

# 饰品银含量和覆盖层厚度的 X 射线荧光检测

吴奕阳<sup>1</sup>, 杨 鹂<sup>2\*</sup>, 黄国芳<sup>1</sup>

- (1. 国家金银制品质量监督检验中心(上海), 上海市计量测试技术研究院, 上海 200233;
2. 国家金银制品质量监督检验中心(南京), 南京市产品质量监督检验院, 南京 210018)

**摘要:** 采用 X 射线荧光显微仪和 X 射线荧光镀层测厚仪, 以及  $K$  值算法, 对银饰品中银含量、镍覆盖层厚度和样品总厚度进行检测研究。银含量检测的结果与国家标准溴化钾容量法(电位滴定法)(GB/T 17832-2008)的检测结果吻合。

**关键词:** 分析化学; X 射线荧光法; 银饰品; 覆盖层厚度; 样品总厚度

**中图分类号:** TS934.3, O657.34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0185-03

## Testing of Silver Content and Coating Thickness of Jeweler by X-ray Fluorescence Spectrometer

WU Yiyang<sup>1</sup>, YANG Su<sup>2\*</sup>, HUANG Guofang<sup>1</sup>

- (1. National Center of Quality Supervision & Inspection On Gold-Silver Products(Shanghai), Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 200233, China; 2. National Centre of Quality Supervision & Inspection on Gold-Silver Products(Nanjing), Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210018)

**Abstract:** X-ray fluorescence microscope analyzer and X-ray coating thickness meter were used to study on testing of silver content, nickel coating thickness and jeweler thickness of silver jeweler. Among those,  $K$  value calculated method was applied to obtain the results of silver contents, which were almost equal to the results by national standard volumetric(potentionmetric) method using potassium bromide (GB/T 17832-2008).

**Key words:** analysis chemistry; X-ray fluorescence; silver jeweler; coating thickness; jeweler thickness

银饰品以其款式新颖、造型多样、价格低廉的特点,深受广大消费者的喜爱。银饰品一般由银 925、银 990 等银合金加工而成。由于银比较容易发生氧化或硫化反应而出现发黑发黄的现象,为保持其漂亮的金属光泽,生产厂家常在银饰品上镀上金属覆盖层,如镀金、镍或铑等覆盖层。银合金及首饰中高含量银的半定量检测方法为 X 射线荧光光谱法<sup>[1]</sup>。银合金、合质金中高含量银的定量测定有滴定法和重量法<sup>[2-3]</sup>,但均属于样品有损测定方法,且周期较长。为了满足部分客户仅允许样品微区磨损的检测要求,本文采用 X 射线荧光光谱仪和 X 射线荧光镀层测厚仪,以及结合  $K$  值算法,研究了微创、快速、准确检测样品中基体银含量、总体银含

量、镍覆盖层厚度和样品总厚度的方法,并对本法检测银的结果与国家标准 GB/T 17832-2008 的进行比较。

## 1 实验

### 1.1 实验基本原理

X 射线荧光光谱法的基本原理是 X 射线管发出一次 X 射线(高能)照射样品,试样表层元素经 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,不同元素的 X 射线荧光强度与其含量之间存在线性关系,依据谱线强度与元素含量的比例关系可进行定量分析。

收稿日期: 2018-05-04

第一作者: 吴奕阳, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测与标准化。E-mail: wuyy@simt.com.cn

\*通讯作者: 杨 鹂, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测、科研及标准化。E-mail: 2859636066@qq.com

X 射线荧光测试镀层厚度的基本原理是利用 X 光管发射 X 射线, 激发试样, 不同的金属覆盖层产生不同强度的特征 X 射线。测定特征射线的能量和强度, 根据其厚度的线性关系, 从而计算出覆盖层厚度。

### 1.2 实验仪器和主要工作条件

XGT-5000 型 X 射线荧光显微分析仪。X 光管电压 5 kV, 检测束径 10  $\mu\text{m}$  或 100  $\mu\text{m}$ 。

XAN-FD 型 X 射线荧光镀层厚度测量仪。X 光管电压 50 kV, 检测束径 20 mm。

### 1.3 实验方法

采用 X 射线荧光显微分析仪, 含镍覆盖层的样品进行基体银含量的微区检测, 选定所要测定的区域之后磨损微创, 然后将样品放置在 X 射线荧光显微仪 XY 样品台上, 手动操作微调对焦, 确定测定位置开始测试, 采用基本参数法来进行基体银含量定量分析。

采用 X 射线荧光镀层测厚仪对样品镍覆盖层进行厚度测试; 使用测量器具对样品总厚度进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镍覆盖层银合金工作标样的制备和基体银含量的检测

国家标准中规定, 银的纯度千分数最小值为 800、925 和 990 三种<sup>[4]</sup>。依据国家标准的规定, 结合市场现状, 制作了银合金工作标样 3 套, 每套 5 枚, 并设定: A 套无镀层样品 5 件; B 套镀有较薄层镍的样品 5 件, 镍层厚度为 10~15  $\mu\text{m}$ ; C 套镀有较厚层镍的样品 5 件, 镍层厚度为 15~25  $\mu\text{m}$ 。

对 A 套工作标样, 使用 GB/T 17832-2008 进行银含量检测。对 B 和 C 两套含镍覆盖层的工作标样, 进行微创磨损处理后, 应用 X 射线荧光显微法 (MXRF 法) 对基体银进行含量检测, 工作标样基体银含量值, 如表 1 所列。

由表 1 可以看出, 应用 MXRF 法得到的工作标样基体银含量的结果与 GB/T 17832-2008 法的结果之间的误差均不大于  $\pm 5\%$ , 说明用此方法测得的基体银含量的数据是准确可信的。

### 2.2 工作标样镍覆盖层厚度的检测

参照标准<sup>[5]</sup>对 B、C 两套样品的镍覆盖层进行厚度检测, 并自行对样品总厚度进行检测, 工作标样镍覆盖层厚度值( $T_{\text{Ni}}$ )及总厚度值( $T$ )如表 2 所示。

表 1 工作标样基体银含量

Tab.1 Matrix silver content of working standard samples

样品 编号	Ag/‰(GB/T 17832-2008)	样品编号	Ag <sub>基</sub> /‰ (MXRF 法)	样品 编号	Ag <sub>基</sub> /‰ (MXRF 法)
A1	806	B1	805	C1	805
A2	901	B2	905	C2	906
A3	929	B3	927	C3	926
A4	990	B4	990	C4	988
A5	999	B5	998	C5	999

表 2 工作标样的镍覆盖层厚度值及总厚度值

Tab.2 Nickel coating thickness and sample thickness of working standard samples

编号	$T_{\text{Ni}}/\mu\text{m}$	$T/\mu\text{m}$	编号	$T_{\text{Ni}}/\mu\text{m}$	$T/\mu\text{m}$
B1	10.8	1005	C1	24.2	1005
B2	11.4	1000	C2	15.0	1000
B3	14.2	1005	C3	19.4	995
B4	12.1	1005	C4	13.4	1005
B5	16.4	1000	C5	16.2	965

### 2.3 相关系数 $K$ 值的计算

样品总体银含量与基体银含量、基体的厚度成正比例相关, 与表面镍覆盖层的 2 倍厚度成反比例相关。其中, 基体的厚度与样品的总厚度、表面镍覆盖层的厚度相关。镍覆盖层厚度一定, 基体的厚度越大, 样品整体的银含量就越高; 反之, 基体的厚度越小, 则样品整体的银含量就越低。样品表面镍覆盖层厚度与总体厚度的比与银含量之间必然存在相关性, 通过大量实验数据计算得相关系数  $K$  值。

使用 GB/T 17832-2008 法对 B、C 两套样品进行检测, 得到样品总体银含量。测得的样品基体银含量  $\text{Ag}_{\text{基}}$ 、总体银含量  $\text{Ag}$ 、表面镍覆盖层厚度与样品总厚度之比  $2T_{\text{Ni}}/T$ , 如表 3 所列。

其中,  $K = \text{Ag}_{\text{基}}/\text{Ag}$ , 以  $2T_{\text{Ni}}/T$  为 X 轴、以  $K$  值为 Y 轴建立坐标图, 可以计算出:

当  $0.030 < 2T_{\text{Ni}}/T \leq 0.050$  时,  $K$  值约为 0.95;

当  $0.020 < 2T_{\text{Ni}}/T \leq 0.030$  时,  $K$  值约为 0.96;

当  $0.014 < 2T_{\text{Ni}}/T \leq 0.020$  时,  $K$  值约为 0.97;

当  $0.010 < 2T_{\text{Ni}}/T \leq 0.014$  时,  $K$  值约为 0.98。

即只要测得银饰品表面镍覆盖层厚度及样品总厚度, 再利用 X 射线荧光显微仪进行微区检测得到样品的基体银含量, 以坐标图得  $K$  值, 便可以计算出银饰品的总体银含量。

表 3 样品银含量、表面镍覆盖层厚度与样品总厚度之比

Tab.3 Silver content, the ratio of nickel coating thickness to sample thickness

编号	$2T_{Ni}/T$	Ag <sub>表</sub> /‰	Ag/‰	$K$
B1	0.021	805	774	0.962
B2	0.023	905	868	0.959
B3	0.028	927	890	0.960
B4	0.024	990	957	0.967
B5	0.033	998	945	0.947
C1	0.048	805	757	0.940
C2	0.030	906	869	0.959
C3	0.039	926	876	0.946
C4	0.027	988	951	0.963
C5	0.034	999	947	0.948

表 4 方法比对

Tab.4 Method comparison

编号	$T_{Ni}/\mu\text{m}$	$T/\mu\text{m}$	$2T_{Ni}/T$	$K$	Ag <sub>表</sub> /‰	Ag/‰ (XRF)	Ag/‰ (GB/T 17832-2008)
B3	14.2	1005	0.028	0.96	927	892	890
C3	19.4	995	0.039	0.95	926	880	876
C4	13.4	1005	0.027	0.96	988	948	951
戒指-1	10.8	1230	0.018	0.97	958	929	
戒指-2	11.6	1560	0.015	0.97	963	934 934	929
戒指-3	12.0	1830	0.013	0.98	958	939	
挂坠-1	17.8	2230	0.016	0.97	942	914	
挂坠-2	18.5	2260	0.016	0.97	939	911 914	918
挂坠-3	22.0	2400	0.018	0.97	946	918	

### 3 结论

对含镍覆盖层银饰品进行微区磨损, 使用 X 射线荧光光谱法进行基体银含量检测和镍覆盖层厚度检测, 使用计算出的  $K$  值, 求得有镍覆盖层的银饰品总体银, 考虑方法的误差, 能够比较快速地判定市售的有镍覆盖层的银饰品总体银含量是否符合规定。样品数据积累越多, 计算得的  $K$  值越准确, 得到的银含量数据也会越准确。此方法同样可以应用到镀其他金属覆盖层银饰品银含量的检测。

但是,  $K$  值法是不适用于基体存在镀层元素的银饰品银含量检测的。在制备工作标样时, 使用的基体银合金本身应不含镍, 若基体银合金中含镍, 镍覆盖层厚度的测试值将不准确, 直接影响最后的结果。

### 2.4 方法比对

将工作标样 B5、C3、C4 和戒指、挂坠, 共 5 个样品进行方法比对。其中戒指、挂坠的厚度不均匀, 各取 3 个点, 所测得的样品基体银含量、表面镍覆盖层厚度、样品总厚度、样品总体银含量 Ag(XRF 法, 根据坐标图所得  $K$  值结果判定计算)、GB/T 17832-2008 法检测总体银含量, 如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 应用  $K$  值法计算得到的单点镀镍样品银含量的分析结果与 GB/T 17832-2008 法测得样品银含量的分析结果之间的误差均不大于  $\pm 1.0\%$ , 镀镍样品总体银含量的分析结果与化学法测得样品银含量的分析结果之间的误差均不大于  $\pm 5\%$ , 说明采用  $K$  值快速检测镀镍银饰品银含量的方法是可行的。

### 参考文献:

- [1] 刘琪, 刘玉纯, 梁述廷, 等. 微区原位 X 射线荧光光谱法测定银合金及首饰[J]. 安徽地质, 2014(3): 56-58.
- [2] 全国首饰标准化技术委员会. 银合金首饰 银含量的测定 溴化钾容量法(电位滴定法): GB/T 17832-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 中国金融标准化技术委员会. 合质金化学分析方法第 2 部分: 银量的测定 火试金重量法和 EDTA 滴定法: GB/T15249.2-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 全国首饰标准化技术委员会. 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法: GB11887-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 全国金属与非金属覆盖层标准化技术委员会. 金属覆盖层 厚度测量 X 射线光谱方法: GB/T 16921-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.