

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10624:2014**

**ISO 11495:2014**

Xuất bản lần 1

**ĐỒ TRANG SỨC - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PALADI  
TRONG HỢP KIM PALADI DÙNG LÀM ĐỒ TRANG SỨC -  
PHƯƠNG PHÁP ICP-OES SỬ DỤNG YTRI  
NHƯ NGUYÊN TỐ NỘI CHUẨN**

*Jewellery - Determination of paladium in paladium jewelelry alloys - ICP-OES method  
using yttrium as internal standard element*

HÀ NỘI - 2014



## **Lời nói đầu**

TCVN 10624:2014 hoàn toàn tương đương ISO 11495:2014.

TCVN 10624:2014 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 paladi trong hợp kim paladi dùng làm đồ trang sức - Phương pháp ICP-OES sử dụng ytri như nguyên tố nội chuẩn**

*Jewellery - Determination of paladium in paladium jewelelry alloys - ICP-OES method using yttrium as internal standard element*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này mô tả một phương pháp xác định paladi trong hợp kim paladi làm đồ trang sức, áp dụng tốt nhất ở trong phạm vi độ tinh khiết được quy định tại TCVN 10616 (ISO 9202), bằng phương pháp quang phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng (ICP-OES).

Hàm lượng paladi ưu tiên của hợp kim nằm trong khoảng 500‰ (phần nghìn) và 950 ‰ paladi.

CHÚ THÍCH: Phương pháp này có thể được sử dụng để phân tích các hàm lượng khác của paladi.

Phương pháp này được khuyến cáo sử dụng đối với việc xác định hàm lượng trong hợp kim quy định tại TCVN 10616 (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).

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

### **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

#### **3.1**

##### **Xếp đồng hạng (bracketing)**

Sự vận hành phân tích mẫu chuẩn và mẫu thử theo trình tự sau: mẫu chuẩn thấp - mẫu - mẫu chuẩn cao - mẫu - mẫu chuẩn thấp - mẫu - mẫu chuẩn cao - mẫu - mẫu chuẩn thấp - mẫu - mẫu chuẩn cao.

### **4 Mô tả sơ bộ phương pháp**

Hòa tan ít nhất hai mẫu được cân chính xác vào nước cường toan, định mức tới một khối lượng được cân chính xác. Những phần nhỏ mẫu được cân chính xác (phần dung dịch lấy ra) của các dung dịch mẫu thử này được trộn lẫn với nguyên tố nội chuẩn và định mức đến một thể tích chuẩn đo được.

Sử dụng ICP-OES đo hàm lượng paladi của dung dịch mẫu thử bằng cách so sánh tỷ số cường độ quang phổ phát xạ của paladi (vạch khuyến nghị 340,45 nm) và ytri (tại 371,03 nm) hoặc vạch thích hợp khác, với các tỷ số của các dung dịch chứa khối lượng paladi và ytri đã biết, sử dụng phương pháp xếp đồng hạng.

Có thể sử dụng các vạch phát xạ paladi khác, nhưng cần thiết kiểm tra đối với sự nhiễu phổ và hiệu suất thiết bị

### **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 thừa nhận và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương. Tất cả các thuốc thử không có paladi.

**5.1 Axit clohydric (HCl);** khoảng 30% đến 37 % HCl (phần trăm khối lượng).

**5.2 Axit nitric (HNO<sub>3</sub>);** khoảng 65 % đến 70 % HNO<sub>3</sub> (phần trăm khối lượng).

**5.3 Paladi tinh khiết (Pd)**

Hàm lượng paladi nhỏ nhất phải là 999,9 ‰. Nếu sử dụng hàm lượng nhỏ hơn (999,5 ‰), cần áp dụng một số điều chỉnh thích hợp.

**5.4 Dung dịch nội chuẩn**

Hợp chất ytri như ytri clorit (YCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) hoặc ytri oxit (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) trong lớp phân tích.

**5.5 Nước cường toan**

Trộn lẫn ba thể tích axit clohydric (5.1) và một thể tích axit nitric (5.2).

## 6 Thiết bị, dụng cụ

### 6.1 Thiết bị thông thường của phòng thí nghiệm.

6.2 ICP-OES, có khả năng đo đồng thời vạch phát xạ paladi và vạch phát xạ của ytri nội chuẩn với độ phân giải quang học nhỏ nhất 0,02 nm.

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

## 7 Lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu phải được thực hiện theo TCVN 9877 (ISO 11596).

## 8 Cách tiến hành

**CẢNH BÁO:** Các biện pháp bảo đảm an toàn và sức khỏe cần được đề cập tới.

### 8.1 Dung dịch nội chuẩn

Hòa tan 680 mg  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (5.4) trong 200 ml nước và pha loãng bằng nước đến 1000 ml. Hoặc hòa tan 250 mg  $Y_2O_3$  trong hỗn hợp 25 ml nước và 25 ml axit nitric sau đó pha loãng bằng nước đến 1000 ml. Tùy theo độ nhạy của thiết bị, nồng độ này có thể thay đổi để có được hiệu quả tối ưu.

Dung dịch này sử dụng đồng thời cho các dung dịch hiệu chuẩn (xem 8.2) và dung dịch mẫu thử (xem 8.3).

### 8.2 Dung dịch hiệu chuẩn

8.2.1 Cân 100 mg paladi với độ chính xác tới 0,01 mg, cho vào bình định mức 100 ml, thêm 40 ml dung dịch nước cường toan (5.5). Đun nóng từ từ cho đến khi mẫu tan hoàn toàn. Để nguội. Thêm 100 ml nước và lắc đều. Cân dung dịch paladi ban đầu này.

Cân 4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5; 9,5 và 9,8 g dung dịch chuẩn paladi ban đầu với độ chính xác 0,001g, mỗi lượng cân cho vào một bình định mức 100 ml. Thêm vào 10 g dung dịch nội chuẩn (8.1) chính xác đến 0,001 g. Thêm vào 10 ml HCl (5.1) và định mức đến 100 ml bằng nước. Lắc đều dung dịch.

Khi có mặt những nguyên tố khác (ví dụ: bạc), có thể cần làm tăng nồng độ HCl lên mức lớn nhất 50 ml. Nồng độ axit của dung dịch hiệu chuẩn và của dung dịch mẫu thử phải luôn không đổi.

8.2.2 Một lựa chọn khác: cân 45; 55; 65; 75; 85; 95 và 98 mg paladi với độ chính xác tới 0,01 mg, mỗi lượng cân cho vào một bình định mức 1000 ml và hòa tan trong hỗn hợp của 100 ml HCl (5.1) và 30 ml  $HNO_3$  (5.2). Thêm 100 g dung dịch nội chuẩn (8.1) chính xác đến 0,01 g. Thêm vào 100 ml HCl (5.2) và định mức đến 1000 ml bằng nước. Lắc đều dung dịch.

Khi có mặt nguyên tố khác (ví dụ: bạc), có thể cần làm tăng nồng độ HCl lên mức lớn nhất 500 ml. Nồng độ axit của dung dịch hiệu chuẩn và của dung dịch mẫu thử phải luôn không đổi.

CHÚ THÍCH: Tùy thuộc vào dải hàm lượng paladi có trong mẫu, không nhất thiết phải có tất cả chuẩn.

## TCVN 10624:2014

### 8.3 Dung dịch mẫu thử

**8.3.1** Cân 100 mg mẫu thử với độ chính xác 0,01 mg, hòa tan và xử lý mẫu như đã trình bày trong

8.2.1. Cân 10 g dung dịch mẫu thử ban đầu này chính xác đến 0,001 g cho vào bình định mức 100 ml và thêm vào 10 g dung dịch nội chuẩn (8.1) chính xác đến 0,001 g. Thêm 10 ml HCl (5.1) và định mức đến 100 ml bằng nước. Lắc đều dung dịch.

Khi có mặt những nguyên tố nhất khác (ví dụ: bạc), có thể cần thiết tăng nồng độ HCl lên mức lớn nhất 50 ml. Nồng độ axit của dung dịch hiệu chuẩn và của dung dịch mẫu thử phải luôn không đổi.

**8.3.2** Một lựa chọn khác: cân 100 mg mẫu thử với độ chính xác 0,01 mg vào bình định mức 1000 ml, hòa tan và xử lý mẫu như mô tả trong 8.2.2.

Khi có mặt những nguyên tố nhất khác (ví dụ: bạc), có thể cần thiết tăng nồng độ HCl lên mức lớn nhất 500 ml. Nồng độ axit của dung dịch hiệu chuẩn và của dung dịch mẫu thử phải luôn không đổi.

CHÚ THÍCH: Chú ý đến khả năng những mẫu nhỏ hơn sẽ bị ảnh hưởng nhiều bởi sự biến đổi bất thường độ đồng đều trong vật liệu lấy mẫu.

### 8.4 Đo phổ

Bộ phận xử lý dữ liệu thiết bị ICP-OES được sử dụng để thiết lập một chương trình đo trong đó cường độ của vạch phổ phát xạ paladi 340,45 nm và của nguyên tố nội chuẩn ytri (tại 371,03 nm) có thể đo cùng lúc. Chính đặt thiết bị phù hợp với hướng dẫn của nhà sản xuất và chọn vị trí hiệu chỉnh nền thích hợp. Phải sử dụng vòi đốt, buồng phun, các ống dẫn mẫu sạch và plasma phải ổn định trước khi sử dụng, theo khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị.

Mỗi một dung dịch chuẩn và dung dịch mẫu thử phải có thời gian ổn định ít nhất là 30 s, tiếp đến các thời gian tích hợp và con số tích hợp cần thiết để nhận được một độ lệch chuẩn tương đối lớn nhất (RSD) 0,2 % [xem 8.5.2, Công thức(1)]. Khối lượng chính xác của paladi của dung dịch mẫu thử được suy ra từ phép đo của hai dung dịch hiệu chuẩn xếp đồng hạng giá trị gần đúng của dung dịch mẫu thử [xem 8.5.3, Công thức (4) hoặc 8.5.4, Công thức (9), phụ thuộc và cách chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu thử].

### 8.5 Tính toán và biểu thị kết quả

**8.5.1** Nếu dung dịch được chuẩn bị phù hợp với 8.2.1 và 8.3.1, sử dụng 8.5.3 để tính toán hoặc nếu dung dịch được chuẩn bị phù hợp 8.2.2 và 8.3.2, sử dụng 8.5.4 để tính toán.

**8.5.2** Phương pháp nội chuẩn hóa dựa trên mối quan hệ tuyến tính giữa tỷ số cường độ  $I_{Pd}/I_Y$  và tỷ số nồng độ  $C_{Pd}/C_Y$  hoặc, tốt hơn là, tỷ số khối lượng  $m_{Pd}/m_Y$ . Khi sử dụng cùng một khối lượng ytri (dung dịch nội chuẩn) để chuẩn bị tất cả các dung dịch, dung dịch đo không cần thiết phải có thể tích chính xác. Độ chính xác của bình định mức 100 ml là thỏa mãn. Lợi thế quan trọng khác của việc luôn luôn dựa vào cùng một khối lượng của nội chuẩn là tất cả các phép tính có thể thực hiện với  $m_{Pd}$  thay vì  $m_{Pd}/m_Y$ , danh định.

Nói chung, bộ phận xử lý dữ liệu cung cấp các thương số từ các phép đo riêng biệt được lưu trữ đồng thời của cường độ paladi và ytri.



Nếu giá trị trung bình,  $\bar{Q}$ , của 5 thương số cường độ ( $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$ ) thuộc từng dung dịch được tính theo công thức (1):

$$\bar{Q} = \frac{1}{5} \left( \sum_{n=1}^5 \frac{I_{Pd}}{I_Y} \right) \quad (1)$$

Khi đó giá trị trung bình này phải có một RSQ từ Q không lớn hơn 0,2 %.

**8.5.3** Về các sai lệch từ khối lượng danh nghĩa,  $m_{IS}$ , tính theo gam, của dung dịch nội chuẩn ( $m_{IS} = 10,000g$ ), mỗi một số thương số cường độ thuộc về một dung dịch đo phải được hiệu chỉnh bởi khối lượng thực tế tương ứng của dung dịch nội chuẩn  $W_{IS,n}$ , tính theo gam, được dùng để chuẩn bị dung dịch đo này. Số thương hiệu chỉnh,  $Q_c$ , được tính theo công thức (2):

$$Q_c = Q \times \frac{W_{IS,n}}{m_{IS}} \quad (2)$$

Để xác định hàm lượng paladi của mẫu thử sử dụng số thương số cường độ hiệu chỉnh, cần thiết phải có các khối lượng chính xác của paladi trong các dung dịch hiệu chuẩn  $m_{Pd,Cs,n}$ , tính theo gam. Những khối lượng này phải được tính toán riêng cho từng dung dịch hiệu chuẩn hoặc điểm hiệu chuẩn theo công thức (3):

$$m_{Pd,Cs,n} = \frac{W_{Pd,SS}}{m_{SS,Pd}} \times W_{SS,Pd,n} \quad (3)$$

Trong đó:

- $W_{Pd,SS}$  khối lượng paladi dùng để chuẩn bị dung dịch paladi ban đầu, tính bằng miligam;
- $m_{SS,Pd}$  khối lượng dung dịch paladi được chuẩn bị ban đầu, tính bằng gam;
- $W_{SS,Pd,n}$  khối lượng của dung dịch paladi ban đầu dùng để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn n, tính bằng gam.

Hai điểm hiệu chuẩn gần nhất với hàm lượng mẫu paladi, tương đương với khối lượng thấp a và khối lượng cao b, được sử dụng để xác định khối lượng paladi trong dung dịch mẫu thử theo công thức (4):

$$m_{Pd} = a + \frac{(b-a) \times (Q_{Cs} - Q_{Ca})}{(Q_{Cb} - Q_{Ca})} \quad (4)$$

Trong đó:

- a khối lượng của paladi trong dung dịch hiệu chuẩn được sử dụng như “mẫu chuẩn thấp”, theo công thức (3), tính bằng miligam;
- b khối lượng của paladi trong dung dịch hiệu chuẩn được sử dụng như “mẫu chuẩn cao”, theo công thức (3), tính bằng miligam;

## TCVN 10624:2014

$Q_{Ca}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của “mẫu tiêu chuẩn thấp”;

$Q_{Cb}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của “mẫu tiêu chuẩn cao”;

$Q_{Cs}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của dung dịch đo của mẫu thử.

Khối lượng paladi cuối cùng của dung dịch mẫu tương đương với giá trị trung bình của 5 chu trình đo và sự ước tính kiểu này,  $\bar{m}_{Pd}$ , và được tính theo công thức (5):

$$\bar{m}_{Pd,fin} = \frac{1}{5} \left( \sum_{n=1}^5 m_{Pd} \right) \quad (5)$$

RSD của  $m_{Pd}$  không được vượt quá 0,30%.

Đồng thời  $\bar{m}_{Pd}$  được xác định từ 5 lần xác định riêng lẻ của dung dịch mẫu thử, hàm lượng paladi của mẫu thử,  $X_{Pd}$ , được biểu thị ra phần nghìn, được tính theo công thức (6):

$$X_{Pd} = \frac{m_{Pd} \times m_{SS,Sa}}{W_{Sa} \times W_{SS,Sa}} \times 1000 \quad (6)$$

Trong đó:

$W_{Sa}$  khối lượng của mẫu thử được dùng để chuẩn bị dung dịch mẫu thử ban đầu, tính bằng miligam;

$m_{SS,Sa}$  khối lượng dung dịch được chuẩn bị của mẫu thử ban đầu, tính bằng gam;

$W_{SS,Sa}$  khối lượng dung dịch mẫu thử ban đầu được dùng để chuẩn bị dung dịch mẫu đo, tính bằng gam.

**CHÚ Ý: Để tuân thủ tiêu chuẩn này, các cách tính toán khác phải được cho phép.**

**8.5.4** Một lựa chọn khác, về các sai lệch từ khối lượng danh định, tính theo gam,  $m_{IS}$ , của dung dịch nội chuẩn ( $m_{IS} = 100,00g$ ), mỗi một số thương cường độ thuộc về một dung dịch đo phải được hiệu chỉnh bởi khối lượng tương ứng thực tế của dung dịch nội chuẩn  $W_{IS,n}$ , tính bằng gam, được dùng để chuẩn bị dung dịch đo này. Số thương hiệu chỉnh,  $Q_c$ , được tính theo công thức (7):

$$Q_c = Q \times \frac{W_{IS,n}}{m_{IS}} \quad (7)$$

Để xác định hàm lượng paladi của mẫu thử sử dụng số thương cường độ được hiệu chỉnh, yêu cầu các khối lượng chính xác của paladi, tính bằng gam, trong các dung dịch hiệu chuẩn  $m_{Pd,Cs,n}$ , được tính theo công thức (8):

$$m_{Pd,Cs,n} = W_{Pd,SS,n} \quad (8)$$

Trong đó

$W_{Pd,Cs,n}$  khối lượng của paladi sử dụng để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn paladi, tính bằng miligam.

Hai điểm hiệu chuẩn gần nhất với hàm lượng mẫu paladi, tương đương với khối lượng thấp a và khối lượng cao b, được sử dụng để xác định khối lượng paladi trong dung dịch mẫu thử theo công thức (9);

$$m_{Pd} = a + \frac{(b-a) \times (Q_{Cs} - Q_{Ca})}{(Q_{Cb} - Q_{Ca})} \quad (9)$$

Trong đó:

- a khối lượng của paladi trong dung dịch hiệu chuẩn được sử dụng như “mẫu chuẩn thấp”, theo công thức (8), tính bằng miligam;
- b khối lượng của paladi trong dung dịch hiệu chuẩn được sử dụng như “mẫu chuẩn cao”, theo công thức (8), tính bằng miligam;
- $Q_{Ca}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của “mẫu chuẩn thấp”;
- $Q_{Cb}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của “mẫu chuẩn cao”;
- $Q_{Cs}$  tỷ số cường độ được hiệu chỉnh  $I_{Pd}/I_Y$  của dung dịch đo mẫu thử.

Khối lượng paladi cuối cùng của dung dịch mẫu tương ứng với giá trị trung bình của 5 chu trình đo và sự ước tính kiểu này,  $\bar{m}_{Pd}$ , và được tính theo công thức (10):

$$\bar{m}_{Pd,fin} = \frac{1}{5} \left( \sum_{n=1}^5 m_{Pd} \right) \quad (10)$$

RSD của  $m_{Pd}$  không được vượt quá 0,30%.

Đồng thời  $\bar{m}_{Pd}$  đã được xác định từ 5 lần xác định riêng lẻ của dung dịch mẫu thử, hàm lượng paladi của mẫu thử,  $X_{Pd}$ , được biểu thị ra phần nghìn, được tính theo công thức (11):

$$X_{Pd} = \frac{\bar{m}_{Pd}}{W_{Sa}} \times 1000 \quad (11)$$

Trong đó:

- $W_{Sa}$  khối lượng của mẫu thử được dùng để chuẩn bị dung dịch mẫu thử, tính bằng miligam;

**CHÚ Ý:** Để tuân thủ tiêu chuẩn này, các cách tính toán khác phải được cho phép.

## 9 Độ lặp lại

Hai lần xác định song song giống nhau phải cho kết quả sai lệch nhỏ hơn 3 % đối với paladi. Nếu sai lệch lớn hơn so với quy định này, phải tiến hành phân tích lại.

## 10 Báo cáo thử

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

## **TCVN 10624:2014**

- a) Nhận diện mẫu thử bao gồm nguồn gốc, ngày tháng nhận mẫu, hình dạng mẫu;
- b) Phương pháp lấy mẫu;
- c) Viện dẫn tiêu chuẩn này, TCVN 10624 (ISO 11495) ;
- d) Hàm lượng paladi của mẫu tính bằng phần nghìn (‰), dưới dạng các giá trị đơn và giá trị trung bình.
- e) Bất kỳ sai lệch nào so với phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này;
- f) Vạch phổ paladi và vạch phổ nội chuẩn sử dụng.
- g) Bất kỳ điều gì không bình thường quan sát thấy trong quá trình xác định.
- h) Ngày tháng năm thử nghiệm;
- i) Nhận diện phòng thí nghiệm thực hiện việc thử nghiệm này;
- j) Tên, chữ ký của người quản lý phòng thí nghiệm và của người thực hiện.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] TCVN 10616 (ISO 9202), *Đồ trang sức - Độ tinh khiết của hợp kim kim loại quý.*
-