

Stanisław Hornik

Katedra Towaroznawstwa Przemysłowego

Zmiany w zastosowaniu i metodach badania wyrobów z metali szlachetnych

1. Wprowadzenie

Złoża najcenniejszych metali powstały prawdopodobnie dzięki meteorytom. Już z prostych analiz geochemicznych wynika, że w warstwach powierzchniowych Ziemi powinno być bardzo mało żelaza – co najmniej 100 razy mniej, niż jest. Skoro przed miliardami lat Ziemia była kulą z płynnej skały, całe żelazo powinno było spłynąć do jądra i dolnego płaszcza. Tak się jednak nie stało, bo inaczej nie byłoby na powierzchni tak bogatych złóż tego pierwiastka. Co więcej, nie byłoby żadnego pożytku z całej rodziny tzw. pierwiastków syderofilnych, czyli „lubiących” żelazo, do których należą m.in. złoto, platyna, pallad, ród, ruten, iryd i osm. Badania geochemiczne wykazały, że złoto, platyna i inne cenne metale musiały dostać się na Ziemię z kosmosu, i to całkiem niedawno. Gdyby było inaczej, ich złoża znajdowałyby się bardzo głęboko pod ziemią, poza zasięgiem człowieka. „Nadplanowe” żelazo wraz z towarzyszącymi mu pierwiastkami mogło dostać się na Ziemię w postaci meteorytów, które spadły po zastygnięciu globalnego oceanu magmy i nie wzięły udziału w procesie segregacji grawitacyjnej pierwiastków. Proces segregacji grawitacyjnej, który skończył się ok. 100 mln lat po powstaniu Ziemi, był bardzo skuteczny. Utworzone wtedy jądro zawiera aż 99,99% ziemskich zasobów żelaza, złota i platyny. Jednak dotarcie do tego bogactwa najprawdopodobniej będzie niemożliwe – obecnie najgłębsze odwierty z trudem sięgają 11 km, a jądro znajduje się ok. 3 tys. km głębiej. Wydaje się, że łatwiej będzie uzyskiwać surowce z kosmosu, niż sięgać do jądra Ziemi [4, s. 6].

Metale szlachetne są stosowane najczęściej w postaci stopów, a nie w czystej postaci. Przed zastosowaniem danego stopu, a więc także w trakcie jego przy-

gotowania, przeprowadza się szereg badań. Szczególne miejsce zajmują w nich badania zawartości danego metalu szlachetnego w badanym stopie, chociażby ze względu na znaczącą cenę tych metali w porównaniu z innymi, a także z racji istotnych różnic w charakterystyce stopów, powodowanych niejednokrotnie niewielkimi niezgodnościami w składzie jakościowym i ilościowym. Tak więc znaczenie badań zawartości stopów metali szlachetnych jest bardzo duże [3, s. 21].

Największe ilości szlachetnych kruszców są stosowane w jubilerstwie, zatem badania składu stopów w tej gałęzi są spotykane najczęściej. Warto dodać, że polskie ustawodawstwo wprowadziło obligatoryjność badania wyrobów jubilerskich przed dopuszczeniem ich do obrotu [6, s. 4].

2. Współczesne znaczenie metali szlachetnych

Do metali szlachetnych zalicza się: złoto, srebro, platynę, pallad, rod, ruten, osm i iryd. Metalurgia definiuje metale szlachetne jako te metale, które odznaczają się dużą odpornością na działanie czynników chemicznych, a więc kwasów, zasad i soli mineralnych (tabela 1).

Im bardziej szlachetny jest dany metal, tym trudniej tworzy on związki chemiczne. Miarą szlachetności metali może być ich potencjał elektrodowy (tabela 2).

Trzeba zaznaczyć, że różne źródła często odmiennie definiują stopień szlachetności metali. Miejsce metalu w skali szlachetności bywa zmienne. Różnice te nie są duże, ale należy o nich pamiętać, ponieważ stopień szlachetności metali bywa często określany także na podstawie ich wartości rynkowej i spektrum zastosowań danego metalu [3, s. 14].

Obecnie światowe wydobycie złotego kruszcu utrzymuje się na poziomie ok. 2300 t rocznie. Mimo że pozyskuje się go w prawie 60 krajach, to liczącymi się producentami są: RPA (ok. 550 t rocznie), USA (ok. 330 t rocznie), Australia (ok. 240 t rocznie), Kanada (ok. 170 t rocznie) i Rosja (ok. 150 t rocznie) [7, s. 8]. Ocenia się, że dotychczas wydobyto ok. 120 tys. t tego kruszcu, z czego ok. 60% jest w rękach prywatnych (głównie w postaci wyrobów jubilerskich), a resztę stanowią przede wszystkim rezerwy państwowe. Większość bieżącej produkcji wykorzystuje się do wytwarzania wyrobów jubilerskich (Włochy – 270 t wyrobów rocznie, Indie – 190 t, USA – 100 t; znaczącą produkcję mają także Japonia, Hongkong, Turcja, Niemcy i Francja), 10% złota zużywa przemysł, głównie elektroniczny (ta część złota nie wraca do obiegu), a 5% – dentystyka [4, s. 28].

Srebro od najdawniejszych czasów towarzyszy człowiekowi w różnej formie – jako jeden z najbardziej znanych metali. Historia srebra zaczyna się jeszcze w czasach starożytnych. Już 5000 lat temu używano go jako środka płatniczego, wyrabiano wówczas srebrne przedmioty ozdobne i naczynia stołowe. Pierwszymi wyrobami jubilerskimi ze srebra były w Polsce naczynia kościelne, które dla

krakowskich rzemieślników projektował m.in. Wit Stwosz. Obecnie srebro nie jest wyłącznie metalem zdobniczym, ale również bardzo ważnym elementem: w produkcji skomplikowanej aparatury chemicznej, medycznej, w urządzeniach kosmicznych, w przemyśle fotograficznym, w radiotechnice i w wielu innych dziedzinach nauki i techniki.

Tabela 1. Tabela rozpuszczalności złota i platynowców

Związek chemiczny	Złoto	Platyna	Pallad	Rod	Ruten	Osm	Iryd
Kwas siarkowy zimny	1	1	1	1	1	1	1
Kwas siarkowy gorący	1	2	3	1	1	1	1
Kwas solny zimny	1	1	1	1	1	1	1
Kwas solny gorący	1	1	1	1	1	1	1
Kwas azotowy zimny	1	1	3	1	1	1	1
Kwas azotowy gorący	1	1	4	1	1	1	1
Woda królewska zimna	4	4	4	1	1	1	1
Woda królewska gorąca	4	4	4	1	1	1	1
Kwas fluorowodorowy	1	1	1	1	1	1	1
Ług sodowy stopiony	1	2	1	2	2	3	1
Nadtlenek sodu stopiony	4	4	4	2	3	3	3
Soda stopiona	1	2	1	2	1	2	1
Kwaśny siarczan potasu	1	2	2	2	1	2	1
Azotany alkaliów	1	1	3	1	1	4	1
Cyjanki alkaliów	4	2	2	1	1	1	1
Objaśnienia: 1 – nie działa na metal 2 – lekko atakuje metal 3 – silnie atakuje metal 4 – całkowicie rozpuszcza metal							

Źródło: [3, s. 11].

Tabela 2. Wartość elektroujemności metali szlachetnych

Wyszczególnienie	Iryd	Osm	Pallad	Platyna	Rod	Ruten	Srebro	Złoto
Symbol chemiczny	Ir	Os	Pd	Pt	Rh	Ru	Ag	Au
Wartość elektroujemności według Allreda	1,55	1,52	1,35	1,44	1,45	1,42	1,42	1,42
Wartość elektroujemności według Paulinga	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	1,9	2,4

Źródło: [3, s. 10].

Obserwowany na świecie wzrost zainteresowania srebrem dla celów przemysłowych wpłynął korzystnie na stosunek wartości srebra do złota. Proporcja ta wynosi dla surowców 1:45, a dla wyrobów 1:10, względnie 1:15 [7, s. 3].

Platyna z kolei znalazła zastosowanie głównie w jubilerstwie, w zdobnictwie, w technice dentystycznej, w chirurgii pourazowej, a przede wszystkim w wielu dziedzinach techniki [3, s. 31]. Wysoką temperaturę topienia platyny i jej obojętność chemiczną wykorzystuje się w technice laboratoryjnej do produkcji różnego rodzaju przyrządów, w tym termopar, dodaje się do niej wówczas nieco irydu. Stop taki charakteryzuje się znacznie zwiększoną twardością i wytrzymałością. Platynę wykorzystuje się także do produkcji styków elektrycznych i czujników narażonych na wysokie temperatury, np. w elektrowniach. Bardzo rozdrobniona, spulchniona i następnie lekko nadtopiona tworzy strukturę gąbczastą. W tej formie (przy zwiększonej powierzchni czynnej) używana jest szeroko w przemyśle chemicznym jako: katalizator w wielu reakcjach, katalizator spalin samochodowych i emitorów stacjonarnych, a także w elektrotechnice i przemyśle szklarskim. Katalizatory takie pozwalają na potrójne oczyszczanie spalin z: CO (utlenianie do CO_2), węglowodorów (powstaje CO_2 i woda) i NO_x (powstaje azot i CO_2).

Potrójny katalizator – nazywany TWC – wykonywany z mieszanek Pt–Pd–Rh, wykorzystywany jest jako katalizator w przemyśle samochodowym.

Katalizatory stosowane w przemyśle chemicznym służą: utlenianiu amoniaku na kwas azotowy, a także przy produkcji wody utlenionej, kwasu cyjanowego i octanu winylu do mas plastycznych. Petrochemia natomiast wykorzystuje platynę do produkcji benzyny wysokooktanowej, a zwłaszcza bezołowiowej, oraz do procesu katalitycznego krakowania. Rola tych procesów wzrasta w miarę zwiększania się dostaw ciężkiej ropy naftowej.

Platyna wykorzystywana jest również do wyrobu elektrod, naczyń laboratoryjnych, do wytwarzania powłok ochronnych i dekoracyjnych, do produkcji świec zapłonowych. Z niej m.in. wytworzone są wzorce miar. Zapotrzebowanie na wyroby jubilerskie z platyny jest duże, głównie za sprawą Japonii, w której upodobanie do białego metalu ma 400-letnią tradycję. Udział Japonii w tym sektorze sięga 88%, a innych krajów OECD – jedynie 10%. Obserwowane ostatnio zainteresowanie słynnych jubilerów włoskich tym metalem może jednak zmienić tę dysproporcję [6, s. 8].

Łącznie z platyną występują w przyrodzie również inne metale: pallad, rod, ruten, osm i iryd, które tworzą z nią grupę metali zwanych platynowcami. Metale te można znaleźć we wszystkich kopalniach platyny, ale w różnej ilości. Mineralami zawierającymi takie metale są najczęściej: platynoiryd, niewiańskit i syserskit. Inne platynowce poza platyną na początku nie miały zastosowania – uważano je raczej za bardzo trudne do usunięcia, niekorzystne zanieczyszczenia głównego platynowca. Wciąż jeszcze rozdzielenie platynowców napotyka na trudności i sta-

nowi tajemnice zakładów rafinacyjnych. Bliższe zapoznanie się z właściwościami tych metali oraz ich stopów ze złotem i platyną doprowadziło jednakże do tego, że stały się one składnikami najbardziej technicznie wartościowych stopów metali szlachetnych [4, s. 43].

Największe ilości palladu wykorzystywane są w przemyśle telekomunikacyjnym, gdzie produkuje się z niego specjalistyczne styczniki i przełączniki. W jubilerstwie z palladu wytwarza się takie wyroby jak: bransolety, pierścionki i obrączki. W próbie 0,333 pallad jest stosowany do produkcji wyrobów dentystycznych w protetyce dziecięcej. Używa się go też do produkcji zegarków oraz specjalnych luster. Stopy palladu są stosowane do wyrobu ozdób jubilerskich, instrumentów precyzyjnych, kontaktów elektrycznych. Czerń palladu i pallad koloidalny są katalizatorami reakcji uwodornienia, a siatki z palladu stosowane są jako katalizatory kontaktowe. Pallad znajduje zastosowanie także jako filtr do oczyszczania wodoru i modyfikator w pomiarach wykonywanych metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. W stopie z platyną stosowany jest jako katalizator oczyszczający gazy silników spalinowych. Pallad jest składnikiem odbarwiającego złoto w lepszych gatunkach białej jego odmiany, przy czym już 17% palladu w stopie złota powoduje jego całkowite odbarwienie.

Rod z kolei jest jednym z najdroższych metali w grupie platynowców. Jest bowiem metalem 4 razy droższym od złota. Służy głównie jako katalizator samochodowy oraz wykorzystywany jest w przemyśle chemicznym, elektrycznym i szklarskim przy produkcji szkła specjalnych i telewizyjnych. W jubilerstwie rod stosuje się do galwanicznego pokrywania wyrobów srebrnych, w celu zabezpieczenia srebra przed oksydowaniem i nadania wyrobom wysokiego połysku. Używany jest często jako składnik stopów z platyną. Stopy takie wykorzystuje się do wytwarzania narzędzi laboratoryjnych, a także w elektrotechnice. Jest ważnym katalizatorem, np. w syntezie HNO_3 i H_2SO_4 . Wytwarza się z niego powierzchnie bardzo dobrze odbijających luster astronomicznych oraz powierzchnie specjalnych reflektorów. Przy produkcji porcelany rod pełni rolę czarnego barwnika [3, s. 27].

Ruten jest najrzadziej spotykanym platynowcem. Jego stopy wykazują wielką twardość i wytrzymałość. Stopy rutenu z platyną lub palladem używane są w jubilerstwie i dentystyce. Stop rutenu z molibdenem jest nadprzewodnikiem (temperatura krytyczna wynosi ok. 10 K). Z jego stopów produkowane są końcówki wiecznych piór.

Osmu używa się praktycznie tylko w formie stopu z irydem (osmiryd) lub z platyną (platynoiryd). Te trwałe stopy znalazły zastosowanie do produkcji m.in. standardowych odważników, końcówek wiecznych piór i styczników elektrycznych. Czerotlenek osmu wykorzystywany jest w daktyloskopii [4, s. 66].

Produktem ubocznym w procesie pozyskiwania niklu jest iryd. Jest on 5 razy droższy od złota. Używany jest głównie w postaci stopu z platyną i osmem [4, s. 83]. Dodany do platyny (w ilości 10%) znacznie zwiększa jej twardość. Stopy o większej zawartości irydu używane są do produkcji precyzyjnych narzędzi chirurgicznych i innych elementów, których najważniejszymi cechami są trwałość i odporność.

3. Tradycyjne metody badania wyrobów z metali szlachetnych

Metale szlachetne w swej czystej postaci nie znajdują powszechnego zastosowania, bowiem innych właściwości chemicznych, mechanicznych, a także estetycznych oczekuje użytkownik wyrobów z metali szlachetnych. Są one więc głównie składnikami stopów metali szlachetnych z domieszkami mniej szlachetnymi. Ten stan rzeczy powoduje konieczność badania stopów pod względem zawartości poszczególnych metali szlachetnych. Zawartość ta może być różna i jest zależna od przeznaczenia stopu, czy też od pożądanego jego cech. Metod badawczych pozwalających na stwierdzenie składu danego stopu jest wiele – od bardzo prostych, ale jednocześnie niedokładnych (np. metoda polegająca na określeniu gęstości stopu), do skomplikowanych, a zarazem dokładnych (np. metody laboratoryjne, w tym metoda spektroskopowa). Te drugie zostaną przedstawione w kolejnym rozdziale.

Wśród tradycyjnych metod badania stopów z metali szlachetnych wyróżnia się metodę:

- na kamieniu probierczym (iglicową),
- chemiczną,
- grawimetryczną,
- kupelacyjną (mikrokupelacyjną).

Z powodu zmian w technologii biżuterii i stosowania w tej dziedzinie różnorodnych stopów, coraz trudniej jest znaleźć proste metody badawcze, np. dobrać odpowiednie narzędzia i metodykę badawczą przy metodzie z kamieniem probierczym.

Metoda badania stopów metali szlachetnych jest ściśle związana z historią stopów złota i srebra. Nazywana jest również metodą iglicową ze względu na stosowanie w tym badaniu iglic z zakończeniami z różnych stopów badanych metali. Polega ona na wykonaniu na powierzchni kamienia probierczego narysu badanym stopem oraz kilku narysów odpowiednio dobranymi iglicami probierczymi, umieszczonymi po obu stronach narysu badanego stopu. Na tak przygotowany zestaw narysów nanosi się kroplomierzem niewielką ilość cieczy probierczej [2, s. 5].

Generalnie dokładność metody zależy od: próby i ilości składników stopowych, poprawności dokonania narysów, liczby posiadanych iglic probierczych, jakości kamienia probierczego, jakości cieczy probierczych, czasu trawienia nary-

sów, oświetlenia stanowiska. Stąd też ta metoda jest obecnie stosowana jedynie jako wstępne narzędzie selekcji wyrobów, z których wybraną próbkę poddaje się analizie chemicznej [2, s. 5]. Jako kamienia probierczego używa się powszechnie lidytu. Lidyty jest skałą osadową, składającą się głównie z chalcedonu lub mikrokrystalicznego kwarcu.

Iglice probiercze są to pręciki z miedzi lub mosiądzu z przylutowanymi na końcach kawałkami stopów metali szlachetnych o ściśle określonej próbie i składzie potwierdzonym metodą kupelacyjną. Komplet iglic powinien składać się z wszystkich stosowanych prób, o możliwie największej skali barw, szczególnie przy złocie, ze względu na liczne odcienie barw tego metalu, od jasnożółtej do czerwonej. Na trzonie każdej iglicy winna być zaznaczona próba oraz skład ilościowy i jakościowy metali, stanowiących skład stopu. Rodzaj metalu wyraża się symbolem chemicznym, a jego ilość podaje się w częściach tysięcznych. Najczęściej komplet iglic do badania złota składa się z 13 lub 16 sztuk, poczynając od iglicy zawierającej w swym składzie tylko złoto i srebro, poprzez iglice zawierające w różnej proporcji złoto, srebro i miedź, aż do iglicy zawierającej tylko złoto i miedź. Do badania srebra potrzebne są natomiast 2 komplety iglic – w jednym 4 iglice do każdej ustalonej próby srebra, a w drugim 14 iglic o zawartości srebra od 0,300 do 0,950. Do badania platyny komplet iglic składa się z 7 sztuk [2, s. 4].

Na dokładność wyniku badania wpływają sporządzone cieczy probiercze. Skład cieczy probierczych stosowanych w złotnictwie podany jest w tabeli 3.

Stopy białego złota to stopy, w których składnikiem odbarwiającym jest nikiel (tzw. złoto niklowe) lub pallad (tzw. złoto palladowe). Badanie tych rodzajów złota na kamieniu probierczym przeprowadza się podobnie jak w przypadku innych stopów złota, z tą różnicą, że otrzymywane wyniki są mniej precyzyjne, gdyż wchodzące w skład takich stopów składniki utrudniają przeprowadzenie oznaczenia.

Do badania stopów srebra wykorzystuje się metodę miareczkową Volharda. Sposób ten jest prosty i szybki, opiera się na rozpuszczeniu próbki stopu w kwasie azotowym. W podobny sposób bada się stopy srebra metodą potencjometryczną. Różnica polega na zastosowaniu w metodzie miareczkowej rodniku amonowego, a w metodzie potencjometrycznej – bromku potasu. Wprowadzenie metody miareczkowej rozszerzyło możliwości badawcze stopów srebra i wpłynęło na zobiektywizowanie pomiarów przez poprawę dokładności wyników [3, s. 51].

Wyroby z platyny i palladu stanowią znikomą część wszystkich zgłaszanych do ocechowania wyrobów. Bada się je metodami grawimetrycznymi. Próbkę stopu rozpuszcza się w wodzie królewskiej, a następnie odparowuje i rozcieńcza wodą destylowaną, wytrącając w ten sposób osad palladu (przez dodanie roztworu dwumetylogliksymu) lub analogicznie osad platyny (przez dodanie chlorku amonu). Próbę oblicza się dzieląc masę otrzymanego proszku przez masę całkowitą wziętej do badania próbki.

Tabela 3. Ciecze probiercze stosowane w złotnictwie

Numer cieczy probierczej	Skład	Zastosowanie do badania
1	20 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,42 20 cm ³ wody destylowanej	dla złota próby 0,200–0,400
2	Kwas azotowy, gęstość 1,42	dla złota próby 0,400–0,500
3	30 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,42 0,5 cm ³ kwasu solnego, gęstość 1,19 70 cm ³ wody destylowanej	dla złota próby 0,500–0,650
4	40 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,42 1 cm ³ kwasu solnego, gęstość 1,19 15 cm ³ wody destylowanej	dla złota próby 0,650–0,850
5	18 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,42 24 cm ³ kwasu solnego, gęstość 1,19 6 cm ³ wody destylowanej	dla złota próby 0,850–1,000
6 (ciecz bromowa)	15 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,43 15 cm ³ kwasu solnego, gęstość 1,19 1–2 g bromku potasowego lub sodowego	dla wszystkich prób platyny
7 (ciecz jodowa)	15 cm ³ kwasu azotowego, gęstość 1,42 35 cm ³ kwasu solnego, gęstość 1,19 2,5 g jodku potasowego	dla wszystkich prób platyny
8 (ciecz chromowa)	3 g dwuchromianu potasowego 4 cm ³ kwasu siarkowego, gęstość 1,83 32 cm ³ wody destylowanej	dla wszystkich prób srebra
9 (ciecz srebrowa)	Nienasycony roztwór siarczanu srebrowego	dla wszystkich prób srebra

Źródło: [3, s. 54].

Platynowce wyróżniają się wśród innych metali dużą gęstością, dlatego też bardzo często rozpoznaje się je przez oznaczenie tej właściwości. Oznaczenia dokonuje się na wadze Westphala lub na dokładnej wadze analitycznej.

Badanie metali szlachetnych sposobem ogniowym, czyli metodą kupelacyjną, jest dokładne i pozwala oznaczyć zawartość tych metali w ich stopach. Szczególnie często i z dobrymi wynikami metoda ta stosowana jest przy określaniu zawartości złota w stopach. Dla urzędów probierczych jest ona metodą obligatoryjną przy badaniu stopów złota (wykonanie próby określa norma ISO 1142), zaś w przypadku srebra metoda ta jest stosowana jedynie pomocniczo.

Rozpowszechnioną i niezawodną metodą określania obecnie zawartości złota w stopach jest zmodyfikowana metoda kupelacyjna, czyli metoda mikrokupe-lacyjna. Do jej przeprowadzenia wymagana jest znacznie mniejsza próbka, ale oczywiście reprezentatywna dla badanego wyrobu czy partii badanych wyrobów. Niedogodnością tych metod jest ich niszczący charakter [9, s. 10].

4. Nowoczesne metody badania wyrobów z metali szlachetnych

Posługując się głównie przykładami probiernictwa metali szlachetnych w stopach można stwierdzić, że chemiczne metody analityczne stosowane do określenia zawartości metali szlachetnych w stopach jubilerskich powodują uszkodzenie wyrobu podczas pobierania próbki stopu. W przypadku badania wyrobów zgłaszanych w dużych ilościach przez producentów i importerów biżuterii zniszczenie części z nich w trakcie badania analitycznego nie jest poważnym problemem. Zupełnie inna sytuacja występuje podczas badania pojedynczego wyrobu, często o znacznej wartości artystycznej i historycznej. Stopy, z których wykonane są te wyroby, mają często nietypowy skład, co uniemożliwia określenie ich próby metodą przybliżoną na kamieniu probierczym. Także analiza chemiczna – jako skuteczna metoda określania zawartości metalu szlachetnego – jest w tym przypadku niemożliwa do przeprowadzenia.

Podobna sytuacja występuje w odniesieniu do wyrobów platynowych, zgłaszanych w urzędach probierczych. Jest ich stosunkowo niewiele. Dla przykładu, w 1999 r. w Urzędzie Probierczym w Warszawie zbadano łącznie 7 671 121 sztuk wyrobów złotych i srebrnych, a zarazem jedynie 458 sztuk wyrobów platynowych i palladowych. Podobne proporcje występują w zakresie analiz chemicznych, których wykonano wówczas łącznie 22 648, z czego jedynie 21 stanowiły analizy stopów platyny i palladu [8, s. 7].

Najłatwiejsze jest badanie gotowych wyrobów jubilerskich wykonanych z platyny. Najczęściej stanowią je stopy dwuskładnikowe Pt-Cu, do których są odpowiednie iglice probiercze. Możliwe jest w tym przypadku zastosowanie metody przybliżonej. Należy jednak pamiętać, aby ciecz probierczą nanosić na uprzednio podgrzany do temperatury 50°C kamień probierczy, z wykonanym wcześniej na nim odpowiednim narysem.

Znacznie bardziej złożona jest sytuacja w przypadku surowców i materiałów ze stopów platyny. W tym wypadku pomocne są tzw. nowoczesne metody badawcze, czyli szeroko rozumiane metody spektroskopowe [1, s. 2].

Wśród metod spektroskopowych można wyróżnić:

- metody emisyjne,
- metody absorpcyjne,
- metody luminescencyjne,
- rozproszenia światła.

W technikach emisyjnych atomy, cząstki lub jony są wzbudzane na odpowiednie poziomy energetyczne za pomocą czynnika zewnętrznego, np.:

- płomienia,
- łuku elektrycznego,

- wyładowania iskrowego,
- plazmy,
- elektrycznie ogrzewanej kuwety grafitowej,
- światła laserowego.

Wzbudzone atomy, cząstki lub jony niechętnie przebywają w stanie wzbudzonym – wracają do swoich stanów podstawowych pozbywając się energii w postaci promieniowania o określonej długości fali. Skład emitowanego promieniowania, tzn. jego intensywność przy określonej długości fali, jest charakterystyczny dla danego atomu czy cząstki. Fakt, że każdy atom czy cząstka danego metalu posiada swoje określone widmo elektromagnetyczne, jest wykorzystywany do badania stopów metali szlachetnych pod względem jakościowym i ilościowym.

Spektroskopia jest szerokim działem nauki, obejmującym duży zakres metod badawczych. Metodą najczęściej stosowaną w urzędach probierczych jest metoda fluorescencji rentgenowskiej. Inne metody spektroskopii (w podczerwieni, ICP, Ramana, AAS) są stosowane głównie w laboratoriach specjalistycznych [1, s. 5].

Tabela 4. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych Mennicy Państwowej SA [%]

Nr	Au	Ag	Cu	Pd	Zn	Ni
Au-1	33,32±0,04	66,59±0,04	–	–	–	–
Au-2	33,35±0,03	44,65±0,05	21,98±0,05	–	–	–
Au-3	37,07±0,08	10,57±0,04	20,10±0,07	32,44±0,09	–	–
Au-4	37,06±0,06	20,00±0,07	10,53±0,05	–	–	32,43±0,10
Au-5	37,14±0,05	25,09±0,08	23,83±0,07	–	4,92±0,05	8,96±0,06
Au-6	49,99±0,07	12,54±0,05	12,53±0,05	24,96±0,04	–	–
Au-7	57,88±0,04	27,68±0,04	–	14,43±0,06	–	–
Au-8	57,96±0,07	7,48±0,01	11,60±0,05	–	8,21±0,05	14,57±0,07
Au-9	57,81±0,09	–	15,31±0,05	–	9,74±0,06	16,87±0,09
Au-10	74,83±0,06	–	9,64±0,05	–	2,60±0,03	12,89±0,04
Au-11	74,95±0,06	–	–	10,00±0,05	–	15,05±0,05
Au-12	74,98±0,04	–	–	–	–	24,94±0,06
Au-13	91,67±0,06	2,76±0,04	5,28±0,04	–	–	–
Au-14	96,00±0,05	–	4,02±0,03	–	–	–
Au-15	98,60±0,05	–	1,40±0,01	–	–	–
Au-16	99,99±0,00	–	–	–	–	–

Źródło: [3, s. 87].

W metodzie fluorescencji rentgenowskiej do celów analitycznych wykorzystuje się wtórne promieniowanie rentgenowskie. W wyniku tego działania otrzymuje się linie charakterystyczne metali. Każdy metal w badanej próbce emituje charakterystyczne dla siebie widmo rentgenowskie, które po rozszczepieniu stanowi podstawę analizy jakościowej i ilościowej. Metoda ta zwana jest po prostu analizą fluorescencyjną. Nie działa ona niszcząco na preparat (wyrób z metali szlachetnych) i jest o wiele szybsza od klasycznych metod analizy chemicznej. Istotnym elementem decydującym o dokładności oznaczeń jest dobór oprogramowania.

Analiza rentgenofluorescencyjna jest metodą porównawczą, stąd materiały odniesienia mają podstawowe znaczenie. Metoda wymaga kalibracji za pomocą próbek wzorcowych, których skład chemiczny i właściwości fizyczne powinny być możliwie jak najbardziej zbliżone do składu i właściwości próbki badanej. Jako technika analityczna, fluorescencja rentgenowska jest bardzo wrażliwa na tzw. efekty matrycy próbki analitycznej [5, s. 3]. W tabeli 4 podany jest skład chemiczny wzorców kalibracyjnych, stosowanych do badania stopów złota w Mennicy Państwowej SA.

5. Wnioski

Analityczne podejście do fachowej literatury przedmiotu, którego efektem jest przedstawiona praca, pozwala na wysunięcie kilku wniosków:

- zauważa się nieustannie wysokie zapotrzebowanie na wykonywane z cennych kruszców wyroby jubilerskie (można przypuszczać, że nastąpi także wzrost zapotrzebowania na wyroby jubilerskie z platyny);
- postęp techniczny w dużym stopniu wpływa na stale rosnące znaczenie metali szlachetnych i ich stopów;
 - metale szlachetne i ich stopy ze względu na swe wyjątkowo korzystne właściwości decydują o istnieniu i rozwoju wielu dziedzin przemysłu oraz techniki;
 - metale szlachetne i ich stopy, a szczególnie platynowce, są materiałami strategicznymi (np. w technice kosmicznej);
 - platynowce, a zwłaszcza platyna, są wykorzystywane w technologiach proekologicznych, realizowanych w przemyśle petrochemicznym i motoryzacyjnym;
 - metale szlachetne (szczególnie platyna) są niezbędne do prowadzenia wielu eksperymentów naukowych, m.in. w medycynie;
 - w badaniach wyrobów z metali szlachetnych i ich stopów metody tradycyjne (najczęściej niedokładne i niszczące) będą w niedalekiej przyszłości zastąpione metodami instrumentalnymi, nieniszczącymi (np. przez spektrografię rentgenowską).

Literatura

- [1] Cygan A., *Metody spektroskopowe w chemii*, WNT, 1993.
- [2] Górkiewicz-Malina A., *Czy zmierzchn metody przybliżonej na kamieniu probierczym?*, „Metrologia i Probiernictwo” 1998, nr 4.
- [3] Meller S., *Stopy metali szlachetnych i wybrane metody ich badania*, Praca magisterska, AE w Krakowie, Kraków 2004.
- [4] Paulo A., *Rudy metali nieżelaznych i szlachetnych*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2000.
- [5] Stankiewicz W., *Wzorce złota i stopów złota do fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej*, „Serwis Jubilerski” 1999.
- [6] Ulaczyk M., *Probiernictwo – problemy prawne – spacer po tabeli cech probierczych*, „Zegarki i Biżuteria” 1999, nr 8.
- [7] Ulaczyk M., *Z probiernictwa trochę statystyki, trochę problemów, trochę nowin*, „Zegarki i Biżuteria” 1998, nr 3.
- [8] Wytryskus B., *Cechowanie wyrobów metali szlachetnych. Nowe metody i przyrządy*, „Zegarki i Biżuteria” 2000, nr 9.
- [9] Żołąk W., *Probiernictwo – problemy techniczne wykorzystania mikrokupelacji do określenia zawartości złota w stopach jubilerskich*, „Zegarki i Biżuteria” 1999, nr 11.

Changes in the Use of Products Made from Noble Metals and the Methods for Testing Them

The paper deals with significant and progressing steadily changes as regards the fields in which noble metals and their alloys are used; it also presents progress in the methods used for testing products made from these metals. The paper is the effect of the analytic approach to the Polish literature on the topic. It can easily be noticed that technological progress is accompanied by distinct changes in the scope and rate of growth of demand for noble metals on the part of scientific laboratories, industry and various technologies. These metals, because of their unique and valuable properties, are often unreplaceable. Thus, they determine the existence and development of certain technologies.

The second part of the paper is concerned with traditional and modern methods for testing products made from noble metals and their alloys. Special attention is given to the scope of the presented methods, their advantages and limitations. It seems that in the near future traditional methods (inaccurate or destructive) will be replaced with non-destructive instrumental methods, for example, the X-ray spectrographic method. Modern methods have also the advantage of being highly precise, ensuring accurate results, and considering the high price of the material this fact is of great importance.