

Metoda spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej alternatywą dla badań niszczących przy podejmowaniu decyzji o próbie wyrobów ze stopów metali szlachetnych

The method of X-ray fluorescence spectrometry as an alternative to destructive testing when making a decision on the standards of articles of precious metal alloys

Aleksandra Górkiewicz-Malina, Paweł Kowalówka
Okręgowy Urząd Probierczy w Krakowie

W artykule rozważano przypadki możliwości podejmowania decyzji o próbie stopów, z których wykonane są wyroby jubilerskie, z pominięciem analitycznych metod niszczących, na podstawie badań metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej oraz powszechnie stosowanej metody przybliżonej, na kamieniu probierczym.

The article considers cases of the possibility of making a decision on the testing of alloys from which jewelry is made, bypassing the destructive analytical methods and on the basis of X-ray fluorescence spectrometry and commonly used touchstone method.

Słowa kluczowe: metale szlachetne, wyroby ze złota, probiernictwo, metoda fluorescencji rentgenowskiej
Keywords: precious metals, gold articles, hallmarking, method of X-ray fluorescence spectrometry

Wprowadzenie

Rozwój technologii wytwarzania stopów metali szlachetnych, związany z zastosowaniem nietypowych dodatków stopowych, które mają istotny wpływ nie tylko na ich własności wytrzymałościowe, ale również względy estetyczne (kolorystykę) sprawia, że urzędy probiercze napotykają na wiele trudności związanych z badaniem wyrobów wykonanych z tego typu stopów i z podejmowaniem decyzji o próbie. Ta różnorodność składu stopów powoduje sytuację, w której urzędy nie dysponują wystarczającym asortymentem wzorców (iglic probierczych), stosowanych w metodzie przybliżonej na kamieniu probierczym. Dotychczas, dodatkowo stosowana jest również, jako metoda pomocnicza, spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Jest to analiza ilościowo-jakościowa, która w niektórych przypadkach, szczególnie przy badaniu pojedynczych sztuk, jest pomocna

przy podejmowaniu decyzji o próbie z uwagi na informacje o składzie stopów.

Dla wyrobów zgłaszanych przez krajowych producentów i importerów stosowane są w urzędach obowiązkowe, inwazyjne metody analityczne: analiza kupelacyjna dla wyrobów ze stopów złota i analiza potencjometryczna dla wyrobów ze stopów srebra.

Badanie wyrobów z metali szlachetnych, z zastosowaniem wyżej wymienionych metod, związane jest z pobraniem próbki z wyselekcjonowanego ze zgłoszonej pozycji wyrobu, co związane jest z jego uszkodzeniem i nie zawsze może on zostać odtworzony.

Przepisy prawa probierczego dopuszczają zgłoszenie przez wytwórcę materiału, z którego wykonano wyroby i jeżeli badanie porównawcze potwierdza, że pod względem składu i jednorodności jest to ten sam materiał, to

można poddać go analizie, bez pobierania próbki gotowego wyrobu. Sprawdzenia dokonuje się przy użyciu spektrometrów fluorescencji rentgenowskiej, w które wyposażone są wszystkie wydziały techniczne i wydziały zamiejscowe okręgowych urzędów probierczych. Jest to jednak możliwe w badaniu dużych partii wyrobów wykonanych z tego samego stopu. Taką praktykę stosuje się głównie dla krajowych producentów, którzy od lat bazują na sprawdzonym atestowanym surowcu.

Doświadczenia, jakie posiadają polscy probierze oraz sygnały napływające z urzędów probierczych państw członkowskich Konwencji o kontroli i cechowaniu wyrobów z metali szlachetnych, skłaniają do działań umożliwiających podejmowanie decyzji o próbie po badaniach metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, bez konieczności zastosowania analitycznych metod niszczących. Oczywiście, takie decyzje poparte musiałyby być kompleksowymi badaniami pod kątem składu stopów metali szlachetnych.

W prowadzonym obecnie procesie nowelizacji ustawy z dnia 1 kwietnia 2011 roku Prawo probiercze (t.j. Dz. U. z 2020 r. poz. 265) przewidziano zmianę przepisów, polegającą na podniesieniu rangi metody spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z pomocniczej na obowiązkową, pozwalającą na podjęcie decyzji o próbie.

Planowane zmiany skłoniły do podjęcia w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie wstępnych badań, pozwalających dokonać oceny wiarygodności wyników uzyskiwanych metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej przy podejmowaniu decyzji o próbie stopu, z którego wykonany jest wyrób.

Przeprowadzone kompleksowe badania rozpoznawcze

Działalność pracowników administracji probierczej polega głównie na badaniu i oznaczaniu wyrobów ze stopów metali szlachetnych, czemu towarzyszy stale konieczność terminowej realizacji zleceń. Przy dużym obciążeniu w skali każdego dnia, a małej liczbie zatrudnionej kadry, utrudnione jest podjęcie prac badawczych nad doskonaleniem metod badania i oznaczania wyrobów ze stopów metali szlachetnych.

Bardzo pomocna okazała się wieloletnia współpraca z Wydziałem Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej. Absolwentka tego Wydziału, po odbytym stażu w urzędzie probierczym, podjęła realizację pracy inżynierskiej o tematyce zaproponowanej przez nasz Urząd, związanej z badaniem stopów metali szlachetnych, eliminującym niszczące metody analityczne.

Praca pod tytułem „Ocena możliwości wykorzystania metody fluorescencji rentgenowskiej jako potencjalnego narzędzia w badaniu stopów metali szlachetnych” [1] zmierza w kierunku udzielenia odpowiedzi, czy możliwe jest podjęcie decyzji o próbie stopu, z którego wykonany jest wyrób, na podstawie badania metodą fluorescencji rentgenowskiej wraz z metodą przybliżoną, z pominięciem niszczącej metody kupelacyjnej lub potencjometrycznej. Cała część badawcza realizowana była w Wydziale Technicznym krakowskiego Urzędu, a wyniki badań, poszerzone o doświadczenia własne Wydziału, zamieszczone zostały w niniejszym artykule.

Kompleksowe badania przeprowadzono na wytypowanych stopach złota, z zastosowaniem zarówno metody spektralnej (poprzedzonej badaniem na kamieniu probierczym), jak również analitycznej, co pozwoliło porównać wyniki i znaleźć przypadki, w których podjęcie decyzji administracyjnej o próbie wyrobu wyłącznie na podstawie pomiarów XRF jest możliwe.

Do prowadzonych badań wykorzystane zostały dwie grupy stopów:

- a) próbki atestowane – stopy użyczone od wytwórcy, który wytwarza swoje wyroby od lat, bazując na tych samych składnikach i powtarzalnej technologii wytwarzania. Prowadzona przez Urząd dokumentacja potwierdza powtarzalność uzyskiwanych wyników przy każdorazowym zgłoszeniu wyrobów;
- b) próbki z wyrobów – przeznaczone do badań próbki zostały pobrane z gotowych, przypadkowo wybranych wyrobów, które były w depozycie urzędu.

W obu przypadkach przeprowadzono kompleksowe badania:

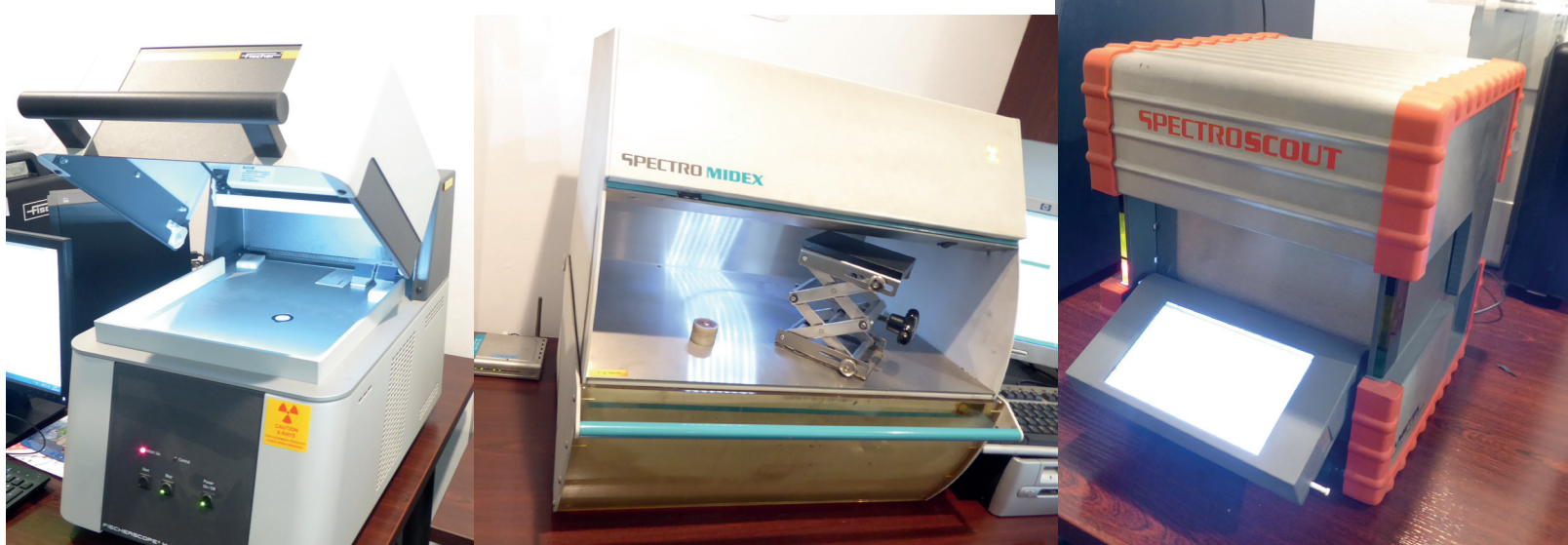
- metodą przybliżoną na kamieniu probierczym,
- pomocniczą metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej, która w artykule nazywana jest „metodą XRF”,
- metodami analitycznymi: metodą kupelacji (obowiązkową przy badaniu stopów złota), jak również metodą potencjometryczną (obowiązkową przy badaniu stopów srebra).

Serie pomiarowe metodą XRF przeprowadzono przy użyciu trzech spektrometrów (rys. 1):

- Fischerscope X-Ray XAN,
- Spectro Scout,
- Spectro Midex.

Badania atestowanych próbek stopów

W badaniu stopów atestowanych wykorzystano 10 próbek (rys. 2) w postaci krążków reprezentujących materiały do produkcji wyrobów jubilerskich o deklarowanych przez producenta próbach:



Rys. 1. Zastosowane w badaniach spektrometry fluorescencji rentgenowskiej, w kolejności od lewej Fischerscope X-RAY XAN, Spectro Scout, Spectro Midex



Rys. 2. Przykłady atestowanych próbek zastosowanych w prowadzonych badaniach

- 0,333 Au (próbki nr 1, 2, 3),
- 0,585 Au (próbki nr 4, 5, 6, 7),
- 0,750 Au (próbki nr 8, 9),
- 0,925 Ag (próbka nr 10).

Badanie metodą przybliżoną na kamieniu probierczym pozwoliło na określenie próby tylko dla trójskładnikowych stopów złota (próbki: 2, 5, 8) oraz stopu srebrnego (próbka nr 10). Pozostałe stopy Au-Ag-Cu zawierały dodatki cynku, niklu i palladu, a Urząd nie posiada wzorców, które pozwoliłyby na określenie próby z zastosowaniem tej metody.

W kolejnym etapie wykonano serie pomiarów przy użyciu trzech spektrometrów (rys. 1) eksploatowanych w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie.

Zestawienie otrzymanych wyników badań próbek stopów metali szlachetnych (tab. 1) w badaniu metodą XRF pokazuje, że każdy ze spektrometrów charakteryzuje się odmienną specyfiką, którą można zauważyć na wybranych stopach, dających odbiegające od pozostałych urzędów rezultaty pomiarowe:

- zaobserwowano, że wyniki dla stopów złota próby 0,333 Au, uzyskane na spektrometrze Spectro Scout, są wyższe nawet o 1,2 % (12 pkt) – rezultaty dotyczą próbek o numerach 2 i 3,
- w przypadku stopów deklarowanych przez producenta jako 0,585 Au uzyskano wyniki, które należy uznać jako zawyżone i dotyczą one spektrometru Midex.

Różnice wynoszą ok. 1,4 % (14 pkt) i dotyczą próbki nr 7 o dużej zawartości palladu,

- próbka stopu złota o numerze 8, badana przy użyciu spektrometru Fischer, daje wyniki niższe o ok. 1 % (10 pkt w przeliczeniu na próbę).

Ostatni etap stanowiły badania analityczne: próbki stopów złota 1-9 przebadano metodą kupelacyjną (termiczną), natomiast próbkę 10 metodą potencjometryczną.

Wyniki analiz atestowanych stopów złota (tab. 2) różniły się od siebie o maksymalnie 0,3 punktu lub nie różniły się wcale (próbki stopów trójskładnikowych nr 2, 5, 8), a średnia różnica dwóch równoległych próbek to 0,12 punktu. Można założyć, iż potwierdza to jednorodność badanych stopów i dokładność wykonywanych analiz. Przeprowadzone próby porównawcze dla każdej analizowanej serii krążków pozwoliły na naniesienie korekty przed otrzymaniem ostatecznego wyniku badania.

Porównanie wyników metody XRF z wynikami z analizy kupelacyjnej dla stopów atestowanych

Porównanie uzyskanych wyników, przy zastosowaniu tych dwóch metod dla konkretnych prób, zamieszczono na rys. 3, 4 i 5.

W przypadku krążków próby 0,333 Au, które są stopami atestowanymi, większość wyników uzyskanych przy badaniu metodą XRF w zestawieniu z wynikami z analizy kupelacyjnej, ma wyższe wartości (max. o 3 pkt). Pozwala to na podjęcie decyzji o próbie na podstawie wyników badań metodą XRF dla stopów, które zawierają oprócz miedzi i srebra dodatki palladu lub cynku.

W przypadku krążków, które są stopami atestowanymi o próbie 0,585 Au, większość wyników uzyskanych przy badaniu metodą XRF w zestawieniu z wynikami z analizy kupelacyjnej, ma wyższe wartości (max. o 4 pkt).

Wyjątek stanowią próbki złota o nr 4 i 6 (wartości niższe odpowiednio o 1, 2 i 7 pkt). W zestawieniu

Tab. 1. Zestawienie wyników stopów atestowanych po badaniu metodą XRF

Próbka	Spektrometr	Zawartość					
		Au (%)	Ag (%)	Pd (%)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)
1	Fischer	33,50	7,57	-	46,44	12,43	-
	Scout	33,37	7,13	-	45,87	13,60	-
	Midex	33,64	7,49	-	45,98	12,85	-
2	Fischer	33,28	2,70	-	63,69	-	-
	Scout	34,54	2,71	-	62,73	-	-
	Midex	33,54	2,69	-	63,62	-	-
3	Fischer	33,26	55,55	0,96	4,73	5,44	-
	Scout	34,38	53,57	0,93	5,20	5,78	-
	Midex	33,49	55,62	0,93	4,58	5,28	-
4	Fischer	58,21	8,27	-	27,28	6,07	-
	Scout	58,64	7,65	-	27,20	6,50	-
	Midex	58,72	7,38	-	27,41	6,33	-
5	Fischer	58,64	3,98	-	37,01	-	-
	Scout	58,61	3,83	-	37,53	-	-
	Midex	58,75	3,59	-	37,33	-	-
6	Fischer	58,23	-	-	30,43	3,03	8,26
	Scout	58,60	-	-	30,27	2,80	8,32
	Midex	58,28	-	-	30,32	3,16	8,17
7	Fischer	58,47	11,57	18,94	10,62	-	-
	Scout	58,30	11,40	19,53	10,70	-	-
	Midex	59,93	10,47	17,80	11,35	-	-
8	Fischer	74,72	14,55	-	10,57	-	-
	Scout	75,80	13,87	-	10,23	-	-
	Midex	75,75	13,65	-	10,55	-	-
9	Fischer	75,08	3,16	12,23	9,32	-	-
	Scout	75,74	2,99	12,13	9,13	-	-
	Midex	75,32	2,84	11,98	9,42	-	-
10	Fischer	-	92,66	-	7,10	-	-
	Scout	-	92,63	-	7,02	-	-
	Midex	-	92,69	-	7,08	-	-

z wynikami pochodzącymi z kupelacji, możemy zauważyć, że wyłącznie wynik próbki nr 6 (rys. 4), reprezentującej stop zawierający nikiel (tzw. białe złoto niklowe) kwalifikuje do oznaczenia niższą próbę (0,500 Au). Pozwala to na stwierdzenie, że w przypadku stopów zawierających nikiel, metoda XRF nie jest wiarygodna przy podjęciu decyzji o próbie stopu złota 0,585 Au. Natomiast dodatki cynku i palladu nie mają istotnego wpływu na wyniki badań.

W przypadku krążków, które są stopami atestowanymi w próbie 0,750 Au, większość wyników uzyskanych przy badaniu metodą XRF w zestawieniu z wynikami z analizy kupelacyjnej, ma wyższe wartości (max. o 5 pkt). Uzyskane wyniki pozwalają podjąć decyzję o próbie zarówno dla stopów złota trójskładnikowych, jak również dla zawierających dodatkowo pallad.

Inaczej należy natomiast interpretować wynik badania próbki srebra, który pomimo zgodności co do ostatecznie ustalonej próby dla wyrobu (0,925 Ag) różni się dla

Tab. 2. Wyniki badań analitycznych (kupelacyjnych) dla stopów reprezentujących próbki atestowane

Próbka	Wyniki z kupelacji	Próba
1	334,1	0,335
	334,2	
2	332,6	0,334
	332,6	
3	334,2	0,335
	334,1	
4	585,7	0,586
	586	
5	586,2	0,586
	586,2	
6	586,3	0,586
	586	
7	586,9	0,586
	587	
8	750,8	0,751
	750,8	
9	751,7	0,752
	751,8	

wszystkich 9 pomiarów dokonanych przy użyciu 3 spektrometrów, w stosunku do wyniku z badania metodą potencjometryczną o 7 pkt.

Badanie stopów z wyrobów z różnego źródła pochodzenia

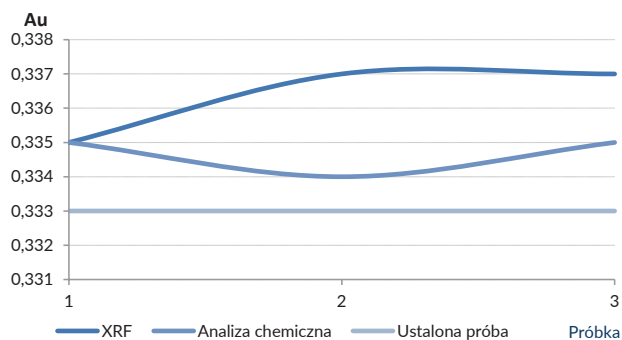
Do badań wykorzystano 16 próbek o nieznanym składzie i próbie finalnej. Były to:

- obrączki (próbka 11, 20),
- łańcuszki (próbka 12, 13, 14, 21, 22),
- kolczyki (próbka 16),
- bransoletki (próbka 15, 17, 18, 19, 23),
- pierścionki (próbki 24, 25, 26).

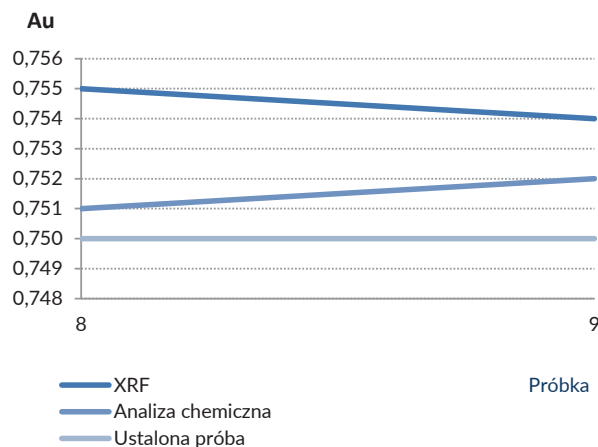
Wstępne badanie powyższych próbek metodą na kamieniu probierczym wykazało, że próbka nr 11 wykonana została z metalu nieszlachetnego.

Badanie na kamieniu probierczym pozwoliło określić próbę tylko trzech stopów (odpowiadającą odpowiednio próbkom o numerach: 16, 25 i 26). Zarówno wyroby łańcuszkowe, jak też kolczyki, z których pobrano próbki do kupelacji, wymagały wykonania dużej liczby pomiarów metodą XRF z uwagi na:

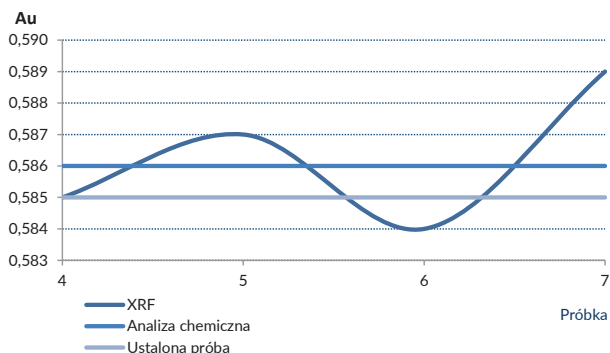
- brak możliwości dopasowania iglic probierczych w badaniu wstępnym do badanych stopów,
- dużą liczbę elementów (o różnych próbach), z których wykonane były wyroby.



Rys. 3. Zestawienie wyników dla próbki 0,333 Au po badaniu metodą XRF i kupelacyjną



Rys. 5. Zestawienie wyników dla próbki 0,750 Au po badaniu metodą XRF i kupelacyjną



Rys. 4. Zestawienie wyników dla próbki 0,585 Au po badaniu metodą XRF i kupelacyjną



Rys. 6. Przykłady wyrobów, zgłoszonych do urzędu probierczego, objętych badaniami

Tab. 3. Zestawienie wyników z metody XRF przy użyciu trzech spektrometrów fluorescencji rentgenowskiej

Próbka	Część badana	Spektrometr	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)	Sn (%)
11	Obrączka	Fischer	-	-	93,24	2,972	-	3,603
		Scout	-	-	92,10	4,15	-	3,59
		Midex	-	-	92,59	2,80	-	4,45
12	Plakietka	Fischer	58,20	7,17	28,28	6,22	-	-
		Scout	59,02	6,73	27,90	6,39	-	-
		Midex	58,82	6,63	28,21	6,29	-	-
	Łańcuszek	Fischer	59,26	7,16	24,29	9,11	-	-
		Scout	60,21	7,05	23,10	9,60	-	-
		Midex	60,66	6,72	23,38	9,16	-	-
13	Plakietka	Fischer	58,74	4,43	31,32	5,44	-	-
		Scout	59,32	4,16	30,90	5,67	-	-
		Midex	58,94	4,04	31,32	5,62	-	-
	Łańcuszek	Fischer	58,69	6,10	30,01	5,07	-	-
		Scout	59,45	5,52	29,80	5,22	-	-
		Midex	59,31	5,63	28,70	5,23	-	-
14	Plakietka	Fischer	58,87	4,35	31,16	5,49	-	-
		Scout	59,37	4,25	30,80	5,59	-	-
		Midex	59,08	4,039	31,16	5,65	-	-
	Łańcuszek	Fischer	58,43	5,41	30,83	5,22	-	-
		Scout	58,56	5,09	30,60	5,55	-	-
		Midex	Brak możliwości pomiaru ze względu na wielkość łańcuszka					
15	Błaszki kończące	Fischer	58,86	5,24	31,86	3,93	-	-
		Scout	59,12	4,76	31,90	4,19	-	-
		Midex	59,59	4,70	31,72	3,97	-	-
	Bransoleta	Fischer	60,27	4,89	30,21	4,57	-	-
		Scout	60,32	4,67	30,30	4,72	-	-
		Midex	59,24	4,56	31,67	4,47	-	-
16	Baranek	Fischer	58,69	2,55	32,12	5,44	1,10	-
		Scout	59,14	2,95	31,70	5,73	1,05	-
		Midex	58,78	2,27	32,11	5,63	1,12	-
	Szyft	Fischer	58,79	5,11	26,83	6,78	2,43	-
		Scout	59,72	3,86	28,00	6,58	1,88	-
		Midex	58,98	4,52	27,07	6,87	2,47	-
	Kolczyk	Fischer	58,74	5,99	29,49	5,61	-	-
		Scout	59,26	5,57	29,40	5,74	-	-
		Midex	59,17	5,41	29,68	5,58	-	-
17	Błaszki kończące	Fischer	58,53	5,05	32,60	3,91	-	-
		Scout	58,59	4,82	32,10	4,48	-	-
		Midex	58,84	4,61	32,28	4,25	-	-
	Bransoleta	Fischer	60,24	5,29	29,60	4,75	-	-
		Scout	60,43	4,87	29,70	5,03	-	-
		Midex	59,61	4,59	31,11	4,63	-	-

18	Błaszki kończące	Fischer	58,66	5,16	32,00	4,13	-	-
		Scout	59,18	4,90	31,30	4,59	-	-
		Midex	59,07	4,74	31,84	4,25	-	-
	Bransoleta	Fischer	59,07	5,04	30,97	4,82	-	-
		Scout	60,11	4,76	30,20	4,97	-	-
		Midex	59,83	4,54	30,64	4,89	-	-
19	Błaszki kończące	Fischer	58,08	5,20	32,18	4,42	-	-
		Scout	59,12	4,85	31,20	4,78	-	-
		Midex	59,04	4,64	31,79	4,49	-	-
	Bransoleta	Fischer	58,92	5,01	31,39	4,65	-	-
		Scout	58,99	44,76	31,20	5,04	-	-
		Midex	59,81	4,78	30,67	4,64	-	-
20	Obrączka	Fischer	58,83	3,22	31,39	7,01	-	-
		Scout	58,29	2,98	30,90	7,86	-	-
		Midex	58,79	2,90	31,14	7,15	-	-
21	Łańcuszek	Fischer	58,62	4,44	30,70	6,32	-	-
		Scout	59,13	4,52	29,60	6,70	-	-
		Midex	Brak możliwości pomiaru ze względu na wielkość łańcuszka					
22	Łańcuszek	Fischer	60,02	4,55	29,05	6,32	-	-
		Scout	59,89	4,41	29,00	6,68	-	-
		Midex	Brak możliwości pomiaru ze względu na wielkość łańcuszka					
23	Błaszki kończące	Fischer	58,46	4,25	31,84	5,41	-	-
		Scout	58,83	4,08	31,50	5,60	-	-
		Midex	58,72	3,96	31,84	5,40	-	-
	Bransoleta	Fischer	58,48	4,33	31,76	5,35	-	-
		Scout	58,73	4,14	31,20	5,94	-	-
		Midex	58,89	3,90	31,50	5,65	-	-
24	Fragment pierścionka	Fischer	58,17	9,28	30,03	2,04	-	-
		Scout	58,23	8,79	30,90	2,06	-	-
		Midex	58,53	8,38	30,94	1,98	-	-
25	Fragment pierścionka	Fischer	57,66	9,40	30,65	1,92	-	-
		Scout	56,70	8,70	29,80	0,51	-	-
		Midex	58,70	8,43	30,91	1,86	-	-
26	Fragment pierścionka	Fischer	59,23	9,42	30,52	-	-	-
		Scout	59,80	8,76	30,80	-	-	-
		Midex	59,92	8,63	30,71	-	-	-

Pomiary próbek metodą XRF wykazały:

- 14 stopów, z których wykonane zostały badane wyroby, są czteroskładnikowe, natomiast próbka nr 26 reprezentuje stop trójskładnikowy,
- bardzo mały rozmiar ogniów łańcuszka uniemożliwił w przypadku próbek 21 i 22 wykonanie pomiaru,

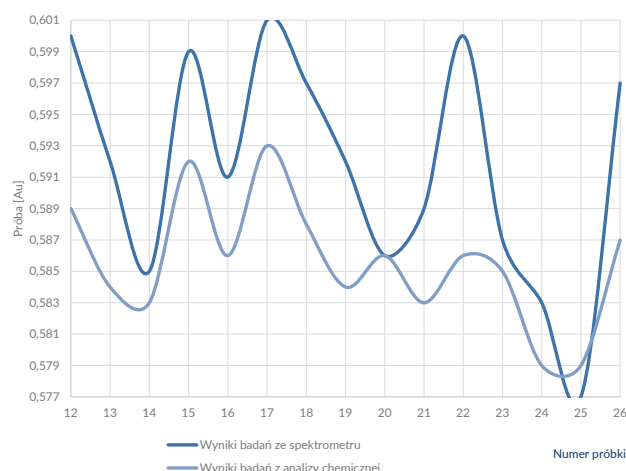
- z uwagi na duże odchylenie w przypadku próbki nr 25 dla pomiarów wykonanych na spektrometrze Scout uznano, że wynik ten jest obarczony błędem związanym z polem pomiarowym, które uwzględniło otoczenie próbki w trakcie wykonania badania,



Rys. 7. Wykres zbiorczy uśrednionych wyników dla wyrobów badanych metodą XRF

- analizując wartości brzegowe dla każdej z serii próbek można zauważyć, że z wyjątkiem opisanego powyżej przypadku oraz próbki nr 20 najniższe wartości pomiarowe zostały zarejestrowane za każdym razem na urządzeniu Fischer (tab. 3),
- trójskładnikowy stop nie odznacza się większą dokładnością pomiarową od pozostałych czteroskładnikowych.

Do badań analitycznych (metoda kupelacji) przekazane zostały te próbki, które badane metodą XRF wykazały najniższą zawartość metalu szlachetnego w każdym wyrobie. Wyniki kupelacji dla próbek pochodzących z wyrobów charakteryzują się większym, niż w przypadku stopów atestowanych, rozproszeniem wyników między dwiema próbkami z tego samego stopu (max. do 1,5 punktu przy średniej wynoszącej 0,53 pkt). Wynika to z mniejszej jednorodności stopu. Mniejsza homogeniczność analizowanych stopów była również powodem konieczności powtórzenia badania próbki nr 16 oraz 21.



Rys. 8. Zestawienie wyników badań dla próbek pochodzących z wyrobów z zastosowaniem metody XRF i kupelacyjnej

Zestawienie zaprezentowane na rys. 8 wskazuje na wyraźną tendencję do zawyżenia wyników otrzymanych metodą XRF w odniesieniu do wyników z metody kupelacyjnej. Spośród 15 próbek, pochodzących z wyrobów poza jednym przypadkiem (próbka nr 25, której uśredniona wartość jest związana z zaniżeniem wyniku z urządzenia Scout), otrzymane wyniki z badania metodą XRF są wyższe od niszczącej metody kupelacyjnej (max. o 14 pkt).

Ocena i podsumowanie uzyskanych wyników w kierunku możliwości podjęcia decyzji o próbie badanego stopu metodą XRF

Wyniki dla badanych stopów atestowanych trójskładnikowych (Au-Ag-Cu) są zbliżone i powtarzalne przy pomiarach wykonywanych metodą XRF. Odniesienie ich do rozstrzygającej obecnie metody kupelacyjnej daje przewidywalne różnice pomiarowe wynoszące ok. 2,5 punktu (przy różnicach dla próbek pochodzących z wyrobów wynoszących nawet 14 punktów).

W przypadku trzech łańcuszków i bransolety (próbki 13, 14, 19 i 21) zaobserwowano, że ostateczna próba wynikająca z przeprowadzonych badań na stopach jest odmienna dla dwóch porównywanych metod badawczych. Dla tych stopów podjęcie decyzji o próbie wyłącznie po zbadaniu metodą XRF prowadziłoby do błędnego zawyżenia próby wyrobu (tab. 4). Również przypadek próbki zawierającej nikiel poddaje w wątpliwość pewność wyników przy pomiarach XRF.

Zastosowanie analizy kupelacyjnej dało bardzo dokładne i powtarzalne wyniki w sytuacji, gdy próbka była stopem trójskładnikowym. Niestety, w stopach wieloskładnikowych obecność domieszek innych metali może powodować, że otrzymane wyniki będą różnić się na tyle, aby konieczne było wykonanie kolejnej analizy, a co za tym idzie ponowne pobranie z wyrobu próbek, jeśli nie dostarczono materiału do badań.

W przypadku stopów srebrnych metoda XRF nie daje gwarancji uzyskania jednoznacznego wyniku, co ma istotne znaczenie w sytuacji, gdy zmierzone wartości mogą być graniczne.

W przypadku pomiarów wykonywanych metodą XRF, na próbkach pochodzących z wyrobów złotych używanych, na ocenę wyniku końcowego bardzo istotny wpływ ma urządzenie, na którym wykonywany jest pomiar. W zależności od modelu urządzenia wyniki badania tej samej próbki będą różniły się, co w kontekście ostatecznej oceny wyniku należy każdorazowo uwzględnić.

Tab. 4. Zestawienie wyników badań z zastosowanych metod XRF i analizy kupelacyjnej w odniesieniu do ustalonej próby

Nr próbki	Wynik badania XRF	Hipotetyczna próba po badaniu XRF	Wynik badania z analizy kupelacyjnej	Ustalona próba
1	0,335	0,333	0,335	0,333
2	0,337	0,333	0,334	0,333
3	0,337	0,333	0,335	0,333
4	0,585	0,585	0,586	0,585
5	0,587	0,585	0,586	0,585
6	0,584	0,500	0,586	0,585
7	0,589	0,585	0,586	0,585
8	0,755	0,750	0,751	0,750
9	0,754	0,750	0,752	0,750
10	0,927	0,925	0,934 (potencj.)	0,925
11	Metal	MET	Metal	MET
12	0,600	0,585	0,589	0,585
13	0,592	0,585	0,584	0,500
14	0,585	0,585	0,583	0,500
15	0,599	0,585	0,592	0,585
16	0,591	0,585	0,586	0,585
17	0,601	0,585	0,593	0,585
18	0,597	0,585	0,588	0,585
19	0,592	0,585	0,584	0,500
20	0,586	0,585	0,586	0,585
21	0,589	0,585	0,583	0,500
22	0,600	0,585	0,586	0,585
23	0,587	0,585	0,585	0,585
24	0,583	0,500	0,579	0,500
25	0,577	0,500	0,579	0,500
26	0,597	0,585	0,587	0,585

Podsumowanie

- Celem przeprowadzonych badań była próba eliminacji metody analitycznej – kupelacji dla sprawdzonych, atestowanych stopów złota, przy podejmowaniu decyzji o próbie i cel ten został osiągnięty.
- Realizacja tego celu jest możliwa w przypadku dużych krajowych producentów, od lat bazujących na sprawdzonych, atestowanych stopach, które zostały kompleksowo przebadane z zastosowaniem metody analitycznej – kupelacji, których wyniki są powtarzalne i gromadzone w dokumentacji urzędów probierczych.
- Wzorem Urzędu Probierczego w Pradze dobrze byłoby utworzyć, w każdym z wydziałów technicznych i wydziałów zamiejscowych OUP, bank stopów pochodzących od stałych klientów, co pozwoliłoby na dokonanie okresowo sprawdzających analiz.
- Wyposażenie urzędów probierczych w lepszej klasy spektrometry może ograniczyć liczbę próbek pobieranych do niszczącej metody analitycznej oraz przyspieszyć wydawanie decyzji związanej z ustaleniem próby stopu metalu szlachetnego.
- Rezygnacja z analitycznej metody badania nie dotyczy stopów uzyskanych ze stopienia złomu oraz wyrobów pochodzących z importu, z uwagi na różnorodność składów i brak powtarzalności stopów.

Bibliografia

- [1] A. Batorska: Ocena możliwości wykorzystania metody fluorescencji rentgenowskiej jako potencjalnego narzędzia w badaniu stopów metali szlachetnych. Praca dyplomowa-inżynierska.
- [2] Badania własne, prowadzone w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie.



Aleksandra Górkiewicz-Malina

Magister inżynier metalurg, absolwentka Wydziału Metali Nieżelaznych AGH, zatrudniona w OUP w Krakowie od 1987 r. jako Naczelnik Wydziału Probierczo-Cechowniczego, od 1996 r. na stanowisku Dyrektora OUP w Krakowie.



Paweł Kowalówka

Magister inżynier, absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska.
Zatrudniony od 2008 roku w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie.
Aktualnie na stanowisku Specjalista ds. Jakości.