

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9875:2017

ISO 11426:2014

Xuất bản lần 2

**ĐỒ TRANG SỨC – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀNG
TRONG HỢP KIM VÀNG TRANG SỨC –
PHƯƠNG PHÁP CUPEL HÓA (HÒA LUYỆN)**

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

HÀ NỘI – 2017

Lời nói đầu

TCVN 9875:2017 thay thế TCVN 9875:2013 (ISO 11426:1997).

TCVN 9875:2017 hoàn toàn tương với ISO 11426:2014.

TCVN 9875:2017 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 9875:2017 (ISO 11426:2014) quy định phương pháp cupel hóa (hỏa 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 9876:2017 (ISO 15093:2015), *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 ICP-OES.*

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

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

1 Phạm vi áp dụng

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

Phương pháp này được đặc biệt 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 khuyến nghị để xác định tuổi trong hợp kim được nêu trong TCVN 10616 (ISO 9202).

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 9877:2013 (ISO 11596:2008), *Đồ trang sức - Phương pháp lấy mẫu các hợp kim kim loại quý dùng làm đồ trang sức và các sản phẩm liên quan.*

3 Nguyên lý

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

TCVN 9875:2017

CHÚ THÍCH Sự tách bạc là cho bạc vào hợp kim vàng với một tỷ lệ đặc trưng để có thể tách vàng khỏi bạc bằng axit nitric.

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, có hàm lượng halogenur thấp không đáng kể (kiểm tra bằng phép thử bạc nitrat)..

4.2 Axit nitric, 49 % theo khối lượng, có hàm lượng halogenur thấp không đáng kể (kiểm tra bằng phép thử bạc nitrat).

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

4.4 Bạc tinh khiết, dùng để cho thêm, 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 cho các 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 tinh khiết, dùng cho các mẫu đối chứng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999,5 phần nghìn (‰) theo khối lượng, không chứa vàng.

4.7 Nickel, dùng cho các mẫu đối chứng, dưới dạng của một tiền hợp kim thích hợp (không chứa kim loại quý).

4.8 Đồng lá hoặc dây, dùng cho các mẫu đối chứng, độ tinh khiết nhỏ nhất phải là 999 phần nghìn (‰) theo khối lượng, không chứa vàng và kim loại nhóm platin.

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

5 Thiết bị

5.1 Thiết bị thử nghiệm thông thường.

5.2 Lò cupel, trong đó có thể duy trì được môi trường oxi hóa.

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

5.3 Chén cupel magie oxit, dưới dạng đơn hoặc các chén cupel khối, có khả năng hấp thụ oxit chì và các oxit kim loại cơ bản được tạo thành.

- 5.4 Bình nón phân kim hoặc giỏ chịu axit nitric, có ống bọc.
- 5.5 Chén nung, được chế tạo từ vật liệu chịu lửa.
- 5.6 Kẹp lò cupel.
- 5.7 Kim dùng trong thử nghiệm.
- 5.8 Đe (bề mặt láng bóng), có thể thay thế bằng một thiết bị ép đã được đánh bóng láng và chỉ dùng cho mục đích này.
- 5.9 Búa có bề mặt láng bóng, có khối lượng tối thiểu 400 g, có thể thay thế bằng một thiết bị ép, được đánh bóng láng và chỉ được dùng cho mục đích này.
- 5.10 Đĩa tạo xỉ, thường có đường kính 50 mm.
- 5.11 Máy cán đồ trang sức.
- 5.12 Kẹp tạo xỉ.
- 5.13 Bàn chải làm sạch dùng cho thử nghiệm.
- 5.14 Cân phân tích, có độ chính xác đọc là 0,01 mg.

6 Lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu đối với hợp kim vàng trang sức phải được tiến hành theo TCVN 9877 (ISO 11596).

7 Cách tiến hành

CẢNH BÁO: Cần tuân thủ các biện pháp phù hợp sức khỏe và an toàn.

7.1 Quy định chung

Khi không biết thành phần của mẫu, cần phân tích sơ bộ bằng các phương pháp thích hợp để xác định thành phần gần đúng của vật liệu, ví dụ như phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

7.2 Hợp kim vàng vàng và hợp kim vàng đỏ không chứa nickel và hợp kim vàng trắng paladi

7.2.1 Mẫu phân tích

Đưa ít nhất hai mẫu hợp kim, tốt nhất có khối lượng trong khoảng 125 đến 250 mg với độ chính xác $\pm 0,01$ mg vào 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 hợp kim vàng cần phân tích có khối lượng dưới 200 mg, và 6 g cho mẫu có khối lượng từ 201 mg đến 300 mg. Cho thêm bạc tinh khiết (4.4) với khối lượng 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 9875:2017

7.2.2 Mẫu phân tích đối chứng

Cân, như trong 7.1.1, ít nhất hai mẫu phân tích đối chứng của vàng tinh khiết (4.5) và bạc tinh khiết (4.4) với khối lượng tương ứng với 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 là đã bổ sung một lượng đồng tương ứng.

Mẫu đối chứng và mẫu phân tích ở 7.2.3 và 7.2.4 được xử lý như nhau.

7.2.3 Quá trình cupel hóa và xử lý hạt kim loại quý

Đặt mẫu phân tích và mẫu đối chứng (7.2.2), đã được bọc kín trong lá chì vào chén cupel magie oxit (5.3) đã được nung nóng trước đó ít nhất tới 1000 °C trong lò cupel hóa (5.2).

Đặt các chén cupel chứa mẫu phân tích gần nhất có thể với các mẫu đối chứng tương ứng trong lò cupel hóa được duy trì ở 1050 °C đến 1150 °C. Tiếp tục gia nhiệt (khoảng 25 min) trong điều kiện oxy hoá đến khi giai đoạn này kết thúc. Lấy các chén cupel ra khỏi lò. Để cho hạt kim loại quý nguội đi trước khi dùng kim thử nghiệm tách chúng khỏi chén cupel (5.7). Kẹp chặt hạt kim loại quý và dùng bàn chải (5.13) chải kỹ mặt phía dưới để loại bỏ tất cả các chất dính bám từ chén cupel. Đập bệt hạt trên đe (5.8) với búa (5.9) và ủ mềm bằng cách gia nhiệt cho tới khi vừa nóng đỏ.

Tiến hành cán chúng thành những dải có chiều dày 0,12 đến 0,15 mm và ủ mềm lần nữa. Cuộn các dải thành những cuộn mẫu cẩn thận để không bị bẩn hoặc mất vàng.

Cần kiểm tra cẩn thận chén cupel để đảm bảo rằng hạt kim loại quý đó chứa tất cả vàng có trong mẫu. Nếu có những hạt li ti kim loại còn sót lại thì phải thực hiện lại toàn bộ thử nghiệm

7.2.4 Phân kim mẫu bạc/vàng

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

7.4.2.1 Phân kim trong các bình nón riêng rẽ

Cho các cuộn kim loại quý vào các bình nón phân kim (5.4). Ngâm cuộn trong 20 ml axit nitric (33%, xem 4.1) và đun sôi.

Tiếp tục đun nóng 15 min hoặc đun cho đến khi không còn khói nitơ (N_2O) thoát ra nữa, chọn trường hợp nào dài hơn. Chắt bỏ axit nitric và rửa bằng nước.

Lặp lại quá trình xử lý bằng cách sử dụng 20 ml axit nitric (49%, xem 4.2). Đặt các cuộn mẫu vàng vào các chén nung (5.5). Làm khô và ủ chúng ở nhiệt độ 500 °C đến 850 °C trong khoảng 5 min. Để nguội và cân.

7.2.4.2 Phân kim trong một giỏ

Khi phân tích hàng loạt mẫu có thành phần tương tự, có thể sử dụng giỏ chịu axit nitric được gắn với một số ống lót thạch anh có đáy khoan lỗ (5.4) để phân kim các cuộn mẫu kim loại quý.

Đặt các mẫu vào trong các ống lót và nhấn chìm các giỏ vào trong axit nitric (33% xem 4.1) ở nhiệt độ khoảng 90 °C. Đun axit đến khi sôi và để sôi nhẹ trong 15 min hoặc cho đến khi ngừng thoát khói nitơ. Lấy giỏ ra khỏi dung dịch axit và rửa bằng nước.

Lặp lại việc xử lý trong một bể axit nitric thứ hai (49% xem 4.2). Để yên cho khô.

Cuối cùng, đặt giỏ cùng mẫu vàng vào trong một lò mup khoảng 5 min đã được nung đến khoảng 500 °C đến 850 °C. Sau khi làm nguội, cân khối lượng các cuộn mẫu vàng.

7.3 Hợp kim vàng trắng chứa nickel

7.3.1 Quy định chung

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

Nếu trong hợp kim có nickel và paladi, mẫu phải được xử lý theo 7.4. Mẫu phân tích đối chứng phải chứa lượng nickel xấp xỉ lượng nickel trong mẫu phân tích.

7.3.2 Cupel hóa với chì bổ sung

Sử dụng lượng chì tiêu chuẩn để tách chiết toàn bộ nickel trong hợp kim vào chén cupel là rất khó. Để cupel hóa hiệu quả cần bổ sung 4 g chì (4.3) và sử dụng những chén cupel lớn hơn. Lượng chì bổ sung có thể cho vào ngay khi bắt đầu thử nghiệm nếu chén cupel đủ lớn để chứa thể tích khối chảy tăng thêm. Hoặc một cách khác (tốt hơn cả), thêm một hạt chì kim loại vào hạt kim loại quý trong khuôn cupel sau khi ngừng thoát khói chì ôxit từ thao tác ban đầu. Cần cẩn thận nếu như lò cupel (5.2) không được thiết kế cho việc bổ sung này.

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

7.3.3 Quá trình tạo xỉ

Đối với hợp kim vàng trắng chứa nickel, trước hết mẫu được xử lý thông qua quá trình tạo xỉ bằng cách bọc mẫu trong lá chì (4.3) nặng 2 g. Mẫu chứa từ 125 mg đến 250 mg vàng, lượng bạc tinh khiết dùng để thêm vào tương đương từ 2,3 đến 3 lần khối lượng vàng nguyên chất có mặt. Đặt mẫu này vào đĩa tạo xỉ (5.10) cùng với 15 g chì và 1,5 g đến 2 g natri tetraborat khan (4.9) và nung đến 1000 °C trong lò. Không khí có thể cần được tăng cường để oxy hoá một khối lượng lớn chì kim loại. Sau 20 đến 30 min, khi xỉ lỏng đã phủ bề mặt của đĩa, nâng nhanh nhiệt độ lên 1100 °C (trong 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 cupel hóa như đã miêu tả trong 7.2.3.

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

7.4 Hợp kim vàng trắng chứa paladi

Đối với hợp kim vàng trắng chứa paladi, vết của kim loại này có thể còn nằm lại trong cuộn kim loại quý sau một quá trình cupel hóa và phân kim đơn lẻ. Với hợp kim này, các cuộn kim loại quý của mẫu phân

TCVN 9875:2017

tích và mẫu kiểm chứng phải cupel hóa lần nữa với 4 g chì, bạc bằng 2,5 lần khối lượng vàng và một miếng nhỏ (khoảng 50 mg) đồng (4.8). Lặp lại quá trình phân kim và cân lượng vàng thu được.

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

7.5 Hợp kim vàng có chứa hơn 40 % lượng bạc

Những hợp kim này sẽ được xử lý như các hợp kim vàng vàng có điều chỉnh phù hợp theo hàm lượng bạc cao hơn khi xác định lượng bạc bổ sung.

7.6 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 thông số.

Đề thu được kết quả tốt nhất, thực hiện như trong 7.2, với những sự thay đổi sau đây:

- Cân ít nhất 250 mg hợp kim, thêm vào mẫu (20 ± 5) mg đồng (4.8) và một lượng bạc như đã nêu trong 7.2.1.
- Đối với mẫu đối chứng, tiến hành đúng như đối với mẫu phân tích; sử dụng vàng có độ tinh khiết 999,99 ‰ (4.5) và cần lưu ý rằng khối lượng bạc thêm vào nằm trong cùng một khoảng (± 10 mg). Cũng như đối với mẫu phân tích, luôn luôn cần tiến hành song song ít nhất là hai mẫu đối chứng.
- Sau quá trình cupel hóa, ép phẳng tất cả các hạt, nén và làm sạch bằng bàn chải thủ nghiệm sao cho chúng gần có cùng hình dạng và chiều dày; nung ủ các hạt đã được ép phẳng này trong lò múp đến nhiệt nóng đỏ để có được cùng một điều kiện tái kết tinh.
- Thực hiện việc phân kim các mẫu như được nêu trong 7.2.4. 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 đồng thời tất cả các mẫu vàng nguyên chất thu được. Sử dụng giò (5.4) để phân kim sẽ có lợi cho công việc này.

8 Tính toán và biểu thị kết quả

8.1 Hệ số mẫu phân tích đối chứng

Hệ số mẫu phân tích đối chứng (F) được tính theo công thức (1)

$$F = \frac{m_1}{m_2} \quad (1)$$

Trong đó:

m_1 là khối lượng của mẫu phân tích đối chứng, tính bằng miligram;

m_2 là khối lượng của hạt vàng thu được của mẫu phân tích đối chứng, tính bằng miligram.

8.2 Cách tính hàm lượng vàng

Hàm lượng vàng, W_{Au} , của hợp kim theo phần nghìn khối lượng (‰) được tính theo công thức (2):

$$W_{Au} = \frac{m_3 + \bar{F}}{m_4} \times 10^3 \quad (2)$$

Trong đó:

- m_3 là khối lượng của mẫu phân tích, tính bằng miligram,
- m_4 là khối lượng của hạt vàng thu được của mẫu phân tích, tính bằng miligram,
- \bar{F} là giá trị trung bình của các hệ số mẫu phân tích đối chứng (F), xem 8.1.

8.3 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-đồng, 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 990 phần nghìn (‰) vàng hoặc nhiều hơn. Nếu sai lệch lớn hơn so với thông số trên thì phải tiến hành lại quá trình phân tích.

Khi phân tích hợp kim vàng với hàm lượng vàng 990 ‰ trở lên, các giá trị F của các mẫu phân tích đối chứng (xem 7.2.2 và 8.1) tiến hành song song không được phép sai lệch hơn 0,16 ‰. Nếu sai lệch cao hơn mức này thì phải thử nghiệm lại.

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Các thông tin nhận dạng mẫu gồm: nguồn gốc, ngày nhận mẫu, hình dạng mẫu;
- b) Quy trình lấy mẫu;
- c) Phương pháp sử dụng viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) Hàm lượng vàng của mẫu tính bằng phần nghìn theo khối lượng (‰), giá trị đơn lẻ và giá trị trung bình;
- 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 thấy trong quá trình xác định;
- g) Ngày 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.