

Badanie metali szlachetnych metodą ICP-OES w stopach i wyrobach jubilerskich

Testing of precious metals by ICP-OES method in alloys and jewellery articles

Anna Ojczyk (Kierownik Laboratorium Analiz Chemicznych OUP w Warszawie)

W artykule opisano poszczególne etapy badania platyny i palladu w stopach i wyrobach jubilerskich na spektrometrze ICP-OES firmy Thermo. Badania te są przeprowadzane w Laboratorium Okręgowego Urzędu Probierczego w Warszawie.

The article describes the subsequent steps of platinum and palladium analysis of jewellery alloys and articles using ICP-OES spectrometer constructed by Thermo which take place in the Laboratory of the Regional Assay Office in Warsaw.

Wstęp

Laboratorium Okręgowego Urzędu Probierczego w Warszawie, jako jedyne wśród urzędów probierczych w Polsce, posiada optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, w skrócie ICP-OES. Na spektrometrze przeprowadza się badania metali szlachetnych w stopach i wyrobach jubilerskich, głównie platyny i palladu. Spektrometr umożliwia jednoczesny pomiar przy wykorzystaniu wielu linii analitycznych pierwiastków, w szerokim zakresie stężeń, z dużą dokładnością i precyzją. Metale szlachetne oznacza się według własnej procedury badawczej [1][2], przygotowanej na podstawie norm [3][4].

Opisywana metoda analityczna należy do grupy metod niszczących. Podczas pobierania próbki do analizy wyrób ulega zniszczeniu [5]. Próbki stopów platyny i palladu, które przyjęto do badania, mają zwykle formę zlewków lub drutów. Ze względu na stosunkowo nieduże zapotrzebowanie ze strony klientów urzędu, częstotliwość analiz wykonywanych z platyny i palladu nie jest tak duża, jak analiz wyrobów i surowców wykonanych ze srebra i złota. Sam proces analizy jest procesem wieloetapowym i czas jego wykonania zależy od składu stopu.

Zastosowanie metody

Metoda jest wykorzystywana głównie do badania:

- ♦ platyny w stopach jubilerskich zawierających jako domieszki iryd, pallad, rod, złoto, miedź, kobalt, ruten, gal, chrom, ind, z użyciem Y jako wzorca wewnętrznego;
- ♦ palladu w stopach jubilerskich zawierających jako domieszki: srebro, ind, gal, miedź, kobalt, nikiel, ruten, z użyciem Y jako wzorca wewnętrznego.



Rys. 1. Optyczny spektrometr emisyjny ICP-OES

fol. OUP Warszawa



Rys. 2. Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej
fot. OUP Warszawa



Rys. 3. Zlewki i drut platynowy
fot. OUP Warszawa

Zasada metody

Metoda polega na jednoczesnym porównaniu sygnałów badanych pierwiastków (dla wielu ich linii) uzyskiwanych przy pomiarze emisji w plazmie argonowej, z sygnałami uzyskanymi od wzorców, podczas wprowadzania do plazmy roztworu z użyciem nebulizera pneumatycznego. W przypadku oznaczania Pt i Pd, w celu eliminacji wpływu składników matrycy, wykorzystuje się dodatek wzorca wewnętrznego. Pierwiastek stosowany jako wzorec wewnętrzny Y jest wprowadzany do próbek, ślepej próby i roztworów wzorcowych w tej samej ilości. Ulega on tym samym wpływom co analit i dzięki temu skutecznie eliminuje niepożądane oddziaływania.

Poszczególne etapy badania

Identyfikacja wstępna

Wstępna identyfikacja składu stopu wykonywana jest na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej. Identyfikację przeprowadza się w celu jakościowego określenia wszystkich składników obecnych w stopie oraz wyeliminowania z analizy próbek, których ze względu na domieszki nie można rozpuścić w warunkach laboratoryjnych. Bardzo często zdarzają się stopy platyny z irydem o stężeniu powyżej 10 %, których w warunkach laboratoryjnych nie da się rozpuścić.

Pobieranie próbek

Stop platyny lub palladu, przyjęty w formie zlewki lub drutu, jest kuty i walcowany, w celu oczyszczenia z zanieczyszczeń powierzchniowych. Następnie

pobiera się próbkę reprezentatywną, którą bardzo dokładnie rozdrabnia się nożyczkami. Kolejno odważa się trzy równoległe próbki, po około 100 mg każda.

Roztworzenie próbek

Próbki przenosi się do zlewki, a następnie dodaje wodę królewską i ogrzewa na płycie grzejnej. Czas całkowitego roztworzenia próbek jest uwarunkowany obecnością domieszek. Najkrócej roztwarzają się stopy czystej platyny i palladu (około godziny), najdłużej stopy platyny z rodem lub irydem (nawet kilka dni).

Wzorcowanie

W zależności od składu stopu przygotowuje się roztwory wzorcowe. Stężenia wzorców muszą odpowiadać zawartości oznaczanego składnika. Do każdego roztworu wzorcowego dodaje się wzorec wewnętrzny Y. Roztwory wzorcowe wlewa się do specjalnych probówek i przy użyciu automatycznego podajnika, wprowadza do spektrometru.

Pomiar próbek

W kolejnym kroku przygotowuje się odpowiednie rozcieńczenia próbek. Do każdej próbki dodaje się wzorec wewnętrzny Y. Rozcieńczone próbki przenosi się do probówek, a następnie są one zasysane i podawane na spektrometr, przy użyciu automatycznego podajnika. Pomiar wzorców i próbek wykonuje się w przygotowanym wcześniej programie analitycznym. W celu otrzymania maksymalnej dokładności, pomiary są wykonywane z trzech próbek równoległych, w seriach po trzy powtórzenia.

Kontrola jakości badania

Bieżąca kontrola jakości badania polega na pomiarze próbki kontrolnej wykonywanym bezpośrednio po wzorcowaniu, w trakcie oraz na zakończenie pomiarów. Przed pomiarem próbki kontrolnej zawsze wykonuje się pomiar płuczący, w celu wyeliminowania wpływu najwyższego wzorca, bądź wpływu próbek, na uzyskane wyniki. Jeżeli w serii pomiarowej do wykonania jest więcej niż dziesięć pomiarów, pomiar próbki kontrolnej wykonywany jest również pomiędzy pomiarami.

Obliczenie wyników

Wyniki uzyskane po zakończeniu pomiarów przeliczane są z uwzględnieniem masy odważki i końcowej objętości oraz ewentualnego rozcieńczenia. Wynik podawany jest w promilach. Dopuszczalny rozstęp pomiędzy trzema równoległymi oznaczeniami próbki wynosi 3 ‰. Powyżej tej wartości należy ponownie wykonać pomiary.

Podsumowanie

Metoda ICP-OES jest najbardziej złożonym procesem analitycznym ze wszystkich, jakie wykorzystuje się w analizie metali szlachetnych w laboratorium Okręgowego Urzędu Probierniczego w Warszawie, a dla uzyskania końcowego wyniku na zadowalającym poziomie, niezbędna jest właściwa infrastruktura oraz doświadczenie analityka przeprowadzającego badanie. Zniszczenie materiału związane

z pobraniem próbki do analizy oraz ubytek masy o około 0,3 g, to chyba jedyne wady tej metody. Cechuje ją wysoka dokładność i bardzo dobra powtarzalność wyników.

Potwierdzeniem kompetencji w zakresie metody badawczej jest udział Laboratorium Analiz Chemicznych Okręgowego Urzędu Probierniczego w Warszawie w międzynarodowym programie badawczym Round Robin, emitowanym przez Stały Komitet Konwencji o kontroli i cechowaniu wyrobów z metali szlachetnych, do której Polska należy od 2005 r., a koordynowanym przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Urzędów Probierniczych. Celem uczestnictwa w badaniach jest analiza próbek stopów o określonych składach i porównywanie uzyskiwanych wyników dla zwiększenia ich powtarzalności i wiarygodności. Dotychczasowe wyniki uzyskiwane w ramach programu dla analiz stopów platynowych i palladowych są na bardzo zadowalającym poziomie.

Literatura

- [1] Procedura oznaczania Pt w stopach jubilerskich metodą ICP-OES z użyciem Y jako wzorca wewnętrznego.
- [2] Procedura oznaczania Pd w stopach jubilerskich metodą ICP-OES z użyciem Y jako wzorca wewnętrznego.
- [3] ISO/DIS 11494 Determination of Platinum in Platinum Jewellery Alloys.
- [4] ISO/DIS 11495 Determination of Palladium in Palladium Jewellery Alloys.
- [5] Instrukcja badania metali szlachetnych.