

ICS 39.060
Y 88



中华人民共和国国家标准

GB/T 18043—2013
代替 GB/T 18043—2008

首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法

Jewellery—Determination of precious metal content—
Method using X-Ray fluorescence spectrometry

2013-12-17 发布

2014-03-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

中华人民共和国
国家标准
首饰 贵金属含量的测定
X射线荧光光谱法
GB/T 18043—2013

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 26 千字
2013年12月第一版 2013年12月第一次印刷

书号: 155066·1-47984 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18043—2008《首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法》，与 GB/T 18043—2008 相比，主要有如下变化：

- 对适用范围进行修订，明确该检验方法为筛选检测；
- 增加了术语部分；
- 详细描述了 X 射线荧光光谱法的基本原理，从工作原理上明确阐述该方法的适用范围；
- 提高了本方法对 X 射线荧光光谱仪分辨率的要求；
- 细化了检测流程，明确本方法的操作步骤；
- 增加了按照测量结果范围进行筛选判定的内容说明及图示；
- 增加了方法局限性说明；
- 增加了附录 A、附录 B 和附录 C。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256)归口。

本标准起草单位：国家金银制品质量监督检验中心(南京)、国家首饰质量监督检验中心、中国计量科学研究院、国家珠宝玉石质量监督检验中心、国家金银制品质量监督检验中心(上海)、国家黄金钻石制品质量监督检验中心、天津市产品质量监督检测技术研究院、成都市产品质量监督检验院。

本标准主要起草人：杨佩、杨鹤、周涛、段体玉、李素青、柯捷、谢启耀、程佑法、曹维宇、沈洋、王东辉、沈美冬、方名成、刘化峰、王春生、李玉鹏、李国贵、李武军。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：

- GB/T 18043—2000、GB/T 18043—2008。

引 言

应用本标准的检测实验室有必要制定人员、设施和环境条件、设备(含工作标准物质)、不确定度评估等实施细则。

使用本标准时有必要参照附录 A、附录 B、附录 C 进行样品检测、数据处理和结果判定。

首饰 贵金属含量的测定

X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了应用 X 射线荧光光谱测定首饰中贵金属含量的方法及要求。

本标准适用于首饰和其他工艺品的定性分析及其中的贵金属(金、银、铂、钯)含量的筛选检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 11887 首饰 贵金属纯度的规定及命名方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

筛选 screening

初步量化被检物中待测元素含量的一种分析方法。

3.2

工作标准物质 working reference material

具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性的,用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质,在无国家有证标准物质和国家标准样品的情况下,实验室自制的特性量值可溯源的标准物质。

4 方法原理

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)。

5 仪器和设备

5.1 X 射线荧光光谱分析仪:锰元素在 5.89 keV 能量位置的峰,分辨率优于 170 eV。

5.2 金、银、铂、钯等标准物质:国家标准物质或工作标准物质。工作标准物质应经适当方法准确定值,并可溯源。

6 测试方法

6.1 仪器的校核

根据仪器的具体要求定期进行校核。

6.2 测试条件

6.2.1 实验室的环境条件应满足相应的仪器要求。

6.2.2 仪器达到稳定状况后,方可进行测量。

6.2.3 测定标准物质,根据其各元素含量的标准值和强度值建立工作曲线。

6.3 测试方法

6.3.1 检查样品品种、印记、外观等。

6.3.2 定性分析,确定样品主元素和杂质元素组分。

6.3.3 根据定性分析结果,选择纯度等级与杂质组分基本匹配的标准物质,每个标准物质测量不少于3次,重复测量后求得平均值,再以其各元素含量的标准值和相应平均值为参数,绘制校正曲线,求出校正曲线的线性方程。

6.3.4 实验室应对校正曲线进行验证,若漂移较大应重新建立。

6.3.5 测试样品,根据6.3.3建立的校正曲线,将测量值代入校正曲线的线性方程,计算得到样品测量值的校正值。

6.3.6 每件样品选取不少于三个有代表性的、不同位置的测试点,通过重复测量计算其平均值。

6.3.7 样品的测量结果(多次测量得到的校正值的平均值)以千分数表示,保留到个位。

7 影响测量结果的因素

由于首饰产品的特殊情况,受方法原理的限制,在使用本方法时检测人员应了解和熟悉以下影响测量结果的因素(这些影响因素在不同情况下将对特征谱线强度的采集产生很大的影响,甚至造成误判):

- 被测样品与标准物质所含元素组分和含量有较大的差异;
- 被测样品的表面有镀层或经化学处理;
- 测量时间;
- 样品的形状;
- 样品测量的面积;
- 贵金属的含量多少;
- 被测样品的均匀程度(包括偏析和焊药等)。

8 测量结果的处理

8.1 考虑第7章中的各种影响因素,检测实验室应对测量结果做不确定度评估(评估方法参照附录B进行),根据评估结果确定测量结果范围(测量结果 \pm 测量不确定度)。随贵金属主含量的降低,测量结果范围将增大。

8.2 按照测量结果范围进行筛选判定:

- a) 符合:测量结果范围下限大于或等于标称值低限。
- b) 不符合:测量结果范围上限小于标称值低限。但本标准不能单独作为不符合判定依据。

- c) 无法判定:测量结果范围包含标称值低限。可选择采用附录 C 的方法进行样品处理和结果计算,也可依据 GB 11887 中规定的仲裁方法对样品进一步分析。

8.3 判定结果可给出检测定性结论或依据 GB 11887 出具相对应的纯度范围。

9 局限性

9.1 因存在标准物质与被测样品在组分、形状等方面的差异性;测试元素范围不确定;表层测量等诸多影响因素,使用本标准判定符合的样品也存在一定的方法风险。

9.2 检验结果存在争议的,应依据 GB 11887 中规定的仲裁方法进行检验。

9.3 贵金属纯度标称值为 999‰ 的含焊料样品的测试值,应考虑样品中焊药所占的比例。在计算具体的测量结果时要进行加权计算。

附录 A
(资料性附录)

X 射线荧光光谱法测定贵金属含量检验流程图

应用本方法测定贵金属含量的检验流程图见图 A.1。

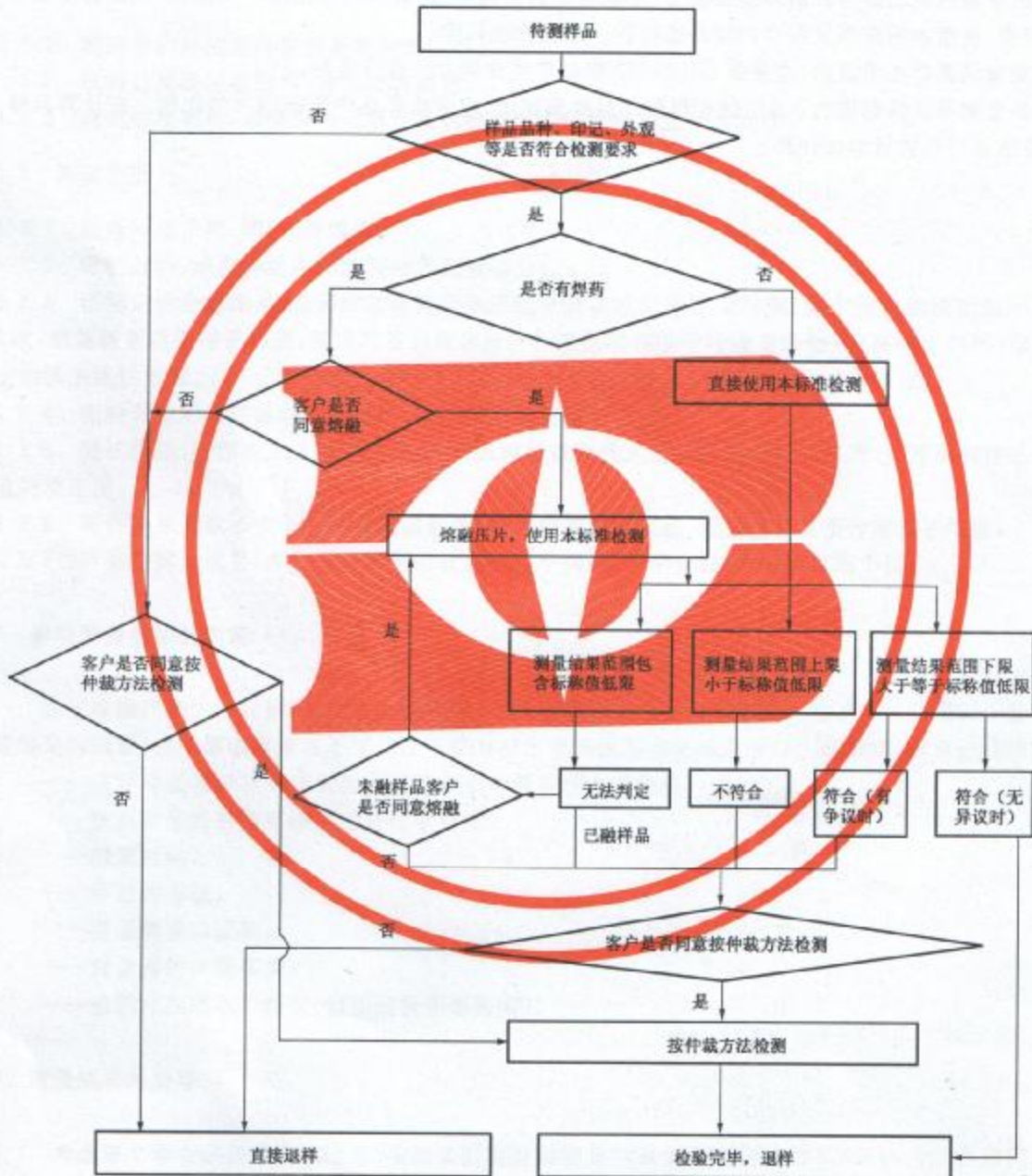


图 A.1 X 射线荧光光谱法测定贵金属含量检验流程图

附录 B
(资料性附录)

X 射线荧光光谱法测定贵金属含量的不确定度评估方法及示例

B.1 不确定度评估方法

B.1.1 通则

采用 X 射线荧光光谱(XRF)法进行贵金属含量测定时,需用标准物质对仪器测量结果进行校正,校正方法采用外部标准曲线法,标准曲线以测量值与标准值作图,采用最小二乘法进行线性拟合。

测量结果的不确定度评定,应充分考虑标准物质、测量重复性、样品均匀性、标准曲线线性、实际样品与标准物质的一致等因素。

B.1.2 不确定度的来源

B.1.2.1 A 类不确定度:测量重复性与样品均匀性 u_a 。

B.1.2.2 B 类不确定度:标准物质的不确定度 u_b 、校正曲线线性不确定度 u_c 、样品的不一致性 u_d (根据实际测量情况做出估算)。

B.1.3 不确定度的评定

B.1.3.1 A 类不确定度

测量重复性与样品均匀性不确定度 u_a 按照式(B.1)多次仪器测量和样品不同部位的测量值的相对标准偏差 RSD%和测量次数 N 计算:

$$u_a = \frac{\text{RSD}\%}{\sqrt{N}} \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

- u_a ——测量重复性、样品均匀性不确定度;
- RSD% ——相对标准偏差;
- N ——测量次数。

B.1.3.2 B 类不确定度

B.1.3.2.1 标准物质的不确定度 u_b :见标准物质证书。

B.1.3.2.2 校正曲线线性不确定度 u_c :按照式(B.2)进行计算:

$$u_c = \frac{\text{rsd}}{m} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \dots\dots\dots (\text{B.2})$$

式中:

- u_c ——线性不确定度;
- rsd ——校正曲线残余标准偏差,按式(B.3)计算;
- m ——校正曲线斜率;
- N ——未知样品测量次数;

- n —— 标准物质测量次数；
- x_0 —— 未知样品测量后由校正曲线得到的(平均)值；
- \bar{x} —— 不同标准物质标准值的测量平均值；
- x_i —— 标准物质的浓度标准值。

$$rsd = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [x_j - (b + mc_j)]^2}{n - 2}} \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

- rsd —— 校正曲线残余标准偏差；
- x_j —— 标准物质的测量值；
- b —— 校正曲线截距；
- m —— 校正曲线斜率；
- c_j —— 标准物质的浓度标准值；
- n —— 标准物质测量次数。

B.1.4 合成不确定度

合成不确定度按式(B.4)计算：

$$u(x) = \sqrt{u_a^2 + u_b^2 + u_c^2 + u_d^2} \dots\dots\dots (B.4)$$

式中：

- $u(x)$ —— 合成不确定度；
- u_a —— 测量重复性与样品均匀性不确定度；
- u_b —— 标准物质不确定度；
- u_c —— 校正曲线线性不确定度；
- u_d —— 样品不一致性不确定度。

B.1.5 扩展不确定度

测量结果为正态分布,扩展不确定度可按式(B.5)计算：

$$U = 2 \times u(x) \quad (k=2) \dots\dots\dots (B.5)$$

式中：

- U —— 扩展不确定度；
- $u(x)$ —— 合成不确定度。

B.2 不确定度评定示例

B.2.1 足金项链

B.2.1.1 校正曲线的线性不确定度

系列标准物质测量,标准值和测量值见表 B.1。以标准值与测量值做校正曲线,见图 B.1。将表 B.1 中的值代入式(B.2)和式(B.3),计算得到校正曲线的线性不确定度 u_c 为 0.044%。

表 B.1 标准物质测量结果

标准物质	测量值	标准值	标准值相对不确定度 U
GBW02751	99.96	99.994	0.037%
GBW02754a	99.51	99.60	0.07%
GBW02755a	98.85	98.98	0.08%
GBW02756a	97.98	97.99	0.07%
GBW02757a	96.11	96.00	0.07%
GBW02758a	91.73	91.68	0.08%

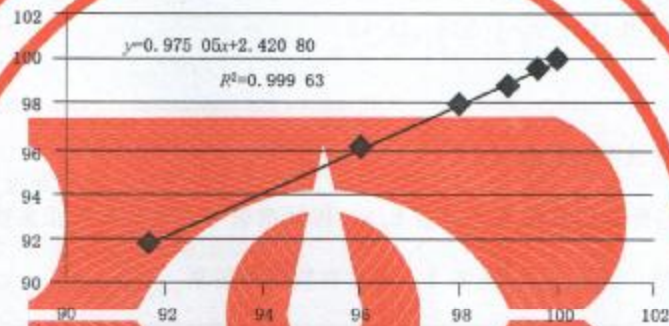


图 B.1 校正曲线绘制图

B.2.1.2 测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度

足金项链样品测量,测量结果及采用校正曲线校正后的结果见表 B.2。

表 B.2 样品测量结果

测量位置	测量值	校正值
主体面 1	99.58	99.66
主体面 2	99.57	99.65
主体面 3	99.58	99.66
链接部 1	99.39	99.46
链接部 2	99.56	99.64
链接部 3	99.57	99.65
平均值		99.62
RSD%		0.08

表 B.2 中数据包含了多次仪器测量和样品不同部位的测量,可认为平均值 RSD% 包含了测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度,测量相对不确定度 u_r 为 $\frac{0.08\%}{\sqrt{6}}=0.035\%$ 。

B.2.1.3 总不确定度评定

根据以上结果分析可得到以下不确定度分量:

测量结果不确定度 u_a : 0.035%;

标准物质不确定度 u_b : 以接近样品测量值的 GBW02754a 为准, $u_b=0.035\%$;

校正曲线的线性不确定度 u_c : 0.044%;

样品不一致性引入的不确定度 u_d 以 0.03% 估算;

合成不确定度可计算为:

$$\sqrt{0.035^2+0.044^2+0.035^2+0.03^2}=0.073\%$$

扩展不确定度为: $U=0.073\% \times 2=1.5\%$ ($k=2$)

最终测量结果可表示为 $(996.2 \pm 1.5)\%$, ($k=2$)

B.2.2 千足金项坠

B.2.2.1 校正曲线的线性不确定度

系列标准物质测量,标准值和测量值见表 B.3。以标准值与测量值做校正曲线,见图 B.2。

表 B.3 标准物质测量结果

标准物质	测量值	标准值	标准值相对不确定度 U
GBW02751	99.99	99.994	0.037%
GBW02754a	99.58	99.60	0.07%

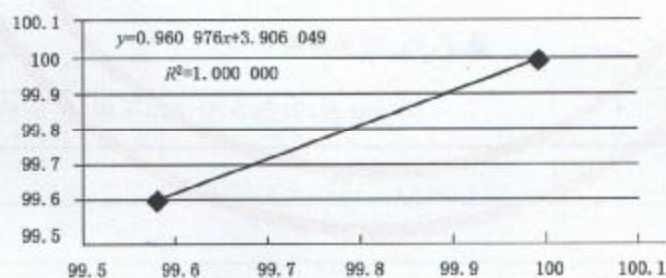


图 B.2 校正曲线绘制图

B.2.2.2 测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度

千足金项坠样品测量,测量结果及采用校正曲线校正后的结果见表 B.4。

表 B.4 中数据包含了多次仪器测量和样品不同部位的测量,可认为平均值 RSD% 包含了测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度,测量相对不确定度 u_r 为 $0.014\%/\sqrt{9}=0.005\%$ 。

表 B.4 样品测量结果

测量位置	测量值	校正值
面 1	99.93	99.94
面 2	99.94	99.95
面 3	99.9	99.91
面 4	99.91	99.92
面 5	99.93	99.94
面 6	99.91	99.92
底 1	99.93	99.94
底 2	99.91	99.92
底 3	99.90	99.91
平均值		99.92
RSD%		0.014

B.2.2.3 总不确定度估算

根据以上结果分析可得到以下不确定度分量:

测量结果不确定度: $u_a = 0.005\%$;

标准物质不确定度 u_b : 以接近样品测量值的 GBW02751 为准, $u_b = 0.019\%$;

样品不一致性引入的不确定度 u_c 以 0.02% 估算;

合成不确定度可计算为:

$$\sqrt{0.019^2 + 0.005^2 + 0.02^2} = 0.028\%$$

扩展不确定度为: $U_i = 0.028\% \times 2 = 0.6\%$ ($k=2$)

最终测量结果可表示为 $(999.2 \pm 0.6)\%$, ($k=2$)

B.2.3 18 K 金项链

B.2.3.1 校正曲线的线性不确定度

系列标准物质测量, 标准值和测量值见表 B.5。以标准值与测量值做校正曲线, 见图 B.3。将表 B.5 中的值代入式(B.2)和式(B.3), 计算得到校正曲线的线性不确定度 u_c 为 0.076% 。

表 B.5 标准物质测量结果

标准物质	测量值	标准值	标准值相对不确定度 U
GBW02759a	84.88	85.00	0.08%
GBW02760a	78.75	78.99	0.08%
GBW02761a	74.67	74.99	0.04%
GBW02762a	69.90	70.00	0.07%
GBW02763a	64.98	64.99	0.06%

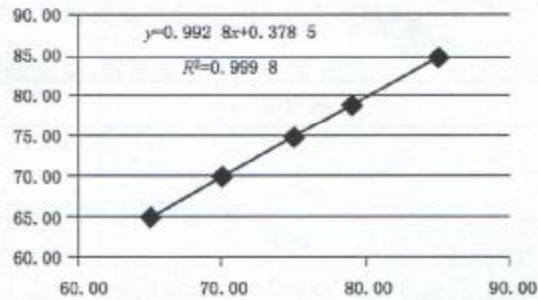


图 B.3 校正曲线绘制图

B.2.3.2 测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度

项链样品测量,测量结果及采用校正曲线校正后的结果如表 B.6。

表 B.6 样品测量结果

测量位置	测量值	校正值
主体面 1	75.60	75.43
主体面 2	76.27	76.10
主体面 3	76.26	76.09
链接部 1	74.70	74.54
链接部 2	75.50	75.33
链接部 3	75.20	75.03
平均值		75.42
RSD%		0.80

表 B.6 中数据包含了多次仪器测量和样品不同部位的测量,可认为平均值 RSD% 包含了测量重复性和样品不均匀性引入的不确定度,测量相对不确定度 u_x 为 $0.8/\sqrt{6} = 0.33\%$ 。

B.2.3.3 总不确定度评定

根据以上结果分析可得到以下不确定度分量:

测量结果不确定度 u_a : 0.33%;

标准物质不确定度 u_b : 以接近样品测量值的 GBW02761a 为准, $u_b = 0.02\%$;

校正曲线的线性不确定度 u_c : 0.076%;

样品不一致性引入的不确定度 u_d 以 0.3% 估算;

合成不确定度可计算为:

$$\sqrt{0.33^2 + 0.02^2 + 0.076^2 + 0.3^2} = 0.46\%$$

扩展不确定度为: $U = 0.46\% \times 2 = 0.92\%$ ($k=2$)

最终测量结果可表示为 $(754.2 \pm 4.6)\%$, ($k=2$)

附 录 C
(资料性附录)
样品处理方法及结果计算

C.1 适用性

有焊药的样品和测量结果为无法判定的样品,经客户同意可以进行熔融压片的,可用本标准方法检测,样品的处理方法及结果计算可采用本附录的方法进行。

C.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和去离子水或相当纯度的水。

C.2.1 1%稀硫酸。

C.2.2 无水乙醇。

C.2.3 耐火砖。

C.3 仪器设备

C.3.1 电子天平:感量 0.01 mg。

C.3.2 轧片机:能轧出 0.1 mm 的薄片。

C.3.3 超声波清洗器。

C.3.4 首饰焊枪。

C.3.5 高温炉或高频感应电炉:温度范围至少在 1 100 °C 以上。

C.3.6 坩埚(瓷坩埚或石墨坩埚)。

C.3.7 长柄不锈钢钳。

C.4 样品处理方法

C.4.1 样品用水清洗,干燥。

C.4.2 取样:3.00 g 以下的样品取其全部;3.00 g 以上的样品对称截取其二分之一。

C.4.3 用电子天平(C.3.1)称重,计为熔融前的质量 m_1 。

C.4.4 选择采用以下两种熔融方式之一进行样品熔融处理:

a) 焊枪熔融

- 1) 将所取样品卷团置于耐火砖(C.2.3)上;
- 2) 用首饰焊枪(C.3.4)将样品熔融;
- 3) 待样品凝固后,趁热浸入 1%稀硫酸(C.2.1)中 5 min~10 min;
- 4) 取出样品,用水清洗干净表面的酸液,干燥。

b) 炉内熔融

- 1) 将灰吹炉或高频感应电炉(C.3.5)预热;
- 2) 将坩埚(C.3.6)称重;

GB/T 18043—2013

- 3) 将截取的样品置于衡重的坩埚(C. 3. 6)中;
- 4) 用长柄不锈钢钳(C. 3. 7)将坩埚(C. 3. 6)置于炉内约 20 min 以上(约 1 g, 视样品的质量延长在炉内的时间)。

C. 4. 5 将经熔融的样品在感量 0. 01 mg 的电子天平(C. 3. 1)上称重, 计为(熔融后的质量) m_2 。

C. 4. 6 在轧压机上将熔融后的样品轧制成约 0. 2 mm 的薄片。

C. 4. 7 按照本标准中 6. 3. 5~6. 3. 6 进行测试。

C. 5 结果计算

C. 5. 1 样品的熔融修正系数按式(C. 1)进行计算:

$$k = \frac{m_2}{m_1} \quad \dots\dots\dots (C. 1)$$

式中:

k —— 熔融修正系数;

m_1 —— 熔融前的样品质量, 单位为克;

m_2 —— 熔融后的样品质量, 单位为克。

计算结果保留到小数点后三位。

C. 5. 2 样品的测量结果(多次测量得到的校正值的平均值)乘以熔融修正系数 k , 得到样品的最终测量结果, 以千分数表示, 保留到个位。



GB/T 18043-2013

版权专有 侵权必究

*

书号: 155066 · 1-47984

定价: 18.00 元