

分析测试经验介绍 (245~249)

K 金饰品中金含量的检测方法比对

郭剑明, 张璐, 张伟桃, 林钊旋, 黄鹏杰

(华津国检(深圳)金银珠宝检验中心有限公司, 广东深圳 518000)

摘要: 目前实验室对金首饰金含量的主要检测方法为火试金法、X 射线荧光光谱(XRF)法和电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法。当测试结果出现争议时,国家标准 GB 11887-2012 中以火试金法作为仲裁方法。采用上述 3 种不同的金含量测试方法分别对 14K、18K 和 22K 饰品的金含量进行测定,并对 3 种方法检测结果进行比对。结果发现,在 3 种方法均可满足样品分析对准确度的要求时,以火试金法为基准,XRF 法与 ICP-AES 法对同纯度的金首饰检测结果的相对误差差异较大,XRF 法的结果可满足检测要求,而 ICP-AES 法的结果无法满足检测要求。其中,XRF 法的相对误差为 0.05%~0.77%,ICP-AES 法的相对误差为 1.24%~3.89%。从结果来看,低纯度的 K 金饰品使用 XRF 法的检测结果要更接近于火试金法。

关键词: 金含量;火试金;X 射线荧光光谱;电感耦合等离子体-原子发射光谱

中图分类号: O657.34

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2018)04-0245-05

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2018.04.009

Comparison of Detection Methods for Gold Content in Gold Jewelry

GUO Jian-ming, ZHANG Lu, ZHANG Wei-tao, LIN Zhao-xuan, HUANG Peng-jie

(Huajin Guojian (Shenzhen) Testing Center of Gold and Silver Jewelry Co. Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong China)

Abstract: At present, testing methods for gold content in gold jewelry are mainly fire assaying method, X ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). When there are disagreements in the testing results, fire assaying method is the arbitral method. In this paper, the gold contents of 14K, 18K and 22K gold samples were determined by the three different methods, and the results were compared and analyzed. The results showed that, under the conditions that the three methods met the accuracy requirement of sample analysis, and using the fire assaying method as the criterion, then the relative errors were quite different in the results of determining the same purity of gold by XRF and ICP-AES. The results of the XRF method can meet the testing requirements, while that of the ICP-AES method can not. The relative error of XRF method was 0.05%~0.77%, and that of the ICP-AES method was 1.24%~3.89%. From the results, the test results of low purity precious metal jewelry using XRF method were closer to the fire assay method.

Key words: gold content; fire assaying method; XRF; ICP-AES

随着人们对时尚需求的多元化,K 金饰品凭借其特有的材质、丰富的颜色以及新奇独特的设计受

到广大消费者的青睐。同时,对于 K 金的检测方法也层出不穷,我国强制性标准 GB 11887-2012^[1]中

收稿日期:2018-09-10; 修订日期:2018-10-11.

作者简介:郭剑明(1987-),男,工程师,主要研究方向为贵金属与珠宝玉石首饰的检验与研究, E-mail:472966676@qq.com.

同时规定了K金含量的分类和对应的检测方法,主要有火试金法、X射线荧光光谱(XRF)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法。上述3种方法也是目前各检测机构检测合金中金含量所采用的主要检测方法。

火试金法,又称灰吹法,是GB 11887-2012标准指定的测量金合金中金含量的仲裁方法。该方法应用范围广,可用于各种合金和K金中金含量在333.0‰~999.5‰之间的测定,且具有较高的精密度和准确度。XRF法是分析检测金合金中金含量较为快捷常用的方法,其检测分析时不破坏样品,分析速度快,检测成本低,但分析金合金首饰中金含量时,有50%的测定误差^[2-3]。ICP-AES法采用较为精密的仪器,检测精密度和准确度较高,且仪器分析速度较快,是金首饰分析中不可缺少的手段^[4],但检测时样品需要被破坏,所用仪器昂贵,检测成本高。

综上所述,对于K金的检测,目前还没有较准确、快速、方便的检测方法,且未见有文献对于3种方法进行对比。因此,本文应用火试金法、XRF法和ICP-AES法对首饰产品中常用的14K、18K、22K金的金含量进行了比较分析,试验结果对于K金中金含量的准确检测具有借鉴作用。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

电感耦合等离子体光谱仪(德国斯派克分析仪器公司SPECTROBLUEFMX36),X射线荧光光谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司EDX 3000 PLUS),灰吹炉(洛阳海纳检测仪器有限公司HNJG-HC)。

国家标准物质溶液(银、铜、铅、钯、镍、铋、镉、钴、铁、锰、锡、锌、镁、硅、砷、锑)16种标准溶液试剂,其标准值均为1 000 μg/mL(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

市场上购买14K饰品2个,编号为#1、#2;18K饰品2个,编号为#3、#4;22K饰品选取1个,编号为#5。

1.2 试验方法

1.2.1 火试金法

称取200 mg标准金4份,称取360 mg #1、#2样品3份,称取280 mg #3、#4样品3份,称取230 mg #5样品3份,上述样品均精确至0.01 mg,放在铝箔内,同时加入所测金质量2.3倍的标准银,按照标准《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》

(GB/T 9288-2006)要求进行检测。

灰吹炉的工作参数为:灰吹温度为1 000 ℃,保温时间为20 min;退火温度为820 ℃,保温时间为5 min。

1.2.2 ICP-AES法

称取100 mg编号为#1、#2、#3、#4、#5的样品各两份,精确至0.01 mg,置于50 mL烧杯中,按照标准《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)要求对样品进行预处理,同时做空白样。仪器预热后,进行检测。

ICP-AES的工作参数为:等离子体功率1 400 W;冷却气体流量12 L/min;辅助气体流量0.80 L/min;雾化气流量0.80 L/min;进样速率2.0 mL/min。

1.2.3 XRF法

设备进行预热及初始化后,根据两套标准样品(编号为GSB04-3265-2015、GSB04-3266-2015,国土资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所研发生产)各元素含量的标准值和相应平均值为参数,绘制校准曲线,求出校正曲线的线性方程。参照标准《首饰 贵金属含量的测定 X射线荧光光谱法》(GB/T 18043-2013),每件样品选取5个具有代表性、不同位置的测试点,通过重复测量计算平均值,并记录原始数据。因为这两套标准样品为低纯度的贵金属样品,无法满足火试金法、ICP-AES法对标准样品纯度的需求,且火试金法和ICP-AES法均会产生一定的损耗,试验成本过高,故不采用该两套标准样品对火试金法和ICP-AES方法进行准确度验证。

2 结果与讨论

2.1 准确度试验

火试金法:同时称取5份金含量为18K的实际样品,加入适量标准金,按火试金法选定的条件和过程进行操作,结果如表1所列。

ICP-AES法:同时称取5份实际样品,加入适量标准溶液,按ICP-AES法选定的条件和过程进行操作,对试验方法要求检测的16个元素进行加标回收,结果如表1所列。

XRF法:采用编号GSB04-3265-2015玫瑰色金合金标准样品中的SZB 202、SZB 204和编号GSB04-3266-2015足金标准样品中的SZB 108,检测5个不同的部位,结果如表2所列。

表1 火试金法和 ICP-AES 法回收率试验结果

Table 1 Test results of recovery rate of fire assay and ICP-AES method

检测方法	加入量	测得量	回收率/%
火试金法(n=5)	100 mg	398.58~406.69 mg	98.45~106.56
ICP-AES法(n=5)	100 $\mu\text{g}/\text{mL}$	102.13~113.33 $\mu\text{g}/\text{mL}$	97.15~108.35

表2 XRF 法准确度试验结果

Table 2 Accuracy test results of XRF method

样品编号	参考值 /%	扩展不 确定度	检测平均值 /%
SZB 202	75.00	0.01	74.71
SZB 204	58.52	0.01	57.79
SZB 108	98.60	0.01	98.59

从表1和表2可以看出,火试金法和 ICP-AES 法的回收率试验结果均在 90%~110% 范围内,XRF 法对标准样品的检测结果也与参考值吻合良好,3 种检测方法的准确度良好。

2.2 精密度试验

选择使用火试金法所测得金的质量分数为 75.15% 作为样品,分别进行火试金法和 ICP-AES 法的精密度试验。火试金法:称取 4 份该样品,称样量均为 300 mg,按照试验方法进行测定;ICP-AES 法:

称取 1 份该样品,按照试验方法进行测定,重复检测 10 次。XRF 法采用编号 SZB 202 的标准金样品,重复检测 10 次,按照试验方法进行测定。测定结果如表 3 所列。

表3 方法精密度试验结果

Table 3 Precision test results %

检测方法	检测平均值	RSD
火试金法(n=4)	75.15	0.08
ICP-AES法(n=10)	76.64	0.10
XRF法(n=10)	74.84	0.11

从表3可以看出,3种检测方法测定结果的相对标准偏差均较小,精密度良好。

2.3 K 金饰品测定结果与分析

样品使用火试金法、XRF 法和 ICP-AES 法检测后,所得金含量如表 4 所列。

表4 火试金法、XRF 法和 ICP-AES 法测定 5 件 K 金饰品的金含量

Table 4 Gold content of 5 samples by three determination methods

‰

样品编号	金含量		
	火试金法(n=3)	XRF法(n=5)	ICP-AES法(n=2)
#1	586.9	587.2	605.9
#2	586.6	585.8	609.4
#3	751.5	745.7	766.4
#4	751.3	752.4	760.6
#5	916.8	919.5	950.5

XRF 法的测量原理是贵金属首饰表层元素经 X 射线激发,发射出特征 X 射线荧光光谱,根据其特征谱线(能量或波长)进行定性分析^[5]。由于 XRF 法本身具有检测误差,传统的灰吹法更适合

金合金的检测工作^[6]。K 金首饰表面金含量的检测误差是由于在倒模厂进行了酸洗,酸洗的浓度、酸洗时间长短等因素影响了 XRF 对 K 金饰品检测数据的准确性,在检测时也要注意样品的元素组

分、形状、被测样品的均匀程度等因素,才可以得出准确的数据。

ICP-AES法检测金含量,主要是利用氩等离子体产生的高温使样品完全分解形成激发态的原子和离子,由于激发态的原子和离子不稳定,外层电子会从激发态向低的能级跃迁,因此发射出特征的谱线,通过光栅分光后,利用检测器检测特定波长的强度,从而测定试样中待测元素的含量。通过选取合适的工作条件,可以减少基体对杂质元素的干扰,采用内标法也可以较好克服基体效应^[7]。本试验中,K金饰品因纯度较低,含有较多杂质元素,有可能基体元素会对微量和痕量待测元素质谱信号产生不同程度的抑制或增强效应,产生基体效应,或者是试验中的样品的杂质元素超出了ICP-AES法中所要求的检测的16个元素的检测范围,所以ICP-AES法和火

试金法分析测得的金含量差别较大。

火试金法通过加入适量的银、铅作为捕收剂,放在多孔性灰皿中进行氧化灰吹,同时采用标准金进行分析对比,消除分析过程中的系统误差。灰吹炉类型、灰皿材质、银金质量比、灰吹温度、分金温度与时间均会对结果产生影响。试验中加入所测金质量2.3倍的标准银,对结果产生了保护作用,减少测定过程中金的损耗,对分析结果影响也不大^[8]。

由表5可知,以火试金作为检测K金饰品金含量的基准时,XRF法所测得5个样品的金含量数据的相对误差在0.05%~0.77%范围内,其金含量的检测结果波动较小,也比较接近于火试金法的检测结果。但是XRF只能测定首饰表面的贵金属含量,而表面的贵金属含量不一定能代表首饰整体含量情况^[9]。

表5 XRF法、ICP-AES法对火试金法测定5件K金饰品金含量的相对误差

Table 5 Determination of relative error of five samples by XRF and ICP-AES on basis of fire assaying method

	#1	#2	#3	#4	#5
XRF法	0.29	0.05	0.14	0.77	0.15
ICP-AES法	3.68	3.24	3.89	1.98	1.24

ICP-AES法所测得5个样品金含量的相对误差在1.24%~3.89%范围内。由于ICP-AES法预处理过程较多,检测过程较长,影响因素较多,样品均匀性、样品平行、酸浓度、谱线干扰、温湿度等都会影响最终的检测结果。试验中,ICP-AES对K金饰品金含量的检测结果波动较大,相对于火试金法对K金饰品的金含量检测结果偏离较大。

3 结语

应用火试金法、XRF法和ICP-AES法对首饰产品中常用的14K、18K、22K金的金含量进行了比较分析。试验结果表明,3种检测方法的准确度良好,均可满足样品分析对准确度的要求。以火试金法测K金饰品金含量所得结果为基准,XRF法所测得金含量结果的相对误差为0.05%~0.77%,检测结果可以满足检测要求。ICP-AES法所测得金含量结果的相对误差则为1.24%~3.89%,检测结果无法满足检测要求。XRF法所测得金含量检测结果波动更小,更接近与火试金法所测得金含量结果。

参考文献:

- [1] GB 11887-2012 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,2012.[GB 11887-2012 specification and naming method for precious metals in jewelry[S]. Beijing: China Standard Press, 2012.]
- [2] Beckhoff B, Kamngieber B, Langhoff N, et al. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis[M]. New York:Springer,2006:1-4.
- [3] Nakhaei F, Sam A, Mosavi M, et al. Prediction of XRF an-alyzers error for elements on-line assaying using Kalman filter[J].International Journal of Mining Science and Technology,2012,22(4):595-601.
- [4] 王萍,刘雪松,马霄,等. ICP-MS法测定金合金首饰中铱元素分析谱线研究[J].分析测试技术与仪器,2017,23(2):100-105.[WANG Ping, LIU Xue-song, MA Xiao, et al. Determination of iridium in gold alloy jewelry by ICP-MS[J]. Analytical Testing Techniques and Instruments, 2017,23(2): 100-105.]

- [5] 申晓萍, 魏薇, 李新岭. X射线荧光光谱法测定贵金属含量的不确定度评估方法[J]. 中国质量与标准导报, 2018 (1): 68-71. [SHEN Xiao-ping, WEI Wei, LI Xin - ling. Uncertainty evaluation method for determination of precious metals by X-ray fluorescence spectrometry[J]. China Quality and Standards Bulletin, 2018 (1): 68-71.
- [6] 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. [ZENG Miao - xian. Application of fire assay in the analysis of precious metal elements[J]. Gold, 2003, 24 (5): 48-50.]
- [7] 任传婷, 方卫, 冯璐, 等. ICP-MS法测定纯铑中16个杂质元素[J]. 贵金属, 2017, 3: 66-71. [REN Chuan-ting, FANG Wei, FENG Lu, et al. Determination of 16 impurity elements in pure rhodium by ICP-MS method [J]. Precious Metals, 2017, 3: 66-71.
- [8] 刘海彬, 刘雪松, 李婷, 等. 火试金法测定首饰中金含量影响因素分析[J]. 黄金, 2018, 10 (38): 84-87. [LIU Hai-bin, LIU Cedar, LI Ting, et al. Influencing factors of determination of gold content in jewelry by fire assay[J]. Gold, 2018, 10(38): 84-87.]
- [9] 梁丝柳, 李雪明, 郑秋菊. 玫瑰金饰品表面金含量异常产生原因分析[J]. 黄金, 2018, 39(2): 59-62. [LIANG Si-liu, LI Xue-ming, ZHENG Qiu-ju. Cause analysis of abnormal surface gold content in rose gold ornaments[J]. Gold, 2018, 39(2): 59-62.]

请速订阅 2019 年《分析测试技术与仪器》

如果您想

了解当代分析测试领域的新进展与新动向

交流分析测试研究的新理论与新成果

开发分析测试研究工作的新技术与新方法

扩展分析测试仪器的新用途与新功能

研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志, 刊号 $\frac{\text{ISSN } 1006-3757}{\text{CN } 62-1123/06}$, 邮发代号: 54-90, 定

价: 15 元/册, 全年定价 60 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系, 联系电话: 0931-4968280, E-mail: fxcsl@licp.cas.cn, 网址: <http://www.fxcsljyq.net>, 联系人: 张晓鸿, 地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号, 中国科学院兰州化学物理研究所.