

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 9876:2013
ISO 15093:2006**

Xuất bản lần 1

**ĐỒ TRANG SỨC - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI QUÝ TRONG
HỢP KIM VÀNG, PLATIN, PALADI 999 ‰ DÙNG LÀM ĐỒ TRANG
SỨC - PHƯƠNG PHÁP HIỆU SỐ SỬ DỤNG QUANG PHỔ PHÁT XẠ
QUANG HỌC PLASMA CẢM ỨNG (ICP-OES)**

*Jewellery - Determination of precious metals in 999 ‰ gold, platinum and palladium
jewellery alloys – Difference method using inductively coupled plasma optical emission
spectroscopy (ICP-OES)*

HÀ NỘI - 2013

Lời nói đầu

TCVN 9876:2013 hoàn toàn tương với ISO 15093:2008.

TCVN 9876:2013 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 174 *Đồ trang sức* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Đồ trang sức - Xác định hàm lượng kim loại quý trong hợp kim vàng, platin, paladi 999 ‰ dùng làm đồ trang sức - Phương pháp hiệu số sử dụng quang phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng (ICP-OES)

Jewellery - Determination of precious metals in 999 ‰ gold, platinum and palladium jewellery alloys - Difference method using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp phân tích để xác định platin trong hợp kim platin trang sức, vàng trong hợp kim vàng trang sức, paladi trong hợp kim paladi trang sức, với hàm lượng danh nghĩa của mỗi một kim loại quý 999 ‰ (phần nghìn), bằng cách đo các nguyên tố đặc trưng được liệt kê trong các Bảng A.1, A.2 và A.3.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu dưới đây là rất cần thiết đối với việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với tài liệu có ghi năm công bố, áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu không có năm công bố, áp dụng phiên bản mới nhất kể cả các sửa đổi (nếu có).

TCVN 9877 (ISO 11596), *Đồ trang sức – Phương pháp lấy mẫu các hợp kim kim loại quý dùng cho đồ trang sức và các sản phẩm liên quan.*

3 Nguyên tắc

Mẫu hợp kim của kim loại quý được cân và hoà tan trong nước cường toan để pha chế một dung dịch 10 g/l. Các tạp chất được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng (ICP-OES), và hàm lượng kim loại quý tính được bằng cách lấy 1000 ‰ trừ đi tổng hàm lượng các tạp chất có trong mẫu.

4 Lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu phải được tiến hành theo TCVN 9877 (ISO 11596).

CHÚ THÍCH: Có thể dùng các phương pháp tương đương như được miêu tả trong ISO 5725-1.

Đối với các vật phẩm có lớp phủ, phải thỏa thuận phương pháp thích hợp để loại bỏ lớp phủ.

5 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, nếu không có thỏa thuận nào khác, chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích được công nhận và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

5.1 Axit clohydric (HCl); $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/cm}^3$; 37 % HCl theo khối lượng.

5.2 Axit nitric (HNO₃); ($\rho_{20} = 1,40 \text{ g/cm}^3$; 67 % HNO₃ theo khối lượng).

5.3 Nước cường toan (được pha chế ngay trước khi dùng).

Thêm ba phần thể tích HCl (5.1) vào một phần thể tích HNO₃ (5.2) và lắc kỹ.

5.4 Dung dịch hỗn hợp gốc

Sử dụng các thuốc thử đã được kiểm nghiệm thích hợp, các dung dịch hỗn hợp gốc sau đây phải được pha chế để tạo ra được các nồng độ theo chỉ dẫn.

5.4.1 Dung dịch nitric gốc (không chứa clorua): Ag, Bi, Pb (mỗi nguyên tố 100 mg/l) trong 2 mol/l HNO₃ (5.2).

5.4.2 Dung dịch clohydric gốc (không chứa nitrat): Sn, Ti (mỗi nguyên tố 100 mg/l) trong 2 mol/l HCl (5.1).

5.4.3 Dung dịch axit gốc (có thể chứa cả clorua và nitrat): tất cả các nguyên tố liên quan còn lại (mỗi nguyên tố 100 mg/l) trong 1 mol/l HCl (5.1) và 1 mol/l HNO₃ (5.2).

Bất kỳ nguyên tố muốn có nào cũng có thể được thêm vào dung dịch axit nitric gốc (5.4.1) hoặc dung dịch axit clohydric gốc (5.4.2) thay vì dung dịch axit gốc (5.4.3), với điều kiện là không cho muối clorua vào dung dịch nitric gốc (5.4.1) và không cho muối nitrat vào dung dịch clohydric gốc (5.4.2)

5.5 Dây kim loại quý hoặc lá vàng, lá platin hoặc lá paladi có độ tinh khiết tối thiểu 999,9 ‰. Hàm lượng của từng tạp chất phải được xác định.

6 Thiết bị

Thiết bị thông thường của phòng thử nghiệm và các thiết bị sau đây.

6.1 Máy quang phổ phát xạ quang học ICP, với:

- Các kênh cố định và/hoặc quét;

- Độ phân giải quang học 0,02 nm đối với các nguyên tố liên quan và giới hạn phát hiện 0,05 mg/l hoặc nhạy hơn;

- Có khả năng hiệu chỉnh nền.

CHÚ THÍCH: Phụ lục A quy định những bước sóng nên được sử dụng.

6.2 Cân phân tích có độ chính xác đến 0,01 mg.

7 Cách tiến hành

7.1 Dung dịch thử nghiệm

Đối với mỗi một mẫu đem phân tích, phải chuẩn bị hai dung dịch thử nghiệm như sau:

Cân ($500 \pm 2,5$) mg từ phần mẫu thử với độ chính xác 0,01 mg, chuyển vào bình định mức 50 ml và thêm vào 30 ml nước cường toan (5.3). Đun từ từ cho đến khi mẫu hoà tan hoàn toàn và tiếp tục đun để đẩy các oxit nitơ ra ngoài. Để nguội và thêm nước đến vạch, lắc đều.

Đối với phương pháp này, sai lệch thể tích của bình định mức do đun nóng có thể được chấp nhận.

Nếu quan sát thấy lượng mẫu không tan, phải cân lượng không tan đó và bổ sung khối lượng của chúng vào khối lượng các tạp chất.

7.2 Dung dịch hiệu chỉnh

Cân hai lượng cân với khối lượng ($500 \pm 2,5$) mg kim loại quý tinh khiết (5.5) và hoà tan từng phần như quy định trong 7.1.

Dung dịch hiệu chỉnh 1 (dung dịch trắng): pha loãng dung dịch kim loại quý tinh khiết từ phần thứ nhất đến 50 ml và lắc kỹ.

Dung dịch hiệu chỉnh 2: Lấy 5 ml của từng dung dịch hỗn hợp gốc (5.4), pha loãng dung dịch đến 50 ml và lắc kỹ.

7.3 Đo phổ

Điều chỉnh thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất, chọn các điểm hiệu chỉnh nền thích hợp và vạch phổ của nguyên tố nền thích hợp để xác định nguyên tố đó. Phải sử dụng vòi đốt, buồng phun và các ống dẫn mẫu sạch, và plasma phải ổn định ít nhất 30 min trước khi dùng.

Phun dung dịch hiệu chỉnh 1 và 2 phù hợp với phương pháp hiệu chỉnh thiết bị đã được định rõ và sau đó tiến hành thao tác phân tích đối với các dung dịch mẫu. Kết quả phải được hiển thị đủ số thập phân để có được độ chỉ thị chính xác về nồng độ tại giới hạn phát hiện của các nguyên tố liên quan.

Mỗi dung dịch phải có thời gian tích hợp sơ bộ ít nhất 30 s, tiếp đến là 5 tích hợp với mỗi lần ít nhất 5 s để xác định cường độ thực (tức là nền được hiệu chỉnh).

TCVN 9876:2013

Vạch phổ của nguyên tố nền được chọn (xem Bảng A.1, A.2 và A.3) không được đưa vào tính toán được miêu tả ở 8.2.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Đường cong hiệu chỉnh

Thiết lập nồng độ trong các dung dịch hiệu chỉnh 1 và 2, có tính đến tạp chất được đưa vào dung dịch qua chất chuẩn (5.5), và tính toán đường cong hiệu chỉnh cho từng nguyên tố trên cơ sở sử dụng cường độ thực thu được đối với các dung dịch hiệu chỉnh 1 và 2.

8.2 Phương pháp tính

Với sự trợ giúp của các đường cong hiệu chỉnh (xem 8.1), chuyển đổi các giá trị cường độ thực sang giá trị nồng độ và sử dụng công thức (1) để tính tỷ số khối lượng của từng nguyên tố liên quan, W_i :

$$W_i = \frac{c_i \times V_s}{m_s} \quad (1)$$

trong đó:

c_i là nồng độ nguyên tố i trong dung dịch mẫu hoặc giới hạn phát hiện của nguyên tố i , chọn giá trị nào cao hơn, tính bằng miligam/lit;

V_s là thể tích của dung dịch mẫu, tính bằng lit;

m_s là khối lượng của mẫu kim loại, tính bằng miligam.

Giới hạn phát hiện được xác định như là độ lệch chuẩn của nồng độ của từng nguyên tố riêng biệt đo trong dung dịch hiệu chỉnh 1.

Tuổi của một kim loại quý, W_{sp} , biểu thị bằng phần nghìn, được tính toán như sau:

$$W_{sp} = 1000 - (\sum W_i \times 1000) \quad (2)$$

Trong đó $\sum W_i$ là tổng tỷ số khối lượng của mỗi nguyên tố liên quan.

8.3 Độ lặp lại

Kết quả của hai lần xác định song song giống hệt nhau không được sai lệch quá 0,2‰ hàm lượng kim loại quý. Nếu có sai lệch lớn hơn so với quy định này, phải tiến hành phân tích lại.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- Các thông tin nhận dạng mẫu gồm: nguồn gốc, ngày tháng nhận, hình dạng mẫu;
- Quy trình lấy mẫu;

- c) Phương pháp sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) Hàm lượng kim loại quý trong mẫu tính bằng phần nghìn, cả giá trị riêng lẻ cũng như giá trị trung bình với kết quả chỉ đến một số thập phân;
- e) Ghi rõ bất kỳ sai lệch nào (nếu có) so với phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này;
- f) Bất kỳ điều gì khác thường quan sát được trong quá trình xác định;
- g) Ngày tháng năm thử nghiệm;
- h) Thông tin phòng thử nghiệm thực hiện phân tích;
- i) Chữ ký của người quản lý phòng thử nghiệm và của người thực hiện.

Phụ lục A

(Quy định)

Các bước sóng

Có thể sử dụng các bước sóng khác so với các bước sóng quy định trong Bảng A.1, A.2 và A.3. Trong các trường hợp này, cần phải chú ý đến sự giao thoa quang học.

Bảng A.1 - Platin

Nguyên tố	Bước sóng	Khác	Nguyên tố	Bước sóng	Khác
Ag	328,068	-	Ni	352,454	231,604
Au	242,795	-	Pb	168,220	220,353
Bi	223,061	-	Pt ^a	224,552	273,396
Cd	226,502	-	Pd	340,458	355,308
Co	228,616	238,892	Rh	343,489	-
Cu	324,754	-	Ru	240,272	-
Fe	259,94	-	Sn	189,989	-
Ir	215,278	-	Ti	334,941	-
Mn	257,610	-	Zn	213,856	-

^a Vạch phổ của nguyên tố nền được đề xuất (xem 7.3)

Bảng A.2 - Vàng

Nguyên tố	Bước sóng	Khác	Nguyên tố	Bước sóng	Khác
Ag	328,068	-	Ni	352,454	231,604
Au ^a	389,789	302,920	Pb	168,220	220,353
Bi	223,061	-	Pd	340,458	355,308
Cd	228,802	226,502	Pt	306,471	203,646
Co	228,616	238,892	Rh	343,489	-
Cu	324,754	-	Ru	240,272	-
Fe	259,94	-	Sn	189,989	189,927
Ir	215,278	-	Ti	334,941	-
Mn	257,610	-	Zn	213,856	-

^a Vạch phổ của nguyên tố nền được đề xuất (xem 7.3)

Bảng A.3 - Paladi

Nguyên tố	Bước sóng	Khác	Nguyên tố	Bước sóng	Khác
Ag	328,068	-	Ni	352,454	231,604
Au	242,795	-	Pd ^a	248,892	229,651
Bi	223,061	-	Pt	306,471	203,646
Cd	228,802	226,502	Pb	220,353	-
Co	228,616	238,892	Rh	343,489	-
Cu	324,754	-	Ru	240,272	-
Fe	259,94	-	Sn	189,989	189,927
Ir	215,278	-	Ti	334,941	-
Mn	257,610	-	Zn	213,856	-

^a Vạch phổ của nguyên tố nền được đề xuất (xem 7.3)