

# 密度法无损测定黄金饰品中含金量<sup>①</sup> 的原理及影响因素讨论

陈丕通

(冶金部天津地质研究院)

**提 要** 本文根据物理学的基本定律,通过严密的数学推导,详细讨论了密度法无损测定黄金饰品含金量的基本原理、影响测定准确度的诸因素以及测量误差的估计等问题,阐明了该法的实用性和局限性。在此基础上初步探索了以 X 射线光谱法与密度法联合,进行金饰品含金量准确测定的途径。

**关键词** 密度法 无损测定·黄金饰品

密度法测定黄金饰品中的金量是一个应用比较广泛的无损检测方法。它通过精确测定金饰品的密度进而计算其含金量。密度的测量最常用的是相对测量法,即把待测物与密度已知的密度标准参考物质进行比较以确定其密度。其中尤以流体静力天平称量法因其精度高、适用范围广而被广泛采用。

## 1 密度法的基本原理

众所周知,浸在流体中的物体,都要受到一个向上的托力作用,在流体静力学中称之为浮力。浮力的大小遵循阿基米德定律。当质量为  $m_s$ 、体积为  $v_s$ 、密度为  $\rho_s$  的金饰品浸在密度为  $\rho_0$  的溶液中时,其所受的浮力为  $f$ ,那么,

$$f = \rho_0 v_s \quad (1)$$

根据密度的定义,  $\rho_s = m_s / v_s$ , 则有

$$\rho_s = m_s \cdot \rho_0 / f \quad (2)$$

纯金饰品的主成份是 Au,微量杂质一般为 Ag 和 Cu。K 金饰品情况就比较复杂,除 Au 外,次要成份一般为 Ag、Cu,有时为达到不同的色泽效果,还掺入一定量的 Ni、Pd 等元素。为讨论方便,本文将金饰品中除 Au 以外的元素合并视为一种成分 X,其质量为  $m_x$ ,体积为  $v_x$ ,密度为  $\rho_x$ 。这样,任何金饰品都可作为 Au 与 X 的“二元”合金来处理。对 Au-X“二元”合金而言,

① 收稿日期 1995.4.5 收回日期 1995.6.27

$$V_S = V_{Au} + V_X \quad (3)$$

$$M_S = M_{Au} + M_X \quad (4)$$

因为  $V_{Au} = M_{Au}/\rho_{Au}$ ;  $V_X = M_X/\rho_X$ ;  $V_S = F/\rho_0$ , 则

$$f/\rho_0 = M_{Au}/\rho_{Au} + M_X/\rho_X \quad (5)$$

将(4)式代入(5)式得:  $F/\rho_0 = m_{Au}/\rho_{Au} + (m_S - M_{Au})/\rho_X$ , 整理后得

$$m_{Au} = \frac{M_S \rho_{Au}}{\rho_{Au} - \rho_X} - \frac{\rho_{Au} \rho_X}{\rho_{Au} - \rho_X} \cdot \frac{F}{f}$$

那么, 金饰品的含金量即 Au 的质量分数  $\omega(Au)$  为

$$\omega_{(Au)} = \frac{\rho_{Au}}{\rho_{Au} - \rho_X} - \frac{\rho_{Au} \rho_X}{\rho_{Au} \rho_X} \cdot \frac{f}{\rho_0 m_S}$$

式中,  $\rho_{Au}$  是已知常数; 对成份确定的金饰品而言,  $\rho_X$  也是常数, 令

$$A = \rho_{Au}/(\rho_{Au} - \rho_X) \quad (6)$$

$$B = \rho_{Au} \rho_X / (\rho_{Au} - \rho_X) \quad (7)$$

$$\text{则 } \omega(Au) = A - B \cdot \frac{f}{\rho_0 m_S} \quad (8)$$

将(2)式代入(8)式, 得

$$\omega(Au) = A - B \frac{1}{\rho_S} \quad (9)$$

由(9)式可知, 金饰品中金的质量分数  $\omega(Au)$  与其密度的倒数呈线性关系。因此测得密度  $\rho_S$ , 可由(9)式算得其含金量  $\omega(Au)$ 。这就是密度法测定金饰品含金量的理论依据。

但是, 在实际应用中必须解决两个问题: 一是  $\rho_S$  的精确测定; 二是正确确定(9)式中系数  $A$  和  $B$  的值。下面就分别讨论之。

## 2 金饰品密度的测定

假设, 在密度为  $\rho_A$  的空气中称得金饰品质量为  $m_S$ ; 在密度为  $\rho_0$  的溶液中称得其浮重为  $G$  而且在称量过程中温度及空气密度均不变, 可以推导出<sup>[1]</sup>:

$$\rho_S = \frac{m_S}{m_S - G} (\rho_0 - \rho_A) + \rho_A$$

由于纯水容易获得高纯度且其密度稳定, 通常以纯水作为密度测量的标准参考物质。此时  $\rho_0$  即为纯水的密度。当温度为 20℃ 时, 水的密度为 0.9982019g/cm<sup>3</sup>; 而同一温度下, 空气的密度约为 0.0012g/cm<sup>3</sup>, 二者相差近千倍。当  $\rho_A$  忽略不计时, 则

$$\rho_S = \frac{m_S}{m_S - G} \rho_0 \quad (10)$$

$m_S$  和  $G$  可通过称量而得,  $\rho_0$  是已知的, 那么  $\rho_S$  就可以由(10)式计算得出。

由(10)式知,  $\rho_S$  的测量准确度取决于  $m_S$  和  $G$  的称量准确度。而  $m_S$  和  $G$  的称量准确度又受到诸多因素的影响, 如液体表面张力的影响, 液体及环境温度的影响, 大气压力变化的影响

以及液面高度的影响,等等。因此,在称量  $m_s$  和  $G$  时,应在气流平稳,温度、湿度变化小,振动小的实验室中进行。称量过程中应设法保持液面高度不变和减少表面张力的影响。作为标准参考物质的纯水应采用新制备的并放置 24h 以上的蒸馏水或离子交换水,称量  $G$  时,应完全赶除可能附在金饰品上的气泡。此外,纯水的密度与温度密切相关,一般情况下当温度变化在  $\pm 20\text{C}$  以内,水的密度( $\rho_w$ )与温度( $t$ )之间基本上呈线性关系。当  $t = 16\text{C} \sim 24\text{C}$  时

$$\rho_w = 1.00229 - 0.000206 t \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (11)$$

在称量  $G$  的同时测得水的温度,即可校正温度的影响。

### 3 系数 $A$ 和 $B$ 的确定

如前所述,系数  $A$  和  $B$  的值与金饰品的成份有关。假设金饰品除金以外的成份  $X$  由  $n$  种组分构成,其中第  $i$  种在  $X$  中的质量分数为  $W_i$ , 质量为  $m_i$ , 体积为  $v_i$ , 密度为  $\rho_i$  则

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_i}; V_i = \frac{m_i \omega_i}{\rho_i}; V_X = \sum_{i=1}^n V_i = m_X \sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{\rho_i}$$

$$\text{那么, } \rho_X = \frac{m_X}{v_X} = 1 / \left( \sum_{i=1}^n \omega_i / \rho_i \right) \quad (12)$$

如果  $X$  中各组分间的相对比例为

$$\omega_1 : \omega_2 : \dots : \omega_n = \alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_n$$

$$\text{即 } \omega_i = \alpha_i / \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

$$\rho_X = \sum_{i=1}^n d_i / \sum_{i=1}^n (\alpha_i / \rho_i) \quad (13)$$

表 1 若干饰品金的数据及相应的系数  $A$  和  $B$  的值

Table 1 Some data of Au ornaments and the corresponding A, B (coefficient) values

牌号	合金成份(% <sub>c</sub> )	颜色	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$A$	$B$	注
22LS	Au917 Ag55Cu28	黄	17.9	2.0514	20.313	22K
22LS	Au917Ag32Cu51	深黄	17.8	1.9607	18.560	22K
750Y—2	Au750Ag160Cu90	浅黄	15.6	2.0434	20.157	18K
750Y—3	Au750Ag125Cu125	黄	15.45	1.9962	19.246	18K
750Y—4	Au750Ag90Cu160	粉红	15.30	1.9531	18.414	18K
Au750Sred	Au750Ag45Cu205	红	15.15	1.9029	17.444	18K
750S	Au750Ag105Cu35Ni10Pd100	白	16.08	2.2399	23.955	18K
750—1A	Au750Pd150Ni100	白	16.0	2.2009	23.201	18K
585/300	Au585Ag300Cu115	黄	13.93	2.0734	20.739	14K
Au585Spale	Au585Ag265Cu150	黄	13.85	2.0428	20.148	14K

表 2 同一样品不同计算模式的计算结果

Table 2 Calculating results by using different models

合金类型	含金量(%)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	计算模式	计算结果(%)	相对误差(%)
Au-Ag	99.00	19.16	(14)	99.01	0.01
			(15)	99.28	0.28
			(16)	99.17	0.17
	90.00	17.82	(14)	90.00	0
			(15)	92.78	3.09
			(16)	91.62	1.80
	75.00	15.96	(14)	74.99	0.013
			(15)	81.94	9.25
			(16)	79.03	5.37
Au-Cu	99.00	19.10	(14)	98.63	0.37
			(15)	99.01	0.01
			(16)	98.85	0.15
	90.00	17.32	(14)	86.28	4.13
			(15)	90.09	0.10
			(16)	88.50	1.67
	75.00	14.95	(14)	65.27	12.97
			(15)	74.93	0.09
			(16)	70.88	5.49
Au-Ag+Cu(1+1)	99.00	19.13	(14)	98.82	0.18
			(15)	99.15	0.15
			(16)	99.01	0.01
	90.00	17.56	(14)	88.09	2.12
			(15)	91.40	1.56
			(16)	90.01	0.01
	75.00	15.45	(14)	70.24	6.35
			(15)	78.51	4.68
			(16)	75.05	0.07

可见,一旦确定了金饰品的合金类型及金以外  $n$  种组分间的相对比例,即可由(13)式计算  $\rho_x$ ,进而由(6)、(7)式计算  $A$  和  $B$  的值。下面举例说明几种常见饰品金相应的系数  $A$  和  $B$  的计算:

### 3.1 Au-Ag 二元合金

此时,除 Au 外只含 Ag,即  $n=1, \alpha_{Ag}=1$ ,则  $\rho_x = \rho_{Ag} = 10.49 \text{ g/cm}^3$ ,由(6)、(7)式

$$A = \rho_{Au} / (\rho_{Au} - \rho_{Ag}) = 19.32 / (19.32 - 10.49) = 2.1880$$

$$B = \rho_{Au} \rho_{Ag} / (\rho_{Au} - \rho_{Ag}) = A \cdot \rho_x = 22.952$$

$$\text{则 } \omega(\text{Au}) = 2.1880 - 22.952 \times \frac{1}{\rho_s} \quad (14)$$

### 3.2 Au-Cu 二元合金

同上例,此时  $n=1, \alpha_{Cu}=1, \rho_x = \rho_{Cu} = 8.92 \text{ g/cm}^3$ ,

$$\text{则 } A = 19.32 / (19.32 - 8.92) = 1.8577$$

$$B = A \cdot \rho_{Cu} = 1.8577 \times 8.92 = 16.571$$

$$\omega(\text{Au}) = 1.8577 - 16.571 \times \frac{1}{\rho_s} \quad (15)$$

### 3.3 Au-Ag+Cu(1+1)三元合金

此时,  $n=2, \alpha_{Ag} : \alpha_{Cu} = 1:1$ ,那么

$$\rho_x = (1+1) / (1/10.49 + 1/8.92) = 9.6415 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$A = 19.32 / (19.32 - 9.6415) = 1.9962$$

$$B = A \cdot \rho_x = 1.9962 \times 9.6415 = 19.246$$

以同样方法计算的其它类型饰品金的数据见表1。

值得注意的是,实际工作中金饰品的类型往往并非已知的,人们一般是凭经验来判断,这就带有很大的盲目性。由于合金类型判断不准而误用计算模式,结果造成了较大误差甚至得出错误的结论,而且成色越低的金饰品这种人为误差越大(表2)。密度法应用上的局限性就在于此。

## 4 密度法测量误差的分析

由(8)式知,密度法的两个测量参数是  $m_s$  和  $f$ ,在用天平测量时都会产生一定的误差  $dm_s$  和  $df$ 。为估计这两个参数测量误差对最终测定结果的影响,将(8)式分别对  $m_s$  和  $f$  求偏微分:

$$\partial[\omega(\text{Au})]_f = -\frac{B}{\rho_0} \times \frac{1}{m_s} df$$

$$\partial[\omega(\text{Au})]_{m_s} = -\frac{B}{\rho_0} \times \frac{f}{m_s^2} dm_s$$

测量的总误差为

$$\Delta\omega(\text{Au}) = |\partial[\omega(\text{Au})]_f| + |\partial[\omega(\text{Au})]_{m_s}| \quad (16)$$

$$\text{而 } \frac{|\partial[\omega(\text{Au})]_f|}{|\partial[\omega(\text{Au})]_{m_s}|} = \frac{m_s}{f} \times \frac{df}{dm_s}$$

由于称量  $m_s$  和  $f$  用的是同一台天平, 设它们的称量误差相同, 即  $df = dm_s$ , 则

$$\frac{|\partial[\omega(\text{Au})]_F|}{|\partial[\omega(\text{Au})]_{M_s}|} = \frac{m_s}{f} = \frac{\rho_s}{\rho_0}$$

应用纯水测量浮力  $f$  时,  $\rho_0 \approx 1\text{g/cm}^3$ , 则

$$|\partial[\omega(\text{Au})]_F| = \rho_s \times |\partial[\omega(\text{Au})]_{M_s}|$$

也就是说, 虽然  $m_s$  和  $f$  的称量误差相同, 但对  $\omega(\text{Au})$  的影响却有很大的差异, 浮力  $f$  测量误差对  $\omega(\text{Au})$  的影响是  $m_s$  的大约  $\rho_s$  倍。换句话说密度法测定金饰品成色的误差主要来自浮力的测量误差。若  $M_s$  的测量误差忽略不计, 则

$$\Delta\omega(\text{Au}) \approx \frac{B}{\rho_0} \times \frac{\Delta F}{m_s} \quad (17)$$

表 3 是以 Au-Ag 合金为例的误差估计。

表 3 Au-Ag 合金密度法测量误差估计

Table 3 Error estimation of density test of Au-Ag alloy

$\Delta F/\text{g}$	0.0001				0.0002				0.0003				0.0004			
$m_s/\text{g}$	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10
$W(\text{Au})/10^{-2}$	0.23	0.08	0.05	0.02	0.46	0.15	0.09	0.05	0.69	0.23	0.14	0.07	0.92	0.31	0.18	0.09

表 3 数据说明, 为降低密度法的测量误差, 一是应尽可能减少浮力的测量误差; 二是被称量的金饰品质量  $M_s$  不宜太小。例如对 Au-Ag 合金的金饰品而言, 如果其成色在 99.9% 以上, 则要求  $\Delta\omega(\text{Au}) \leq 0.1\%$ 。当用万分之一天平称量并准确到 0.0001g, 那么,  $M_s$  应不小于 2.3g, 否则就不能报出 99.9% 这样的结果。

## 5 X 射线光谱法与密度法联合

如前所述, 密度法的局限性在于一旦合金类型判断错误将会带来较大的误差甚至得出错误的结论。但是, 如果预知其合金类型和杂质元素间的相对比例, 其测定的准确度又是其它方法所不及的。

目前无损测定金饰品成色的另一种方法是 X 射线光谱法。该法具有无损、快速、多元素同时测定的优点。但是, 由于基体效应, 表面形态、被测物质量  $m_s$  相差悬殊, 测量计数值的统计涨落, 仪器综合稳定性的诸多因素的影响不易一一准确校正, 其结果亦非完全令人满意。同时, 由于受 X 射线穿透能力的限制, 它对于包金或一定厚度的镀金饰品亦显得无能为力<sup>[3][4]</sup>。

基于对上述两种方法优缺点的分析, 不难看出, 如果将两者联合使用, 由 X 射线光谱法查明合金类型, 粗测各杂质元素的相对比例, 再由密度法确定其含金量, 两者互相取长补短, 应该是一种可行的途径。其前提条件是金饰品应是均匀的合金, 而非包金或镀金。笔者按此思路对

部分纯金和首饰金国家一级标准物质进行了测定,结果见表4。数据表明,联合法在相当宽的含金量范围内都获得满意的结果

表4 X射线光谱法与密度法联合的测定结果

Table 4 Results tested integration of X-ray spectroscopic and/density methods

样号	X射线光谱法		密度法			测量值	推荐值	误差
	合金类型	相对比例	$\rho, s$	$A$	$B$	$\omega(\text{Au})/10^{-2}$	$\omega(\text{Au})/10^{-2}$	
1	Au-Ag		19.31	2.1880	22.952	99.94	99.994	-0.054
4	Au-Ag		19.23	2.1880	22.952	99.44	99.48	-0.04
5	Au-Cu		19.19	1.8577	16.571	99.42	99.48	-0.06
6	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Au}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 1$	19.23	1.9962	19.246	99.54	99.48	0.06
7	Au-Ag		19.16	2.1880	22.952	99.01	98.98	0.03
8	Au-Cu		19.08	1.8577	16.571	98.92	99.00	-0.08
9	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 1$	19.12	1.9962	19.246	98.96	98.98	-0.02
10	Au-Ag		19.01	2.1880	22.951	98.06	97.98	0.08
12	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 1$	18.94	1.9962	19.246	98.00	97.99	0.01
15	Au-Ag-Cu-Zn	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} : \alpha_{\text{Zn}} = 1 : 1 : 1$	18.62	1.8079	15.608	96.97	96.99	-0.02
17	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 1$	17.83	1.9962	19.246	91.68	91.69	-0.01
19	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 1.8$	15.30	1.9522	18.397	74.98	75.00	-0.02
21	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1.8 : 1$	15.59	2.0444	20.177	75.02	74.99	0.03
22	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 5$	13.23	1.8994	17.376	58.60	58.44	0.16
24	Au-Ag-Cu-Zn	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} : \alpha_{\text{Zn}} = 2.6 : 7.3 : 1$	13.09	1.8786	16.975	58.18	58.04	0.14
26	Au-Ag-Cu	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} = 1 : 7.3$	11.33	1.8874	17.145	37.42	37.45	-0.03
27	Au-Ag-Cu-Zn	$\alpha_{\text{Ag}} : \alpha_{\text{Cu}} : \alpha_{\text{Zn}} = 1.2 : 4.1 : 1$	11.08	1.8404	16.237	37.50	37.50	0

## 6 结 论

(1) 本文详细论述了密度法无损测定金饰品含金量的基本原理、阐明了系数  $A$  和  $B$  的计算方法。指出了密度法的局限性及实际应用中应特别注意的问题。

(2) 详细讨论了密度法的误差,证明浮力  $F$  的测量误差是其误差主要来源。

(3) 对于均匀合金的饰品金,探索了用 X 射线光谱法与密度法联合测定含金量的途径,获得令人满意的结果。

(4) 联合法只适用于均匀合金的饰品金,不能用于包金和镀金饰品。但是,对于以包金和镀金饰品冒充纯金或 K 金饰品的赝品,通过测定其密度还是可以在一定范围内予以识别。关于

包金和镀金饰品的测定,已超出本文讨论的范围。

### 参考文献

- 1 李兴华. 密度·浓度测量. 中国计量出版社,1991
- 2 陈启定,等. 冶金分析,1990,10(1):62
- 3 庄金陵摘译. Z. Anal. Chem. 黄金,1989,9(6):19
- 4 郑大中,等. 黄金. 1991,12(11):57

## A PRINCIPLE ABOUT NON—DSTRUCTIVE TEST OF GOLD CONIENT IN GOLD ORNAMENTS BY DENSITOMETRY AND DISCUSSION OF INFLUENCE FACTORS

*Chen Peitong*

*(Tianjing Geological Academy, Ministry of Metallurgical Industry)*

### Abstract

A principle about non—dstructive test of gold content in gold ornaments by densitometry was described in this paper. It is expounded that the relation between gold content in ornaments and reciprocal of its density is linear:  $\omega(\text{Au}) = A - B \cdot \rho_s^{-1}$ . The calculative method of the coefficients of A and B in the mathematical model was reported and various effcting factors of testing accuracy were discussed. On the basis of error analysis it is pointed out that the error of densitometry depend on testing accurecy of buoyancy in varying degrees. To increase testing accurecy a new way, which unites densitometry and XRF for nondstructive test of gold content in gold ornaments, was explored.