

文章编号: 0254- 5357(2003)04- 0284- 07

我国贵金属饰品成色检验进展

王 烨^{1,2}, 颜 芝²

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450053)

摘要: 介绍了贵金属饰品检验的主要进展, 内容包括无损检验法(密度法、X 荧光光谱法、电子探针法等)和有损检验法(火试金重量法、电感耦合等离子体发射光谱法、重量法、滴定法、原子吸收法、库仑法等), 评述了各种方法的适应性、优缺点, 认为根据不同检测对象采用综合检验法是较好的选择。引用文献 71 篇。

关键词: 贵金属; 饰品及材料; 检验; 进展; 综述

中图分类号: P618. 5; O655 **文献标识码:** A

随着贵金属首饰业的蓬勃发展, 首饰的花样品种款式层出不穷, 成分变化越来越复杂, 检验难度也越来越大, 传统的检验贵金属饰品的方法远远不能满足市场的需要。当今, 国内外发展了多种先进的贵金属首饰检测技术, 如 X 荧光光谱分析、电子探针、扫描电镜、激光光谱等, 同时新的贵金属首饰相关的国家标准, 行业标准及地方标准也相继出台。文献^[1,2]曾对 1996 年前金银成色检验有过评述, 董守安^[3]评述了自 1992 年以来金属材料分析的发展。吕文广等^[4]综述了我国黄金标准物质及标准分析方法。宋永清等^[5]进行了银饰品标准物质的研制。国务院五部委 1998 年 9 月 15 日发布了《金银饰品质量检验暂行规定》^c。本文介绍贵金属饰品(以金为主)有代表性检验方法的新进展及新的国家标准, 同时, 也简要介绍了贵金属首饰中镍的无损检测方法。

1 无损检验方法

1.1 密度法

文献^[6~10]对密度法检测饰品有较详细的讨论, 总结了饰品密度与其成色的基本规律。

密度法的关键步骤是在液体中称量, 它对测定结果的影响最大, 必须设法解决附着在首饰上的气

泡问题。卢邦洪^[11]采用纯铂丝和纯铑丝作为标准样品确定贵金属材料密度测定的精确度, 用真空泵抽除试样上的空气泡, 对水中称量提出了轻微搅动液面并进行感量修正的方法, 结果表明, 在试样体积小至 0.1 cm^3 时, 密度测量精度在 $\pm 0.1\%$ 以内。采用表面张力和粘度均较小的有机溶剂作测量液, 在测定浮力的同时同步测定测量液的密度、温度, 可以高精度检测黄金饰品^[12]。

王凤勋等^[13]选择用热 HNO_3 溶液[$\varphi(\text{HNO}_3) = 15\%$]溶解首饰表面 Ag、Cu, 两者的溶解速度差别不大, 对金饰品表面光泽无影响, 用火焰原子吸收法测定溶液中 Ag、Cu 浓度, 测出 Ag、Cu 的质量比, 从而计算出杂质密度, 进而结合密度值就可测出金饰品的纯度。

黄少旭^[14]对密度法无损测定黄金首饰纯度的误差进行了讨论。结果指出, 要使测定达到 3 个 9 的精度(含量 99.9%), 总的测量误差应小于 0.1%, 测量浮力的称重误差要控制在 0.000 2 g 以下, 否则该方法只能测到 2 个 9 的精度, 所以密度法不能准确测定含量为 4 个 9 的金饰品。

杨悦莉^[15]通过对大量成品金样品的成色与比重的统计回归分析, 求出成色与密度的回归数学模型, 证明成色与其密度之间为幂函数曲线, 两者并

收稿日期: 2003-01-03; 修订日期: 2003-06-02

作者简介: 王烨(1962-), 男, 河南省延津县人, 高级工程师, 从事金银珠宝首饰检验及管理。

c 国务院五部委. 金银饰品质量检验暂行规定(计价格[1998]1821号文). 1998.

非线性关系。殷晓玲等^[16]用数学回归分析,寻求黄金首饰中标准物质金的含量与其在空气中质量、溶剂(CCl_4)中质量及温度之间的数学模式,然后应用该数学模式求得黄金饰品中金含量。该方法简便快速,但不适用于空心首饰和镶有宝石首饰的测定。

采用X射线荧光光谱(XRF)修正强度与密度法相配套的综合测量技术^[17],可测定 $w(\text{Au})$ 为5%~99.9%的金,并能有效地识别包金和镀金。正在制定的国家标准《贵金属首饰成分无损定量综合分析法》,以密度法为主,X射线荧光分析为辅,密度测量公式中考虑了空气密度的影响,给出了空气的密度,并规定了吊丝直径,使密度测量的准确度进一步提高。

国家质量技术监督局相继发布了《贵金属及其合金密度的测试方法》^[18]和《黄金制品中金含量的无损定量分析方法》^[19],前者主要结合我国贵金属材料密度测量的进展,对原国标(GB 1423-78)进行修订而成的;后者规定了采用密度法结合电子探针分析(或X射线荧光分析、二次离子质谱分析)进行黄金制品中金含量的无损定量分析方法。

1.2 X射线荧光光谱法

X射线荧光光谱法测定贵金属饰品的成色,具有无损、无污染、快速、准确,同时可提供多种杂质元素数据等特点,已被制定成国家标准检测方法^[20],也是当前贵金属饰品无损检测方法研究的重点^[21,22]。

有文献报道,采用无标样XRFA法^[23]、XRF透空照射数学校正法^[24]、XRF密度校正法^[25]、XRF靶线内标法^[26]、XRFA互标法^[27]分别准确测定了贵金属饰品的成色。采用X荧光能谱分析仪和低能 γ 源X射线荧光光谱分析法测定黄金饰品中的含金量也有报道^[28,29]。

郝贡章等^[30]用放射性同位素源激发小型能量色散X射线荧光光谱仪对银饰品、餐具、摆件中的银含量进行无损快速定量测定,可测定 $w(\text{Ag})$ 为10.0%~99.9%的样品,RSD为0.14%~0.45%,与大型的波长色散型X射线荧光光谱仪进行了比较,结果一致。

詹秀春等^[31]用日本理学RIX 2100型X射线荧光光谱仪所配有的基本参数法功能,分析了黄金制品中Au、Ag、Cu、Zn、Pt、Pd、Ni等元素。通过选择适当的测量谱线和背景测量角度,将邻近谱线对

测量谱线背景的影响作为谱线重叠处理,并用基本参数法校准元素间相互影响,可以对不同面积和形状的样品作准确分析。

邓艳丽^[32]用X射线荧光分析技术甄别金制品和镀、包金产品,还把X射线荧光分析和低能 γ 射线散射技术相结合,准确地测量了镀、包金制品的镀、包金层厚度,可测定的最大镀、包层厚度为70 μm ,测量准确度好于10%。

郑荣华等^[33,34]利用XRF法测定铂制品中的Pt、Au、Pd、Ag、Cu、Ni,还利用Au原子在X射线激发下所发射的 $L\beta$ 线和M线的强度比值识别样品是镀金还是K金,同时利用这个比值测定镀金层的厚度,镀金层厚度的测定范围为0~4 μm ,测定值与标定值的相对误差小于15%。

吴奕阳等^[35]采用合适的数学模型,通过计算机处理,对不同厚度、不同型号塑料(PET)塑封的金层,得到不同的校准曲线,从而求得塑封金制品的金层厚度,测试结果与经典称重法测试结果一致。另外,金膜的结构也可采用X射线衍射法测定^[36]。

单群^[37]认为小型X荧光分析机在贵金属首饰检测中,仪器的精度与仪器的硬件和软件密切相关,对不均匀的样品测量无法保证测量精度,另外,在选购X荧光分析仪时应注意重现性、分辨精度、环境变化这几个重要问题。

1.3 电子探针法

电子探针是利用具有极大能量的高速电子束激发黄金饰品,使之产生所含元素的X特征射线和其他各种物理信息,电子探针是微区分析,光斑最小可至1 μm ,因此可测量首饰表面不同区域的局部成分,也可查看表面麻点的成色是否有变化,对各部件成色不一的组合金饰品的测定也是最有效的。陈^①^[38]引入“杂质等效质量吸收系数”描述相同含Au量不同杂质组成对Au元素特征谱线强度的影响,获得与样品杂质组成相似标样的Au元素特征谱线强度,用电子探针X射线能谱法测定 $w(\text{Au})$ 在50%~99%黄金饰品的成色。

盛兴土等^[39]制定了金、银、贵金属及其制品电子探针无损检测方法,确定了电子探针波谱法定性、定量分析条件,计算机校正计算程序及包镀金的鉴别方法。测定含量(w)范围为0.0x%~99.99%,采用密度法相配合,可判定包金和镀金。根据含金量不同,允许差也不同,含量在足金

(99%)以上为0.1%,含量在足金以下为0.5%。

国家质量技术监督局发布了《黄金饰品的扫描电镜X射线能谱分析方法》^[40]和《黄金制品的电子探针定量测定方法》^[41],已于1998年12月1日正式实施。

1.4 其他无损检验方法

黄近丹等^[42]使用美国Baird公司生产的EX-6000型荧光能谱仪,对镀金片(基体为纯银,镀层为纯金)进行测定,可测定镀金层厚度0~5 μm,最大相对标准偏差15%。

根据金的导热性能,通过测定黄金饰品的热导率来确定金的成色^[43]。笔者认为此方法误差较大,尤其是对低含量黄金饰品测不准。

核工业部生产的用元素锶作激发光源的测金仪,是根据金的导电性来进行黄金饰品成色分析^[1],有些生产黄金饰品的厂家用此仪器来控制生产过程的质量。

晶胞参数法^[1]:测定金的晶格参数(0.407 0 nm)以及相邻金的原子间距离(0.287 8 nm)。

反射率测定法^[44]:是将金银首饰抛光面放在反光显微镜下观测发射率大小,以判定金、银的成色,这种方法不仅可以判定金、银的成色,而且可以观察金银首饰的表面结构,对金银首饰的制造、机械加工、掺入物等方面都可以提供有用的信息。

图像分析法^[44]:金银首饰可以用图像分析法对成色加以确定,其原理与反射率法完全一致。其区别是:反射率法只测量一个点,而图像分析法可以测量视域内的任意一部分甚至全部视域。所用的测定仪器为图像分析仪。

电化学分析法^[45]:一种根据电化学原理研制的小型便携式GXL GT系列测金仪已广泛用于首饰行、银行等部门。手持笔式管中装有电解质,笔的一端连接仪器控制电路,另一端为探测头,当探头与金饰品的表面接触时,仪器即可显示饰品的含量。

上述各种无损检验成色的方法,对黄金质品“金属钨”是不适用的,因为钨外层包裹纯金,钨的密度为19.3 g/cm³(20℃),与纯金19.3 g/cm³(20℃)一致。

2 有损检验方法

2.1 火试金重量法

火试金重量法是测定首饰中金含量的现行国

家标准方法^[46],同时也是国际上测定金含量的标准分析方法。它适用于在粗知样品所含各种成分及 $w(\text{Au})$ 在99.95%~37.50%的各种金和K金首饰中含金量的测定^[47,48],此法允许差<0.03%,一般用此法进行仲裁检验。

一种快速重量法测定合质金品位,适用于氰化浸出、活性炭吸附、解吸电解工艺生产的合质金锭的分析^[49]。

丁二肟重量法因其特效性一直沿用作钼的标准测定方法,高含量铈的测定至今仍然采用HNO₃-六氨络合铈重量法。

王东辉等^[50]针对国家标准方法(首饰含金量分析方法)冗长,影响因素多,特别是要求平行样品称量精确相等,增加了其操作难度,通过试样纯度估计值偏差及平行样品称量不等对测试结果影响的试验与分析,放宽了方法对样品称量的苛刻要求,提高了火试金重量法的可操作性。

值得注意的是,采用亚化学计量法测定高含量物质的含量,是近几年提出的一个新途径^[51]。基本原理是:在欲测定样品的试液中,先加某种纯净化学试剂,加入量稍低于理论量,将被测成分的绝大部分沉淀出来(或生成络合物保留在溶液中),然后用一个灵敏的方法测定剩余溶液部分,两者之和就是被测物质的量。该法操作简便,测量误差小,准确度高。国家标准氯化银-原子吸收光谱法测定纯银中Ag的含量^[52],也是“亚化学计量法”。对于 $w(\text{Pd})=99.9\%$ 的样品的测定,采用此法,RSD≤0.04%。

2.2 等离子体原子发射光谱和质谱法

用酸溶结合各种分离技术,通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定贵金属饰品及材料中的杂质元素^[53],利用差减法可以求得贵金属的成色。文献^[54]在研讨杂质元素的光谱干扰后,指出可不分离基体直接分析金中的杂质。

邱红莲等^[55]研究了在室温下用王水溶解金膜,ICP-AES法测定金膜组分中Ag、Cu、Fe、Pb、Sb、Bi等元素的方法。金膜上印刷图案所用油墨清除与否不影响分析结果。测定试液中共存元素间的干扰用等效浓度法校正。

刘湘生等^[56]采用等离子体质谱(ICP-MS)法直接测定高纯金中40多种杂质元素,考察了基体金的谱干扰及基体效应,采用Cs内标补偿基体对待测信号的抑制作用,检出限为0.000 6~0.21

$\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 86% ~ 118%, 分析精密度 (RSD) 为 0.35% ~ 3.6%。

2.3 库仑分析法

库仑分析法相对来说是一种绝对的测量技术。高准确度和高精度的贵金属库仑分析法有良好的发展前景。董守安结合自己的工作评述了贵金属的精密库仑分析法^[3]。实际应用于纯金、纯铂、纯铱、粗金锭、合金首饰等产品的直接测试。

2.4 滴定法

朱利亚^[57]评述了 1980 年以来国内外铂族金属滴定分析进展。为了测定金箔产品中的含金量, 采用在低酸度介质中加入过量的莫尔盐将 Au^{3+} 还原至 Au^0 后, 以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液回滴过量莫尔盐测定金含量。金箔产品中的少量杂质 Ag、Cu、Pb、Zn、Fe、Ni 等不影响测定结果^[58]。

国家标准方法《首饰含银量化学分析方法》^[59]就是用的沉淀-滴定分析方法, 此方法是用 HNO_3 溶解样品, 以硫酸铁铵作指示剂, 用 KSCN 标准溶液作滴定剂进行滴定, SCN^- 首先与溶液中的 Ag^+ 反应生成难溶的 AgSCN 白色沉淀, 当 Ag^+ 沉淀完全后, 过量 1 滴的 SCN^- 与 Fe^{3+} 反应生成红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 即为终点。

范有静等^[60]研究了纯银中含银量分析方法的误差来源及改进方法, 即 NaCl 溶液的加入采用称重法代替移液管移取, 用电位滴定法代替比浊法、原子吸收法, 消除了 AgCl 部分溶解造成的系统误差, 适合 99.9% ~ 99.99% 的纯银中银的分析。

2.5 发射光谱法和原子吸收法

方卫等^[61]结合国内外各分析方法的长处, 对纯铂中杂质元素的测定进行了研究, 采用粉末试样直流电弧激发摄谱, 同时测定了纯铂中的 21 个杂质元素, 差减可求得铂的成色, 方法简便, 可用于 $w(\text{Pt})$ 在 99.9% ~ 99.995% 样品中杂质元素的分析, 各元素的 RSD $\leq 25\%$ 。

化学光谱法对不同的 K 金和足金成色都能进行检测^[45], 样品经化学处理制成溶液, 再用碳粉吸附装入碳电极打弧摄谱, 该方法适合于厂家的质量控制。

文献^[62]详细叙述了纯贵金属(铂、金、银、铑)中杂质元素的多种原子吸收光谱分析法, 通过差减可以确定出 99.9% ~ 99.99% 的贵金属纯度。

2.6 分光光度法

段颖等^[63]评述了近年来贵金属光度分析的进

展, 包括水相吸光光度法, 萃取光度法, 动力学光度法, 化学计量学及其他光度法等, 指出贵金属光度反应的新试剂、新体系及反应机理的研究还有待加强与深入。此外, 文献^[64]综合了近 10 多年来铂的光度分析法的新进展。

3 综合检验法

综合检验法即贵金属含量检验的综合分析技术。侯明兰^[65]根据自己的实践经验, 针对不同的饰品分别采用不同的检测方法, 效果较好。每一种方法都有其特点也有其局限性, 现在还没有一种能检测各种贵金属首饰含量的通用方法。火试金重量法是国家标准方法, 但分析时间长, 且要破坏样品, 作材料分析或是作产品分析比较适合。原子吸收法、滴定分析法、JCP-AES 法、发射光谱法等都要破坏样品, 而且有时需要单个元素分别检测, 最主要问题是采用成色差减法易引入误差。密度法的局限性较大, 空心、包钨及复杂花式的样品难以检测到准确的密度, 而且只有预先知道所测饰品中杂质的种类或其比例, 才能通过密度算出成色。X 荧光分析法虽然快速无损, 测定结构复杂、焊点多样的组合饰品中贵金属平均含量较理想, 但归根也是表面分析, 对于特别厚的包裹层其内芯就无能为力了, 而且检测过程中无法了解饰品的成分分布特征。电子探针分析能测出各点的含量, 对分析首饰的主体、焊点或是其它部件的元素成分有独到之处, 但其激发深度比 X 荧光要小得多, 不宜穿透厚的包、镀层, 因此对包、镀金饰品容易误判, 对于形态复杂的饰品易产生较大的形状效应误差。各种仪器分析法虽然快速准确, 但仪器价格昂贵, 成本高^[66]。

综上所述, 必须根据实际样品利用各种方法的优点及特长进行综合分析。对于材料或可破坏的饰品可用火试金重量法、JCP-AES 法或化学滴定法等。对于含有包裹层的样品可利用密度法确定其是否有包、镀层, 再用仪器检测其镀层厚度和镀层的成分。微区分析对于金和铂的镶嵌首饰可分别测出黄色部分的含金量和白色部分的铂含量。

目前, 多家检测单位使用 X 荧光结合密度法, 这两种方法的结合比较方便、可靠, 应用范围较广, 适合市场饰品监督抽查。使用 X 荧光法时, 建议使用多台不同类型仪器进行比对。

用电子探针微束分析结合火试金法, 可以检测

总体金含量,又可检测杂质的表面分布和焊点的成分。这种综合方法对改进首饰工艺技术,提高产品质量很有帮助。

生产企业产品质量监督抽查可用X荧光光谱法结合火试金重量法进行检测。首先用无损检验法确定成色合格的首饰。对于成色不合格的首饰及测试值处于合格判定界限值附近,成色难以判定的首饰,用火试金重量法检验确定。为了制定X荧光法首饰成色测定的合格判定界限值,必须进行X荧光法与火试金重量法的比对试验,以火试金重量法为准,求出X荧光法的测试偏差,根据测试偏差,确定X荧光法的合格判定界限值。

上海产的微束型X荧光光谱仪照射面积小(直径为100~500 μm),能消除或降低首饰形状、大小对测定结果的影响,可检测精巧复杂的和镶嵌宝石的首饰,结果准确;天津、北京产的X荧光光谱仪,照射面积大(直径为1 cm),能同时照射链条首饰的基材、焊料,并综合基材、焊料成色含量,测定出首饰的整体成色,6~24K的金制品均可定量检测。因此,戒指等无焊料首饰以上海产的微束型X荧光光谱仪测试为主,链条特别是有焊料的链条,以天津、北京产的、以放射性元素作光源的X荧光光谱仪测试为主^[67]。值得注意的一个问题是有些厂家为了首饰美观,在饰品表面上镀了一层铑,我们目前使用的国家标准方法——X射线荧光光谱法^[20]会使结果偏低0.4%~0.7%。

4 首饰外观质量检验

在《贵金属首饰》^[68]标准中,对贵金属首饰的制作工艺提出了一系列的要求,保证了饰品的艺术性和美观性。因此在日常检测中应作为一项规定对饰品进行外观工艺质量检验。

5 贵金属首饰中镍释放量及掺铈测试问题

镍是一种即便宜又能增加首饰亮度的原料,在首饰制造业中得到广泛应用,特别是K金首饰中应用尤为普遍。大量事实证明,镍已经成为最常见的皮肤接触过敏的原因之一,据资料显示,有10%~20%的女性和约2%的男性人口对镍过敏。

欧共体标准94/27/CE(俗称镍指令)指出:“与皮肤直接长期接触的产品,其镍的释放量不应大于0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{week}$ 。”新修订的国家强制性标准《首饰贵金属纯度的规定及命名方法》^[69]中规定等同

采用欧共体94/27/CE号指令,同时取消了原GB/T 11887-2000标准中关于“铂和钯总含量不得小于95%”的内容。

目前常用的贵金属首饰中镍的测试方法,如原子吸收法、发射光谱法、ICP-AES法、极谱法等,基本上属于破坏性方法,应尽快组织制定镍释放检测方法国家标准。近期国家首饰质检中心报道了白色18K金试样镍释放量测试方法^[70],用能量色散X射线光谱仪对24片不同杂质含量白色18K金试样进行了含量分析,用ICP-AES进行了镍释放量的测试。国家金银制品质检中心(上海)应用能量色散X射线荧光光谱法对铂合金中镍[w(Ni)在0.2%~10%]进行无损检测^[71],该法与原子吸收法的测量结果一致,方法的RSD<0.1%。

2003年5月12日国家首饰质检中心发布通知,检测中发现部分Pt 950首饰中加入了约6%~10%的铱,造成铂含量严重不足,甚至出现了Pt 950首饰中铂含量低于90%的情况。针对这种掺假行为,北京国艺有限公司研制开发出新的分析软件,可对铱含量(w)在2.5%~5%的铂饰品进行定性分析,即是否含铱;对含铱(w)5%~10%的铂饰品进行定量分析,可检测出饰品中铱的含量,测量误差1%。

6 参考文献

- [1] 刘文长,徐厚玲.黄金饰品成色检验现状[J].黄金.1996,17(6):49-52.
- [2] 张继武.金银饰品检验进展[J].黄金技术信息.1996,(11):8-10.
- [3] 董守安.贵金属材料分析[J].岩矿测试.2000,19(1):20-31.
- [4] 吕文广,郑景宜,陈薛孝,等.我国黄金标准物质及标准分析方法进展[J].黄金.1999,20(4):43-50.
- [5] 宋永清,陆少兰,卜赛斌.银饰品标准样品的研制[J].分析实验室.1998,17(4):53-57.
- [6] 许文渊.黄金首饰的组成特点及成色鉴定[J].珠宝.1991,(1):8-16.
- [7] 范义春,金晓贤.密度法测定首饰金含量的常见问题的讨论[J].珠宝科技.1998,(2):19-21.
- [8] 牛合体,付砾,何谦.无损测定黄金饰品中的金[J].黄金.1999,20(1):52-53.
- [9] 范义春,金晓贤.在EXCEL 97下编制密度法测定贵金属首饰的计算程序[J].珠宝科技.2000,36(1):59-60.
- [10] 彭静安,胡锡华.密度法检测金、铂含量的研究[J].黄金.1996,17(6):53-55.

- [11] 卢邦洪,王松滨. 贵金属材料密度的精确测定[J]. 贵金属. 1997, 18(1): 37—39.
- [12] 王枝宝,章于川,胡乃梁. 高精度无损检测黄金首饰技术[J]. 分析测试学报. 1996, 15(6): 58—60.
- [13] 王凤勋,李学军,杨洪波. 改进密度法测定金饰品纯度[J]. 地质实验室. 1996, 12(3): 168.
- [14] 黄少旭. 密度法无损测定黄金首饰纯度的误差讨论[J]. 地质实验室. 1994, 10(3): 162—163.
- [15] 杨悦莉,赵胜民. 黄金成色与比重的回归分析[J]. 地质实验室. 1994, 10(2): 100—102.
- [16] 殷晓玲,张剑. 黄金首饰的快速检测[J]. 冶金分析. 1999, 19(5): 55—56.
- [17] 中国有色金属工业总公司鑫达金银开发中心. 金银技术监督手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 63—73.
- [18] GB/T 1423—1996, 贵金属及其合金密度的测试方法[S].
- [19] GB/T 17364—1998, 黄金制品中金含量的无损定量分析方法[S].
- [20] GB/T 18043—2000, 贵金属首饰含量的无损检测方法 X 射线荧光光谱法[S].
- [21] 石可明. 白金制品的 X 射线荧光检验[J]. 光谱实验室. 1996, 13(5): 35—38.
- [22] 张焕文. 金饰品无损检测的 X 射线荧光光谱法研究[A]. 全国第六届贵金属分析 第六届电化学分析学术会议论文集[C]. 昆明: 1999. B.
- [23] 梁述廷. 无标样 XRF 法在黄金饰品检测中的应用[J]. 黄金. 1996, 17(5): 44—45.
- [24] 陈永君,邓赛文,梁国立. 金银铂及首饰物的无损检测[J]. 岩矿测试. 1994, 13(2): 145—149.
- [25] 折书群. XRF—密度校正法测定金饰品中金银铜[J]. 黄金. 2001, 22(2): 52—54.
- [26] 郑荣华. X 射线荧光靶线内标法测定金首饰中的银[J]. 岩矿测试. 1996, 15(3): 229—231.
- [27] 梁述廷. X 射线荧光光谱分析互标法无损检测黄金饰品[J]. 地质实验室. 1998, 14(2): 101—104.
- [28] 杨德辉,郑荣华,李叶农,等. 黄金饰品中金含量的 X—荧光能谱分析[J]. 分析测试学报. 1995, 14(5): 1—9.
- [29] 白衣隼. 低能 γ 源 X 荧光光谱分析法测定黄金饰品中的含金量[J]. 吉林大学自然科学学报. 1997, (3): 70—72.
- [30] 郝贡章. 白银制品中银含量的能量色散 X 射线荧光光谱无损检测[J]. 分析测试学报. 2000, 19(1): 30—33.
- [31] 詹秀春,梁国立,陈永君. X 射线荧光光谱法分析贵金属合金样品[J]. 现代仪器. 1999, 24(5): 16—18.
- [32] 邓艳丽. 用 X 射线荧光分析技术测定镀、包金层的厚度[J]. 原子能科学技术. 1998, 32(1): 49—53.
- [33] 郑荣华,张文芳,黄近丹,等. XRF 法测定铂制品中的 Pt、Au、Pd、Ag、Cu 和 Ni[J]. 光谱实验室. 2002, 19(4): 493—497.
- [34] 郑荣华,黄近丹,张文芳. 镀金层识别及其厚度测定的 X 荧光强度比值法[J]. 分析测试学报. 1998, 17(5): 16—19.
- [35] 吴奕阳,叶晓珉,袁国英,等. X 射线荧光光谱法在塑(PET)封金制品金层厚度测试中的应用[A]. 第四届全国首饰质检机构技术交流会论文集[C]. 大连: 2002. 10—12.
- [36] 何荔,丛秋滋,孙嘉奕. Au 膜结构及其微观应变的测定[J]. 分析测试学报. 1999, 18(6): 1—4.
- [37] 单群. 小型 X 荧光分析仪常见问题研究及改进方法[A]. 二十一世纪首届全国珠宝学术会议论文集[C]. 武汉: 2001. 52—55.
- [38] 陈耀. 电子探针 X 射线能谱法测定黄金饰品的成色[J]. 分析测试学报. 1996, 15(4): 35—37.
- [39] 盛兴土,刘振云,蔡悦林,等. 金银贵金属及其制品电子探针无损检测方法[J]. 地质实验室. 1998, 14(4): 264—266.
- [40] GB/T 17362—1998, 黄金饰品的扫描电镜 X 射线能谱分析方法[S].
- [41] GB/T 17363—1998, 黄金制品的电子探针定量测定方法[S].
- [42] 黄近丹,郑荣华,张文芳,等. 荧光能谱法对镀金饰品的测定[J]. 冶金分析. 1999, 19(5): 44—46.
- [43] 沈才卿. 热导仪测定金饰品成色[J]. 国外铀金地质. 2000, 17(1): 85—89.
- [44] 朱中一. 金银首饰鉴定选购维护[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 33—54.
- [45] 杨如增,廖宗廷. 首饰贵金属材料及工艺学[M]. 上海: 同济大学出版社, 2002. 89.
- [46] GB 9288—88, 首饰含金量分析方法[S].
- [47] 刘文长. 火试金法测定低成色金块金方法探讨[J]. 黄金. 1995, 16(4): 50—51.
- [48] 李琰,吕涛,郭树有. 添金火试金法测定低成色合质金中的金[J]. 黄金. 1999, 20(2): 47—48.
- [49] 曹丽萍,李亚民,郑雪英. 快速质量法测定合质金品位[J]. 黄金. 1998, 19(11): 53—55.
- [50] 王东辉,杨肃. 提高火试金法可操作性的探讨[J]. 黄金. 2001, 22(8): 45—47.
- [51] 黄树茂,袁文明. 亚化学计量法及其应用[J]. 贵金属. 1996, 17(4): 51—53.
- [52] GB 11067.1—89, 氯化银—原子吸收光谱法测定纯银中银的含量[S].
- [53] 刘先国,王评,方金东. 进出口贵金属粉末中贵金属元素的直接测定[J]. 贵金属. 2002, 23(2): 30—32.
- [54] 陆文伟,邢培儒. 电感耦合等离子体发射光谱分析金中杂质元素[J]. 贵金属. 1997, 18(2): 37—39.
- [55] 邱红莲. 金膜组分的 ICP—AES 法分析[J]. 光谱实验室. 2000, 17(2): 173—175.

- [56] 刘湘生, 张安定, 刘玉龙, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯金中痕量杂质[J]. 分析化学. 2000, 28(3): 322—325.
- [57] 朱利亚. 铂族金属滴定分析进展[J]. 冶金分析. 2000, 20(4): 36—39.
- [58] 周莉. 滴定法测定金箔产品中的含金量[J]. 计量与测试技术. 2001, 28(6): 38—39.
- [59] GB/T 11886—2001, 首饰含银量化学分析方法[S].
- [60] 范有静. 纯银含银量分析方法的误差及改进[J]. 黄金学报. 2000, 2(1): 67—69.
- [61] 方卫, 杨玉芳, 赵云昆, 等. 发射光谱法同时测定纯铂中21个杂质元素[J]. 贵金属. 2002, 23(1): 36—38.
- [62] 陈爱莲. 金银珠宝贵金属提取冶炼加工分析技术标准与质量检测鉴定验收规范实用手册[M]. 北京: 金版电子出版公司, 2003. 467—474.
- [63] 段颖, 吴瑞林, 金娅秋. 贵金属元素光度分析法进展[J]. 冶金分析. 2000, 20(5): 37—45.
- [64] 杨乡珍. 铂的光度分析新进展[J]. 湿法冶金. 1999, (2): 65—70.
- [65] 侯明兰. 金饰品检测方法的应用[J]. 地质实验室. 1996, 12(5): 312—313.
- [66] 国家质量技术监督局职业技能鉴定指导中心. 珠宝首饰检验[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999. 247.
- [67] 王东辉, 杨鹂. 首饰含金量检验 X 荧光光谱法的应用[J]. 监督与选择. 2001, (5): 38—39.
- [68] QB/T 2062—1994, 贵金属首饰[S].
- [69] GB11887—2002, 首饰贵金属纯度的规定及命名方法[S].
- [70] MICHELLE TART, 李武军. 白色 18K 金试样镍释放量测试[A]. 第四届全国首饰质检机构技术交流会论文集[C]. 大连, 2002. 1—5.
- [71] 严好. 能量色散 X 射线荧光光谱法对铂合金中镍元素的无损检测[A]. 第四届全国首饰质检机构技术交流会论文集[C]. 大连, 2002. 6—7.

Development of Precious Metal Jewellery Testing in China

WANG Ye^{1,2}, YAN Zhi²

(1. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450053, China)

Abstract: The main development of precious metal jewellery testing is introduced in this paper. Various testing techniques including non-destructive techniques (densimetry, X-fluorescence spectrometry, electron probe microanalysis etc.) and destructive techniques (fire assay, ICP-AES, gravimetry, volumetry, AAS, coulometry etc.) are involved. Both advantages and disadvantages for each technique are discussed. 71 references are cited.

Key words: precious metal jewellery; testing; development; review

《冶金分析》

欢迎订阅

欢迎投稿

承接广告

《冶金分析》杂志是经国家科委批准, 由钢铁研究总院、中国金属学会主办和出版的综合性分析化学专业的科技期刊。《冶金分析》办刊宗旨以实用为主, 主要报道分析方面的新技术、新方法、先进经验、研究结果, 发表综述文章及介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防等部门从事冶金分析的科技人员、生产管理人员及大专院校和中等技术学校有关专业的师生阅读参考。

《冶金分析》1981年创刊, 现为中国科技论文统计用期刊、全国中文核心期刊、中国期刊网全文收录期刊、美国工程信息公司 Ei 数据库收录期刊、美国“CA”千种表我国化学化工类核心期刊。

《冶金分析》在国内外公开发行, 每期为大 16 开, 84 页, 2004 年定价 8.00 元/本, 全年六期为 48.00 元, 国内统一刊号 CN 11-2030/TF, 2004 年本刊仍由全国各地邮局发行, 邮发代号: 82-157。

《冶金分析》编辑部地址: 北京海淀区学院南路 76 号, 邮编 100081, 电话: (010) 62182398, 传真: (010) 62182398, E-mail: yjfx@analysis.org.cn。