

## 《白色金合金标准样品》的研制

兰 延<sup>1</sup>, 陈世昌<sup>2</sup>, 王小清<sup>1\*</sup>, 刘洛源<sup>3</sup>, 张小虎<sup>1</sup>,  
关富政<sup>3</sup>, 邹振宇<sup>4</sup>, 陈文娟<sup>4</sup>, 罗志高<sup>4</sup>, 李勋鹤<sup>1</sup>

(1. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所, 广东 深圳 518020; 2. 周大福珠宝金行(深圳)有限公司, 广东 深圳 518081; 3. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 广东 深圳 518020;  
4. 深圳市周大福珠宝制造有限公司, 广东 深圳 518081)

**摘要:** 由于目前国内白色K金样品成分复杂、配方更新较快、缺乏可用于生产控制和检测工作使用的白色金合金标准样品, 特别是含钯配方的标准样品。采用特殊的熔炼铸造工艺研制了主要成分为金、银、铜、锌、镍、钯、铟和铁等8种元素, 金的质量分数范围为80%~37.5%的白色金合金标准样品。利用能量色散型X射线荧光光谱仪(XRF)、波长色散型XRF、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)和电位滴定仪等仪器设备对标准样品进行均匀性检验、稳定性测试、化学定值等, 结果表明标准样品的均匀性和稳定性良好, 定值准确, 工作曲线线性良好。因此, 该标准样品作为国家标准样品, 可应用于白色金合金饰品的分析方法的确认及检测过程中的质量控制。

**关键词:** 标准样品; 白色金合金; 定值; 均匀性; 稳定性; X射线荧光光谱法(XRF)

**中图分类号:** O652.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0199-07

## The Development of "Certified Reference Material for White Gold Alloy"

LAN Yan<sup>1</sup>, CHEN Shichang<sup>2</sup>, WANG Xiaoping<sup>1\*</sup>, LIU Luoyuan<sup>3</sup>, ZHANG Xiaohu<sup>1</sup>,  
GUAN Fuzheng<sup>3</sup>, ZOU Zhenyu<sup>4</sup>, CHEN Wenjuan<sup>4</sup>, LUO Zhigao<sup>4</sup>, LI Xunhe<sup>1</sup>

(1. NGTC Gems & Jewelry Institute of Shenzhen, Shenzhen 518020, Guangdong, China; 2. Chow Tai Fook Jewellery (Shenzhen) Co. Ltd., Shenzhen 518081, Guangdong, China; 3. National Gemstone Testing Center Shenzhen Lab, Shenzhen 518020, Guangdong, China; 4. Shenzhen Chow Tai Fook Jewellery Manufacturing Co. Ltd., Shenzhen 518081, Guangdong, China)

**Abstract:** Due to the complex composition and fast formula update of white gold alloy samples in China, there was shortage of Certified Reference Material (CRMs) for white gold alloy, especially the ones containing palladium to be used in production control and testing. Therefore, the CRMs for white gold alloy with the major ingredient of Au, Ag, Cu, Zn, Ni, Pd, In, Fe and Au mass fraction of 80%~37.5% were developed by the project team. The homogeneity, stability and certification of standard samples were tested by XRF spectrometry, ICP-AES, muffle and potentiometric titration. The results confirm that the homogeneity, stability and linearity of working curve of the standard samples are satisfactory, and the certification is accurate. Therefore, the standard samples as the national standard samples can be applied to the detection of white gold alloy jewelry, the validation of analytical methods and quality control in the production process.

**Key words:** Certified Reference Material (CRMs); white gold alloy; homogeneity; certification; stability; X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

收稿日期: 2018-11-05

第一作者: 兰 延, 男, 硕士, 教授级高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石、贵金属检验和检验设备研发。E-mail: 858lan@163.com

\*通讯作者: 王小清, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 珠宝玉石、贵金属检验。E-mail: 369460958@qq.com

白金合金是一种以金元素为主, 含银、铜、锌、镍、钯、铑等其他杂质元素的白色贵金属合金。其硬度和韧性高, 铸造性能好, 能设计和制作出复杂、精美而又牢固的首饰, 在国内首饰市场上占据极大的比例。通常情况下白色 K 金主要是加入镍元素来调节 K 金的颜色和白度<sup>[1]</sup>。由于欧盟提出镍释放指令, 大量的生产厂家降低白色 K 金中的镍含量, 甚至部分白色 K 金加入价格昂贵的钯元素, 用以替代镍元素, 因此市场上出现了一定数量的含钯配方白色 K 金饰品。

目前国内白金合金主要有 18K、14K、10K 等纯度, 珠宝质检机构主要使用 X 射线荧光光谱法 (XRF)<sup>[2]</sup>来测定其质量分数, 而 XRF 测试结果的准确度很大程度上依赖于标准样品<sup>[3]</sup>。近年来, 首饰行业内的白金合金饰品配方及产品结构发生明显的变化, 但相应的白金合金标准样品短缺、不匹配的问题一直没有得到解决<sup>[4]</sup>。标准样品的缺乏和不匹配, 导致白金合金饰品的检测结果产生偏差, 严重制约了我国贵金属检测行业乃至整个贵金属首饰行业的发展。为规范市场, 统一白金合金饰品检测的“标尺”, 提高白金合金饰品检测的准确度

和效率, 根据国家规范化要求, 在各协作单位的大力支持与配合下, 本文研发了更适合当前检测需求、质量分数梯度更加合理的白金合金标准样品。

## 1 标准样品的制备

白金合金标准样品的制备经历了: 市场调研→任务申报→成分设计→配料→感应炉熔炼→连续铸造→退火→均匀性初检→轧制(中间退火)→冲压制片等十余道工序<sup>[5]</sup>。

根据市场调研及大量抽样测试分析结果, 将标准样品主元素金的质量分数设计为 80.00%~37.5%, 涵盖了市场上白金合金的质量分数范围。通过科学合理的投料配比、感应炉熔炼、惰性气体保护下连续铸造、电磁搅拌等工艺, 进行标准样品铸锭的加工制备。将标准样品铸锭进行退火, 以达到改善加工性能, 细化晶粒, 消除残余应力, 减少变形与裂纹倾向, 避免样品在压片过程中出现爆裂, 最终将铸锭压制成  $\Phi 15 \times 0.25$  mm, 编号为 SZB301-312 的圆片。该标准样品成品见图 1。



图 1 白金合金标准样品成品图 Fig.1 Photo of CRMs for White Gold Alloy

## 2 测试仪器及试剂材料

### 2.1 仪器

X 荧光光谱仪: 天瑞 Smart100 能量色散型、日本岛津 EDX-7000 能量色散型、日本岛津 XRF-1800 波长色散型; 马弗炉: 温差小于 10℃; 分金篮: 20 孔; 分析天平: 感量 0.01 mg、0.1 mg; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)Thermo iCAP 7400: 测定条件为功率 1150 W, 流量 0.5 L/min; 电位滴定仪: 万通 888, 最小加液体积 0.002 mL。

### 2.2 试剂材料

铅箔, 分析纯; 银, 99.99%以上; 标准金, 99.99%; 铜丝, 99.99%; 盐酸, 优级纯; 硝酸, 优

级纯; Pd、Cu、Ag、Bi、Cd、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Pb、Rh、Ru、Sn、Ti、Zn、Mg、Si、Al、Cr 标准溶液; 分析纯亚硫酸, 碘化钾, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 二甲酚橙, 邻菲罗琳, 硫脲, 抗坏血酸, 丁二酮肟, 亚硝酸钠, 百里酚蓝, 酒精, 氯化铵等。

## 3 测试方法

### 3.1 均匀性初检

良好的均匀性是标准样品应具备的基本属性之一, 为保证本标准样品的均匀性, 需对其进行严格的均匀性初检及均匀性复检<sup>[6]</sup>。通过均匀性初检可

初步判断标准样品是否均匀,有助于决定下一步是直接进行后续工作还是需要及时重新回炉重熔,以达到可提高研制效率,节省制作成本与时间的目的。白金合金铸锭为十二条长 150~200 mm、厚 5 mm、宽 37 mm 的长方体铸锭,由于铸锭较薄,均匀性初检仅对长度方向(即纵向)进行检验。在每条铸锭头尾两端各取 5 个样品,用化学法进行分析测试,每个点分析两个平行样取平均值作为一个结果去处理,利用  $t$  检验法对测试数据进行统计分析<sup>[7]</sup>。

### 3.2 均匀性终检

分别从十二组冲压好的标准样品圆片中随机抽取 16 片,每片取 3 个测试点,采用将测量趋势与标准样品趋势分离的方式交替测量标准样品,用日本岛津 EDX-7000 能量色散荧光光谱仪和日本岛津 XRF-1800 波长色散 X 荧光光谱仪对样品进行测试。采用方差法进行均匀性检验。

### 3.3 化学定值

定值是对标准样品特性量值进行赋值的过程。国家珠宝玉石质量监督检验中心,郑州轻金属研究院检测实验室等 8 家国内权威实验室参与白金合金标准样品的协作定值。定值前,向定值单位通报了标准样品的制备、加工基本情况,并制定详细的定值方法指导,指明定值过程中应注意的事项。采用公认的、可溯源的国家标准或者国际标准法进行定值,每种元素的测试方法基本要求为两种以上不同原理的方法:主元素金采用火试金法<sup>[8]</sup>测试,其他杂质元素分别采用 ICP-AES、碘化钾电位滴定法、硫脲析出 EDTA 络合返滴定法及二甲基乙二醛肟重量法<sup>[9]</sup>进行测试。

每家定值单位报出各 4 个独立测试结果<sup>[10]</sup>,共收集到 8 家实验室 2112 个数据,数据汇总后对各实验室组内、组间数据精度和平均值进行统计学分析:分别用狄克逊检验法、夏皮罗-威尔克检验法和科克伦检验法对各组数据进行异常值检验、正态性检验及等精度检验。测试数据经上述方法检验合格后,计算标准样品的标准值和不确定度<sup>[11]</sup>。数据按 GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判断》进行数值修约,误差用收尾法处理。

### 3.4 工作曲线线性及生产考核

随机抽取一组标准样品,用 XRF 绘制标准样品工作曲线,检查其线性相关系数  $r$ 。

为了检查本标准样品的应用效果,由深圳市爱

迪尔珠宝股份有限公司和周大生珠宝股份有限公司等国内多家大型珠宝首饰加工企业进行了试用,并对标准样品进行了试用评价。委托深圳市周大福珠宝制造有限公司贵金属检测中心使用本标准样品对未知成色的白金合金样品进行测试,比较其 XRF 分析结果与化学法分析结果的差异。

### 3.5 稳定性测试

稳定性测试需在一定时间间隔内对样品进行多次测量,要求分析方法再现性良好。XRF 法具有再现性良好的特点,因此标准样品所有元素均采用 XRF 法进行。对均匀性检验合格的标准样品,由同一测试人员使用同一台 XRF 并在其他测试条件均相同的情况下,每隔一个月,进行为期 6 个月的稳定性测试<sup>[12]</sup>。观察标准样品稳定性测试数据随测试时间变化的趋势,采用  $t$  检验法检验稳定性测试数据,并计算标准样品的有效期<sup>[13]</sup>。

## 4 结果与讨论

### 4.1 均匀性初检

用  $t$  检验法统计标准样品的各元素  $t_0$  值,结果见表 1,  $t$  临界值为 2.306。分析测试数据表明:标准样品的各元素  $t_0$  检验值均小于临界值,说明标准样品头尾两端无显著差异,样品通过均匀性初检。

表 1 白金合金标准样品各元素  $t_0$  检验值

Tab.1 The  $t_0$  test values of CRMs for white gold alloy

标准样品 编号	$t_0$ 检验值							
	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Pd	In	Fe
SZB301	0.905	0.696	0.179	1.376	2.203	/	1.541	/
SZB302	0.820	1.936	1.705	2.049	1.127	/	/	/
SZB303	0.487	0.272	1.139	1.590	1.392	/	/	/
SZB304	0.957	/	1.062	0.141	2.151	/	1.711	/
SZB305	1.607	0.938	1.147	2.045	/	/	/	/
SZB306	0.106	0.425	1.387	0.664	/	/	/	/
SZB307	1.561	0.194	0.266	2.094	/	2.059	1.859	1.023
SZB308	1.986	0.563	1.807	0.586	/	1.100	0.943	/
SZB309	1.542	1.607	1.736	2.090	/	2.194	0.138	/
SZB310	0.591	0.496	0.794	1.998	/	0.645	0.885	/
SZB311	1.238	1.276	0.916	1.711	/	0.946	1.847	/
SZB312	1.663	1.376	0.579	1.426	/	0.646	0.134	/

#### 4.2 均匀性终检

用方差法对检测数据进行统计分析, 则自组间自由度  $\nu_1=15$ , 组内自由度  $\nu_2=32$ , 显著性水平  $\alpha=0.05$ , 临界值  $F_{\alpha}=1.99$ 。计算标准样品各元素的  $F$  值, 结果见表 2。结果表明, 标准样品各元素的  $F$  检验值均小于临界值 1.99, 样品均匀性复检合格。

#### 4.3 定值结果

数据统计分析表明, 各定值实验室的测试数据无异常值、符合正态分布、等精度。因此, 取 8 家实验室测试数据的平均值作为标准样品的标准值。按照 JJG1059《测量不确定度评定与表示》对标准样品进行不确定度评定, 标准样品的标准值和扩展不确定度见表 3。

表 3 白色金合金标准样品定值结果

Tab.3 Certification of CRMs for white gold alloy

标准样品编号	Au		Ag		Cu		Zn		Ni		Pd		In		Fe	
	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度	标准值	扩展不确定度
SZB301	79.99	0.02	0.40	0.01	12.84	0.04	2.33	0.04	4.02	0.04	/	/	0.39	0.02	/	/
SZB302	74.96	0.02	0.73	0.01	13.56	0.06	3.23	0.04	7.40	0.03	/	/	/	/	/	/
SZB303	66.72	0.02	2.02	0.03	22.35	0.05	4.15	0.04	4.66	0.04	/	/	/	/	/	/
SZB304	58.48	0.03	/	/	26.89	0.07	5.57	0.03	8.42	0.05	/	/	0.40	0.01	/	/
SZB305	41.69	0.03	42.15	0.05	11.87	0.03	3.92	0.04	/	/	/	/	/	/	/	/
SZB306	37.48	0.02	45.25	0.07	12.72	0.04	4.15	0.05	/	/	/	/	/	/	/	/
SZB307	79.88	0.04	12.26	0.04	0.55	0.02	2.70	0.03	/	/	4.07	0.04	0.20	0.01	0.11	0.01
SZB308	75.09	0.04	11.05	0.04	3.25	0.04	1.33	0.02	/	/	8.72	0.04	0.24	0.02	/	/
SZB309	70.05	0.06	13.33	0.04	3.94	0.04	1.61	0.04	/	/	10.51	0.06	0.28	0.02	/	/
SZB310	66.76	0.04	18.32	0.05	5.35	0.03	2.29	0.04	/	/	6.71	0.04	0.39	0.02	/	/
SZB311	58.55	0.04	21.65	0.05	6.42	0.05	2.57	0.04	/	/	10.02	0.06	0.46	0.02	/	/
SZB312	55.97	0.04	22.97	0.06	6.76	0.05	2.34	0.03	/	/	10.96	0.07	0.47	0.02	/	/

#### 4.4 工作曲线制作

白色金合金标准样品工作曲线相关系数  $r$  均达到 0.995 以上, 符合设计要求。SZB301-SZB304 金元素工作曲线(适合于含 Ni 配方的白色金合金)见图 2, SZB305-SZB312 金元素工作曲线(适合于含 Pd 配方的白色金合金及低含量白色金合金)见图 3。SZB301-SZB304 银、铜、锌、镍元素工作曲线(适合于含 Ni 配方的白色金合金)见图 4~图 7, SZB305-SZB312 银、铜、锌、钯、铟元素工作曲线(适合于含 Pd 配方的白色金合金及低含量白色金合金)见图 8~图 12。

表 2 白色金合金标准样品各元素  $F$  检验值

Tab.2  $F$ -test values of elements in CRMs for white gold alloy

标准样品编号	F 检验值							
	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Pd	In	Fe
SZB301	1.025	1.086	1.338	1.171	1.048	/	1.063	/
SZB302	1.284	1.093	1.337	1.331	1.170	/	/	/
SZB303	1.282	1.129	1.158	1.232	1.325	/	/	/
SZB304	1.325	/	1.136	1.205	1.215	/	1.318	/
SZB305	1.310	1.266	1.006	1.108	/	/	/	/
SZB306	1.318	1.309	1.236	1.012	/	/	/	/
SZB307	1.279	1.219	1.108	1.278	/	1.312	1.018	1.261
SZB308	1.079	1.158	1.249	1.171	/	1.260	1.100	/
SZB309	1.271	1.250	1.288	1.323	/	1.322	1.273	/
SZB310	1.292	1.192	1.139	1.150	/	1.299	1.070	/
SZB311	1.123	1.090	1.253	1.134	/	1.323	1.222	/
SZB312	1.284	1.216	1.253	1.304	/	1.335	1.138	/

#### 4.5 稳定性测试

以  $X$  代表时间, 以  $Y$  代表标准物质稳定性测试数据拟合, 计算直线斜率绝对值  $|b_1|$  和  $t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$ , 比较两者的大小: 若  $|b_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$ , 则标准样品在检测期间是稳定的, 反之则不稳定, 结果见表 5。表 5 数据表明所有的  $|b_1|$  均小于  $t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$ , 表明样品测试期间未观测到不稳定性。

以标准样品 6 个月的稳定性测试数据为基准, 分别推算标准样品 10 年和 15 年的长期稳定性的不确定度, 计算结果见表 6。比较表 6 不同时间的不确定度估计值, 借鉴国内外光谱标准样品的使用和

保存情况, 在规定的保存条件下, 本标准样品的有效期定为 15 年。

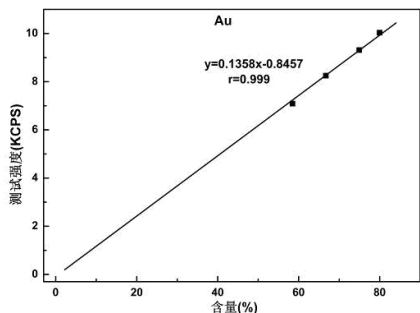


图 2 SZB301-SZB304 Au 工作曲线

Fig.2 Au work curve of SZB301-SZB 304

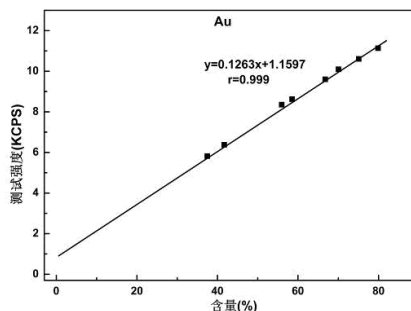


图 3 SZB305-SZB312 Au 工作曲线

Fig.3 Au work curve of SZB305-SZB 312

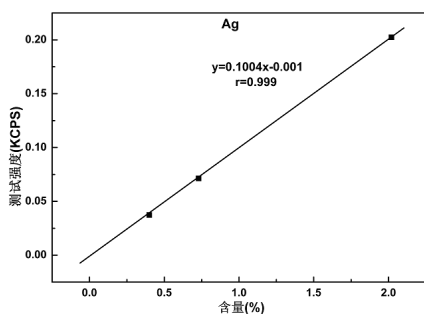


图 4 SZB301-SZB304 Ag 工作曲线

Fig.4 Ag work curve of SZB301-SZB 304

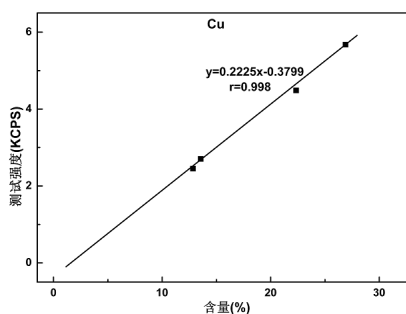


图 5 SZB301-SZB304 Cu 工作曲线

Fig.5 Cu work curve of SZB301-SZB 304

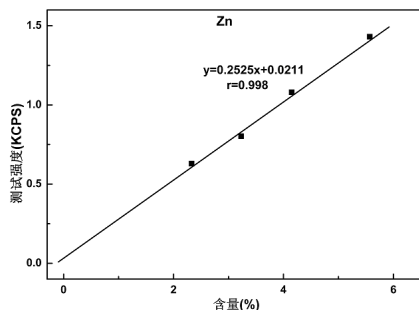


图 6 SZB301-SZB304 Zn 工作曲线

Fig.6 Zn work curve of SZB301-SZB 304

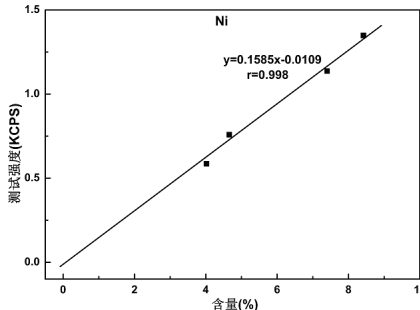


图 7 SZB301-SZB304 Ni 工作曲线

Fig.7 Ni work curve of SZB301-SZB 304

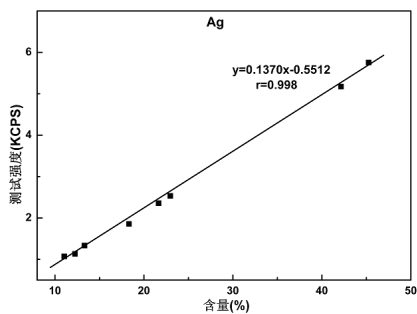


图 8 SZB305-SZB312 Ag 工作曲线

Fig.8 Ag work curve of SZB305-SZB 312

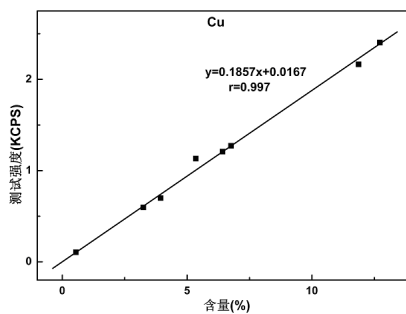


图 9 SZB305-SZB312 Cu 工作曲线

Fig.9 Cu work curve of SZB305-SZB 312

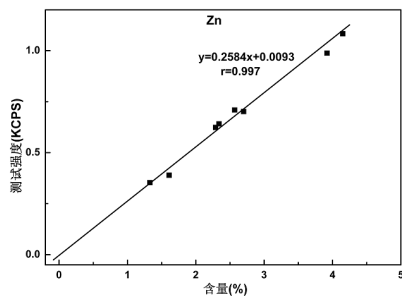


图 10 SZB305-SZB312 Zn 工作曲线

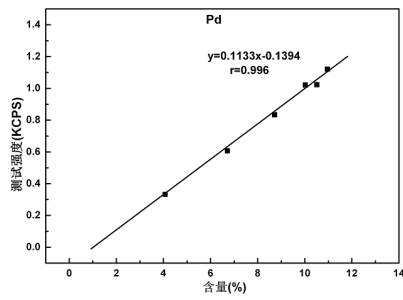


图 11 SZB305-SZB312 Pd 工作曲线

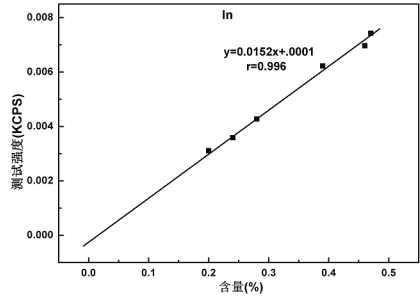


图 12 SZB305-SZB312 In 工作曲线

Fig.10 Zn work curve of SZB305-SZB 312 Fig.11 Pd work curve of SZB305-SZB 312 Fig.12 In work curve of SZB305-SZB 312

表 4 白色金合金标准样品稳定性测试数据检验结果

Tab.4 Test result of stability test data of CRMs for white gold alloy

标 样编 号	Au		Ag		Cu		Zn		Ni		Pd	
	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$	$ b_1 $	$t_{0.95,n-2} \cdot s(b_1)$
SZB301	0.0005	0.0018	0.0001	0.0032	0.0007	0.0034	0.0009	0.0042	0.0015	0.0036	/	/
SZB302	0.0009	0.0020	0.0003	0.0037	0.0001	0.0042	0.0027	0.0043	0.0003	0.0042	/	/
SZB303	0.0004	0.0015	0.0009	0.0032	0.0018	0.0029	0.0040	0.0043	0.0005	0.0044	/	/
SZB304	0.0017	0.0040	/	/	0.0019	0.0044	0.0005	0.0041	0.0003	0.0043	/	/
SZB305	0.0011	0.0037	0.0022	0.0040	0.0004	0.0037	0.0003	0.0040	/	/	/	/
SZB306	0.0003	0.0024	0.0001	0.0046	0.0003	0.0042	0.0012	0.0038	/	/	/	/
SZB307	0.0009	0.0034	0.0001	0.0040	0.0022	0.0026	0.0012	0.0042	/	/	0.0033	0.0044
SZB308	0.0017	0.0042	0.0007	0.0040	0.0035	0.0044	0.0004	0.0039	/	/	0.0010	0.0040
SZB309	0.0013	0.0041	0.0008	0.0044	0.0007	0.0042	0.0013	0.0033	/	/	0.0008	0.0045
SZB310	0.0009	0.0034	0.0034	0.0044	0.0014	0.0034	0.0001	0.0041	/	/	0.0009	0.0034
SZB311	0.0021	0.0046	0.0003	0.0037	0.0006	0.0035	0.0035	0.0040	/	/	0.0007	0.0034
SZB312	0.0006	0.0045	0.0011	0.0035	0.0013	0.0038	0.0002	0.0031	/	/	0.0016	0.0043

表 5 白色金合金标准样品金元素长期稳定性( $Sr$ )的不确定度估计值

Tab.5 Estimated uncertainties of long-term stability ( $Sr$ ) of CRMs for white gold alloy

样品编号	$Sr$ (Au)		$Sr$ (Ag)		$Sr$ (Cu)		$Sr$ (Zn)		$Sr$ (Ni)		$Sr$ (Pd)	
	120 d	180 d	120 d	180 d	120 d	180 d	120 d	180 d	120 d	180 d	120 d	180 d
SZB301	0.078	0.117	0.139	0.209	0.147	0.220	0.181	0.272	0.156	0.233	/	/
SZB302	0.087	0.130	0.160	0.240	0.179	0.269	0.187	0.280	0.180	0.270	/	/
SZB303	0.065	0.097	0.138	0.207	0.124	0.186	0.185	0.277	0.192	0.288	/	/
SZB304	0.173	0.260	/	/	0.191	0.286	0.176	0.264	0.187	0.280	/	/
SZB305	0.159	0.238	0.171	0.257	0.160	0.240	0.171	0.256	/	/	/	/
SZB306	0.104	0.156	0.197	0.295	0.179	0.269	0.164	0.246	/	/	/	/
SZB307	0.147	0.220	0.174	0.262	0.112	0.169	0.179	0.269	/	/	0.188	0.282
SZB308	0.182	0.272	0.173	0.260	0.191	0.287	0.170	0.255	/	/	0.171	0.257
SZB309	0.178	0.267	0.191	0.286	0.181	0.272	0.142	0.213	/	/	0.196	0.294
SZB310	0.149	0.223	0.190	0.285	0.148	0.222	0.176	0.264	/	/	0.145	0.217
SZB311	0.197	0.295	0.160	0.240	0.151	0.226	0.172	0.258	/	/	0.146	0.218
SZB312	0.196	0.294	0.152	0.228	0.163	0.245	0.133	0.200	/	/	0.185	0.277

## 5 结论

本文介绍了白色金合金标准样品研制过程中的均匀性检验、标准样品定值、生产考核和稳定性测试等工作,主要内容为:

1) 用化学法对标准样品进行均匀性初检,用XRF法对标准样品进行均匀性终检,结果表明标准样品具有良好的均匀性。

2) 8家权威的实验室对标准样品进行协作定值,用狄克逊检验、夏皮罗-威尔克检验、科克伦检验等方法对定值数据进行检验,检验结果表明测试数据无异常值、正态分布、等精度,符合统计学要求,定值数据准确可靠。

3) 依据定值数据计算标准样品的标准值和扩展不确定度。结果表明,标准样品SZB301-312的金元素的标准值分别为79.99%、74.96%、66.72%、58.48%、41.69%、37.48%、79.88%、75.09%、70.05%、66.76%、58.55%和55.97%,定值结果与最初的设计值接近,元素扩展不确定度均不超过0.07%,不确定度水平满足日常检测白色金合金首饰要求。

4) 通过制作标准样品的工作曲线,可知标准样品工作曲线相关系数均达到0.995以上,线性关系良好。使用标准样品工作曲线分析生产考核样品,分析结果显示,生产考核样品的XRF测试结果与化学分析结果差异较小,说明本标准样品可应用于日常白色金合金饰品检测。

5) 对标准样品进行为期6个月的稳定性检测,检测结果表明本文研制的白色金合金标准样品元素质量分数测试值随时间变化波动极小,未观察到不稳定性,所以本标准样品具有稳定的化学性质,良好的分析重现性。

本标准样品已通过全国标准样品技术委员会有色金属分技术委员会的鉴定,可用于量值的传递和溯源,检定和校准测量仪器,评价测试方法,制定工作标准,保证产品质量,考核操作人员的技术水

平等。

### 参考文献:

- [1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-2.
- [2] 王东辉, 伏荣进, 李素青, 等. 贵金属合金首饰中贵金属质量分数的测定 ICP 光谱法: GB/T 21198.6-2007[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2007.
- [3] 杨佩, 周涛, 段体玉, 等. 首饰贵金属质量分数的测定 X 荧光分光光谱仪: GB/T18043-2013[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2013.
- [4] 方卫, 李青, 马媛, 等. 我国贵金属标准物质研制状况及发展趋势[J]. 云南冶金, 2012, 41(5): 79-89.
- [5] 于亚东, 王顺安, 韩永志, 等. 标准物质的研制管理与应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010: 102.
- [6] 王向红, 高兰, 刘英, 等. 有色金属产品分析用标准样品技术规范: YS/T409-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [7] 何瑞华, 陈超五, 袁正. 标准样品工作导则(5)化学成分标准样品技术通则: GB/T15000.5-1994 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [8] 李素青, 范积芳, 李武军, 等. 金合金首饰 金量的测定 灰吹法(火试金法): GB/T19288-2006[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2006.
- [9] 程佑法, 祝培明, 张凤霞, 等. 黄金首饰质量分数的检测方法和质量控制[J]. 黄金, 2013, 34(8): 5-9.
- [10] 胡晓燕, 吴忠祥, 王向红, 等. 标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般方法和统计方法: GB/T15000.2-2008/ISO Guide35:2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [11] 徐建平, 沈克, 谌文华. 光谱标准样品定值的不确定度和标准样品的不均匀性[J]. 化学分析计量, 2000, 9(3): 8-9.
- [12] 兰延, 李国贵, 陈世昌, 等. 《足金标准样品》的研制[J]. 2015 中国珠宝首饰学术交流会, 2015: 338-343.
- [13] 丁汀, 陈世昌, 张树朝, 等. 《玫瑰色金合金标准样品》的研制[J]. 2015 中国珠宝首饰学术交流会, 2015: 344-349.

收稿日期: 2018-11-05

第一作者: 兰 延, 男, 硕士, 教授级高级工程师, 研究方向: 珠宝玉石、贵金属检验和检验设备研发. E-mail: 858lan@163.com

\*通讯作者: 王小清, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 珠宝玉石、贵金属检验. E-mail: 369460958@qq.com