

首饰中金含量火试金测定的国内外标准方法对比

芦新根, 陈永红

(长春黄金研究院有限公司, 长春 130012)

摘要: 简述了火试金法测定首饰金中金量的原理, 对方法过程重点应注意事项及可能出现的问题进行了总结。对比了相近的火试金测金国家标准和国际标准方法的具体操作的差异。

关键词: 铅试金; 标准; 首饰金; 灰吹法

中图分类号: O655.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0195-04

Comparison on International Standards of Fire Assaying Determination for Gold in Jewelry

LU Xingen, CHEN Yonghong

(Changchun Gold Research Institute, Changchun 130012, China)

Abstract: The principle of determination of jewelry gold by fire assaying method is described briefly, and the key points of the method process and the possible problems are summarized. The national standard (GB) method and international standard method of similar fire assaying gold were compared.

Key words: fire assay; standards; jewelry gold; ash blowing method

2017年我国黄金首饰用金量达到了696.5吨,比2016年增长了10.35%。随着经济的回暖黄金的消费在快速增长。金饰品的加工工艺也在不断的进步,K金、硬金等产品逐渐受到了大众的欢迎,销量增速最快。新的工艺、新的产品必将带来检测难度增加。对现有标准选择及理解显得尤为重要。火试金法(GB/T 9288-2006)^[1]是目前我国黄金首饰加工企业及检测机构通用的金主量检测方法,也是国家推荐的仲裁检测方法。本文介绍了该标准采用的火试金法的原理,对国内相关的火试金国家标准及国际标准方法之间的细微差别进行对比讨论。分析探讨检测操作中的细节要求和注意事项。对可能出现的异常现象及解决方法进行了总结阐述。

1 火试金法测定首饰金中金量

1.1 原理

称取一定重量的被测试的合质金试料并定量加入适量的银,包于铅箔中在高温熔融状态下进行灰吹,铅及贱金属被氧化与金银分离,由金银合金颗

粒制成的合金卷经硝酸分金后称重,用随同测定的纯金标样校正后计算试料的金含量。方法涉及两个重要原理。

灰吹:熔融状的氧化铅与融铅的表面张力不同,氧化铅能被灰皿表面润湿而吸收在多孔性的灰皿中(毛细管作用)融铅的内聚力大,不被灰皿吸收。熔融的氧化铅从熔铅表面上滑下来渗入灰皿中,露出新的表面又被氧化,刚生成的熔融状的氧化铅又被灰皿吸收。如此不断反复,直到铅全部氧化成氧化铅全被灰皿吸收为止,过程中其它金属也会部分或全部的形成氧化物挥发或被灰皿吸收,达到去除杂质元素的目的。最后得到比较纯净的贵金属合粒,有利于以后贵金属的测定。

分金:灰吹后的金、银合粒,利用银溶于硝酸,金不溶于硝酸的性质,用硝酸把其中的银溶解掉,金被单独分离出来。

1.2 分析步骤注意事项

金合金首饰金量的测定灰吹法(火试金法)分析过程主要分为:预分析、称量、补银、包铅、灰吹、退火碾片、分金、称重计算8个步骤。每一步失误

都会对分析结果产生较大影响甚至导致分析失败。

1) 预分析: 标准对预分析没有做提及, 目前常用的预分析方法有重量法和 X 射线荧光光谱法 (XRF)。重量法进行预分析准确度较高, 但时间较长。XRF 速度快、可同时预分析出样品中的杂质元素含量, 但方法的误差较大。对于一般样品可采用 XRF 进行预分析, 可了解样品基本组成, 便于后期标准样品补银、铜、镍等质量的计算。对形状不规则、XRF 分析误差较大的可采用火试金重量法进行预分析。

2) 称量: 标准金不存在均匀性问题, 称量可适当大块, 降低小块丢失的风险。样品要剪成小块, 混匀后称量, 使称量更具代表性。标准金和样品的称量遵循一致性原则, 比例成分尽量一致。平行标准金和平行样品间称量极差应控制在 2% 以内。

3) 补银: 补银时银金的比例至关重要, 银量小于金量 2 倍时分金将无法进行, 金银比例过大易造金卷破碎。银量为金量 2.5 时较合适。银量应考虑样品中的含银量。补银极差应控制在 1% 以内。

4) 包铅: 包铅量标准金和样品尽量一致。铅量和样品的杂质含量成正比。铜、镍含量较高时可加大铅量至 12 g 以上。铅和试样要包紧尽量减少空隙, 避免铅扣放入后空气膨胀带来的迸溅损失。

5) 灰吹: 标准金位置要有代表性, 每个样品周围有标样。灰皿要充分预热避免残留有机物等挥发带来迸溅。灰吹结束后保温两分钟, 停止加热, 自然降温至 750℃ 以下取出, 避免快速降温引起合粒的快速放氧, 迸溅、起刺。

6) 退火碾片: 合粒砸扁后的一遍退火, 因合粒较厚, 700℃ 时间要 5 min 以上。碾片后的二遍退火 3 min 即可, 不宜时间过长。碾片机碾片时, 合粒送入碾片机的方向要一致避免开裂样品损失。碾片的厚度要一致, 保证增值的一致性。

7) 分金: 分金前对合金卷及分金篮进行清洗, 防止污染或带入氯离子。试样多时配酸体积应适当增大, 减少反应时酸消耗带来酸浓度的降低, 清洗次数也应适当增加, 减少分金后金卷上可能残留的硝酸银。建议使用分金篮进行分金, 确保整个分金过程条件(分金酸度、温度)的一致性。

金合金首饰金量的测定灰吹法(火试金法)是用金标样进行随同实验校正试样结果的分析方法, 方法的重点在金标样和样品的一致性。包括: 成分组成、灰吹条件、碾片宽度、厚度、分金条件等, 只有保证所有条件、操作的尽量一致, 才能得到平行

性好的增值和准确可靠的结果。

2 国内外相关标准的比较

灰吹法是国内外进行金首饰及金锭、粗金产品金主量分析的通用方法, 国内外都有相关标准, 主要用的标准如下:

金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法) GB/T9288-2006^[1];

金化学分析方法 金量的测定-火试金法 GB/T 11066.1-2008^[2];

合质金化学分析方法 金量的测定 火试金重量法 GB/T15249.1-2009^[3];

金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法) ISO 11426: 2014(E)^[4];

金锭中金含量的测定-火试金法 ASTM E 1335-08^[5]。

对比上述标准, 总结其差异列于表 1 和表 2。由表 2 可看出国内各方法之间有差异, 互有可取之处。应了解各方法的优劣来不断提高检测方法的适用性及精密度。XRF 预分析, 方便快捷且可了解杂质元素的大致含量。首饰金方法的取样量较少, 这和 K 金首饰含杂质较高有关, 但少的取样量直接影响到了方法的取样代表性及方法的精度。针对较高纯度及含镍、铜较少的首饰可适当加大取样量来获得更好的结果。K 金首饰杂质含量较高可适当的增加铅箔的量, 有利于杂质的分离。标准金增值应有一定范围的控制和取舍, 避免产生系统性的偏差。样品称样量的增加和增值的控制将更好的提高首饰金含量测定方法的精度。

与国际标准比较, GB/T 9288-2006 为修改采用 ISO 11426:1997 版标准, 在一些方面更多考虑了我国当时的实际情况。现行的 ISO 11426:2014(E)标准在技术上进行了一定的修改: 范围上的变化, 该方法是仲裁方法; 第 6 条中增加了有关取样要求; 第 7 条中增加一个应遵循适当的健康和安全程序的警告; 在 7.2 中增加了红金合金; 在 7.3.1 中增加了对含镍、钯的白金合金的要求; 4.5 纯金条款增加了“对于测定质量分数在 990‰ 以上的样品, 纯金的纯度 ≥ 999.99‰”。这些修改总体上对标准有了一定的完善。4.5 条款的修改更细的考虑了标准金纯度对方法不确定度带来的贡献, 值得借鉴学习。建议我国也应尽快对标准进行修订和完善。

表 1 国内外相近标准的比较

Tab.1 Comparison of similar international standards

项目	GB/T 9288-2006	GB/T 15249.1-2009	GB/T 11066.1-2008	ASTM E 1335-2008
范围	333‰~999.5‰	30.00‰~99.90%	99.50~99.95%	0.5%~4.0%; 20.0%~99.0%; 98.9%~99.8%。
预分析	XRF (ISO 11426:2014(E))	火试金	无需预分析	火试金 XRF、ICP、DCP
称样量	200~300 mg 纯金量	0.3~0.5 g	0.5 g 或 1.0 g	0.5~3.0 g
包铅量	3.5 g	9~13 g	两张铝箔 6~7 g	5~10 g
灰吹温度	920~1000℃ 1050~1150℃	920±10℃(骨灰) 960±10℃(镁砂)	920±10℃	900℃
碾片厚度	0.15~0.20 mm	0.15±0.2 mm	0.20 mm	0.015-0.30
分金	分金烧瓶、分金 篮、烧杯	分金篮	分金篮、1 g 样品时 分金 3 遍	酸度：一次 1+3 或 1+2；二次 2+1
增值控制	无要求	极差 0.15 mg	极差 0.10 mg	0.99xx 和 1.xxxx
结果表示	‰，保留小数点后 1 位	%，保留小数点后 3 位	%，保留小数点后 3 位	%，保留小数点后 3 位
重现性限	0.2‰~1‰	0.020%~0.050%	0.020%	0.030%~0.150%

表 2 国外相近标准的比较

Tab.2 Comparison of similar foreign standards

项目	GB/T 9288-2006	ISO 11426:2014(E)	项目	GB/T 9288-2006	ISO 11426:2014(E)
版本	1998 版非等同采用 2006 版为修改采用	取代 1997 版 进行了部分修订	分金	分金烧瓶、分金 篮、烧杯	分金烧瓶、 分金篮
银量	2.1~2.5 倍	2.3~3.0 倍	退火温度	700~750℃	500~850℃
包铅量	3.5 g	4~6 g	含镍白金 加铅量	铅量增至 6 g，灰吹 温度 1050~1150℃	灰皿够大，可 加大铅用量
称样量	200~300 mg 纯金量	125~300 mg	铅析法熔样	1100℃熔样	1000℃熔样 20 min 快速升温至 1100℃
灰吹温度	920~1000℃	1050~1150℃	含钯白色 金合金	1) 分金后金卷再次补银包 铅灰吹；2) 3 次分金 20 min	分金后金卷再次 补银包铅灰吹
碾片厚度	0.15~0.20	0.12~0.15	计算方法	增值	系数 $F=m_1/m_2$

3 异常现象的讨论

在分析过程中会遇到各种异常现象，根据现象探究其成因，才能更好的解决问题，在此对一些常见的现象、出现的原因及其解决方法进行探讨。

3.1 开花

现象：溅散、表面坑洼、表面突起、表面龟裂。引起重量损失，造成结果无效。

原因：1) 液态银吸收氧气，在凝固时又重新释放。2) 含有杂质如钯等。3) 灰皿没有烧透，包铅不紧，气体的膨胀溢出形成溅散。

解决方法：1) 加入少量铜，合粒中残留的铜与合粒在液态下吸收的氧，化合生成氧化亚铜而存于晶界间，使氧不再释放。2) 减少取样量，加大铝箔用量，少量的铂、锌等对灰吹及结果影响有限。3) 灰皿预热充分，骨灰灰皿预热时间要更长。灰吹后缓慢降温至 750℃ 以下取出。

3.2 碾片开裂

现象：碾片时合金片开裂、起刺、掉渣。引起重量损失，造成结果偏低。

原因：1) 灰吹时合粒起刺或合粒不平整。2) 退火时温度或时间不够，合金粒还有残余应力。3) 碾片过快，较大的机械力，造成合金片的撕裂。

解决办法：1) 属于开花类型按 1.3.1 开花解决办法处理。2) 退火严格按标准要求的温度时间，时间可适当延长，但不可减少。3) 碾片顺着同一个方向，避免开裂后，碾片掉渣，每次调节压片厚度不易过大，尤其是后期较薄时。

3.3 分金碎

现象：分金时掉渣或快速粉碎。

原因：1) 退火时起泡，碾片开裂。2) 金银比例大于 1:2.5 过多，分金酸度过高、温度过高、酸或水含氯离子。

解决办法：1) 严格按标准温度退火，按 1.3.2

碾片开裂解决办法处理。2) 严格控制金银比例、分金酸度、温度、酸和水要按批次进行氯离子的检测。

3.4 杂质元素的影响

首饰金的主要添加元素为银、铜、锌、镍、钯等但随着市场的发展其它元素的添加也在不断的增加, 研究人员^[6]针对可能含有元素进行了相关实验, 实验表明杂质元素在一定量时对首饰金中金的测定无影响(包铅量 12 g), 如表 3 所列。

表 3 灰吹法测定金试料中杂质质量上限^[3] /10⁻⁶

Tab.1 The upper limit table of determination of impurity quality in gold sample by ash-blowing method

杂质元素	铂	钯	铜	锌	镍	铁
杂质含量/mg	1	5	212	27	56	27
杂质元素	铋	硒	碲	钛	钨	铌
杂质含量/mg	11	27	27	27	11	27

由表 1 可见, 镍含量较高时合粒可被氧化镍覆盖且金银易夹杂在氧化镍中, 造成结果的无效。此类样品可采取减少取样量, 加大铝箔用量的方式解决。含铋的样品在灰吹时会有黑色的氧化铋在合粒表面。分金后有黑线存在金粒表面。铋含量较高样品, 多见于造假的纯金首饰及回收料, 可用王水溶解过滤-还原重量法进行检测。

4 结语

1) 金合金首饰金量的测定灰吹法(火试金法)中心要点是一致性。成分组成、灰吹、碾片宽度、

厚度、分金等条件及操作尽量一致, 才能的到平行性好的增值和准确可靠的结果。

2) 金合金首饰金量的测定灰吹法及其它相关标准, 原理一样, 在标准的细节上有差异, 各有优势及侧重点, 可相互借鉴, 不断提高本标准的精度。

参考文献:

- [1] 全国首饰标准化技术委员会. 金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法): GB/T 9288-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 全国金融标准化技术委员会. 合质金化学分析方法 第一部分: 金量的测定 火试金重量法: GB/T 15249.1-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [3] 全国有色金属标准化技术委员会. 金化学分析方法 金量的测定 火试金法: GB/T 11066.1-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] International Organization for Standardization. Jewellery-Determination of gold in gold jewellery alloys-Cupellation method (fire assay): ISO 11426-214[S]. Switzerland, 2014.
- [5] American Society for Testing and Materials. Standard test methods for determination of gold in bullion by fire assay cupellation analysis: ASTM E 1335-2008[S]. American, 2008.
- [6] 马丽军, 柳华丽, 张广盛, 等. 火试金重量法测定粗金中的金量[J]. 黄金, 2018, 39(8): 85-87.