



中华人民共和国国家标准

GB/T 9288—2019
代替 GB/T 9288—2006

金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)

Gold jewellery alloys—Determination of gold—Cupellation method(fire assay)

[ISO 11426:2014, Jewellery—Determination of gold in gold jewellery alloys—Cupellation method(fire assay), MOD]

2019-10-17 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 9288—2006《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》。

本标准与 GB/T 9288—2006 相比,主要技术变化如下:

- 删除了规范性引用文件 GB 11887(见 2006 年版的第 2 章);
- 增加了规范性引用文件 ISO 11596(见第 2 章);
- 修改了硝酸的要求(见 5.1,2006 年版的 5.1 和 5.2);
- 增加了取样要求(见第 7 章);
- 试验步骤中增加了相应的健康和安全操作规程警示(见 8.1);
- 增加了初测要求(见 8.2);
- 修改了试样金含量的计算公式,与 ISO 11426:2014 保持一致(见第 9 章)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 11426:2014《首饰 金合金首饰中金含量的测定 灰吹法(火试金法)》。

本标准与 ISO 11426:2014 相比在结构上有较多调整,附录 A 列出了本标准与 ISO 11426:2014 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 11426:2014 相比存在技术性差异,这些差异的条款已通过在其外侧空白位置的垂直单线(|)进行了标示,附录 B 给出了相应技术性差异及其原因的一览表。

本标准还做了下列编辑性修改:

- 将标准名称修改为《金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法)》。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国首饰标准化技术委员会(SAC/TC 256)归口。

本标准起草单位:北京国首珠宝首饰检测有限公司/国家首饰质量监督检验中心、北京国首珠宝首饰标准化研究中心。

本标准主要起草人:李素青、秦胜辉、王健、张腾、李玉鹃、高俊彩、李武军。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 9288—1988、GB/T 9288—1998、GB/T 9288—2006。

金合金首饰 金含量的测定

灰吹法(火试金法)

1 范围

本标准规定了采用灰吹法(火试金法)测定金合金首饰及相关制品中金含量的方法。

本标准适用于金含量在 333.0‰~999.5‰的各种金合金首饰及相关制品(不含铂、铑等不溶于硝酸的成分)金含量的测定。

本标准被 GB 11887 指定为金合金首饰及相关制品中金含量分析的仲裁方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 11596 首饰 贵金属合金首饰及相关制品的取样(Jewellery—Sampling of precious metal alloys for and in jewellery and associated products)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

灰吹 cupellation

把含杂质金属的金和(或)银放在高温炉内灰皿(由耐火或耐高温材料制成的平底多孔盘)中熔化,随后在其上面吹入热空气气流来分离掉杂质的过程。铅、铜、锡和其他需分离的金属杂质被热空气氧化,一部分挥发,一部分被灰皿吸收。

3.2

分金 parting of gold

用硝酸将灰吹后的金银合金粒中的银溶解,以实现金银分离的过程。

4 方法原理

试样中按比例加入适量的银,用铅做扑收剂,放在多孔性灰皿中进行氧化灰吹。铅氧化物及杂质被灰皿吸收,而金和银滞留在灰皿中熔炼为金银合金粒(贵金属珠)。将其轧成薄片并卷成小卷,置于硝酸中,将银逐步溶解后,获得金的质量。同时采用标准金进行分析对比,可以消除分析过程中的系统误差。

5 试剂材料

5.1 硝酸,质量分数为 65%~68%,不含卤化物。

5.2 铅箔,不含贵金属和铋。

将铅粒熔化铸条轧成 0.2 mm 厚的铅箔,擦去油质备用。

- 5.3 银,银含量不低于 999.9%,不含金和铂族元素。
- 5.4 标准金,用于标准试样,金含量不低于 999.9%。
- 5.5 钯,用于标准试样,钯含量不低于 999.5%,不含金和其他铂族元素。
- 5.6 镍,用于标准试样,镍含量不低于 999%,不含贵金属。
- 5.7 铜箔或铜丝,用于标准试样,铜含量不低于 999%,不含金和铂族元素。
- 5.8 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$),无水。
- 5.9 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

6 仪器设备

- 6.1 灰吹炉,最好可以保持氧化气氛。最高温度不低于 1 200 °C,控温温差小于±20 °C。
- 6.2 灰皿,可吸收铅和贱金属氧化物,可选用骨灰或具有类似吸收作用的灰皿材料制作,如镁砂。吸收铅量为 10 g 以上的灰皿参考尺寸为:外径 30 mm,内径 27 mm,高度 20 mm,凹面深度 10 mm。
- 6.3 小型轧片机,最小轧制厚度不大于 0.1 mm。
- 6.4 分析天平,分度值不低于 0.01 mg;精度等级二级。
- 6.5 灰吹用钳子。
- 6.6 不锈钢镊子。
- 6.7 棕毛刷或尼龙刷。
- 6.8 铁砧子,可以用压力机代替,需抛光且专用。
- 6.9 锤子,质量不小于 400 g,可以用压力机代替,需抛光且专用。
- 6.10 钢制数字印章。
- 6.11 分金烧瓶,或分金篮。
- 6.12 瓷坩埚。
- 6.13 试金皿,或试金坩埚,通常直径为 50 mm。

7 取样

金合金首饰的取样应按 ISO 11596 的规定进行。

8 试验步骤

8.1 警示

警示——试验时应采取适当的安全、健康和环保措施。

8.2 初测

当样品组成未知时,应采用合适的方法初步确定材料的成分,如 X 射线荧光光谱法。

8.3 黄色和红色金合金,不含镍或钯的白色金合金

8.3.1 称量

称取 125 mg~300 mg 标准金(5.4)3 份~4 份及相当于 125 mg~300 mg 标准金的试样 3 份~4 份,精确至 0.01 mg,放在质量约 3.5 g 的铅箔(5.2)内,同时加入适量的银(5.3),使银金质量比在 2.1 倍~2.5 倍范围内(同一次测试比例应相同)。考虑到试样中含有的贱金属总量,因此要在标准金中

按比例加入适量的铜(5.7)。

将称好的标准金和试样分别用铝箔卷紧成球形并编号。

8.3.2 灰吹

用灰吹用钳子(6.5)将铝箔包裹好的标准金与试样放入在灰吹炉(6.1)内已预热到至少 920 ℃的灰皿(6.2)中。将标准金与试样交叉排列,以避免炉温不均造成误差。炉温保持在 920 ℃~1 100 ℃,在氧化条件下,持续加热直到样品完全熔化(大约 25 min)。

对于封闭式灰吹炉可采用如下的灰吹方法:炉温保持在 920 ℃~1 100 ℃,30 min~40 min 后,稍开炉门进行氧化灰吹。10 min~15 min 后关闭炉门,45 min~60 min 后切断电源,灰吹完毕。

8.3.3 退火轧片

将温度降至 700 ℃以下的标准金与试样用镊子(6.6)从灰皿中取出并用刷子(6.7)仔细刷去附着在上面的灰皿材料,放在铁砧子(6.8)上,夹紧用锤子(6.9)敲打成片,并退火,最后轧成 0.12 mm~0.20 mm 左右的薄片,退火后用钢制数字印章(6.10)打号(或采用其他措施确保金卷顺序不会错乱),卷成圆筒状。

仔细检查灰皿以确保金扣包含全部金样品,否则需重新试验。

8.3.4 分金

8.3.4.1 用分金烧瓶分金

把金卷浸没在盛有 20 mL 近沸的 1 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液分金烧瓶(6.11)中,使之始终保持接近煮沸的温度下。持续加热 15 min 或加热赶尽氮氧化物烟雾为止。将溶液缓慢倒出,用热水(60 ℃~70 ℃)清洗金卷 3 次~5 次,浸入 20 mL 2 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液中煮沸约 15 min。倒出溶液并用热水清洗金卷 3 次~5 次,再浸入 20 mL 2 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液中煮沸约 10 min,倒出溶液,用热水清洗金卷 3 次~5 次。

将分金后的标准金与试样小心转移至瓷坩埚(6.12)内,干燥,灼烧成金黄色,或将它们放入马弗炉中在 700 ℃~750 ℃下加热约 5 min,冷却至室温后称量金卷的质量,精确至 0.01 mg。

8.3.4.2 用分金篮分金

当同时检验一系列组成相似的样品时可以使用分金篮(6.11)。将金卷放入分金篮内,然后将分金篮缓缓浸入大约 90 ℃的 1 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液中。将酸加热至近沸并持续约 15 min 或直至赶尽氮氧化物烟雾。

把分金篮从酸中取出,用热水清洗金卷 3 次~5 次再浸入 2 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液中进行酸浴处理,再加热至近沸并持续约 15 min,从混合溶液中取出用热水清洗金卷 3 次~5 次。

将分金后的标准金与试样小心转移至瓷坩埚(6.12)内,干燥,灼烧成金黄色,或将它们放入马弗炉中在 700 ℃~750 ℃下加热约 5 min,冷却至室温后称量金卷的质量,精确至 0.01 mg。

8.3.4.3 其他分金方法

当同时检验一系列组成相似的样品而又没有分金篮时,可采用如下方法:

将 150 mL 预热到 90 ℃~95 ℃的 1 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液倒入盛有标准金和试样的烧杯中,微沸加热 45 min 左右倒掉酸液,用 60 ℃~80 ℃热水洗涤 3 次~5 次;再加入 150 mL 预热到 90 ℃~95 ℃的 2 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液,微沸加热 40 min 左右倒掉酸液,用 60 ℃~80 ℃热水洗涤 3 次~5 次。

将分金后的标准金与试样小心转移至瓷坩埚(6.12)内,干燥,灼烧成金黄色,或将它们放入马弗炉

中在 700 ℃~750 ℃下加热约 5 min,冷却至室温后称量金卷的质量,精确至 0.01 mg。

8.4 含镍的白色金合金(不含钯)

8.4.1 总则

对于含镍的白色金合金,采用本标准检验其金含量时可采用增加铅用量的方法或铅析金银法。
如果白色金合金中含有镍和钯,应按照 8.5 给出的方法进行分析。

8.4.2 增加铅用量

采用标准量的铅加入灰皿中是难以把金从含镍的金合金中提取出来的,增加铅的用量才可有效灰吹。标准金和试样的称样量同 8.3.1,用 6 g 铅箔(5.2)包裹,同时加入适量的银(5.3),使银金质量比在 2.1 倍~3.0 倍范围内(同一次测试比例应相同);灰吹温度为 1 000 ℃~1 150 ℃,按 8.3.4 的规定分金。标准金中应加入与试样比例相当的镍(5.6)。

8.4.3 铅析金银法(试金法)

标准金和试样的称样量同 8.3.1,用 3.5 g 铅箔(5.2)包裹,同时加入适量的银(5.3),使银金质量比在 2.3 倍~3.0 倍范围内(同一次测试比例应相同);将其放入加热到 1 000 ℃的试金皿(6.13)中,并加入 15 g 铅和 1.5 g~2 g 的硼砂(5.8)。20 min~30 min 后,当液态熔渣覆盖试金皿,温度升到 1 100 ℃大约 2 min 后,用灰吹用钳子(6.5)把试金皿取出,冷却后分离铅扣,此铅扣中包含如 8.3.2 所述的经过灰吹处理后的金和银。

标准金中应加入与试样比例相当的镍(5.6)。

8.5 含钯的白色金合金

8.5.1 对于含有钯的白色金合金来说,经过一次灰吹和分金的金卷中还会有微量的钯。将上述试样和标准金的金卷再次用 4 g 铅(5.2)及相当于金量 2.5 倍的银(5.3)和一小块铜(大约 50 mg)(5.7)包裹,进行第二次灰吹,分金过程如 8.3.4 所述。

标准金中应加入与试样比例相当的钯(5.5)。

8.5.2 标准金和试样的称样量同 8.3.1,铅箔(5.2)的用量为 4 g,标准金中应加入与试样比例相当的钯(5.5);灰吹温度同 8.3.2;分金过程按 8.3.4 两次分金后,需进行第三次分金,即加入 150 mL 预热到 90 ℃~95 ℃的 2 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液,微沸加热 20 min 左右倒掉酸液,用 60 ℃~80 ℃热水洗涤 5 次~7 次。

9 结果的表示

9.1 标准金修正因子

标准金修正因子(F)按式(1)计算:

$$F = \frac{m_1 \times E}{m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- F ——标准金修正因子;
- m_1 ——标准金的质量,单位为毫克(mg);
- E ——标准金的含量,以千分数表示;
- m_2 ——标准金分析后所得金卷的质量,单位为毫克(mg)。

标准金的平行测试结果应取算术平均值(\bar{F}),结果保留至小数点后五位。

9.2 金含量的计算

金含量以 W_{Au} 计,数值以‰来表示,按式(2)计算:

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

式中:

W_{Au} ——样品金含量,以千分数表示;

m_4 ——试样分析后所得金卷的质量,单位为毫克(mg);

\bar{F} ——标准金修正因子的平均值,见 9.1;

m_3 ——试样质量,单位为毫克(mg)。

计算结果表示到小数点后一位。

9.3 重复性

重复试验造成的结果偏差,对于 999.0‰~999.5‰金合金应小于 0.2‰;对于小于 999.0‰金合金应小于 0.5‰;对于白色金合金应小于 1‰;如果偏差大于上述值,应重复试验。

当分析含量为 990‰或更高含量的金合金时,标准金修正因子 F 的平行测试结果差值(见 9.1)不得大于 0.16‰。如果超过此值,必要时应重复试验。

10 试验报告

试验报告应包括:

- 样品的识别:包括样品来源、接收日期和形状;
- 取样方法;
- 使用的标准编号;
- 样品金含量的千分值,包括单个样品的值及平均值;
- 如有必要,应有与此标准方法规定的试验步骤的差异;
- 测试过程中任何异常情况的记录;
- 测试日期;
- 完成分析的实验室签章;
- 实验室负责人及操作人员的签名。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 11426:2014 章条编号对照一览表

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 11426:2014 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 11426:2014 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ISO 11426:2014 章条编号
1	1
2	2
3	—
4	3
5.1	4.1,4.2
5.2	4.3
5.3	4.4
5.4	4.5
5.5	4.6
5.6	4.7
5.7	4.8
5.8	4.9
5.9	4 第一段
6.1	5.2
6.2	5.3
6.3	5.11
6.4	5.14
6.5	5.6
6.6	5.7
6.7	5.13
6.8	5.8
6.9	5.9
6.10	—
6.11	5.4
6.12	5.5

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应的 ISO 11426:2014 章条编号
6.13	5.10
7	6
8.1	7 第一段
8.2	7.1
8.3.1	7.2.1 和 7.2.2
8.3.2、8.3.3	7.2.3
8.3.4.1	7.2.4.1
8.3.4.2	7.2.4.2
8.3.4.3	—
8.4	7.3
8.5.1	7.4
8.5.2	—
9.1	8.1
9.2	8.2
9.3	8.3
10	9

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 11426:2014 的技术型差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 11426:2014 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 11426:2014 的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	“金合金首饰”统一修改为“金合金首饰及相关制品”； 用“金含量在 333.0‰~999.5‰的各种金合金首饰及相关制品”代替了“金含量适用于 333‰~999‰的范围”； 删除了 ISO 11426:2014 的第 1 章第二段； 用“GB 11887”代替了“ISO 9202”	扩大测定范围便于标准的执行。 适应我国技术条件
3	增加了术语和定义	便于标准的理解和执行
5.1	用“硝酸,质量分数为 65%~68%”代替了 ISO 11426:2014 的 4.1 和 4.2	符合我国标准编写要求
5.4	用“金含量不低于 999.9‰”代替了“测定金含量在 333‰~999‰范围的样品时,其纯度至少为 999.9‰;测定金含量高于 999‰的样品时,其纯度至少为 999.99‰”	适应我国技术条件
5.5	用“不含金和其他铂族元素”代替了“不含金”	适应我国技术条件
6.1	增加了灰吹炉的技术要求为“最高温度不低于 1 200 ℃,控温温差小于±20 ℃”	适应我国技术条件,便于标准的执行
6.2	用“可选用骨灰或具有类似吸收作用的灰皿材料,如镁砂”代替了“镁砂灰皿,或采用具有类似吸收作用的灰皿材料”； 用“吸收铅量 10 g 以上的灰皿……凹面深度 10 mm”代替了“直径为 22 mm 的可吸收 6 g 铅,直径为 26 mm 的可吸收 10 g 铅”	适合我国国情。 详细规定灰皿尺寸,便于标准的执行
6.4	增加了“分析天平,感量不低于 0.01 mg;精度等级二级”	增加可操作性,便于标准的执行
6.6	用“不锈钢镊子”代替了“分析用的钳子”	适合我国国情
6.10	增加了“钢制数字印章”	在样品上打号以便区分识别,便于标准的执行
—	删除了 ISO 11426:2014 的 5.12	本标准方法不用该设备,适应我国技术条件
8.3.1	用“称取 125 mg~300 mg 标准金(5.5)3 份~4 份及相当于 125 mg~300 mg 标准金的试样 3 份~4 份”代替了“实验至少两个平行样,每个样品质量最好在 125 mg~250 mg 之间”和“标准金的质量按照 7.1.1 称量,至少要有两个标准金”	加大取样量可降低误差,明确取样份数,便于标准的执行

表 B.1 (续)

本标准的章条编号	技术性差异	原因
8.3.1	用“放在质量为 3.5 g 的铅箔”代替了“铅箔对于 200 mg 以下的黄金样品来说……的样品来说至少为 6 g”	实验证明降低铅用量能够满足分析要求,并利于环保
	用“同时加入相当于金质量 2.1 倍~2.5 倍称取纯银”代替了“同时加入相当于金质量 2.3 倍至 3.0 倍的纯银”	因样品本身含有银,当加大试样的取样量,所需加入的银量减少
8.3.2	用“炉温保持在 920 ℃~1 100 ℃”代替了“灰吹炉的温度控制在 1 050 ℃~1 150 ℃”; 增加了“对于封闭式灰吹炉可采用如下的灰吹方法……灰吹完毕。”	对于黄色金合金、红色金合金及不含镍或钯的白色金合金,该温度已足够,温度过高会导致金的损失。 适合我国的国情
8.3.3	用“最后轧成 0.12 mm~0.20 mm…”代替了“…0.12 mm~0.15 mm”	金卷的厚度在 0.2 mm 以内不会对最终结果造成影响
8.3.4.3	增加了“将 150 mL 预热到 90 ℃~95 ℃的 1 体积硝酸(5.1)和 1 体积水混合溶液倒入盛有标准金和试样的烧杯中……用 60 ℃~80 ℃热水洗涤 3 次~5 次。”	增加可操作性,便于标准的执行
8.4.2	用“增加铅的用量才可有效灰吹……灰吹温度为 1 000 ℃~1 150 ℃。”代替了“有效的灰吹法需要额外加入……必须格外小心。”	适量增加铅的用量既达到试验目的又利于环保,且便于操作
8.5.2	增加了“试样和标准金的称样量同 8.3.1……热水洗涤 5 次~7 次。”	增加可操作性,便于标准的执行
—	删除了 ISO 11426:2014 的 7.4	此条款不适合我国国情
—	删除了 ISO 11426:2014 的 7.6	此条款不适合我国国情
9.1	式(1)中增加了标准金的含量 E ; 增加了“标准金的平行测试结果应取算术平均值(\bar{F}),结果保留至小数点后五位。”	增加可操作性,便于标准的执行
9.2	增加了“计算结果表示到小数点后一位”	增加可操作性,便于标准的执行

