

## Badanie wyrobów ze stopów metali szlachetnych z zastosowaniem obligatoryjnych w probiernictwie analitycznych metod badania

**Aleksandra Górkiewicz-Malina** (Dyrektor OUP w Krakowie)

Artykuł jest kontynuacją publikacji, która ukazała się w Biuletynie GUM (nr 3/2013). Szczegółowo została tam omówiona metoda przybliżona badania stopów metali szlachetnych. Poniższy artykuł zawiera opis analitycznych metod badania stopów metali szlachetnych, obligatoryjnych do stosowania w polskich urzędach probierczych.

This article is a continuation of a publication which was published in the Bulletin of GUM (No 3/2013), where the approximate testing method of precious metal alloys was discussed in details. This article includes a description of the analytical testing methods of precious metal alloys, obligatory used at the Polish assay offices.

Wprowadzane w złotnictwie zmiany w kolorystyce stopów, wzornictwie, technologiach ich otrzymywania oraz technikach wytwarzania wyrobów sprawiły, że do stopów metali szlachetnych zaczęto dodawać, oprócz miedzi, inne niż dotychczas dodatki stopowe. Zaczęto też korzystać z gotowych ligur, co sprawiło, że wyniki badania z zastosowaniem metody przybliżonej na kamieniu probierczym, zaczęły być obarczone zbyt dużym błędem.

Z tych przyczyn, już od 1993 r. obligatoryjnymi metodami przy badaniu wyrobów z metali szlachetnych stały się w polskich urzędach probierczych metody analityczne. Jak już zasygnalizowano w poprzednim artykule, metody określania zawartości metali szlachetnych w stopach jubilerskich wyszczególnione zostały w przepisach obowiązującego prawa, tzn. w ustawie Prawo probiercze z dnia 1 kwietnia 2011 r. (Dz. U. Nr 92, poz. 529) oraz w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 31 maja 2012 r. w sprawie wyrobów z metali szlachetnych (Dz. U. poz. 681).

Zgodnie z tymi przepisami do badania wyrobów stosuje się:

a) metodę kupelacji – dla stopów złota,

b) metodę potencjometryczną – dla stopów srebra,  
c) metodę wagową – dla stopów platyny i palladu,  
d) metodę atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP – AES) – dla stopów złota, srebra, platyny i palladu.

W każdym przypadku, przed przystąpieniem do wykonywania analiz dla stopów metali szlachetnych musi zostać przeprowadzone badanie wstępne każdej zgłoszonej partii wyrobów, pozwalające na wybór próbki lub próbek reprezentatywnych. Przy wyborze próbek do analizy stosuje się metodę przybliżoną na kamieniu probierczym oraz metody pomocnicze, takie jak: metodę fluorescencji rentgenow-



Fot. 1. Przykłady wypełnienia sztabki złotej wolframem

fot. arch. własne

skiej (ilościowo-jakościową) oraz, w szczególnych przypadkach, pomiar gęstości stopu.

Wstępne zastosowanie ww. metod pomocniczych stanowi źródło cennych informacji dla pracowników laboratoriów chemicznych w zakresie: jednorodności i składu stopu, orientacyjnej próby. Pozwala też na stwierdzenie, czy wyrób lub zlewki, z którego próbki są pobierane, nie zawiera metali nieszlachetnych. Zdarzają się bowiem przypadki oszustw, np.: wypełnienia sztabek miedzią, ołowiem, węglikiem wolframu itp., co ilustruje zdjęcie nr 1.

Należy podkreślić, że stosowane metody analityczne są metodami niszczącymi, co sprawia, że pobranie próbki z gotowego wyrobu powoduje jego trwałe uszkodzenie. Aby ograniczyć do minimum zniszczenia wyrobów dopuszcza się, aby wytwórcy do zgłaszanej partii wyrobów dołączali próbki stopów, które zostały zastosowane w wyrobach. Po stwierdzeniu, w drodze badania metodą przybliżoną oraz przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej, zgodności składu i jednorodności stopu tych próbek ze stopem zastosowanym w gotowych wyrobach, analizy wykonuje się z tych dostarczonych próbek (fot. 2).

### Metoda kupelacji dla stopów złota

Dla stopów złota stosuje się metodę analizy kupelacyjnej (metoda termiczna – niszcząca) zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11426. Jest to aktualnie najdokładniejsza metoda oznaczania złota w badanej próbce.

Proces polega na usunięciu metali nieszlachetnych z próbki stopu poprzez stopienie jej w atmosferze utleniającej z odpowiednimi dodatkami srebra oraz ołowiu, na kupelce magnezytowej, w muflowym piecu zwanym kupelacyjnym, z temperaturą około 1200 °C. Bardzo istotna jest jakość wymurówki pieca, gdyż zastosowana ceramika winna być odporna na szoki termiczne. Skupelowane ziarno jest bowiem wyjmowane z otwartej komory pieca przy maksymal-

nej temperaturze, około 1100 °C. Istotne jest również zapewnienie profesjonalnej instalacji odciągowej, dla powstałych w trakcie procesu kupelacji szkodliwych dla zdrowia tlenków ołowiu. Kupelki, są to grubościennne tygielki, które są wykonane z reguły z mieszanek magnezytowej. Metale nieszlachetne, stanowiące dodatki stopowe w badanym stopie złota (Cu,



Fot. 2. Stanowisko do badania składu stopów metodą fluorescencji rentgenowskiej  
fot. arch. własne

Fe, Zn, Sn) są stapiane w panującej w piecu atmosferze utleniającej i łatwo przechodzą w tlenki, które wraz z powstałym tlenkiem ołowiu wsiąkają w porowatą kupelkę, na której wierzchu pozostaje metal szlachetny. Zastosowana do procesu kupelacji ilość ołowiu musi być zgodna z zawartością metalu szlachetnego w badanym stopie. W przeciwnym wypadku następują straty metalu szlachetnego, które są spowodowane parowaniem metalu oraz procesem rozpuszczania się go w powstałym tlenku ołowiu (PbO), a w konsekwencji wsiąkaniem w porowatą kupelkę. Zarówno nadmiar jak i niedomiar ołowiu, mają istotny wpływ na prawidłowość uzyskanego wyniku. Ziarno, które po kupelacji pozostaje na kupelce, składa się tylko z metali szlachetnych. Jest to stop złoto-srebrny, który na drodze mokrej zostaje rozdzielony na złoto i srebro.

Gwarancją uzyskania prawidłowego wyniku jest inkwartacja stopu przed procesem kupelacji, która gwarantuje, że stosunek złota do srebra w ziarnie po



Fot. 3. Piec kupelacyjny

fot. arch. własne



Fot. 4. Wnętrze pieca kupelacyjnego z kupelkami

fot. arch. własne

procesie kupelacji był 1:2,5, nie przekraczając stosunku 1:2,7, czyli udział złota w stopie złoto-srebrnym stanowić musi czwartą część stopu. W przypadku, gdy jest zachowany taki stosunek, mamy gwarancję, że cała masa srebra w stopie złoto-srebrnym, pod działaniem kwasów azotowego lub siarkowego, zostaje rozpuszczona, a w efekcie pozostaje czyste złoto, które po zważeniu daje informację o próbie badanego stopu (fot. 3 i fot. 4).

Dla przeprowadzenia jednej analizy korzysta się z próbek o masie po 250 mg, umieszczonych w dwóch kupelkach. Gdy po przeprowadzeniu kupelacji wyniki dla obydwu próbek są identyczne, w oparciu o nie można podjąć decyzję o próbie. Gdy wyniki różnią się, należy powtórzyć analizę. Jeżeli kolejny wynik potwierdzi różnicę w wynikach po kupelacji, mamy informację, że stop jest niejednorodny. W kontrowersyjnych przypadkach, gdy należy wykonać analizę sprawdzającą, wykonuje się ją równolegle z próbką o znanym składzie. Jest to tzw. kontrpróba (świadek). Uzyskane wyniki pozwalają na podjęcie prawidłowych decyzji o próbie.

Należy podkreślić, że w zależności od koloru złota, jak też od próby badanego stopu, niektóre procedury procesu kupelacji muszą być nieznacznie zmienione.

I tak:

- typowe procedury obowiązują dla stopów żółtego złota (Au + Cu + Ag) oraz dla stopów złota zawierających powyżej 40 % srebra, gdyż wymagają jedynie zwiększenia zawartości srebra do inkwartacji;
- dla stopów białego złota niklowego w próbie 0,585 do 0,833 Au, należy zastosować kupelację ze zwiększonym o 50 % dodatkiem ołowiu lub tzw. od-

żuzłanie, gdyż nikiel jako pierwiastek trudno utleniający się, wchodzi w skład stopów;

- w przypadku białego złota palladowego należy kupelację przeprowadzać dwukrotnie, gdyż po pierwszej kupelacji ślady palladu mogą pozostać w zwitkach i mieć wpływ na prawidłowość uzyskanych wyników.

Podsumowując:

aby uniknąć ewentualnych błędów przy wykonywaniu analiz kupelacyjnych niezbędne jest:

- stosowanie wszelkich materiałów i odczynników chemicznych o wymaganej wysokiej czystości;
- prawidłowe naliczenie masy srebra do inkwartacji;
- zapewnienie dokładności ważenia;
- utrzymanie wymaganych reżimów temperaturowych i czasowych;
- dokładne przemywanie i wyżarzanie zwitków;
- eliminacja domieszek platynowców.

Po przeprowadzeniu całego procesu kupelacji, zgłaszający otrzymuje zwrot pobranego materiału w postaci zwitków próby 0,999 Au, a masa, która jest mu zwracana, pomniejszona jest o występujące w badanej próbce dodatki stopowe, które uległy odparowaniu i jak w przypadku srebra rozpuszczeniu.

### Metoda potencjometryczna dla stopów srebra

Dla srebra stosuje się metodę potencjometryczną (objętościową) z użyciem bromku potasu, zgodnie z obowiązującą normą PN-EN 31427 + AC (odpowiednik ISO 11427). Jest to również metoda niszcząca, wymagająca rozpuszczenia próbek stopu w celu zmierzenia różnicy potencjału między roztworem zawierającym jony srebra a elektrodą wzorcową.



Fot. 5. Stanowisko do badania stopów srebra metodą potencjometryczną

fot. arch. własne

Znając masę rozpuszczonych próbek, możliwe jest obliczenie procentowej zawartości srebra z ustalonego w trakcie badań stężenia jonów aktywnych w roztworze. Urządzenie do potencjometrycznego oznaczania srebra wykonuje tę czynność automatycznie, po uprzednim wprowadzeniu danych liczbowych, dotyczących masy poszczególnych próbek przeznaczonych do analizy. Aby przyspieszyć proces rozpuszczania badanych próbek, należy zapewnić jak największą powierzchnię kontaktu metalu z rozpuszczalnikiem, przy jego możliwie najmniejszej grubości (fot. 5).

Naważone próbki stopu srebra umieszcza się w zlewkach i zalewa stężonym kwasem azotowym. Są one podgrzewane na łaźni piaskowej, celem ich rozpuszczenia, oczywiście pod wyciągiem, z uwagi na szkodliwość wydzielających się w trakcie rozpuszczania tlenków azotu. Po całkowitym rozpuszczeniu, dopełnia się je wodą destylowaną, a następnie w każdej z nich umieszcza się mieszadło magnetyczne. Zlewki umieszcza się w automatycznym podajniku. Potencjometr wyposażony jest w kombinowaną srebrną elektrodę do miareczkowania strąceniowego, które przeprowadza się przy użyciu bromku potasu KBr. Po każdym procesie miareczkowania elektroda jest dokładnie automatycznie płukana. W wyniku miareczkowania całe srebro zawarte w roztworze wydziela się do osadu, a proces ten wspomagany jest dodatkowo pracą mieszadła magnetycznego. Po prze-

prowadzonej analizie, w zlewkach pozostaje rozcieńczona sól kwasu azotowego i dodatków stopowych, natomiast srebro wydziela się w postaci gąbczastego osadu.

Dla zapewnienia prawidłowego przebiegu analizy i uzyskania poprawnych wyników należy:

- przed każdym wykonaniem analizy oznaczyć miarę roztworu bromku potasu;
- w stopach, w których występuje dodatek palladu, należy go usunąć przez dodanie wodnego roztworu dwumetyloglioksymianudwusodu (dodatki stopowe, takie jak: miedź, cynk, kadm i pallad nie przeszkadzają przy tej metodzie oznaczenia);
- stosować odczynniki o uznanym analitycznie stopniu czystości oraz wyłącznie wodę destylowaną.

Możliwość wykonywania równocześnie 15 analiz w tych samych warunkach gwarantuje prawidłowość i porównywalność uzyskiwanych wyników, a także w znaczący sposób przyspiesza realizację zleceń.

### Metoda wagowa dla stopów platyny i palladu

1. Dla platyny stosuje się metodę wagową po strąceniu sześciochloroplatynianem dwuamoni, zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11210.

Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki w wodzie królewskiej, która stanowi mieszaninę kwa-

su chlorowodorowego i kwasu azotowego w stosunku 3:1. Gdy nastąpi zmiana odczynu na lekko kwaśny, następuje strącenie platyny w postaci sześćchloroplatynianu dwuamoniu. Powstały osad przeprowadza się w metaliczną platynę. Po ponownym rozpuszczeniu gąbki platynowej sprawdza się roztwór na obecność współstrąconych składników stopowych, których analizę ilościowo-jakościową określa się metodą absorpcji atomowej lub spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnej i wprowadza odpowiednią poprawkę. Stosuje się różne procedury, w zależności od tego, czy stopy platyny zawierają poniżej 5 % irydu, rodu, rutenu lub wolframu bądź gdy zawierają powyżej 5 % irydu, rodu lub rutenu albo więcej niż 0,5 % złota. Niemniej jednak, w każdym z wymienionych powyżej przypadków, konieczne jest określenie współstrąconych wraz z platyną pierwiastków, z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej lub spektrometru emisyjnego ICP.

2. Dla palladu stosuje się metodę wagową z dwumetyloglioksymem, zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11490.

Metoda polega na rozpuszczeniu badanej próbki w wodzie królewskiej. Pallad zostaje strącony dwumetyloglioksymem. Jeśli w stopie występuje srebro, jest ono oddzielone w postaci chlorku srebra. Związek palladu z dwumetyloglioksymem ulega przemianie w metaliczny pallad w wyniku spalania, a otrzymany metal jest oznaczany wagowo. Jeżeli zachodzi przypuszczenie, że badana próbka palladu jest zanieczyszczona, to należy ją rozpuścić w wodzie królewskiej, a pierwiastki stanowiące zanieczyszczenia, oznaczyć metodą spektrometryczną i ich masę odjąć od masy końcowej palladu.

### Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP – AES) dla stopów złota, srebra, platyny i palladu

ICP – AES, atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym polega na badaniu widm atomowych. Atomy wykazują zdolność do emisji promieniowania, które jest charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków. Dla wywołania emisji atomowej konieczne jest dostarczenie energii, która spowoduje odparowanie próbki, dysocjacji zawartych w niej cząsteczek i wzbudzenia powstałych atomów na wyższe poziomy stanów energetycznych. W tej me-

todzie wykorzystywana jest plazma generowana indukcyjnie, za pomocą zmiennego pola elektromagnetycznego. Przy użyciu tej techniki można oznaczyć większość pierwiastków z układu okresowego. Metoda ta charakteryzuje się dużą dokładnością i odtwarzalnością oraz możliwością jednoczesnego oznaczania podczas jednego wzbudzenia prawie wszystkich pierwiastków.

Aktualnie z polskich urzędów probierczych jedynie OUP w Warszawie posiada spektrometr ICP. Szczegółowe omówienie tej metody badawczej będzie tematem innego artykułu.

### Podsumowanie

Należy podkreślić, że w prezentowanych analitycznych metodach badania stopów metali szlachetnych w polskich urzędach probierczych, znaczące ilości analiz to analizy złota i srebra. Dlatego też przy omówieniu analitycznych metod badania stopów metali szlachetnych skoncentrowano się przede wszystkim na metodzie analizy kupelacyjnej i potencjometrycznej.

### Literatura

- [1] Franciszek Zastawniak, *Złotnictwo i probiernictwo*, Kraków 1995 r.
- [2] Polska Norma PN-EN ISO 11426.
- [3] Polska Norma PN-EN 31427+AC.
- [4] Polska Norma PN-EN ISO 11490.
- [5] Polska Norma PN-EN ISO 11210.
- [6] Materiały OUP Kraków.