国家标准 GB/T 17919-2005, 更能控制含镍首饰对人体产生的危害。

### 参考文献:

- [1] 宁远涛, 宁奕楠, 杨倩. 贵金属珠宝饰品材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 364.
  - [2] 袁军平, 李卫, 王昶, 等. 首饰镍过敏问题评述[J]. 黄金, 2013, 33(2): 7-10.
- Yuan Junping, Li Wei, Wang Chang, et al. Review about nickel allergy problems of jewelry[J]. Gold, 2013, 33(2): 7-10.

- [3] The Commission of European Communities. European Parliament and Council Directive 94 /27 /EC of 30 June 1994 amending for the 12th time Directive 76 /769 /EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of dangerous substances and preparations[J]. Official Journal of the European communities, 1994(37): 1-2.
- [4] The Commission of European Communities. Commission Directive 2004 /96 /EC of 27 September 2004 amending Council Directive 76/769/EEC as regards restrictions on the marketing and use of nickel for piercing post assemblies for the purpose of adapting its Annex I to technical progress[J]. Official Journal of the European Union, 2004, 301: 51-52.
- [5] European committee for standardization. EN 1811:1998 Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S]. 1998.
- [6] European committee for standardization. EN 1811:2011 Reference test method release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S]. 2011.
- [7] 国家质量技术监督局. GB/T 11887-2000 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11887-2002 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局. GB 11887-2008 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局. GB 28480-2012 饰品 有害元素限量的规定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19719-2005 首饰 镍释放量的测定 光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [12] 徐星汉. 温度对酸碱溶液 pH 值的影响[J]. 广东造纸, 1987(2): 51-52.
- [13] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学上册[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 365.
- [14] 于清江, 武建功. 也谈氨水受热时的电离[J]. 化学教学, 2001, (2): 45-46.