

Badanie wyrobów ze stopów metali szlachetnych

Aleksandra Górkiewicz-Malina (OUP w Krakowie)

Artykuł omawia metody badania wyrobów ze stopów metali szlachetnych, w szczególności koncentrując się na metodzie przybliżonej na kamieniu probierczym.

Metody określania zawartości metali szlachetnych w stopach jubilerskich opisane są w przepisach obowiązującego prawa, tzn. w ustawie z dnia 1 kwietnia 2011 roku Prawo probiercze (Dz. U. nr 92, poz. 529 z 2011 r.) oraz w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 31 maja 2012 r. w sprawie wyrobów z metali szlachetnych (Dz. U. poz. 681 z 2012 r.). Zgodnie z tymi przepisami do badania wyrobów stosuje się metody analityczne:

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

oraz metodę przybliżoną, na kamieniu probierczym.

Pomocniczo może być stosowana metoda fluorescencji rentgenowskiej oraz pomiar gęstości stopu.

W niniejszym opracowaniu skoncentrowano się na metodzie przybliżonej na kamieniu probierczym, która przez wiele lat, praktycznie do końca lat 90., była metodą podstawową przy badaniu wyrobów ze stopów metali szlachetnych.

Stosowanie tej metody było możliwe dzięki temu, iż podczas wytwarzania wyrobów wytwórcy korzystali ze stopów o tradycyjnych składach, których odpowiedniki były w posiadaniu urzędów probierczych. I tak, dla stopów złota, dodatki stopowe stanowiły srebro i miedź, a dla stopów srebra, jedynie miedź. Wykaz domieszek stopów był określony w przepisach prawa, a wytwórca, który chciał zastosować dodatkowy składnik stopowy, musiał uzyskać zgodę urzędu probierczego. Ponadto, techniki wytwarzania wyrobów ograniczały się w większości przypadków do ręcznej produkcji.

Na początku lat 90. rozpoczął się import biżuterii z Włoch i Dalekiego Wschodu, która nie tylko różniła się kolorystyką, ale również nowym wzornictwem, wymagającym stosowania nowych technologii wytwarzania. Wymagało to również zastosowania dodatkowych składników stopowych, które miały wpływ na plastyczność, wytrzymałość, jak też na kolor stopów, szczególnie złotych. Ze względu na fakt, iż urzędy probiercze nie posiadały wzorców umożliwiających przeprowadzenie badań metodą przybliżoną, stała się ona dla wyrobów wykonanych z tych stopów, metodą pomocniczą, pozwalającą jedynie

na sprawdzenie jednorodności stopów oraz na wybór reprezentatywnej próbki do wykonania analiz.

Należy również zaznaczyć, że przy zastosowaniu metody przybliżonej, wskazane jest równoległe stosowanie metod pomocniczych: fluorescencji rentgenowskiej w przypadkach, gdy w stopach stosowane są dodatki, dla których urzędy nie posiadają odpowiednich wzorców oraz pomiar gęstości, a także wtedy, gdy istnieje podejrzenie, że wyrób może być wypełniony metalem nieszlachetnym.

Przed przystąpieniem do wyboru metody badania zgłaszaną partię wyrobów poddaje się ocenie wstępnej, która obejmuje: rodzaj zgłoszonych wyrobów, deklarowaną próbę, obecność powłok oraz elementów wykonanych z metali nieszlachetnych.

Rozpoznanie przeprowadza się poprzez oględziny, metodą kroplową, opiłowanie, zeszkobanie powłok lub wstępne badanie na kamieniu probierczym.

Metoda przybliżona na kamieniu probierczym jest oceną organoleptyczną. Może być stosowana przede wszystkim dla wyrobów z metali szlachetnych używanych, ale jest dopuszczalna także dla pojedynczych sztuk wyrobów nowo wytworzonych, wykonanych ze stopów tzw. „typowych”, dla których urząd ma odpowiedniki w postaci wzorców (iglic probierczych).

Oznaczanie zawartości metali szlachetnych w stopach i wyrobach polega na porównaniu intensywności reakcji chemicznych, zachodzących pod wpływem działania cieczy probierczych na narysach, które wykonano na kamieniu probierczym badanym przedmiotem oraz wzorcową iglicą probierczą o odpowiedniej barwie. Zastosowanie tej metody wymaga wyjątkowych predyspozycji od badających, w zakresie umiejętności rozróżniania barw i odcieni oraz dużego doświadczenia.

Stanowisko do badania wyrobów metodą przybliżoną musi być wyposażone w kamień probierczy, zestaw iglic probierczych i cieczy probierczych dla poszczególnych metali szlachetnych.

W poprzednim numerze Biuletynu omówiono podstawowe terminy związane z pojęciem „próby” i cechy probierczej”, ale celowe wydaje się powtórzenie niektórych definicji w niniejszym artykule.

Kamień probierczy to oszlifowany łupek krzemionkowy w kształcie prostopadłościanu o charakterystycznym czarnym zabarwieniu. Powinien mieć zbitą, drobnokrystaliczną



Wymagane elementy zestawu do badania metodą przybliżoną na kamieniu probierczym
 fot. arch. OUP Kraków

strukturę i być odpornym na działanie kwasów mineralnych. Zamiast kamieni naturalnych (lidytu lub radiolitu) można stosować również kamienie syntetyczne. Przed wykonaniem oznaczenia powierzchnię kamienia probierczego należy oczyścić i odpowiednio natłuścić.

Ciecze probiercze stanowią mieszaniny kwasów mineralnych, kwasów mineralnych i soli lub wodne roztwory tych mieszanin. Do ich sporządzania stosuje się odczynniki o wysokim stopniu czystości, takie jak kwasy: azotowy, solny, siarkowy o odpowiednich stężeniach, a także chlorek złota. Ciecze probiercze przechowuje się w szklanych butelkach z zamknięciem na szlif, wykonanych ze szkła oranżowego lub białego. Jeżeli ciecze przechowuje się w butelkach ze szkła białego, powinny one być ustawione w miejscu zaciemnionym, gdyż dostęp światła powoduje zmiany ich właściwości chemicznych.

Iglice probiercze – płaskie pręty metalowe, składające się z końcówki – wykonanej ze stopu metalu szlachetnego o ściśle określonej próbie, tj. platyny, palladu, złota lub srebra – oraz trzonka, wykonanego z metalu nieszlachetnego, na którym wybita jest zawartość szlachetnych i nieszlachetnych składników stopu końcówki. Końcówka i trzonek są ze sobą trwale zlutowane. Dla każdego metalu szlachetnego stosuje się określony zestaw iglic.

Iglice probiercze, w które wyposażone są wydziały techniczne i wydziały zamiejscowe OUP, wykonywane były dotychczas przez Mennicę Polską. Od kilku lat Mennica nie może uzyskać stopów, spełniających normy jakościowe, wymagane od wzorców. Wprawdzie wyniki analiz chemicznych uzyskanych stopów były zadowalające, ale narysy wykonywane przy ich użyciu znacznie fałszowały wyniki. Najprawdopodobniej jest to spowodowane błędami w obróbce termicznej.

Zlecenie wykonania wzorców za granicą obarczone jest dużym ryzykiem, gdyż – mimo poniesienia wysokich kosztów takiego przedsięwzięcia – nie ma gwarancji jakości, bowiem nie ma możliwości sprawdzenia stopu na kolejnych etapach technologicznych.

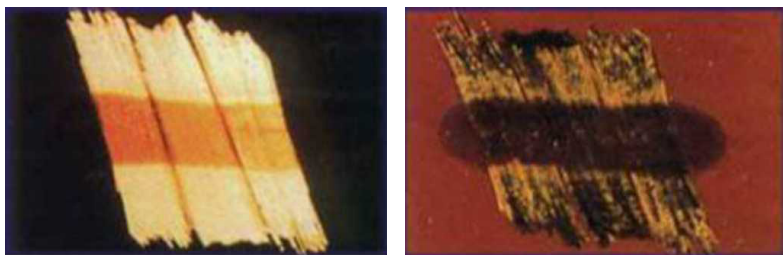
W laboratorium Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie rozpoczęto próby otrzymania podstawowych iglic trójskładnikowych: Au-Ag-Cu. Uzyskane wyniki są zadowalające, zarówno w zakresie uzyskanego składu, jak również prawidłowości wykonywanych narysów.

Metodę przybliżoną można stosować do badania stopów o następujących zakresach prób: dla stopów złota od 0,250 do 0,986 Au, dla stopów platyny od 0,600 do 1,000 Pt, dla stopów palladu od 0,500 do 0,950 Pd, dla stopów srebra od 0,750 do 0,925 Ag.

Dokładność oznaczenia zawartości metali szlachetnych metodą przybliżoną na kamieniu probierczym zależy między innymi od próby i składu badanego stopu, jakości wykonania narysów, temperatury otoczenia, oświetlenia stanowiska pracy oraz zdolności i wprawy probierza.

Na oczyszczonej powierzchni kamienia probierczego wykonuje się badany przedmiotem jednolity, zwarty narys. Powinien on składać się z zespołu pojedynczych rys, nakładanych na kamień jedna obok drugiej, w tak małych odległościach, aby całość tworzyła jednolite, metaliczne pasmo o długości około 20 mm i szerokości około 5 mm. Pojedyncze narysy należy nanosić wzdłuż dłuższego boku prostokąta i z możliwie jednakowym naciskiem. Należy unikać wykonywania narysów miejscami zawierającymi lutowie, o ile nie jest ono przedmiotem badania. Należy również unikać nakładania się rys, gdyż powoduje to pogrubienie i polerowanie naniesionej warstwy metalicznej, co utrudnia działanie cieczy probierczej i pozornie podwyższa próbę. Z obu stron, równoległe do narysów z badanego przedmiotu, wykonuje się narysy porównawczą iglicą probierczą, odpowiadającą próbą i barwą badanemu stopowi. Barwa stopu i jego podatność na działanie cieczy probierczych, zmienia się w zależności od rodzaju i ilości składników wchodzących w jego skład. W związku z tym bardzo ważne jest dobranie iglicy o najbardziej zbliżonej barwie.

Próbę stopu określa się na podstawie stopnia intensywności wytrawienia, zabarwienia lub ilości powstałego osadu, obserwowanych na narysach badanego stopu i iglicy porównawczej. Jeżeli ślady są jednakowe, to badany stop jest tej samej



Porównanie narysu badanego stopu złota (w środku) z narysami iglicy probierczej
 fot. arch. OUP Kraków

próby co iglica porównawcza, gdy są ciemniejsze, to stop jest niższej próby, a gdy są jaśniejsze, to stop jest wyższej próby niż iglica.

Dla każdego asortymentu wyrobów z metali szlachetnych stosuje się różne techniki badania metodą przybliżoną. Wyroby jednoczęściowe, jak np. odlewy lub obrączki, bada się, wykonując na kamieniu probierczym od jednego do kilku narysów, w celu stwierdzenia zarówno próby metalu szlachetnego, jak też jednorodności stopu, z którego wyrób wykonano. Z kolei w wyrobach składających się z wielu elementów zlutowanych bądź też luźno połączonych ze sobą, takich jak np. bransolety, każdy element bada się oddzielnie.

Przy badaniu wyrobów łańcuszkowych, składających się z wielu drobnych elementów, narysy wykonuje się zespołem ogniwa. W wyrobach dętych należy zbadać ich wnętrze pod kątem obecności metali nieszlachetnych, posługując się w tym celu cieczami probierczymi, wpuszczanymi do już istniejących lub specjalnie w tym celu wykonanych w wyrobie, otworów. Można też użyć magnezu.

Lutowie w wyrobach bada się kropłowo, poprzez naniesienie cieczy.

Przy badaniu dużej liczby wyrobów, tzw. „masówki”, należy rozpoznać jakie wyroby znajdują się w zgłoszonej partii.

Stosownie do wyników rozpoznania, wyroby należy następnie podzielić na partie, zawierające jednakowe wyroby. W przypadku wyrobów ze złota i platyny lub palladu badaniu poddawanych jest 100 % wyrobów, a w przypadku wyrobów srebrnych nie mniej niż 50 % wyrobów.

W przypadku wyrobów wykonanych z elementów o różnych próbach tego samego metalu szlachetnego, tzw. **elementów mieszanych**, należy ustalić zawartość metalu szlachetnego w poszczególnych elementach, wyróżniając wynik najniższy, będący podstawą do oznaczenia wyrobu cechą probierczą.

Na przykład bransoleta, której ogniwa boczne określono jako 0,500 Au, ogniwa środkowe jako 0,578 Au, a zamki – 0,585 Au, zostanie oznaczona cechą probierczą dla próby 0,500 Au.

W wyniku badania partii wyrobów na kamieniu probierczym, probierz powinien stwierdzić ich próbę, jej zgodność z próbą deklarowaną przez wytwórcę, jednorodność stopu lub stopów, z których wykonano wyroby lub ich elementy.

Jeżeli w wyniku badania metodą przybliżoną na kamieniu probierczym, została podjęta decyzja o próbie, wyroby są przekazywane na stanowisko oznaczania cechami probierczymi. Gdy jednak uzyskany wynik badania nie pozwala na podjęcie decyzji o próbie, próbka lub próbki reprezentatywne dla danej partii wyrobów, są przekazywane do laboratorium chemicznego, celem przeprowadzenia badań metodami analitycznymi.



Przykłady bransolet, w których poszczególne elementy takie jak: zamki, ogniwa boczne, ogniwa środkowe wymagają indywidualnego badania

fot. arch. OUP Kraków

Wprawdzie z uwagi na dokładność i powtarzalność wyników, analityczne metody badania wyrobów ze stopów metali szlachetnych w większości przypadków wyparły metodą przybliżoną na kamieniu probierczym, jednak będzie ona zawsze stosowana i nadal stanowi podstawę przy badaniu biżuterii w urzędach probierczych, oczywiście wspomaganą przez metody pomocnicze, przede wszystkim przez fluorescencję rentgenowską. Stwarza to konieczność przeprowadzania ciągłych, specjalistycznych szkoleń kadry technicznej zatrudnionej w urzędach. A przy zatrudnianiu nowych pracowników do wydziałów technicznych poszerzono wymagania o zdolności manualne oraz wyjątkowe predyspozycje w zakresie rozróżniania barw i odcieni.

W kolejnym artykule zostaną omówione stosowane w polskich urzędach probierczych analityczne metody badania stopów metali szlachetnych, z których wykonane są wyroby jubilerskie zgłaszane do oznaczania cechami probierczymi.