

# 浅谈贵金属饰品的若干鉴定方法选择

陈怡颖 宁娜静 张立新 刘楠 贾昊  
河南省产品质量监督检验院 郑州 450003

**摘要:** 目前,我国针对贵金属首饰及其合金饰品中,贵金属含量及纯度的检验方法,按是否破坏样品,分为无损检验及有损检验两大类,本文将根据无损检验中的密度法、X射线荧光光谱法和有损检验中的ICP光谱法、火试金法、电位滴定法来浅谈各个检验方法的适用范围、方法原理、样品处理及优缺点,以及面对不同类型、不同品种、不同需求的贵金属饰品,如何选择最合适的鉴定方法。

**关键词:** 有损;无损;方法选择

贵金属首饰及其合金饰品的检验一直是市场监管中的一项重要内容,检验内容以饰品主成分的元素类型及含量为主,目前市面上常见的贵金属首饰仿制类型有合金仿制、表面镀层仿制以及铅芯仿制等。贵金属仿制品工艺不断进步,单从外观和色泽上很难与贵金属首饰区分开来,因此需要通过二者物理性质及化学性质的差异,来检验出那些是真正的贵金属饰品,哪些是贵金属仿制品,以维护市场秩序,保证消费者的合法权益。

## 1 无损 密度法

依据我国现行标准QB/T2855-2007《首饰 贵金属含量的无损检测 密度综合法》要求,密度法测贵金属含量的适用范围为主成分含量不小于750‰的贵金属首饰及其制品,其原理为:贵金属主成分含量大于等于750‰时,加入合金元素后,其晶格常数与晶胞质量将会发生改变,从而导致密度的改变。在此基础上通过测量贵金属饰品的密度和杂质含量,就可以求出贵金属中主成分的含量。

密度法对于样品选择要求较低,无论是贵金属首饰,或是块状、碎片状、丝状的贵金属合金原料,都可以通过密度法进行测量,测量前须清洗干净并烘干冷却,若样品质量小于2g,也可用一个质量不小于2g的已知密度标样组合测量<sup>[1]</sup>。

使用密度法检验贵金属首饰或制品,可以在不破坏样品的基础上通过计算,来确定贵金属首饰或制品中主成分的含量,但其有一定的局限性。首先,密度法测量的贵金属首饰或制品的主成分须大于等于750‰,其次,密度测量法的误差相对较大,测量过程复杂,耗费时间长,对测量环境要求较高,因此适用范围相对较窄,日常检验工作中通常不采用此方法测量贵金属首饰及制品的含量。

## 2 无损 X射线荧光光谱法

X射线荧光光谱法是目前国内普遍采用的对贵金属饰品进行无损检验的检验方法,依据的国家标准为GB/T18043-2013《首饰 贵金属含量的测定 X射线荧光光谱法》,可用于贵金属首饰和工艺品中贵金属含量的筛选检测。

X射线荧光光谱法的原理为:首饰表层元素经X射线激发(穿透厚度通常为几微米到几十微米),发射特征的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。不同元素的X射线荧光强度与其含量之间存在一定的线性关系。随着待测元素的含量由低到高,这种线性关系由强到弱,计算方法逐渐由直接法过渡到归一法、差减法。与标准物质的工作曲线比较计算,可进行定量分析。理论上,X射线荧光光谱仪可检测的元素范围为:Na~U(能量色散型)或B~U(波长色散型)<sup>[2]</sup>。

由原理可知,运用X射线荧光光谱法测量贵金属样品,首先需要相应的标准物质,运用标准物质绘制标准曲线,再与待测样品的特征X荧光光谱进行比较,从而计算出待测样品的贵金属成分含量。需要注意的是,使用此方法测量贵金属样品时,须选用样品上相对平滑的接触面来减少误差,且X射线的穿透厚度有限,因此测量结果仅为表面实测值,如果样品存在镀层,要测量准确结果,还需将表面镀层磨掉。

X射线荧光光谱法测量过程简单,耗费时间短,对于样品的适用范围广,测量误差相对较小。但由于待测样品与

标准物质之间可能存在组成成分、形状大小等方面的差异,且X射线荧光光谱法只能做到表面测量,因此其不能单独作为样品不符合的判定标准,需结合仲裁方法进行进一步检验。

### 3 有损 ICP 光谱法

ICP光谱法是贵金属有损检验中一种重要检验方法,本文中选用我国的现行国标GB/T31845-2019《高含量贵金属合金首饰 金、铂、钯含量的测定 ICP差减法》来进行简要说明。

ICP差减法适用于含金量为999‰及以上的贵金属合金首饰,其原理为:配制校正溶液,并将贵金属合金首饰溶于王水,制成样品溶液,用ICP光谱仪测量校正溶液并绘制标准曲线,再利用标准曲线测量溶液中杂质元素的含量。运用差减法,得出样品中贵金属元素的含量。因检验过程中会破损样品,所以对样品的大小、形状、组成成分并无特殊要求,但在对贵金属样品进行取样的时候,需注意取样的均匀性。考虑到不同样品的工艺流程、生产日期和批次的差异性,应尽量选取有代表性的部位进行取样。另外还要注意的,在制样过程中应避免对样品造成污染,保持样品清洁,以获得更准确的测量结果。

选用ICP差减法测量样品时,需提前制备校正溶液,此校正溶液的作用相当于X射线荧光光谱法中的标准物质,都是用来测量并绘制标准或校正曲线,来得出相关元素的含量或浓度。

ICP差减法是一种有损的贵金属检测方法,虽需对样品进行破坏,但测量结果准确性高,误差范围小,适用于高纯度贵金属样品的测量。因此在其样品选择上具有一定的局限性,又因其取样制样过程较为复杂,检测过程需花费大量时间,通常不能当天出具检验结果,因此在选用ICP差减法测量贵金属样品时,也需考虑到时间因素。

### 4 有损 灰吹法(火试金法)

灰吹法(火试金法)是根据金元素的物理性质,只适用于金合金首饰的检验方法,其对应的标准为GB/T9288-2019《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》,是由国家强制标准GB11887指定的金合金首饰中金含量分析的仲裁方法。该方法适用范围为金含量在333.0‰~999.5‰之间的各种金和K金首饰(不含铂、铑等不溶于硝酸的成分)<sup>[1]</sup>。

灰吹法(火试金法)的方法原理为:用铝箔包裹金合金首饰与适量的银,放入高温炉中,通入氧气,使其进行氧化灰吹。首饰中的杂质元素会随着铅的氧化物被灰皿吸收,剩下金银熔炼成的贵金属珠。将此贵金属珠捶打成固定形状并轧成薄片,再卷成小卷置于分金篮中,利用金不溶于硝酸而银溶于硝酸这一化学性质,将分金篮置于硝酸中,将银逐步溶解后,获得金的质量。将此金的质量与样品质量相比,就可获得金合金首饰中金的含量。

灰吹法(火试金法)在操作过程中需注意铅卷的包裹形状,松紧程度,有无破损。因在实验过程受人为影响因素较大,因此在制样过程中需持续关注样品均匀性,缩小误差范围,减小重复实验带来的结果偏差。

虽然灰吹法(火试金法)测量金含量范围较广,但在样品选择方面也有一定局限性。首先,该方法不适用于含铂、铑的金合金首饰,二者不溶于硝酸,因此会附着在金卷中影响测量结果。其次,该方法相对ICP差减法实验过程更加复杂,耗费时间长,对温度控制要求严格,一般需要3-5天才能得出结果。因此,灰吹法(火试金法)一般不适用于想要送检当天拿到结果的客户。

### 5 有损 电位滴定法

本文所选用的电位滴定法为溴化钾容量法,标准为GB/T17832-2008《银合金首饰 银含量的测定 溴化钾容量法(电位滴定法)》,是由GB11887指定的银首饰中银含量测定的仲裁方法。该方法对于银含量不同的银合金首饰测量范围较广,适用于银含量800‰~999‰的银合金首饰、工艺品及其材料。

电位滴定法的方法原理相对简单,即将样品溶解在稀硝酸中,采用预先标定过的溴化钾溶液,滴定样品溶液来测定其中的银含量,并用电位计指示终点。<sup>[4]</sup>此方法是利用溶液电位突变指示终点的滴定方法,通过测量溶液电位变化,找出突跃点,从而确定滴定终点,由此获得所使用溴化钾标准溶液的体积,以便于后续计算。

此方法实验过程并不复杂,先配置溴化钾标准溶液,以标准银来标定溴化钾标准溶液的滴定度,再以此滴定度来滴定试样溶液,利用滴定度和所用溴化钾标准溶液的体积来计算得出试样中银的质量,将试样中银的质量与试样质量

进行比较,便可得出银合金首饰中银含量的多少。

电位滴定法不需要测量准确的电极电位值,不受温度及液体接界电位的影响,测量准确度较高,还可用于滴定突跃小或不明显,有色或混浊试样的优点。且其操作过程相对简单,实验时间相对较短,银含量测量范围广,是目前比较常用的银合金首饰检验方法。

综上所述,以上列举的贵金属检验过程中的五种检验方法,分别适用于不同种类的贵金属饰品检测,其具体测量范围和适用样品如表1所示:

表1 贵金属饰品几种常见的检验方法

Tab.1 Several common inspection methods for precious metal jewelry

方法名称	是否损坏样品	测量范围	适用样品
密度法	否	主成分含量 $\geq 750\%$ 的贵金属首饰及其制品	不破坏样品本身,并要求检测密度的样品
X射线荧光光谱法	否	贵金属首饰	不破坏样品本身,接受检测结果为表面实测值,并希望当天拿到检验结果的样品
ICP光谱法	是	含量为999‰的贵金属合金首饰	贵金属含量较高,且可以接受检测时间较长的样品
灰吹法(火试金法)	是	金含量在333.0‰~999.5‰的金和K金首饰	金含量符合测量范围,可以接受样品破损,希望获得准确结果的样品
电位滴定法	是	银含量在800‰~999‰的银合金首饰、工艺品及其材料	银含量符合测量范围,可以接受样品破损,希望获得准确结果的样品

#### 参考文献

- [1]石少均,袁毅等.QB/T2855-2007首饰 贵金属含量的无损检测 密度综合法[S]北京:中国轻工业出版社,2007
- [2]杨佩,杨鹂等.GB/T18043-2013首饰 贵金属含量的测定 X射线荧光光谱法[S]北京:中国标准出版社,2013
- [3]李素清,秦胜辉等.GB/T9288-2019金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)[S]北京:中国标准出版社,2006
- [4]李玉鹏,李素清等.GB/T17832-2008银合金首饰 银含量的测定 溴化钾容量法(电位滴定法)[S]北京:中国标准出版社,2008.