

《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别 X 射线荧光
光谱法》（报批稿）
编制说明

珠宝玉石首饰国检集团深圳研究所有限公司

二〇二二年五月八日

目 次

一、工作简况	1
二、 行业标准编制原则和主要内容	3
(一) 标准制订原则	3
(二) 主要内容	4
三、主要验证分析	7
(一) 具 Si (Li) 检测器的 X 射线荧光能谱仪实验	7
(二) 具 SDD 硅漂移探测器的 X 射线荧光能谱仪实验	14
(三) 具 Si-PIN 探测器的 X 射线荧光能谱仪实验	19
四、采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及 国内外同类标准水平的对比情况	23
五、与现行有关法律、法规和强制性国家标准的关系	23
六、重大分歧意见的处理经过和依据	23
七、行业标准作为强制性标准或推荐性标准的建议	24
八、贯彻标准的要求和措施建议	24
九、废止现行有关标准的建议	24
十、其它应予说明的事项	24
附录 A 海水珍珠测试样品照片	25
附录 B 淡水珍珠测试样品照片	27

海水珍珠与淡水珍珠的鉴别 X 射线荧光光谱法

(报批稿)

编制说明

一、工作简况

本标准研制是获得全国珠宝玉石标准化技术委员会批准的行业标准制订计划项目，计划项目编号:201940003。该项目是 2019 年由珠宝玉石首饰国检集团深圳研究所有限公司（原名称：自然资源部珠宝玉石首饰管理中心深圳珠宝研究所）申请立项，研制《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别—X 射线荧光光谱法》行业标准。

本标准的起草单位：珠宝玉石首饰国检集团深圳研究所有限公司、成都产品质量检验研究院有限责任公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、国家珠宝玉石质量监督检验中心实验室有限公司上海分公司、深圳龙之珍珠有限公司。

本标准主要起草人：梁榕、李国贵、韩冬、刘辉、徐振华、曲蔚、蔡文江、张小虎、高孔、王小清、陈慕雨、梁圣文、马瑛、李瑾珺、王泽玮、兰延。

本项标准制工作主要过程：

(1) 项目组对浙江、广东、广西、日本、菲律宾等地的珍珠养殖、销售企业进行调研，了解市场上海水珍珠和淡水珍珠的种类、价值以及对海水珍珠和淡水珍珠鉴别的市场需求。并在此基础上采集大量的样品信息。

(2) 项目组对不同颜色、不同产地的淡水珍珠和海水珍珠共计

2000 余粒进行测试，按照《GB/T 16553 珠宝玉石鉴定》、《GB/T 18781-2008 珍珠分级》、《GB/T 31364 能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》《GB/T 16597 冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》、《GB/T 31364-2015 能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》等已采标的国家标准进行检测研究。

(3) 采用不同厂家的 X 射线荧光光谱仪对海水珍珠和淡水珍珠样品的成分进行测试，以及统计学分析研究，建立利用 X 射线荧光光谱仪区分海水珍珠和淡水珍珠的科学方法。并用于实际的日常检测工作中进行方法验证检验。

(4) 标准总的起草已经实行第一阶段，现实行第二阶段：

第一，起草阶段

——2020 年 03 月底完成讨论稿；

——2020 年 04 月~05 月，在深圳召开项目讨论会，根据讨论会意见汇总，形成征求意见稿。

第二，征求意见阶段：

——2020 年 6 月初，将征求意见稿发送至全国商贸、科研、院校、工厂等领域专家处进行审阅。

——2020 年 06 月~2020 年 08 月，收集专家提出的意见建议资料。

——2020 年 09 月~2021 年 04 月，针对专家提出的意见对征求意见稿进行修改，形成送审讨论稿。

——2021 年 05 月~2021 年 07 月，收集专家审查意见。

——2021年08月~2021年10月，针对专家提出的意见对送审讨论稿进行修改，形成送审稿。

第三、审查阶段：

——2021年11月~2021年12月，收集专家审查意见。

——2021年12月，针对专家提出的意见对送审稿进行修改，形成报批稿。

二、行业标准编制原则和主要内容

（一）标准制订原则

以公正性、科学性、合理性、实用性为基本原则，结合珍珠产业的实际状况编制。

近年，中国珍珠消费市场需求旺盛，海水珍珠与淡水珍珠在价值上存在差异，随着养殖技术不断提高，难以用肉眼区分两者。运用 X 射线荧光光谱法从两者的成分组成差异上进行区分是一种有效的鉴定方法，然而如何运用 X 射线荧光光谱进行珍珠成分的测定并不明确。虽然部分相关研究工作已有开展，但是并未形成系统的检测方法。制定《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别—X 射线荧光光谱法》行业标准为海水珍珠与淡水珍珠的鉴别提供规范性指导，从而保障产品质量，维护公平竞争，使得市场健康稳步发展。

本标准的规范数据和技术指标水平尽可能从海水珍珠与淡水珍珠的鉴别方法—X 射线荧光光谱法的实际应用出发，给出了该方法的

应用范围、术语和定义、方法原理、仪器和设备、参考样品选择、测试分析方法、影响结果的因素、鉴定方法说明、鉴定结果的表示和附录 A（资料性附录）能量色散 X 射线荧光光谱法鉴别海水珍珠和淡水珍珠的分析方法示例，为其标准化提供技术支撑。

标准的鉴定方法尽可能参照已采标的国家体标准中通用的方法，以体现行业标准的统一性和协调性，确保方法的可靠性。

建立公众参与行业标准研制的渠道，在行业标准研制的全程中，不仅要有检测机构参加，还要有用户、生产部门、科研等机构共同参加讨论研究，以确保研制出的行业标准具有权威性、科研性和适用性。

（二）主要内容

（1）本标准研制基于自然资源部全国珠宝玉石标准化技术委员会行业标准制订计划项目的技术成果。

（2）本标准《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别—X 射线荧光光谱法》的相关术语和定义参照 GB/T 18781-2008《珍珠分级》、GB/T 31364-2015《能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》和 GB/T 16597《冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》进行，鉴定结果的表示参照 GB/T 16552《珠宝玉石 名称》进行。

（3）本标准的原理、仪器和设备、测试分析方法、影响结果的因素、鉴定方法说明、鉴定结果的表示和附录 A（资料性附录）等技术条款依据项目组的研究成果及前人的研究成果编写，并参照了 GB/T 31364《能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》、GB/T 16597《冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》等进行。

(4) 标准的主要技术指标情况和主要技术参数范围。

本标准的章节由：范围、规范性引用文件、术语和定义、原理、仪器和设备、参考试样选择、测试分析方法、影响结果的因素、鉴定方法说明、鉴定结果的表示、附录A（资料性附录）为本标准的主要技术内容。

根据项目组的研究成果，海水珍珠与淡水珍珠的鉴别—X 射线荧光光谱法主要需从适用范围、仪器和设备、参考样品的选择、测试分析方法、影响结果的因素、鉴定方法说明、鉴定结果的表示等方面进行规范。

①“海水珍珠与淡水珍珠的鉴别方法—X 射线荧光光谱法”的方法原理参照 GB/T 31364 《能量色散 X 射线荧光光谱仪主要性能测试方法》、GB/T 16597 《冶金产品分析方法 X 射线荧光光谱法通则》以及前人研究成果和项目组研究成果得到：珍珠表层元素经 X 射线激发，发射出各元素的特征 X 射线，根据其特征谱线的能量（或波长）和强度可进行元素的定性和定量分析。在珍珠层中，Ca 为主要元素，其质量分数高且相对稳定，Sr 和 Mn 为微量元素。前人研究得到海水珍珠的 Mn 含量小于 $3 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ ，淡水珍珠或珍珠层 Mn 含量一般大于 100×10^{-6} ，最高大于 2000×10^{-6} ；海水珍珠的 Sr 含量为 $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ ，淡水珍珠中的 Sr 含量为 $100 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$ 。因此，通过对珍珠中的 Ca、Sr 和 Mn 进行定性和定量分析比较，可获得海水珍珠和淡水珍珠中 Sr 与 Mn 的含量差别，从而对珍珠的海水和淡水来源进行定性判断。本研究利用海水珍珠和淡水珍珠在微量元

素 Sr 和 Mn 的含量上存在明显差异的特性，用 X 射线荧光光谱法测试主元素 Ca 和微量元素 Sr、Mn 的锶钙比 (Sr/Ca)、锰钙比 (Mn/Ca) 和锰锶比 (Mn/Sr)，通过两者的组合关系，投影到现有已知参考样品关系散点图中，依据参考样品的判定规则，可区分海水珍珠和淡水珍珠。

由于波长色散 X 射线荧光光谱仪能量较高，可能使得珍珠变色，并且大多数样品需要制样，不适合于珠宝的无损检测，因此，本项目利用能量色散型 X 射线荧光光谱仪对海水珍珠和淡水珍珠进行检测。

由于该方法是对珍珠的成分特征进行分析区分，因此，可能影响到成分特征的人工手段，包括经染色、充填等处理方法改变珍珠层成分的珍珠和珍珠饰品不适用于该分析方法。

②参考样品、仪器和设备：参考样品为已知不同产地来源的海水珍珠和淡水珍珠（未经过处理），海水珍珠来源包括南太平洋海域、日本、印度洋海域；淡水珍珠来自中国浙江、广西；包含不同颜色，不同贝类、蚌类等。仪器和设备：能量色散型 X 射线荧光光谱分析仪，参照 GB/T 16597 的规定，锰元素在 5.89keV 能量位置的能量分辨力优于<170eV。

③测试和方法：首先建立分析方法，建立步骤为：1 遵照制造商的说明操作仪器。2 将已知来源的珍珠参考样品放置在样品台上。3 设置电流、电压、滤光片和图谱范围等。4 定性分析，确定样品中的元素。5 根据定性分析结果，分析样品中 Ca、Sr 和 Mn 的 $K\alpha$ 线峰面积计数量或峰强度计数量，并计算 Sr/Ca 计数比率和 Mn/Ca 计数比

率，以及 Mn/Ca 与 Sr/Ca 的比值（用 Mn/Sr 表示）。6 统计分析得到 Sr/Ca 和 Mn/Ca 关系散点图；Sr/Ca 和 Mn /Sr 的关系散点图，由此将无重叠区域分别划分出海水珍珠和淡水珍珠的不同成分特征区间。7 在未告知测试者试样属性和分类范围界限值的情况下，对参考样品重复进行上述 1~6 的测试分析步骤，对投点图结果及分析方法进行验证。

为了验证方法的科学性和有效性，分别利用目前实验室主流的①具 Si (Li) 检测器的（美国热电 Quanx X）能量色散 X 射线荧光能谱仪、②具 SDD 硅漂移探测器的（天瑞 Smart100）X 射线荧光能谱仪、③具 Si-PIN 探测器的（岛津 EDX-LE ）X 射线荧光能谱仪建立分析方法并进行验证。

三、主要验证分析

（一）具 Si (Li) 检测器的 X 射线荧光能谱仪实验

首先，对 300 余粒珍珠样品利用美国热电公司产 Quanx X 能量色散 X 射线荧光能谱仪进行了测试、统计，其中包括淡水珍珠 53 粒，南太平洋海域珍珠 180 余粒（金色、白色、黑色），日本珍珠 70 余粒。在设置仪器工作条件时，重点考虑 Sr 和 Mn 元素的激发条件。

根据 Sr 的 K α 线能量位置为 14.15 keV 和 Mn 的 K α 线能量位置为 5.89 keV，Ca 的 K α 线能量位置为 3.68 keV，通过比较和测试，珍珠样品的 Sr 最佳测试条件：电压 30~35 kV，电流 0.50~0.80 mA，滤光片 Pd Thick；Mn 的测试条件：电压 20~25kV、电流 0.50~0.80 mA、滤光片 Aluminum、采集范围 0~20keV。得到典型的海水珍珠的 X 射线

能谱图（图1）和淡水珍珠的X射线能谱图（图2、图3）。海水珍珠通常检测不到Mn（Mn含量通常低于检出限），具有Ca + Sr 的组合关系；淡水珍珠通常具有Ca + Sr + Mn的组合关系，少数淡水珍珠检测不到Mn。

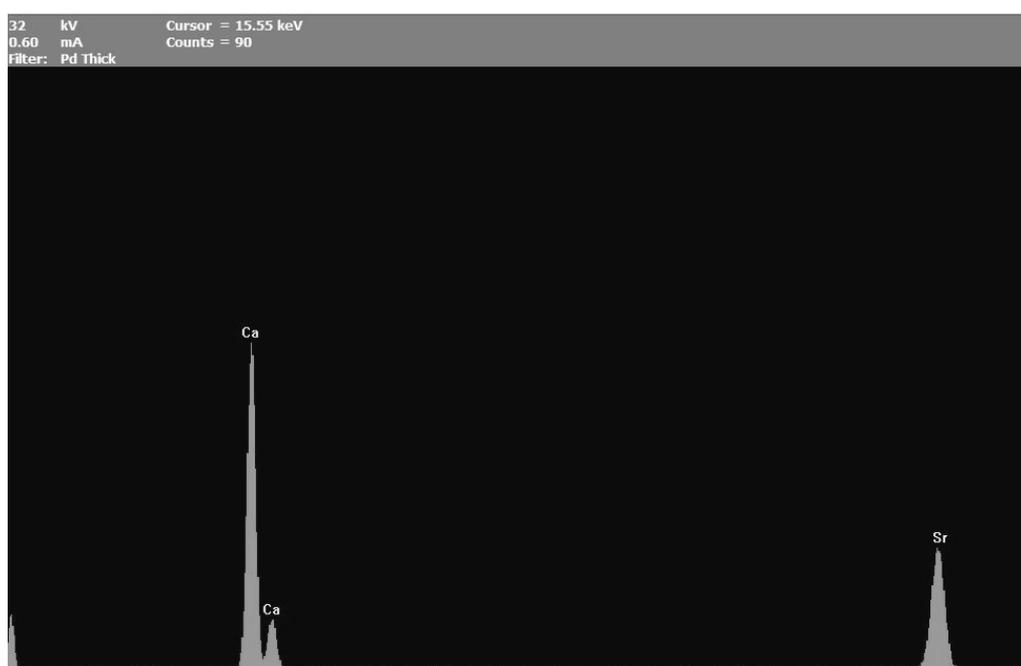


图1 海水珍珠的能量色散X射线荧光光谱(Sr的测试条件)

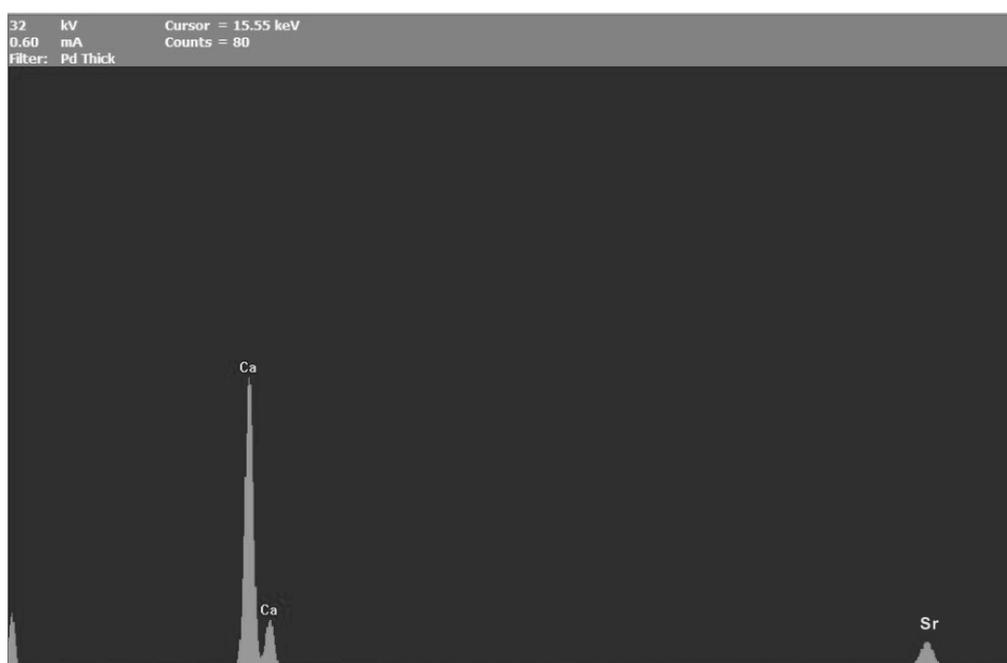


图2 淡水珍珠的能量色散X射线荧光光谱(Sr的测试条件)

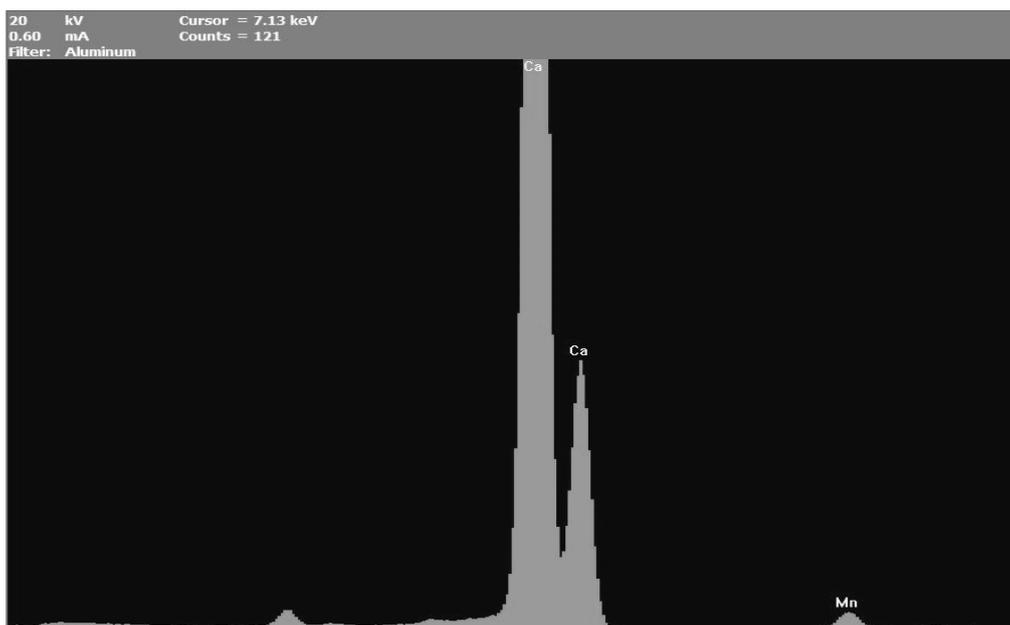


图3 淡水珍珠的能量色散X射线荧光光谱(Mn的测试条件)

一般情况下选择3.46~3.88 keV范围确定Ca的 $K\alpha$ 线峰面积计数；13.78~14.42 keV范围确定Sr的 $K\alpha$ 线峰面积的计数；5.75~6.05 keV范围确定Mn的 $K\alpha$ 线峰面积的计数。计算和统计得到Sr/Ca和Mn/Ca的关系散点图（图4）

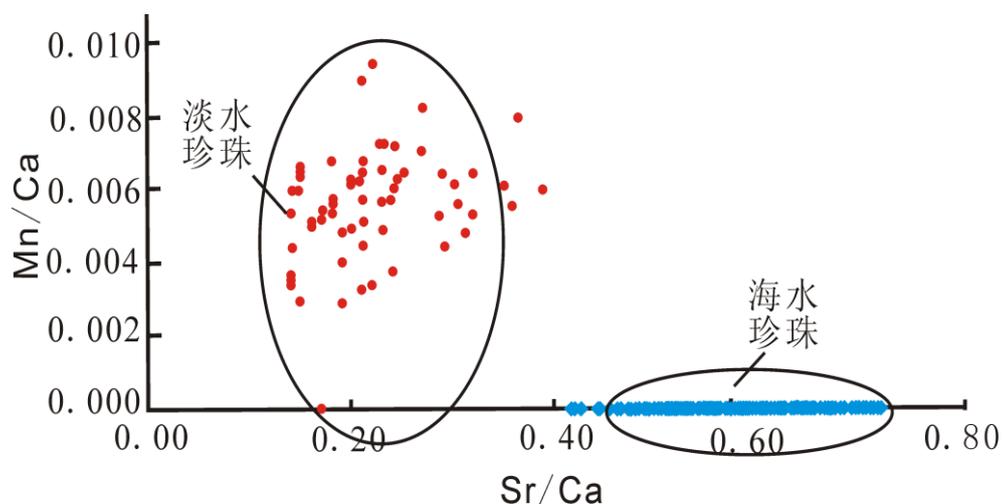


图4 Sr/Ca 和 Mn/Ca 峰面积计数比率关系散点图 (Quanx X 能量色

散 X 射线荧光能谱仪测试)

由图4清晰可知：利用美国热电公司产Quanx X 能量色散X射线荧光能谱仪测试淡水珍珠和海水珍珠，海水珍珠具有Ca + Sr的组合关系，Sr/Ca的计数比率一般介于0.45~0.7，其中南太平洋海域珍珠样品(金色、黑色、白色)的Sr/Ca \geq 0.50，珠层较薄日本珍珠样品的Sr/Ca一般介于0.45~0.50；淡水珍珠具有Ca + Sr + Mn 的组合关系（少数淡水珍珠检测不到Mn元素），Sr/Ca计数比率一般介于0.14 ~ 0.3。实验特征与前人研究认为：“天然海水珍珠的含Mn 量小于 3×10^{-6} ~ 4×10^{-6} 。淡水贝类的珍珠或珍珠层一般大于 100×10^{-6} ，最高大于 2000×10^{-6} ”相符。一般来说，在上述的激发工作条下，当碳酸钙基底中的含Mn量达到了 100×10^{-6} (相当于淡水珍珠层中的含Mn量)时，X 荧光能谱仪就可以激发Mn的特征峰；当其含Mn量仅为 4×10^{-6} (相当于海水珍珠层中的含Mn量) 时则不能激发。利用这一特性，可根据Mn特征峰的出现与否可作为判断珍珠品种的有力依据之一。

海水珍珠中的含Sr量为 500×10^{-6} ~ 1000×10^{-6} ，淡水珍珠中的含Sr量为 100×10^{-6} ~ 400×10^{-6} 下，利用X 荧光能谱仪可获得Sr/ Ca计数比率，定性判断珍珠中Sr元素的相对高低，从而达到判定珍珠品种的目的。

然后，选取另外 200 粒已知来源的海水珍珠和淡水珍珠样品对 Sr/Ca 计数比率和 Mn/Ca 计数比率投影图（图 4）结果进行验证，得到图 5。

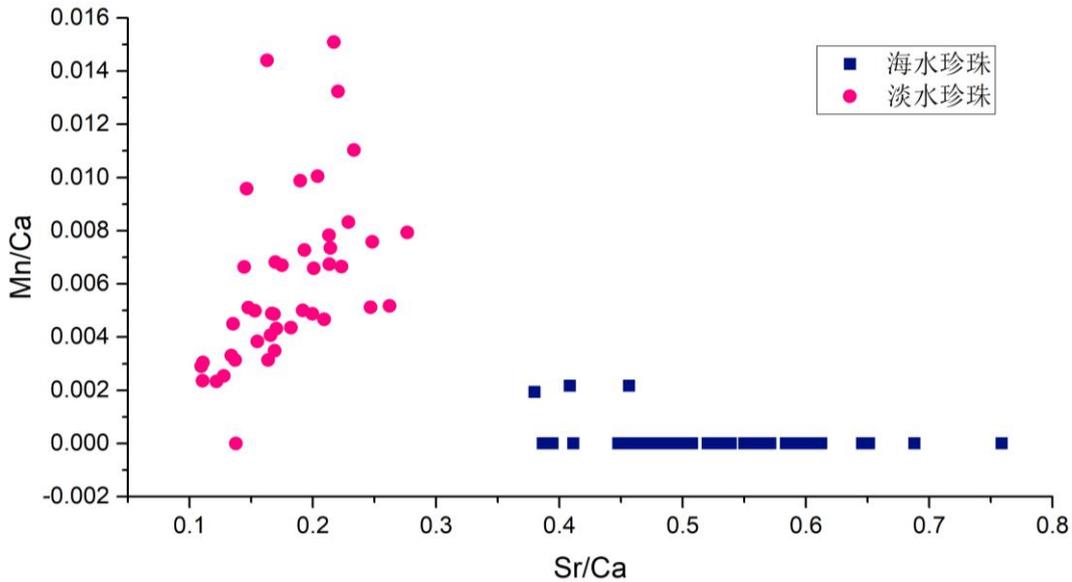


图5 Sr/Ca 和 Mn/Ca 峰面积计数比率关系散点图 (Quanx X 能量色散 X 射线荧光能谱仪测试)

验证结果图5与图4结果基本一致。其中3粒海水珍珠样品可能由于珍珠层较薄，或者其它原因，可检测到少量的Mn。

由此得到X射线荧光能谱仪通过设定相同、适合Sr激发的工作条件，检测并定性分析珍珠主量元素和微量元素的组合关系，可作为判断珍珠品种的有力证据之一。本文测试的美国热电Quanx X能量色散X射线荧光能谱仪在电压为30~35 kV、电流为0.50~0.80mA、滤光片Pd Thick的工作条件下，淡水珍珠中的Sr / Ca一般介于0.14~0.37，海水珍珠中的Sr / Ca一般介于0.46~0.71。

而3粒具有异常Mn成分的海水珍珠样品的Mn/Ca比值与少量淡水珍珠的Mn/Ca比值较为接近，或部分值重叠，见图6。

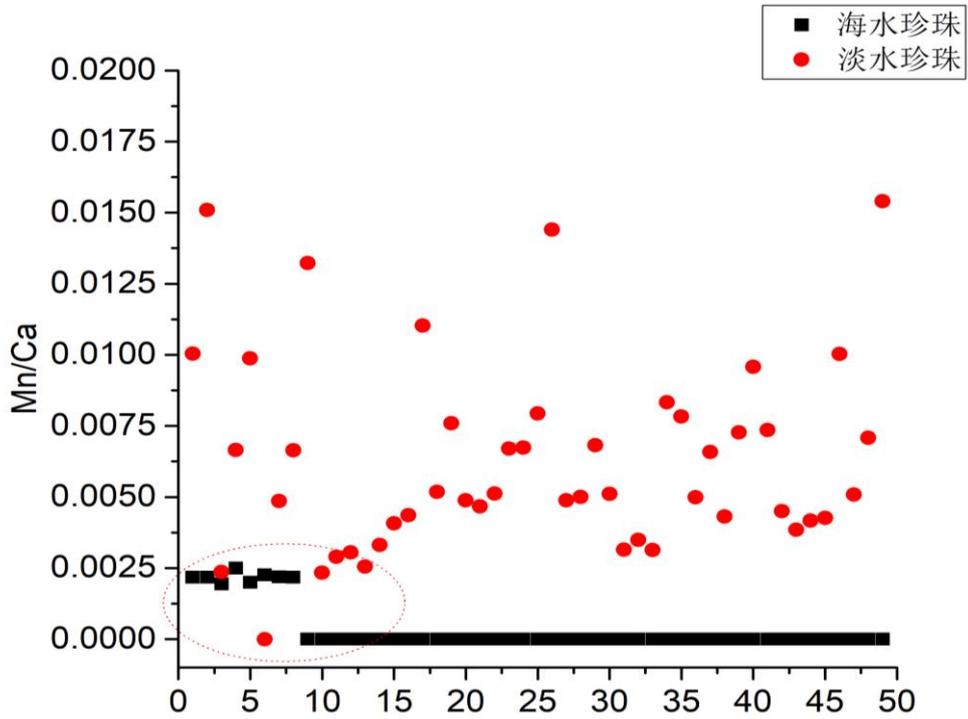


图6 海水珍珠与淡水珍珠的Mn/Ca峰面积计数比率关系散点图

由此，为了扩大海水珍珠与淡水珍珠的元素特征差异，对样品进行Mn/Sr比率的散点图比较（图7），得到除了其中一个淡水珍珠样品Mn含量检测不到外，利用Mn/Sr比值可以较好的将海水珍珠与淡水珍珠进行区分。

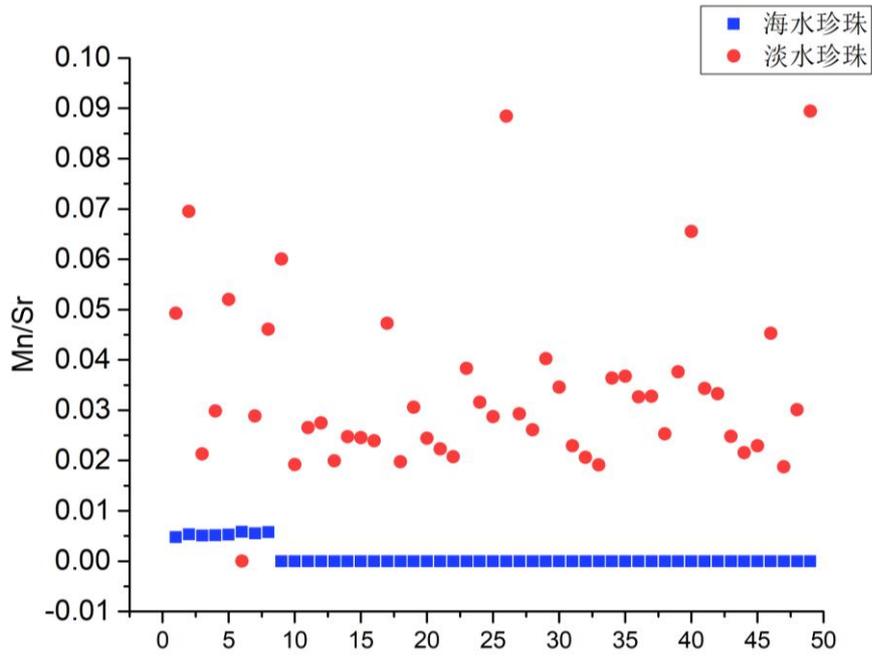


图7 海水珍珠与淡水珍珠的Mn/Sr峰面积计数比率关系散点图

因此,计算和统计了海水珍珠与淡水珍珠的Sr/Ca和Mn /Sr的峰面积计数比率关系散点图,见图8。

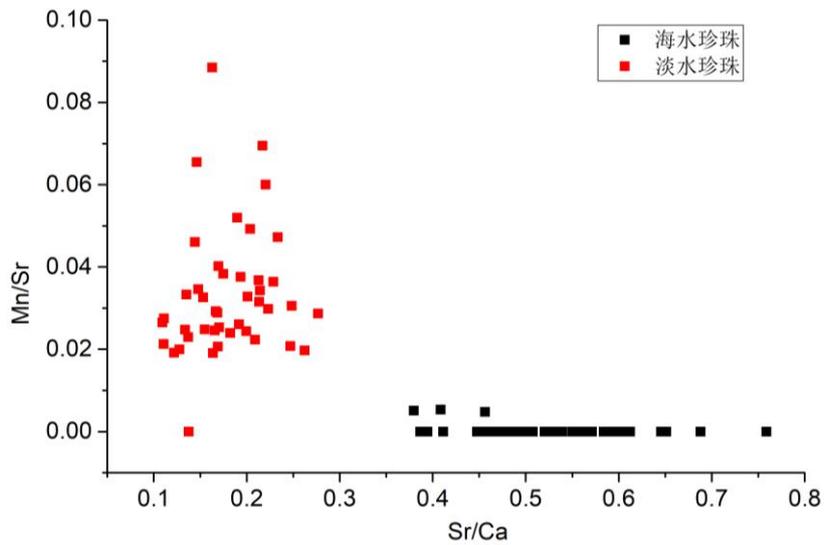


图8 Sr/Ca和Mn/ Sr峰面积计数比率关系散点图 (Quanx X 能量色散X射线荧光能谱仪测试)

图8可知, 该 Quanx X 能量色散X射线荧光能谱仪, 测试海水珍珠和淡水珍珠利用Sr/Ca和Mn /Sr峰面积比值组合关系, 可更好的将海水珍珠和淡水珍珠的成分特征区分开。由此可以总结出针对该美国热电厂产Quanx X 能量色散X射线荧光能谱仪区分海水珍珠和淡水珍珠的判定规则:

1. 检测结果为Ca+Sr 的组合关系, Sr/Ca值在0.46~0.7之间, 且检测不到Mn, 可判定为海水珍珠。

2. 检测结果为Ca+Sr+Mn 的组合关系, Sr/Ca值 ≤ 0.30 , 且Mn /Sr ≥ 0.01 , 可判定为淡水珍珠。

3. 其他结果, 可结合仪器的实际分析情况, 以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如, 当Mn/Sr大于0.01且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时, 即便Sr/Ca较高也倾向认为其为淡水珍珠。

需注意的是, 测量时应尽量选择光滑面。当获得的测试结果无法进行判定时, 可以适当增加测量次数。每件样品至少选取三个不同位置的测试点, 通过重复测量计算其平均值, 计算结果保留到小数点后两位。

(二) 具 SDD 硅漂移探测器的 X 射线荧光能谱仪实验

对200余粒珍珠样品利用具SDD硅漂移探测器的天瑞Smart100 X射线荧光能谱仪进行了测试, 得到典型的淡水珍珠的X射线能谱图(图9)和海水珍珠的X射线能谱图(图10)。淡水珍珠通常具有Ca + Sr + Mn的组合关系, 少数淡水珍珠检测不到Mn; 海水珍珠一般检测不到Mn (Mn含量通常低于检出限), 具有Ca + Sr的组合关系, 少数海水样品可能由于珍珠层较薄, 或者其它原因, 可检测到少量的Mn。

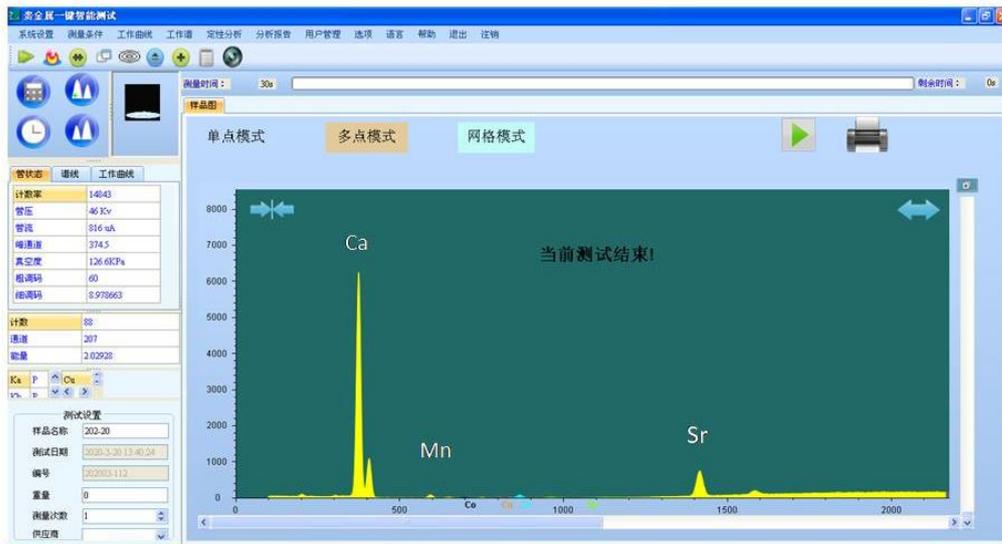


图 9 淡水珍珠的能量色散 X 射线荧光光谱 (Smart100 X 射线荧光能谱仪测试)

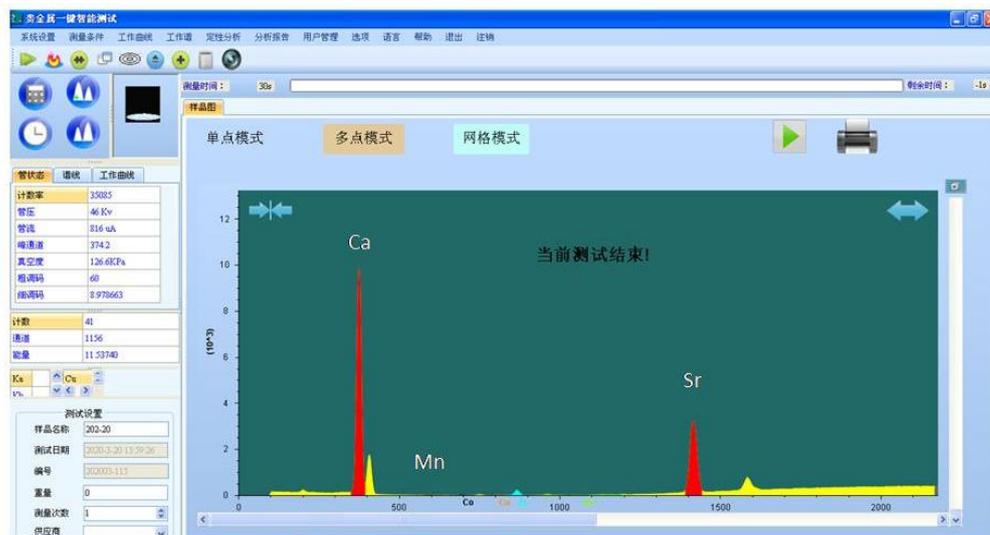


图 10 海水珍珠的能量色散 X 射线荧光光谱 (Smart100 X 射线荧光能谱仪测试)

对于 Smart100 X 射线荧光能谱仪的测试结果，可采用两种方法进行分析：峰面积法和峰强度法。

(1) 峰面积法

根据图谱选择3.50~3.89 keV范围确定Ca的K α 线峰面积计数量；13.78~14.42 keV范围确定Sr的K α 线峰面积的计数量；5.80~6.10 keV范围确定Mn的K α 线峰面积的计数量。计算和统计得到Sr/Ca和Mn/Ca的关系散点图（图11）。

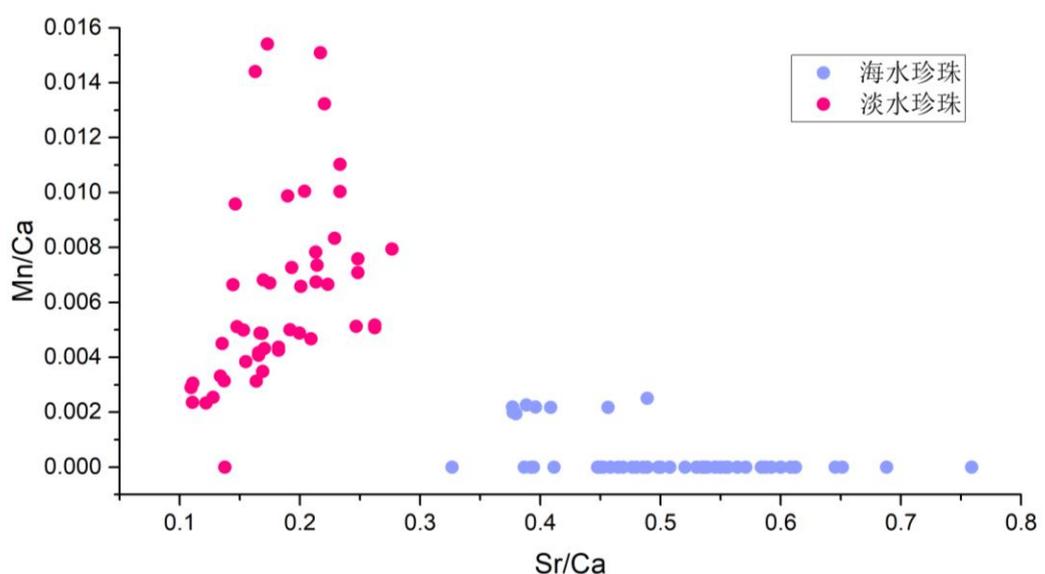


图 11 Sr/Ca 和 Mn/ Ca 峰面积计数比率关系散点图（Smart100 X 射线荧光能谱仪测试）

图11结果得到，天瑞Smart100 X射线荧光能谱仪通过设定相同、适合Sr激发的工作条件，检测并定性分析珍珠主量元素和微量元素的组合关系，可作为判断珍珠品种的有力证据之一。天瑞Smart100 X荧光能谱仪在电压46kv，电流0.816mA、滤光片Cu的工作条件下，淡水珍珠中的Sr/Ca峰面积计数比率一般介于0.1~0.25，海水珍珠中的Sr/Ca峰面积计数比率一般介于0.37~0.70。

为了扩大海水珍珠与淡水珍珠的元素特征差异，同时，计算和统计了Sr/Ca和Mn/Sr的峰面积计数比率关系散点图（图12）。

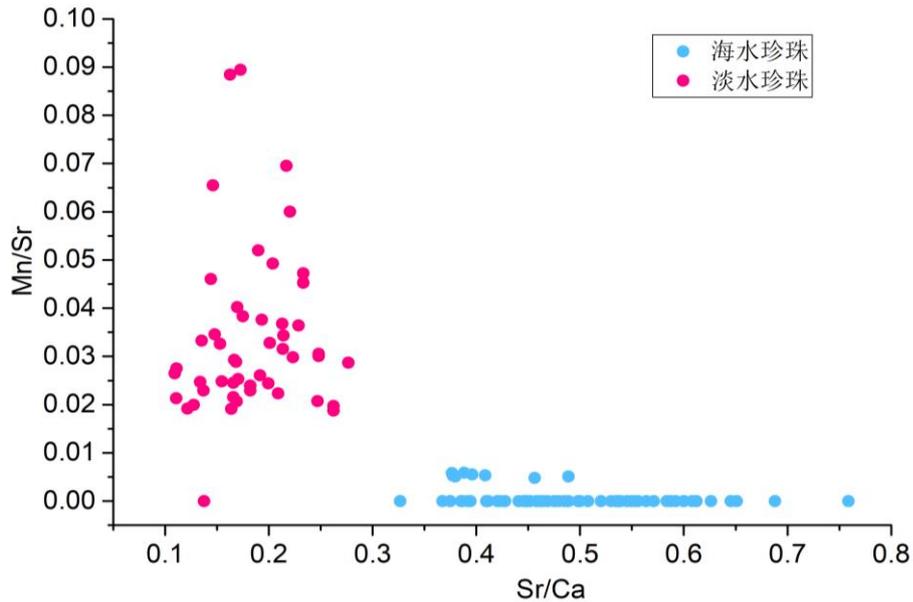


图 12 Sr/Ca 和 Mn/ Sr 峰面积计数比率关系散点图 (Smart100 X 射线荧光能谱仪测试)

由图12得到，天瑞Smart100X射线荧光能谱仪，测试海水珍珠和淡水珍珠利用Sr/Ca和Mn /Sr峰面积计数比率可更好的将海水珍珠和淡水珍珠的成分特征区分开。淡水珍珠中的Sr/Ca一般介于0.1~0.25，Mn/Sr一般大于0.01;海水珍珠中的Sr/Ca一般介于0.37~0.70，一般检测不到Mn,少数样品Mn/Sr小于0.007。

由此可以总结出针对该天瑞Smart100X射线荧光能谱仪，利用峰面积比值区分海水珍珠和淡水珍珠的判定规则：

1. 检测结果为Ca+Sr 的组合关系， Sr/Ca值在0.4~0.7之间，且检测不到Mn，可判定为海水珍珠。

2. 检测结果为Ca+Sr+Mn 的组合关系， Sr/Ca值 ≤ 0.25 ，且Mn/Sr ≥ 0.01 可判定为淡水珍珠。

3. 其他结果,可结合仪器的实际分析情况,参考Mn/Sr比值关系,以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如,当Mn/Sr大于0.01且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时,即便Sr/Ca较高也倾向认为其为淡水珍珠。

(2) 峰强度法

分别读取 Ca、Mn、Sr 的元素主特征 K_{α} 峰 Ca 3.68eV、Mn 5.89 eV、Sr 14.15 eV 的最高位数值。(受设备影响可能不同设备的峰位会有轻微差别)。通过计算统计得到 Sr/Ca 和 Mn /Sr 的峰强度计数比率关系散点图(图 13)

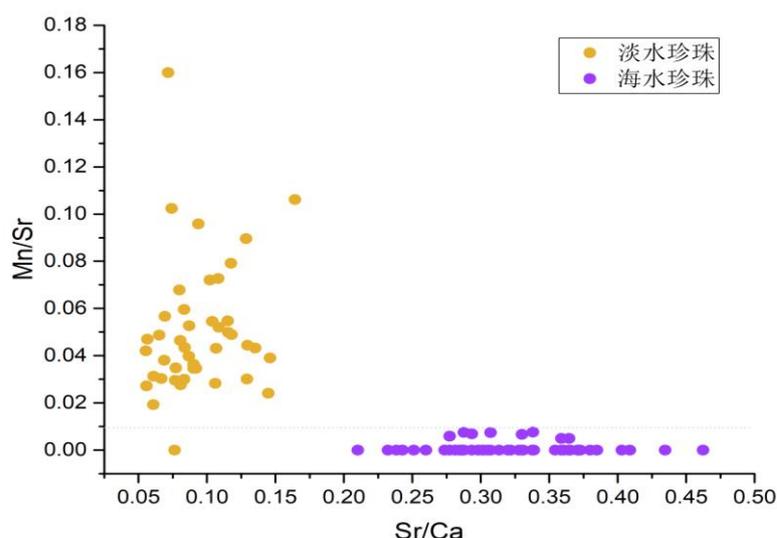


图 13 Sr/Ca 和 Mn/ Sr 峰强度计数比率关系散点图 (Smart100 X 射线荧光能谱仪测试)

由图13得到,天瑞Smart100X射线荧光能谱仪,测试海水珍珠和淡水珍珠利用Sr/Ca和Mn /Sr峰强度比值,也可将部分海水珍珠和淡水珍珠的成分特征区分开。淡水珍珠中的Sr/Ca峰强度比值一般介于0.05~0.15, Mn/Sr一般大于0.02;海水珍珠中的Sr/Ca一般介于0.25~

0.45，一般检测不到Mn，少数样品Mn/Sr小于0.008。

由此可以总结出针对该天瑞Smart100X射线荧光能谱仪，利用峰强度比值区分海水珍珠和淡水珍珠的判定规则：

1. 检测结果为Ca+Sr的组合关系，Sr/Ca值在0.25~0.45之间，且检测不到Mn，可判定为海水珍珠。

2. 检测结果为Ca+Sr+Mn 的组合关系，Sr/Ca值 \leq 0.15，且Mn/Sr \geq 0.02，可判定为淡水珍珠。

3. 其他结果,可结合仪器的实际分析情况，参考Mn/Sr比值关系，以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如，当Mn/Sr大于0.02且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时，即便Sr/Ca较高也倾向认为其为淡水珍珠。

（三）具 Si-PIN 探测器的 X 射线荧光能谱仪实验

对 200 余粒珍珠样品利用具 Si-PIN 探测器的岛津 EDX-LE X 射线荧光能谱仪进行了测试（图 14），并分别读取结果中给出的 Ca、Mn、Sr 的强度。通过计算统计，得到 Sr/Ca 和 Mn /Ca 的强度比率关系散点图（图 15）、Sr/Ca 和 Mn /Sr 的强度比率关系散点图（图 16）

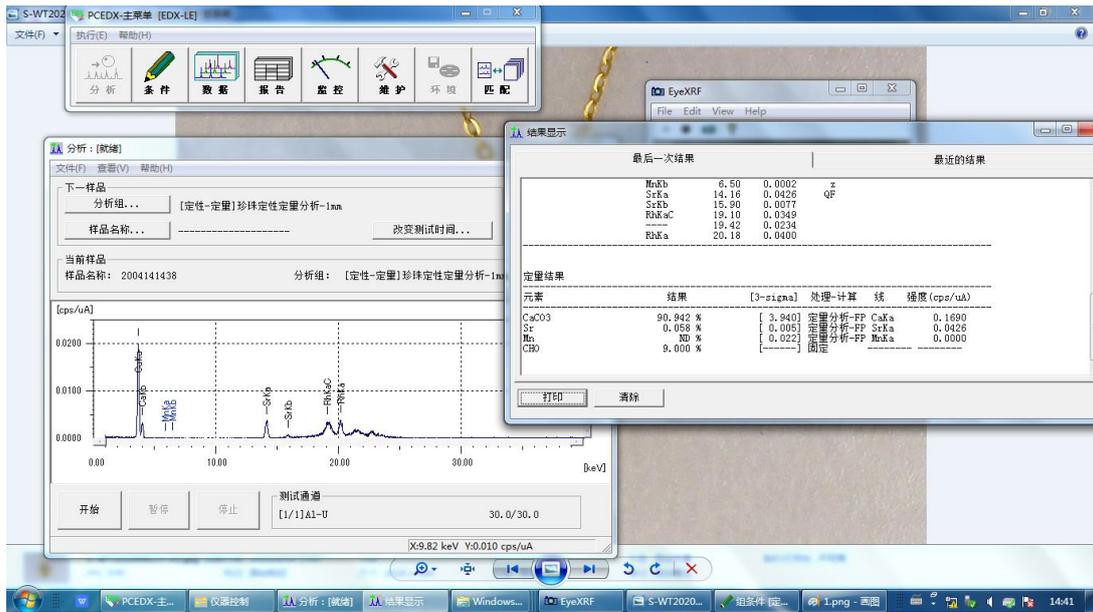


图 14 海水珍珠在 EDX-LE X 射线荧光能谱仪中的测试结果

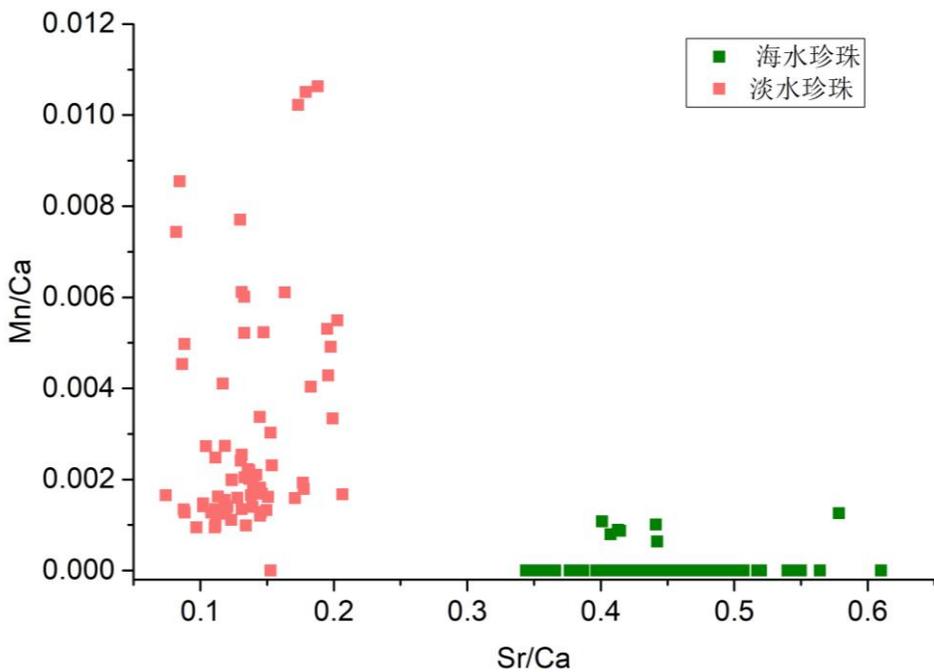


图 15 Sr/Ca 和 Mn/ Ca 强度比率关系散点图(EDX-LE X 射线荧光能谱仪测试)

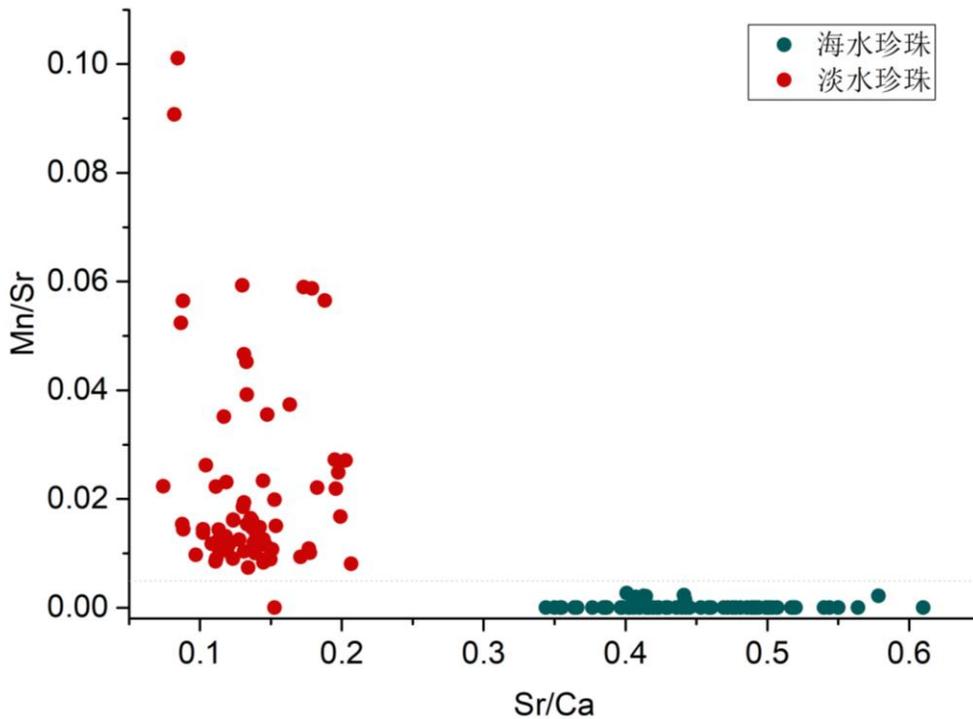


图 16 Sr/Ca 和 Mn/ Sr 强度比率关系散点图 (EDX-LE X 射线荧光能谱仪测试)

由图16得到，岛津EDX-LE射线荧光能谱仪，测试海水珍珠和淡水珍珠利用Sr/Ca和Mn /Sr强度比值组合关系，可更好的将海水珍珠和淡水珍珠的成分特征区分开。淡水珍珠中的Sr/Ca峰强度比值一般介于0.08~0.20，Mn/Sr一般大于0.008；海水珍珠中的Sr/Ca一般介于0.35~0.60，一般检测不到Mn，少数样品Mn/Sr小于0.004。

由此可以总结出针对该岛津EDX-LE射线荧光能谱仪，利用峰强度比值区分海水珍珠和淡水珍珠的判定规则：

1. 检测结果为Ca+Sr的组合关系，Sr/Ca值在0.35~0.60之间，且检测不到Mn，可判定为海水珍珠。

2. 检测结果为Ca+Sr+Mn 的组合关系，Sr/Ca值 \leq 0.20，且

$Mn/Sr \geq 0.008$ 可判定为淡水珍珠。

3. 其他结果,可结合仪器的实际分析情况,参考**Mn/Sr**比值关系,以及放大观察等其它测试手段进一步谨慎判断。例如,当**Mn/Sr**大于**0.008**且放大观察生长纹为淡水珍珠特征时,即便**Sr/Ca**较高也倾向认为其可能为淡水珍珠。

由上述实验结果得到:通过对珍珠中的**Ca**、**Sr**和**Mn**进行定性和定量分析比较,可获得海水珍珠和淡水珍珠中**Sr**与**Mn**的含量差别,从而对珍珠的海水和淡水来源进行定性判断。用能量色散X射线荧光光谱法测试主元素**Ca**和微量元素**Sr**、**Mn**的锶钙比(**Sr/Ca**)、锰钙比(**Mn/Ca**)和锰锶比(**Mn/Sr**),通过两者或三者的组合关系,投影到现有已知参考样品关系散点图中,依据参考样品的判定规则,可区分海水珍珠和淡水珍珠。其中,**Sr/Ca**和**Mn/Sr**的结合运用可更好、更准确的区分海水珍珠和淡水珍珠。如果单用**Mn/Sr**判定,可能会忽略掉少数含**Mn**量低于检出限的淡水珍珠,造成判定失误;如果单用**Sr/Ca**,对于一些介于中间值难以判定,**Mn/Sr**可以对此类样品的判断起到辅助作用;并且**Mn/Sr**可以起到辅助判别淡水珍珠经过人工增加**Sr**化学处理的化学值异常现象,即便如此,本标准制定范围依然不适用于经染色、浸泡等处理方法改变珍珠层成分的珍珠和珍珠饰品。

由不同设备的实验结果可知,X射线荧光光谱仪的型号不同,测试的工作条件不同,将对试样的**Sr/Ca**值、**Mn/Ca**值和**Mn/Sr**值产生影响,从而改变计数比率范围的界限值,因此每台用于测试珍珠的X射线荧光光谱仪都应用已知样品建立分析方法,对**Sr/Ca**和**Mn/Sr**的范围界限值

进行确定。

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):①仪器分辨力;②测试电压、电流、时间和滤光片;③试样表面经过人工化学处理;④样品不规则形状、表面严重缺陷;⑤样品测试的面积。

通过实验论证,表明该方法科学、合理、实用性强,可为海水珍珠与淡水珍珠的鉴别提供规范性指导,从而保障产品质量,维护公平竞争,使得市场健康稳步发展。

四、采用国际标准或国外先进标准的,说明采标程度,以及国内外同类标准水平的对比情况

无采用国际标准或国外先进标准,国内外无同类标准。

五、与现行有关法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准是依据我国现行法律、法规制定的。《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别方法—X射线荧光光谱法》作为行业标准,是对 GB/T 16553《珠宝玉石 鉴定》的一个补充。在本标准的编制过程中,充分考虑了与 GB/T 16553《珠宝玉石 鉴定》、GB/T 16552《珠宝玉石 名称》以及 GB/T 35940-2018《海水育珠品种及其珍珠分类》国家标准的协调性和一致性。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

七、行业标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

《海水珍珠与淡水珍珠的鉴别方法—X 射线荧光光谱法》建议为推荐性标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

本标准获批发布实施后，由本标准的起草单位协同全国珠宝玉石标准化技术委员会负责向珠宝玉石质检机构、教学科研机构及从业人员进行形式多样的宣传和推广，包括组织学术交流会、标准学习班等，并利用宣传媒体和网络进行宣传。

九、废止现行有关标准的建议；

无。

十、其它应予说明的事项

无。

附录 A 海水珍珠测试样品照片



图 A.1 澳大利亚白色海水珍珠



图 A.2 日本白色海水珍珠



图 A.3 日本白色海水珍珠



图 A.4 大溪地黑色海水珍珠



图 A.5 大溪地黑色海水珍珠

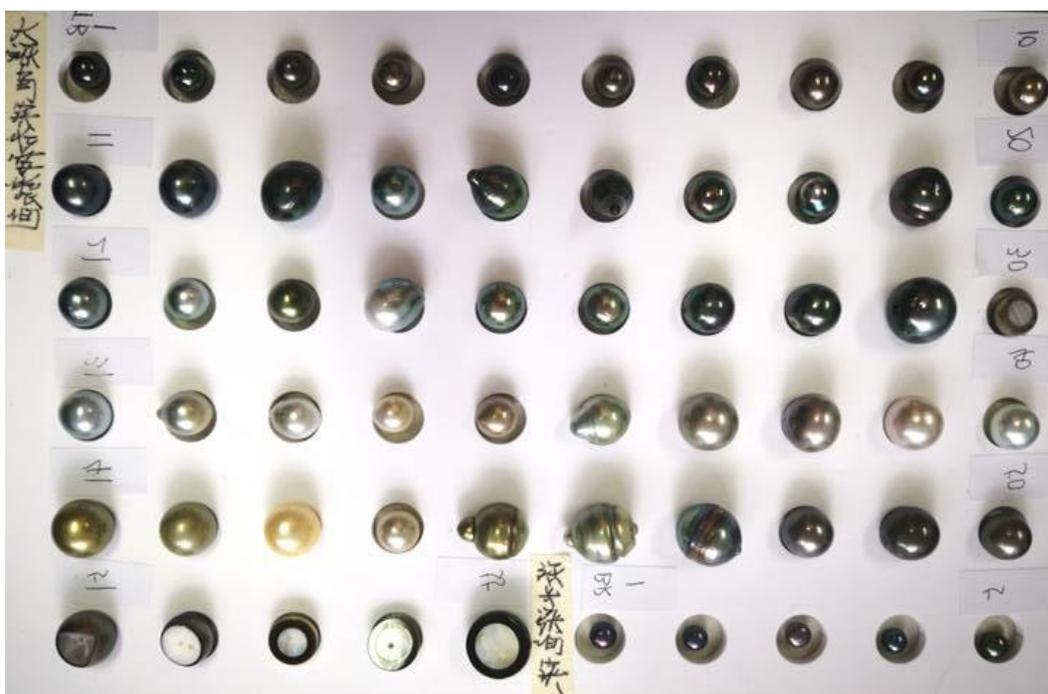


图 A.6 大溪地黑色海水珍珠



图 A.7 南太平洋海水珍珠



图 A.8 菲律宾金色海水珍珠



图 A.9 缅甸金色海水珍珠



图 A.10 日本灰色海水珍珠



图 A.11 日本灰色海水珍珠



图 A.12 各种颜色海水珍珠

附录 B 淡水珍珠测试样品照片



图 B.1 各种颜色淡水珍珠



图 B.2 各种颜色淡水珍珠



图 B.3 白色淡水珍珠

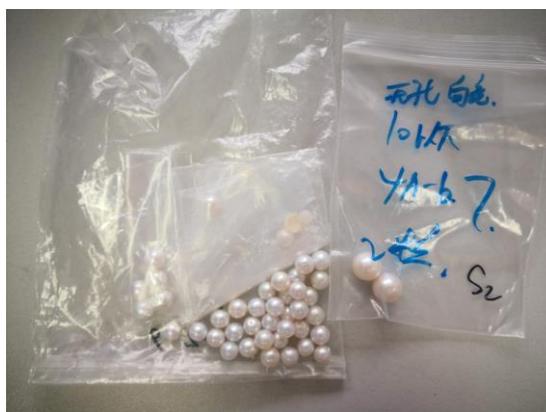


图 B.4 白色淡水珍珠



图 B.5 各种淡水珍珠