

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 9875:2013**  
**ISO 11426:1997**

Xuất bản lần 1

**XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG TRONG HỢP KIM VÀNG**  
**TRANG SỨC - PHƯƠNG PHÁP CUPEN HÓA (HÒA LUYỆN)**

*Determination of gold in gold jewellery alloys – Cupellation method (fire assay)*

HÀ NỘI - 2013

## Lời nói đầu

TCVN 9875:2013 hoàn toàn tương với ISO 11426:1997.

TCVN 9875:2013 thay thế phần xác định hàm lượng vàng trong TCVN 5547:1991.

TCVN 9875:2013 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.

## Lời giới thiệu

TCVN 9875:2013 (ISO 11426:1997) quy định phương pháp cupen hóa (hòa luyện) để xác định hàm lượng vàng trong hợp kim vàng trang sức. Tuy nhiên, khi xác định hàm lượng vàng theo tiêu chuẩn này, nếu nghi ngờ trong mẫu có chứa một trong các nguyên tố: Iridi (Ir), Osmi (Os), Rutheni (Ru), Wolfram (W) thì cần phải tiến hành xác định hàm lượng vàng trong mẫu thu được sau khi thử theo TCVN 9876:2013 (ISO 15093:2008), *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)*.

## Xác định hàm lượng vàng trong hợp kim vàng trang sức - Phương pháp cupen hóa (hỏa luyện)

*Determination of gold in gold jewellery alloys - Cupellation method (fire assay)*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp cupen hóa (hỏa luyện) để xác định hàm lượng vàng trong hợp kim vàng dùng làm đồ trang sức. Hàm lượng vàng của hợp kim thích hợp nhất là nằm trong khoảng từ 333 đến 999 phần nghìn (‰).

Phương pháp này đặc biệt được áp dụng cho hợp kim vàng có chứa bạc, đồng và kẽm. Một số thay đổi được đưa ra khi nickel và/hoặc paladi có trong thành phần hợp kim được gọi là vàng trắng cũng như đối với hợp kim có hàm lượng vàng từ 990 phần nghìn (‰) trở lên.

Phương pháp này dùng làm phương pháp chuẩn để xác định tuổi vàng của hợp kim được nêu trong ISO 9202.

### 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).

ISO 9202:1991, *Jewellery – Fineness of precious metal alloys (Đồ trang sức - Tuổi của hợp kim kim loại quý)*.

### 3 Nguyên tắc

Hợp kim vàng được thêm bạc, tạo hợp chất với chì và cupen hoá trong lò cupen cho đến khi thu được một hạt kim loại quý. Sau khi làm phẳng và cân mỏng, bạc được chiết tách (hầu hết) trong axit nitric và

## TCVN 9875:2013

lượng vàng được cân. Sai số hệ thống có thể có trong quy trình này được loại trừ bằng phân tích mẫu chuẩn đối chứng song song.

CHÚ THÍCH: Hợp kim vàng trắng chứa paladi và/hoặc nickel cũng như các hợp kim có từ 990 phần nghìn (%) vàng trở lên đôi khi phải có một vài thay đổi trong phương pháp.

### 4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, nếu không có công bố 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.

**4.1 Axit nitric**, 33 % theo khối lượng ( $\rho_{20} = 1,2$  g/ml), không chứa halogenua.

**4.2 Axit nitric**, 49 % theo khối lượng ( $\rho_{20} = 1,3$  g/ml), không chứa halogenua.

**4.3 Chì**, tinh khiết phân tích, không chứa kim loại quý và bismuth, ở dạng lá, hạt hoặc viên.

**4.4 Bạc**, độ tinh khiết nhỏ nhất 999,9 phần nghìn (%) theo khối lượng, không chứa vàng và kim loại nhóm platin.

**4.5 Vàng tinh khiết**, dùng làm mẫu đối chứng

- Để xác định vàng trong khoảng 333 phần nghìn (%) đến 990 phần nghìn (%) theo khối lượng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999,9 phần nghìn (%) theo khối lượng;

- Để xác định vàng cao hơn 990 phần nghìn (%) theo khối lượng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999,99 % theo khối lượng.

**4.6 Paladi**, dùng cho mẫu đối chứng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999,9 phần nghìn (%) theo khối lượng, không chứa vàng và kim loại nhóm platin.

**4.7 Nickel**, dùng cho mẫu đối chứng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999 phần nghìn (%) theo khối lượng, không chứa vàng và kim loại nhóm platin.

**4.8 Đồng lá hoặc dây**, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999 phần nghìn (%) theo khối lượng, không chứa vàng và kim loại nhóm platin.

**4.9 Borax** ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), khan.

### 5 Thiết bị

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

**5.1 Lò cupen**, trong đó có thể duy trì được môi trường oxi hóa.

**CHÚ Ý:** Lò múp tiêu chuẩn không đáp ứng cho mục đích này.

**5.2 Chén cupen magie oxit**, thường có đường kính 22 mm để hấp thụ 6 g chì hoặc đường kính 26 mm để hấp thụ 10 g chì, hoặc các khối cupen có khả năng hấp thụ tương tự.

- 5.3 Bình nón phân kim hoặc giỏ platin.**
- 5.4 Cốc phân kim, bao gồm các chén sứ không tráng men.**
- 5.5 Kẹp cupen.**
- 5.6 Kim dùng trong thử nghiệm.**
- 5.7 Đe (bề mặt láng bóng) có thể thay thế bằng máy cán, được đánh bóng và chỉ dùng cho công việc này.**
- 5.8 Búa (bề mặt láng bóng), khối lượng nhỏ nhất 400 g, có thể thay thế bằng máy cán, được đánh bóng và chỉ dùng cho công việc này.**
- 5.9 Đĩa tạo xỉ, thông dụng có đường kính 50 mm**
- 5.10 Máy cán.**
- 5.11 Kẹp chén nung có đầu bịt platin.**
- 5.12 Bàn chải làm sạch dùng cho thử nghiệm, có lông hoặc sợi ni-lông cứng nhưng không sử dụng sợi đồng thau.**

## 6 Lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu đối với hợp kim vàng trắng sức phải được thoả thuận, cho đến khi một phương pháp tiêu chuẩn tương ứng được công bố.

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

## 7 Cách tiến hành

**CHÚ THÍCH:** Khi không biết thành phần của mẫu, sử dụng một phương pháp phân tích sơ bộ để ước lượng tuổi vàng. Để phân biệt giữa vàng trắng paladi và vàng trắng nickel, cũng có thể sử dụng phép thử trên đá. Nếu các cuộn mỏng kim loại quý bị gãy vụn trong quá trình phân kim, điều này thường là dấu hiệu có bạc dư thừa.

### 7.1 Hợp kim vàng vàng

#### 7.1.1 Mẫu phân tích

Đưa ít nhất hai mẫu hợp kim, tốt nhất có khối lượng trong khoảng từ 125 mg đến 250 mg với độ chính xác  $\pm 0,01$  mg vào trong lá chì tinh khiết phân tích (4.3). Khối lượng của lá chì (hoặc lá + hạt) phải ít nhất là 4 g đối với mẫu vàng vàng dưới 200 mg và 6 g cho mẫu từ 201 mg đến 300 mg (250 mg). Cho thêm bạc tinh khiết (4.4) tương đương 2,3 đến 3 lần khối lượng vàng nguyên chất có mặt. Cuộn và ép lá chì thành một quả cầu nhỏ kín khí.

## TCVN 9875:2013

### 7.1.2 Mẫu phân tích đối chứng

Cân, như trong 7.1.1, ít nhất hai mẫu phân tích đối chứng của vàng đối chứng (4.5) và bạc tinh khiết (4.4) với khối lượng tương ứng hàm lượng vàng và bạc dự kiến (kể cả lượng bổ sung cho hoà tách) của mẫu phân tích. Hàm lượng tổng của các kim loại cơ bản trong mẫu phân tích cần được lưu ý bằng việc bổ sung một lượng đồng tương ứng.

Mẫu phân tích đối chứng và mẫu phân tích ở 7.1.3 và 7.1.4 được xử lý như nhau.

### 7.1.3 Quá trình cupen hóa và xử lý hạt kim loại quý

Đặt mẫu phân tích và mẫu đối chứng (7.1.2), đã được bọc kín trong lá chì, vào chén cupen magiê ôxit (5.2) đã được nung trước ít nhất tới 1000 °C trong lò cupen (5.1).

Đặt các chén cupen chứa mẫu phân tích đối chứng gần nhất có thể với mẫu phân tích tương ứng trong lò cupen được duy trì ở 1050 °C đến 1150 °C. Tiếp tục gia nhiệt trong điều kiện oxy hoá đến khi giai đoạn này kết thúc (khoảng 25 min). Lấy chén cupen ra khỏi lò. Để cho các hạt kim loại quý nguội đi, sau đó dùng kim thử nghiệm tách chúng khỏi chén thử cupen (5.6). Kẹp chặt hạt kim loại quý và dùng bàn chải (5.12) chải kỹ mặt phía dưới để loại bỏ tất cả các chất dính bám từ chén cupen. Đập bệt các hạt trên đe (5.7) bằng búa (5.8) và ủ mềm bằng cách gia nhiệt ngay tới khi nóng đỏ. Tiến hành cán chúng thành những dải có chiều dày từ 0,12 mm đến 0,15 mm và ủ mềm lần nữa. Cuộn các dải thành cuộn mẫu cẩn thận để không bị bẩn hoặc mất vàng.

CHÚ THÍCH: Cần kiểm tra cẩn thận chén cupen để đảm bảo rằng hạt kim loại quý đó chứa tất cả vàng có trong mẫu. Nếu có những hạt li ti kim loại quý còn sót thì cần thử nghiệm lại trong một chén cupen nhỏ hơn.

### 7.1.4 Phân kim mẫu bạc/vàng

**CHÚ Ý:** Đối với quá trình phân kim bằng axit nitric, phải giữ cho tủ hút độc sạch sẽ và chỉ dành riêng cho việc thử nghiệm này.

Cho các cuộn kim loại quý vào bình nón phân kim (5.3). Đầu tiên, ngâm mẫu trong 20 ml axit nitric (4.1) ở nhiệt độ thấp hơn điểm sôi ít nhất khoảng 5 °C và đun đến sôi.

Tiếp tục đun nóng trong 15 min hoặc đun cho đến khi không còn khói nitơ thoát nữa, chọn trường hợp nào dài hơn. Chắt bỏ axit nitric, rửa mẫu bằng nước ấm và tiếp tục ngâm trong 20 ml axit nitric (4.2). Đun sôi nhẹ trong 15 min và tiếp tục chắt bỏ axit nitric. Rửa sạch mẫu rồi tiếp tục cho 20 ml axit nitric (4.2) vào và để sôi trong 10 min. Chắt và rửa mẫu vàng không bị hòa tan với nước ấm (60 °C đến 70 °C) cho đến khi không còn bạc nitrat. Đặt các cuộn mẫu vàng vào các cốc phân kim (5.4). Để khô và ủ nó ở nhiệt độ 700 °C đến 750 °C trong khoảng 5 min. Để nguội rồi cuộn cân mẫu vàng.

Khi phân tích một loạt mẫu có thành phần tương tự, thay cho việc sử dụng một số bình phân kim, kim loại quý có thể được phân tách bằng giỏ hoà tách Pt/Ir hoặc Pt/Rh có gắn với một số ống thạch anh có đáy khoan lỗ. Đặt các mẫu vào trong các ống và từ từ nhấn chìm các giỏ vào trong axit nitric (4.1) ở

nhệt độ khoảng 90 °C. Đun axit đến khi sôi và để sôi nhẹ trong 15 min hoặc cho đến khi ngừng thoát khói nitorơ, chọn trường hợp nào lâu hơn.

Lấy giỏ ra khỏi dung dịch axit, rửa trong nước và lặp lại việc xử lý như thế trong bể axit nitric (4.2), đun sôi lần nữa trong 15 min.

Lấy giỏ ra khỏi dung dịch axit, rửa bằng nước đến khi hoàn toàn không còn bạc nitrat và để cho khô. Cuối cùng, đặt giỏ cùng mẫu vàng vào trong lò múp khoảng 5 min, đã được nung đến khoảng 700 °C đến 750 °C. Sau khi làm nguội, cân khối lượng các cuộn mẫu vàng.

## 7.2 Hộp kim vàng trắng chứa nickel

Nếu trong hộp kim có nickel, áp dụng hai thay đổi đối với phương pháp quy định tại tiêu chuẩn này, đó là sử dụng thêm lượng chì bổ sung hoặc tạo xỉ.

### 7.2.1 Cupen hóa với chì bổ sung

Sử dụng lượng chì tiêu chuẩn để tách chiết toàn bộ nickel trong hộp kim vào chén cupen là rất khó khăn. Để cupen hóa hiệu quả cần bổ sung 4 g chì (4.3) và sử dụng chén cupen lớn hơn. Lượng chì bổ sung có thể cho vào ngay khi bắt đầu thử nghiệm nếu chén cupen đủ lớn để chứa thể tích khối chảy tăng thêm. Hoặc một cách khác (tốt hơn cả) là thêm một hạt chì kim loại vào hạt kim loại quý trong chén cupen sau khi đã ngừng thoát khói chì ôxit từ thao tác ban đầu. Cần cẩn thận nếu như lò cupen (5.1) không được thiết kế cho việc bổ sung này.

Mẫu phân tích đối chứng phải chứa lượng nickel xấp xỉ lượng nickel trong mẫu phân tích.

### 7.2.2 Quá trình tạo xỉ

Đối với hộp kim vàng trắng chứa nickel, trước hết mẫu được xử lý bằng quá trình tạo xỉ là bọc mẫu trong lá chì (4.3) nặng 2 g. Mẫu chứa từ 125 mg đến 250 mg vàng, bạc phân tích dùng để thêm vào tương đương từ 2,3 đến 3 lần khối lượng vàng nguyên chất có mặt. Đặt mẫu vào đĩa tạo xỉ (5.9) cùng với 15 g chì và 1,5 g đến 2 g borax (4.9) và gia nhiệt đến 1000 °C trong lò. Lượng không khí tăng cường có thể cần được cấp để ôxy hoá khối lượng lớn chì kim loại. Sau 20 min đến 30 min, khi xỉ lỏng đã phủ bề mặt của đĩa, nâng nhanh nhiệt độ lên 1100 °C (khoảng 2 min). Dùng kẹp lấy đĩa ra khỏi lò, làm nguội và tách hạt chì khỏi xỉ. Hạt này chứa lượng vàng và bạc ban đầu sẽ được cupen hóa như đã miêu tả trong 7.1.3.

Các mẫu phân tích đối chứng được thực hiện với lượng nickel bổ sung phù hợp được xử lý theo cách tương tự.

## 7.3 Hộp kim vàng trắng chứa paladi (không có nickel)

Đối với hộp kim vàng trắng chứa paladi, vết của kim loại này có thể còn nằm lại trong cuộn kim loại quý sau một quá trình cupen hóa và phân kim đơn lẻ. Với hộp kim này, các cuộn kim loại quý của mẫu phân tích và mẫu phân tích đối chứng phải được cupen hóa lần nữa với 4 g chì, bạc bằng 2,5 lần khối

## TCVN 9875:2013

lượng vàng và một miếng nhỏ (khoảng 50 mg) đồng (4.8). Lặp lại quá trình phân kim và cân vàng thu được.

Mẫu phân tích đối chứng phải chứa lượng paladi xấp xỉ lượng paladi trong mẫu phân tích.

### 7.4 Hợp kim vàng có hàm lượng bạc hơn 40 %

Những hợp kim này được xử lý như hợp kim vàng vàng, có xem xét thích hợp đến hàm lượng bạc cao hơn khi xác định lượng bạc bổ sung.

### 7.5 Hợp kim chứa 999 ‰ vàng

Khi phân tích mẫu chứa khoảng 999 ‰ vàng, cần phải có sự chính xác cao hơn trong thao tác và kiểm soát thống số.

Để thu được kết quả tốt nhất, thực hiện như trong 7.1, với những thay đổi sau đây:

- Cân ít nhất 250 mg hợp kim, thêm vào mẫu ( $20 \pm 5$ ) mg đồng (4.8) và một lượng bạc như đã nêu trong 7.1.1.
- Đối với mẫu phân tích đối chứng, tiến hành một cách chính xác theo cùng cách như đối với mẫu phân tích, sử dụng vàng có độ tinh khiết 999,99 ‰ (4.5) và cần chú ý rằng khối lượng bạc thêm vào nằm trong cùng một khoảng ( $\pm 10$  mg) như đối với mẫu phân tích. Luôn luôn tiến hành song song ít nhất là hai mẫu phân tích đối chứng.
- Thực hiện quá trình cupen hóa với tổng khối lượng chỉ tối thiểu là 2 g (4.3).  
CHÚ THÍCH: Quá trình cupen hóa kéo dài khoảng 15 min.
- Sau quá trình cupen hóa, ép phẳng tất cả các hạt sao cho chúng có gần cùng hình dạng và chiều dày; nung ủ các hạt ép phẳng này trong lò múp đến nóng đỏ để nhận được cùng một trạng thái tái kết tinh.
- Thực hiện việc phân kim các mẫu như được nêu trong 7.1.4. Chú ý là lượng axit và thời gian phân kim là như nhau cho tất cả các mẫu của cùng loạt thử nghiệm. Sau cùng, sấy khô và ủ song song tất cả các mẫu vàng nguyên chất thu được. Sử dụng giỏ (5.3) để phân kim sẽ có lợi cho công việc này.

## 8 Biểu thị kết quả

### 8.1 Phương pháp tính

Tính toán hàm lượng vàng,  $W_{Au}$ , của hợp kim theo phần nghìn khối lượng (‰) theo công thức sau:

$$W_{Au} = \frac{m_2 + \Delta}{m_1} \times 10^3$$

trong đó:

$m_1$  là khối lượng của mẫu phân tích, tính bằng miligam;

$m_2$  là khối lượng hạt vàng thu được, tính bằng miligam;

$\Delta$  là giá trị trung bình của khối lượng vàng trong mẫu đối chứng trừ đi khối lượng hạt vàng thu hồi được của mẫu đối chứng, tính bằng miligam.

## 8.2 Độ lặp lại

Kết quả phân tích hai mẫu song song giống hệt nhau phải có độ sai lệch nhỏ hơn 0,5 phần nghìn (‰) theo khối lượng đối với hợp kim vàng vàng và hợp kim vàng đỏ, nhỏ hơn 1,0 phần nghìn (‰) theo khối lượng đối với hợp kim vàng trắng và nhỏ hơn 0,2 phần nghìn (‰) theo khối lượng đối với hợp kim vàng chứa vàng 990 phần nghìn (‰) hoặc nhiều hơn. Nếu sai lệch lớn hơn so với điều nêu trên, phải tiến hành lại quá trình phân tích.

Khi phân tích vàng hợp kim với hàm lượng vàng từ 990 phần nghìn (‰) trở lên, các giá trị  $\Delta$  của các mẫu đối chứng (8.1) tiến hành song song không được phép sai lệch hơn 0,04 mg. Nếu độ sai lệch cao hơn các mức này thì phải thực hiện thử nghiệm lại.

## 9 Báo cáo thử nghiệm

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

- Các thông tin nhận dạng mẫu gồm: nguồn gốc, ngày tháng nhận, hình dạng mẫu;
- Quy trình lấy mẫu;
- Phương pháp sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Hàm lượng vàng của mẫu tính bằng phần nghìn theo khối lượng (‰), giá trị đơn lẻ và giá trị trung bình;
- Ghi rõ bất kỳ sai lệch nào (nếu có) so với phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này;
- Bất kỳ điều gì khác thường quan sát thấy trong quá trình xác định;
- Ngày tháng năm thử nghiệm;
- Thông tin phòng thử nghiệm thực hiện phân tích;
- Chữ ký của người quản lý phòng thử nghiệm và của người thực hiện.