

黄金首饰纯度的检测方法和质量控制

程佑法¹ 祝培明¹ 张凤霞¹ 王义善²

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心; 2. 山东蓝天首饰有限公司)

摘要: 结合当前黄金首饰的加工工艺及市场现状, 依据黄金首饰纯度的检测技术和方法, 参考现行有效的国家标准、行业标准和各类期刊文献, 对目前国内黄金首饰纯度的检测方法进行了分析和评价, 指出了今后黄金首饰检测应采用的分析方法, 提出了有效的质量控制措施。

关键词: 黄金首饰; 纯度; 检测; 质量控制

中图分类号: TG 146.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-1277(2013)08-0005-05

doi: 10.11792/hj20130802

随着中国经济的快速发展、黄金市场的开放以及黄金价格一路飙升, 以黄金为原料的各类首饰交易市场日趋活跃。作为以贵金属黄金为主要原料的首饰, 其价值也主要取决于黄金的质量和纯度。黄金首饰的交易需要一个公平、公正的交易平台, 对黄金首饰交易中的纯度给予准确量化是当前社会的普遍需求。国家黄金钻石制品质量监督检验中心作为国家级黄金质检中心, 在黄金首饰检测方面做了大量的工作, 也取得了一定的经验和技能。结合当前黄金首饰的加工工艺及市场现状, 依据黄金首饰纯度的检测技术和方法, 参考现行有效的国家标准、行业标准和各类期刊文献, 对目前国内黄金首饰纯度的检测方法进行了总结和分析, 以期建立和开发出更加完善的黄金首饰分析方法和质量控制体系。

1 国内标准方法概况

为了保证首饰的硬度、光泽度及美观程度等, 黄金首饰的组成原料不是单一的纯金属, 而是以黄金为主要材料的合金体。目前, 中国首饰行业强制性标准 GB 11887—2008 规定, 黄金首饰按黄金纯度大致可分为 9K、14K、18K、22K、足金和千足金等几种。对于各类首饰中金和其他组成元素的分析测试, 目前国内均有相应的标准分析方法, 主要包括国家标准、行业标准、地方标准等^[1-5], 详见表 1。这些分析方法为黄金首饰的公平交易以及相关部门的质量监督, 提供了必要的技术支持。按照分析测试方法的原理和性质, 可将这些方法大致划分为密度法、X 射线法、火试金法、重量法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等。

2 黄金首饰中贵金属测定方法

2.1 密度法

密度法原理是根据阿基米德原理测定样品在空气中的质量除以其体积得到被测样品的密度, 再根据首饰中可能含有杂质元素的密度和黄金的密度计算出首饰中金的纯度。

密度法的优点为分析速度快, 样品无损, 仪器及测定成本低。单纯的密度法仅适用于组分简单的首饰; 对于组分复杂的首饰, 密度法有较大的误差, 需与其他方法联用, 而最常见的联用方法为 X 荧光光谱法。密度法有一定的局限性, 要求被测样品表面非常光滑, 无飞毛边刺和裂纹狭缝。若样品内部存在空心、气泡等情形, 则密度法更加不适用; 而这类问题在黄金熔炼、浇铸过程中是较为普遍的。另外, 对于表面镀层样品以及掺铌、钨、铅的样品, 由于金属铌、钨、铅的密度与金非常接近或更大, 这类物质在故意作假的黄金首饰特别是在金条中容易出现, 它们不是均匀与基体材料混合, 即使与 X 射线荧光法联用也很难识别, 因此该方法黄金纯度检测有很大的误差和风险。

2.2 X 射线法

X 射线荧光光谱法(下称 XRF)测定黄金首饰的纯度是一种简单、快捷的方法。其原理是 X 射线管(或放射源)产生入射 X 射线(一次 X 射线)激发被测样品, 受激发样品中的元素会放射出二次 X 射线, 不同元素所放射出的二次 X 射线具有特定的能量特性或波长特性; 探测系统测量这些放射出来的二次 X 射线的能量及数量, 采用软件直接转换成各种元素的

收稿日期: 2013-06-07

基金项目: 国家质检总局科技改造项目(2010SHAND08)

作者简介: 程佑法(1972—), 男, 山东济南人, 研究员, 注册珠宝质检师, 长期从事黄金珠宝的检测、教学及研究工作; 济南市千佛山东路 28 号, 国家黄金钻石制品质量监督检验中心 250014

种类及含量。广义的 X 射线法包括上面所说的电子 探针和扫描电镜方法。

表 1 国内黄金纯度检测标准方法

序号	标准号	标准名称	检测方法
1	GB/T 1423—1996	贵金属及其合金密度的测试方法	密度法
2	QB/T 2855—2007	首饰 贵金属含量的无损检测 密度综合法	密度综合法
3	GB/T 18043—2008	首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法	X 射线法
4	GB/T 17359—1998	电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则	X 射线法
5	GB/T 17362—2008	黄金首饰的扫描电镜 X 射线能谱分析方法	X 射线法
6	GB/T 17363.1—1998	黄金制品的电子探针定量测定方法	X 射线法
7	GB/T 17364—1998	黄金制品中金含量的无损定量分析方法	X 射线法
8	GB/T 9288—2006	金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)	火试金法
9	GB/T 11066.1—2008	金化学分析方法 金量的测定 火试金法	火试金法
10	GB/T 15249.1—2009	合质金化学分析方法 第 1 部分: 金量的测定 火试金重量法	火试金法
11	GB/T 15072.1—2008	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	电位滴定法
12	GB/T 21198.4—2007	贵金属合金首饰中贵金属含量的测定 ICP 光谱法 第 4 部分: 999 ‰ 贵金属合金首饰 贵金属含量的测定 差减法	ICP 光谱法
13	GB/T 21198.6—2007	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	ICP - 光谱法
14	GB/T 25934.1—2010	高纯金化学分析方法 第 1 部分: 乙酸乙酯萃取分离 ICP - AES 法 测定杂质元素的含量	ICP - AES 法
15	GB/T 25934.2—2010	高纯金化学分析方法 第 2 部分: ICP - MS - 标准加入校正 - 内标法 测定杂质元素的含量	ICP - MS 法
16	GB/T 25934.3—2010	高纯金化学分析方法 第 3 部分: 乙醚萃取分离 ICP - AES 法 测定杂质元素的含量	ICP - AES 法

XRF 法是目前应用于黄金首饰分析中最为广泛的方法。其优点有分析速度快,不损坏样品,检测成本低。但该方法的检测精密度和准确度较差,GB/T 18043—2008 标准中明确说明该方法的误差一般在 1 ‰ ~ 30 ‰。另外, X 射线只能测试首饰表面,因此要求被测纯金样品有较好的均匀性,无夹心、包裹现象。对于表面镀层样品和内部掺铍、铅、钨等金属的样品,该方法都不适合。

由于标准物质与被测样品存在组分、形状等方面的差异性,检测元素范围不确定,以及表层检测等诸多影响因素,采用 GB/T 18043—2008 标准方法判定存在一定风险。2013 年,中央电视台“3·15”节目曝光黄金饰品掺铍的问题,引起了国家有关部门的高度重视,甚至引起该方法标准是否保留的质疑。国家标准化委员会还专门成立了贵金属饰品标准修订工作组对贵金属类特别是黄金饰品的相关标准进行了紧急修订,进一步明确了该方法只能用于黄金饰品的筛选检验,不适于仲裁分析、监督检验,并对使用的具体程序和应注意的问题做出了明确地指导性说明。

2.3 火试金法

火试金法主要适用于黄金首饰中金量的测定,是经典的检测方法。该方法的原理是初步分析或估计金的含量,加入一定比例(一般为金量的 2 ~ 5 倍)的纯银,在一定量铅箔的包裹下,放入灰皿中,置于高温炉中灰吹,使金中的贱金属杂质元素随铅熔融液分离出去,最终只剩下金和银的合粒,碾片,置于分金篮中用硝酸将银分尽,最后将剩下的金片称量,便可计算

出金的含量。

火试金法具有较高的精密度和准确度,适应范围广,可适用于 333 ‰ ~ 999.5 ‰ 的黄金首饰。因此,被认为是理想的仲裁方法。但是,该方法为破坏性方法;消耗大量的电量,速度慢,成本高,操作复杂;不适用于含有某些不溶于硝酸的杂质元素(如铍、铊、钇等)的首饰;不适用于 999.5 ‰ 以上的黄金饰品。

2.4 重量法

重量法是指除火试金法之外的其他化学重量法,如化学还原法、沉淀法等。其原理是将样品经一种或多种试剂分解后滤去不溶杂质,滤液加入沉淀剂等使被分析贵金属以单质或化合物的形式沉淀下来,从而实现贵金属与其他元素的分离,然后过滤、洗涤,将滤纸和沉淀物放入坩埚中于高温炉中烧至恒量,冷却后称量,并计算出贵金属的含量。

重量法优点为成本较低,除了使用天平外不再使用其他昂贵仪器。对于样品不均匀或样品中含有铍、铊、钇等难分离元素,该方法的优势更明显。该方法的缺点为分析流程长,分析过程中有许多难以把握的不确定因素,如还原不完全、沉淀损失、新杂质的引入等,从而导致分析的准确度和精密密度均不理想。

2.5 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES 法)原理是用王水将黄金首饰溶解,用 ICP - AES 仪测定溶液中杂质的类别和含量,采用差减法扣除杂质后即为主成分黄金的纯度。

ICP - AES 法的优点是快速全谱直读,省去了原

子吸收法中各种元素逐一检测的麻烦;方法的精度高,多种元素的检出限达到 10^{-6} 至 10^{-9} 。该方法主要适用于高纯度黄金(999‰)首饰的检测。

2.6 有害元素的测定

目前,首饰中有害元素的检测在国际许多领域内是强制进行的,与中国强制性标准《GB 28480—2012 饰品 有害元素限量的规定》基本一致,需要检测的元素有镉、铬、镍、铅、汞、砷等,涉及方法有X荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法、分光光度法等。随着首饰中有害元素上限量的越来越低,所使用的仪器设备也要求具有足够低的检出限,因此电感耦合等离子体质谱仪具有良好的应用前景。

综上所述,黄金首饰的无损检测方法中任何一种方法都不是万能的,都存在局限性,因此必须有各种方法的密切配合,才能得出正确的结论。

3 黄金首饰中存在的问题分析

黄金首饰不同于金矿石、金锭及其他合金材料,由于不同工艺、不同配方及材质不均匀或者其他人为因素的影响,可能存在各种问题。

3.1 配件的问题

贵金属首饰的配件是指在首饰中由贵金属材料制成的起连接或紧固作用的特殊零部件;如用于项链、手链等饰品的弹性扣(见图1、图2),用于手镯的压舌(见图3),耳钉的插针(俗称耳针)和圈夹头(俗称耳壁、耳迫)等。国家标准GB 11887—2008对配件规定:由于强度和弹性需要,含量不低于916‰(22K)的黄金首饰,其配件标准的金含量不得低于900‰。除此以外,还有故意作假的配件(见图4,在吊环里面藏匿铜丝)。

对于有配件的首饰,其纯度的测量应分别进行,并在印记和标签标识中分别注明不同部位的金纯度。如果不注明,则意味着其整体纯度一致。



图1 项链的“W”扣及印记



图2 项链常用的弹簧扣

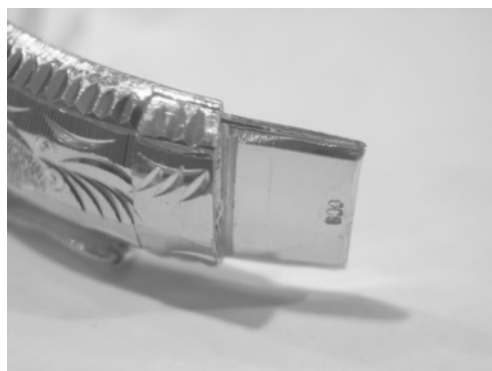


图3 手镯的舌头配件及印记



图4 造假的吊坠配件中藏铜材料

3.2 饰品焊药问题

很多款式的黄金首饰由于工艺需要必须有几部分焊接而成(见图5、图6),通常会使用纯度较低的焊药。由于采用无损检测方法,不能确定其总体贵金属含量,一旦在焊缝处检测到成色偏差大的部分,建议对样品各部分做均匀化处理后再检测。检测方法可以选择化学法或者XRF法。

3.3 表面覆层问题

以前,最常碰到有镀层问题的饰品是银镀镍。现在,出现最多镀层现象的是银镀银、银镀金、金镀金等问题。这类问题有很大的欺骗性,特别是采用XRF法检测金纯度时很容易导致错误的结果。这在日常检测中时常遇到,即常规XRF法检测纯度很好,但火试金法熔化后就不合格了。



图5 对焊的双面佛

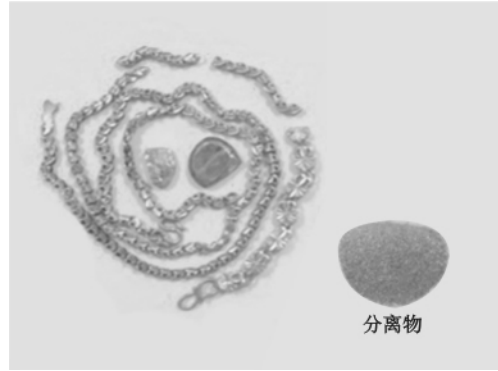


图7 项链及其黑色分离物

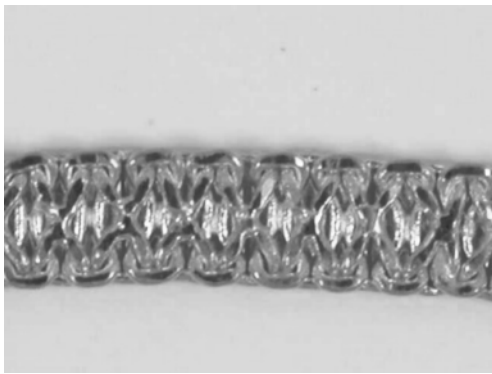


图6 焊接的坦克链

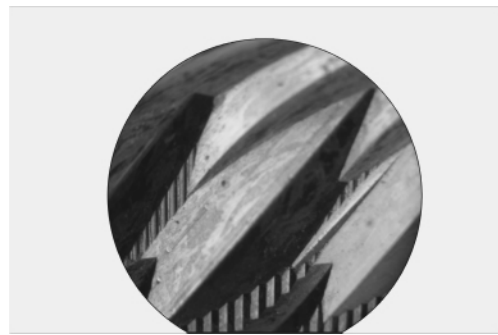


图8 显微镜下掺铱金戒指表面特征

这类问题很多,如包金饰品、镀金饰品等仿真首饰。这类产品通常覆层厚度不大,检测时结合密度法能很容易的检测出来。

检测中还遇到过内部包“钨”、包“铅”的首饰,外面的金覆层很厚,XRF无法穿透,而内部的包裹物密度很大,如果不采用破坏性方法剪开后再检测,很容易鱼目混珠而漏网。

3.4 金“铱”首饰

由于铱与金、铂同属于铂族元素,物理及化学性质十分相近而易于混淆。近些年,部分高明的作假者开始使用掺铱造假(见图7、图8)。含“铱”的金首饰用细锉打磨后,在放大镜下可以看见灰白色的细小颗粒,只有高分辨率的X荧光能谱仪才能分辨出来(见图9)。由于“铱”以单质形式的小颗粒不均匀地掺入在金合金内部,未与金形成合金,王水很难将其溶解。采用微波消解仪,在230℃下消解2h,仍然未能将“铱”溶解,因此无法进一步采用ICP-AES光谱法分析“铱”的含量。这种掺假由于不均匀,很难对其进行准确定量分析。

4 纯度的质量控制措施

1) 谨慎采用XRF法。XRF法是广大首饰质检机构日常检测的首选方法,但有很大的局限性。只能检测产品表层,受表面镀层、大小形状、成分组成多种因

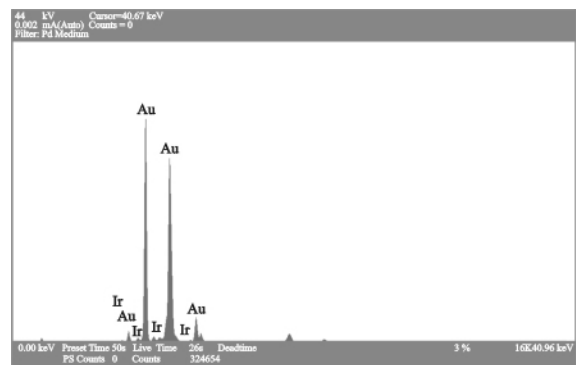


图9 掺铱金饰的EDXRF谱图

素影响,误差相对较大。质检机构只有不断提高检测能力和技术水平,才能应对无损检测中出现的问题。在日常检测中要注意识别可疑首饰,对无损检测结果不确定时,可以采取打磨、破损等其他手段对内部进行分析,或采用化学法检测加以验证。不提倡将样品熔融后再进行检测,因为首饰中的普通金属成分熔点相对较低,熔融将导致贱金属挥发改变了样品组成,检测结果势必变化较大,不能作为判定依据。XRF法只能作为纯度检测的粗检,不能作为仲裁检验的依据。

2) 黄金首饰纯度检测的众多方法中,综合分析是必须的。无论哪一种方法都有其优缺点和适用性,如何取舍,关键在于检测人员对方法的掌握和对被测样品的了解,而这些都建立在大量日常工作的经验累

积和扎实的理论基础上。当一种方法无法满足测定需要时,要考虑应用其他的方法进一步尝试,或两种、多种方法联用,直至得到满意的结果为止。

3) 建立良好的追溯制度是至关重要的^[6]。目前,黄金首饰的检测是采用抽检的办法,由于成本的问题,抽查的比例很小。因此,真正能够控制黄金饰品纯度质量的只有生产企业。目前,黄金饰品经营模式普遍存在委托加工、贴牌生产等现象,有些品牌即使有生产厂,为了款式品种的丰富也会大量委托生产,这就容易造成进货渠道无法追溯,进而增大产品质量风险。不同的生产厂明确不同的印记,进而保证溯源是质量保证的良好措施。

5 结 语

黄金纯度的检测方法很多,各种方法都有其不同的局限性。实际工作中应综合考虑客户要求、检验成

本、工作效率、样品状况等因素后,再确定一种或几种检验方法,对客户明示各种方法的优缺点和局限性,必要时提供不确定度评定值,保证黄金纯度检测工作的效果以及客户的满意度。

[参 考 文 献]

- [1] 鞠军,陈永红,高广飞,等. 贵金属首饰分析研究进展[J]. 黄金, 2011, 32(6): 57-59.
- [2] 陈永红,陈菲菲,赵玉娥,等. 纯金杂质元素分析方法研究进展[J]. 黄金, 2012, 33(1): 52-56.
- [3] 薛光,赵玉娥. 金测定方法的最新进展[J]. 黄金, 2007, 28(2): 45-50.
- [4] 曾妙先. 火试金法在贵金属元素分析中的应用[J]. 黄金, 2003, 24(5): 48-50.
- [5] 刘荣. 火试金法测定合质金中金的应用和若干技术问题[J]. 科技创新与应用, 2012(19): 7-8.
- [6] 程佑法,范春丽,王岳,等. 首饰行业产品质量风险控制[J]. 中国宝石, 2012(2): 122-124.

Testing method & quality control in gold jewelry purity

Cheng Youfa¹, Zhu Peiming¹, Zhang Fengxia¹, Wang Yishan²

(1. National Gold & Diamond Testing Center; 2. Shandong Lantian Jewelry Co. Ltd.)

Abstract: The paper introduced current situations of the market and gold jewelry processing, and according to the testing technique and methods of purity, making reference to currently effective standard in the nation and professions as well as each kind of magazines, analyzed and evaluated current testing method of gold jewelry purity, then pointed out the adoptable analytical method in gold jewelry, and finally put forward the effective quality control measures.

Keywords: gold jewelry; purity; testing; quality control

(编辑: 赵玉娥)

科技新书——《贵金属生产技术实用手册》

《贵金属生产技术实用手册》(以下简称《手册》)是冶金工业出版社“十一五”选题规划的重点图书,于2011年1月正式出版发行。

《手册》是一部涵盖贵金属生产所涉及到的各种工艺过程,较详细地介绍了地质、采矿、选矿、冶金、尾矿处理、机电设备、分析测试、环境保护、技术经济分析和案例、贵金属化工产品深加工、贵金属材料的应用与发展等方面的专业知识、先进技术和新工艺,并附有常用数据资料及参考文献的大型专业工具书。

《手册》中的技术数据与资料翔实可靠、实用性强,具有权威性,不仅全面展示了中国贵金属领域的科技进步和生产技术水平,而且填补了贵金属行业生产技术缺乏实用工具书的空白。《手册》可作为工程技术部门、施工制造企业、科研设计院所和相关专业科技人员必备的工具书,也可作为高等院校相关专业师生的参考书。

《手册》分上下册,300多万字,全套定价500元。欢迎广大读者来电、来函联系。

地址:吉林省长春市南湖大路6760号

黄金杂志社发行部

邮编:130012

电话:0431-85514586-3235

传真:0431-85521861

电子信箱:ggb3068@126.com