

УДК 621.74.045

Федоров М. М.

ОСОБЛИВОСТІ СУЧАСНОГО ПРОБІРНОГО АНАЛІЗУ І ТАВРУВАННЯ ЛИТИХ ЮВЕЛІРНИХ ВИРОБІВ

Ювелірними виробами називають предмети прикраси людини й навколишньої її обстановки, виготовлені з використанням благородних (дорогоцінних) металів, дорогоцінного каміння та інших довговічних матеріалів за умов їх високомистецької обробки.

Метали, які мають високу хімічну стійкість й привабливий зовнішній вигляд у ювелірних виробках, одержали назву благородних. До благородних металів відносяться: золото (Au), срібло (Ag), платина (Pt), родій (Rh), іридій (Ir), рутеній (Ru), осмій (Os).

Основними в ювелірному виробництві є три благородні метали – золото, срібло, платина. Ці метали відрізняються унікальними властивостями – красивий зовнішній вигляд і колір, природна м'якість і пластичність, довговічність, здатність виглядати благородно в полірованому стані й сполучатися з дорогоцінним камінням. Саме ці метали становлять основу сплавів, які використовуються при виготовленні литих ювелірних прикрас.

В Україні дорогоцінні метали і сплави на їх основі регламентуються наступними міждержавними стандартами: золото і його сплави – ДСТУ ГОСТ 6835-2004 [1]; срібло і його сплави – ДСТУ ГОСТ 6836-2004 [2]; платина і її сплави – ДСТУ ГОСТ 13498-2010 [3].

Золото. У теперішній час світові запаси золота розподіляються наступним чином: офіційні резерви в банках і казначействах – 60 %; приватне накопичення – 20 %; коштовності (ювелірні й художні вироби), а також промислова продукція – 20 % [4]. Основна маса чистого золота в Україні витрачається з метою: одержання сплавів, які застосовуються у ювелірному виробництві; виробництва монет і медалей, зубних протезів, сусального золота й декоративних покриттів; для потреб електронної промисловості й приладобудування.

Срібло. За оцінками експертів в області металів до кінця ХХ ст. у світі накопичено близько 640 тис. т срібла. Світові запаси срібла розподіляються наступним чином: ювелірні й декоративні вироби, столове срібло й предмети релігійного культу – 85 %; срібні злитки – 8 %; у вигляді монет і медалей – 7 %. У теперішній час більш 70 % срібла витрачається на промислові цілі: у фотоматеріалах, в електротехніці, електроніці, радіотехніці й пов'язаних з ними галузях машинобудування. Велика кількість срібла також використовується в хімічній галузі й для виготовлення припоїв [4].

Платина. За даними [5] світове споживання платини за останні роки розподілилося наступним чином: автомобілебудування – 38 %; ювелірна промисловість – 31 %; склоробна промисловість – 7 %; хімічна промисловість – 6 %; інвестиційний попит – 6 %; нафтопереробка, медицина, електроніка – по 3 %; інше – 4 %. Загальне споживання платини у світі в 2013 році склало приблизно 250 т. У теперішній час близько 1/3 від загального об'єму платини, що добувається у світі, використовують для виготовлення ювелірних прикрас – у вигляді сплавів платини із золотом, іридієм, паладієм і осмієм. Ювелірні вироби із платини містять метал чистотою 90–95 % [4; 6]. Із платини виготовляють оправу для діамантів і дорогі ювелірні прикраси – браслети, серги й т. п.

Метою роботи є аналіз вимог, норм та особливостей пробірної аналізу і таврування литих ювелірних виробів в Україні.

Основною й найважливішою характеристикою ювелірного виробу є його проба, що позначає безпосередній кількісний вміст дорогоцінного металу в сплаві, з якого виготовлений даний виріб. На території України всі ювелірні вироби зобов'язані проходити державний пробірний контроль, який перевіряє пробу металу й підтверджує її відповідність ДСТУ, ставлячи на кожному виробі спеціальне клеймо. В Україні в якості клейма виступає тризубець

із цифровим позначенням проби, крім того, на кожному виробі ставиться ще й клеймо-іменник виробника. За допомогою цих позначень можна завжди з'ясувати – ким і коли прикраса була виготовлена, і хто її перевіряв.

Засобом контролю для готових ювелірних виробів є пробірне клеймо, яке вказує на пробу сплаву й ставиться на кожний виріб, який виготовляється державними підприємствами. В Україні проба сплаву ювелірного виробу посвідчується клеймом Державної пробірної служби України. Таврування виробів із благородних металів здійснюється на підставі результатів їх пробірного аналізу на пробірному камені й контрольного аналізу.

Державна пробірна служба України при тавруванні ювелірних виробів користується державними пробірними клеймами встановленого зразка. За своїм призначенням клейма розподіляються на основні й додаткові. Основні пробірні клейма засвідчують відповідність виробу вимогам пробірної служби.

З 1994 року на території України для таврування виробів з дорогоцінних металів були введені основні й додаткові пробірні клейма (табл. 1) [7]. Усі ювелірні вироби з дорогоцінних металів, які пред'являються в Державну пробірну службу України для таврування, повинні мати відбиток знака іменника підприємства. Іменник являє собою розміщену в прямокутній рамці (може бути з вістрям із правої сторони у вигляді стрілки) комбінацію цифр і букв скороченої назви підприємства-виробника й року випуску виробу (табл. 2). Пробірне клеймо ставиться праворуч від іменника. У представлених в табл. 2 шифрах іменників містяться наступні умовні позначки: цифри 0–9 позначають рік у десятилітті (з 2000 до 2009 рр. – якщо цифра розміщена ліворуч; з 2010 до 2019 рр. – якщо цифра розміщена праворуч); цифри 0–9: позначають рік у десятилітті (з 2020 до 2029 рр. – цифра із двокрапкою праворуч); ХХХ – індивідуальні знаки (шифри) виробника. Першим знаком у позначенні ХХХ є шифр області України, у якій зареєстрований виробник: А – Автономна республіка Крим, Б – Волинська, В – Вінницька, Г – Донецька, Д – Дніпропетровська, Ж – Житомирська, З – Запорізька, В – Закарпатська, І – Івано-Франківська, К – Київська, Е – Кіровоградська, Л – Львівська, Н – Луганська, М – Миколаївська, О – Одеська, П – Полтавська, Р – Ровенська, С – Сумська, Т – Тернопільська, Х – Харківська, Ш – Херсонська, Є – Хмельницька, Ч – Черкаська, Я – Чернівецька, И – Чернігівська. Приклад позначення іменника ПАТ «Київський ювелірний завод» представлено на рис. 1.

Усі ювелірні вироби, що випускаються державними підприємствами, піддаються пробірному тавруванню. Інспекції Державної пробірної служби України перед тавруванням пробірують на вміст дорогоцінних металів, згідно із правилами, певну вибірку ювелірних виробів, застосовуючи при цьому як неруйнуючі, так і руйнуючі методи аналізу. Після позитивного результату ювелірний виріб позначають відповідним клеймом.

Таблиця 1

Державні пробірні клейма України, введені з 1994 р.

Призначення пробірних клейм	Знак посвідчення	Основні клейма	Додаткові клейма
вироби із золота проб: 375, 500, 585, 750			
вироби із срібла проб: 800, 830, 875, 925, 960			
вироби із платини проб: 950			
вироби із паладію проб: 500, 850			

Таблиця 2

Система позначень і форма іменників підприємств – виробників ювелірних і побутових виробів з дорогоцінних металів в Україні

Рік	Шифр іменника	Рік	Шифр іменника	Рік	Шифр іменника
2000	0XXX	2010	XXX0	2020	XXX0:
2001	1XXX	2011	XXX1	2021	XXX1:
2002	2XXX	2012	XXX2	2022	XXX2:
2003	3XXX	2013	XXX3	2023	XXX3:
2004	4XXX	2014	XXX4	2024	XXX4:
2005	5XXX	2015	XXX5	2025	XXX5:
2006	6XXX	2016	XXX6	2026	XXX6:
2007	7XXX	2017	XXX7	2027	XXX7:
2008	8XXX	2018	XXX8	2028	XXX8:
2009	9XXX	2019	XXX9	2029	XXX9:



Рис. 1. Іменник ПАТ «Київський ювелірний завод», м. Київ:
а – для використання в 2005 р.; б – для використання в 2015 р.

Таким чином, при визначенні проби благородних сплавів, повинна бути надана відповідь на наступні питання:

- 1) чи йде взагалі мова про дорогоцінний метал або про сплав, який містить дорогоцінний метал? (визначення якісної проби);
- 2) наскільки велика частка дорогоцінного металу в загальному сплаві? (визначення кількісної проби).

Найпоширенішим є метод неруйнівного контролю – за допомогою пробірних каменю (спосіб наближеного визначення проби). Для більш точного визначення проби вироби піддають пробірно-хімічному аналізу, заснованому на виділенні з наважки сплаву чистого дорогоцінного металу, по масі якого визначають кількісний вміст дорогоцінного металу в сплаві – при цьому способі цілісність виробу порушується.

У пробірному неруйнівному аналізі використовують наступне оснащення й реактиви.

Пробірний камінь – чорний кремій (сланець) до якого пред'являються наступні вимоги: наявність цільної матової відшліфованої поверхні; наявність чорного кольору; наявність однорідної дрібнозернистої поверхні; наявність позбавленої пор структури; повинен бути твердіше досліджуваного металу; повинен мати стійкість проти дії азотної, сірчаної, соляної кислот і їх сумішей.

Пробірні голки – смужки дорогоцінних сплавів, припаяні до латунних пластинок з позначенням проб даних голок. Для кожної проби існує комплект голок, які різняться між собою за кольором внаслідок різниці у вмісті легуючих металів. У комплект пробірних голок для пробірування кожного виду дорогоцінного металу (золото, срібло, платина) повинні входити голки кожного стандартного сплаву й голки контрольних проміжних проб.

Пробірні реактиви (кислоти) – це водяні розчини кислот, сумішей кислот або розчини солей, за допомогою яких випробують поверхню випробуваного металу. Дія пробірних кислот може проявлятися наступним чином:

– якщо досліджуваний сплав вище передбачуваної проби, то реактив не залишає ніякого сліду;

– якщо досліджуваний сплав відповідає передбачуваній пробі, то реактив залишає злегка помітний оку слід;

– якщо досліджуваний сплав нижче передбачуваної проби, то реактив залишає «опік» (темну пляму), інтенсивність якого залежить від різниці в пробах.

Найбільш універсальним, доступним і дешевим реактивом для золотих сплавів є азотна кислота (з незначним додаванням соляної), яка реагує на всі золоті сплави (табл. 3) [4].

Таблиця 3

Пробірні кислотні реактиви для сплавів золота

Проба сплаву золота	Склад пробірного реактиву, %		
	HNO ₃ , (щільністю 1,40)	HCl (щільністю 1,19)	дистильована вода
1	2	3	4
375	59,5	-	40,5
500	100,0	-	-
585 (583)	46,0	4 краплі	54,0
750	59,3	1,1	39,6
833	68,7	1,3	30,0
900	69,2	1,3	29,5
958	78,7	2,0	19,3

Розглянемо приклад визначення якісної проби сплаву золота 585-ї проби за допомогою пробірного каменю [4; 8]. Перед випробуванням пробірний камінь злегка змазують маслом, наприклад, горіховим і насухо протирають. Далі, за допомогою напилка видаляють у якому-небудь непомітному місці виробу можливо наявне покриття. Потім зачищеним місцем випробуваного золотого виробу на пробірному камені виконують штрих шириною 2–3 мм і довжиною 15–20 мм. Поруч виконують штрихи подібних за кольором пробірних голок. Далі за допомогою скляної палички, змоченої в пробірній кислоті для 585-ї проби, наносять мокру рису, що перетинає зроблені штрихи. Через 15–20 с реактив висушують фільтрувальним папером і оцінюють дію пробірної кислоти на штрихи, порівнюючи відтінки випробуваного металу й пробірних голок, і встановлюють відповідність проби. При цьому можливі наступні варіанти дії пробірної кислоти для 585-ї проби на штрих з досліджуваного сплаву:

– якщо штрихова проба під дією пробірної кислоти для золота 585-ї проби розчиняється без залишку, значить випробуваний метал може бути сплавом золота нижче 333-ї проби, сплавом срібло-мідь із вмістом срібла нижче 500-ї проби або недорогоцінним сплавом (на сплавах, які не містять золота, реакція протікає миттєво, з виділенням зеленої піни й шипінням);

– якщо штрихова проба офарблюється в коричневий колір з виділенням пухирців, значить досліджуваний сплав може бути сплавом золота від 333-ї до 500-ї проби;

– якщо кислота для золота 585-ї проби зовсім не діє на штрих, то даний сплав золота є вищим за 500-у пробу.

Для більш точного встановлення проби металу оцінюють вплив даного пробірного реактиву на штрихи, отримані пробірними голками відомих проб, і порівнюють із досліджуваним штрихом. Точність визначення кваліфікованим пробіром за цим методом зазвичай становить 2–5 одиниць.

У сучасній ювелірній практиці також застосовується прискорений краплинний спосіб випробування дорогоцінних металів, який полягає в тому, що на зачищене й підготовлене місце на поверхні досліджуваного виробу наносять краплину реактиву. Через 15–20 с краплину висушують фільтрувальним папером і по реакції сплаву на реактив визначають пробу.

Краплинний метод є швидким, однак він менш точний у порівнянні з методом випробування на пробірному камені, оскільки, у цьому випадку, оцінювачеві доводиться порівнювати реакцію випробуваного сплаву не із пробірними голками, а зі своїм суб'єктивним відчуттям (колірна пам'ять на реакції). Точність визначення кваліфікованим приймачем за даним методом становить до 20–30 одиниць.

Якісний хімічний аналіз застосовується у тому разі, якщо сплав реагує при штриховій пробі як недорогоцінний кольоровий сплав, але передбачається, що він містить незначну кількість золота. Якісний метод заснований на розчинності легуючих металів і стійкості золота в підігрійтій концентрованій азотній кислоті. Із цією метою в пробірці розчиняють 0,5 г випробуваного сплаву. Усі недорогоцінні компоненти сплаву розчиняються, а золото осаджується у вигляді темно-коричневого порошку на дно. Надалі осад фільтрують, промивають і сушать: якщо отриманий порошок спресувати, потерти напилком, і він придбає блиск, значить даний метал є золотом.

Останнім часом при оперативному хімічному аналізі ювелірних виробів усе частіше використовуються спеціальні детектори. Промисловість випускає різні типи детекторів дорогоцінних металів, наприклад, GoldDetector GS-253. Такі детектори характеризуються портативністю, зручністю, простотою в роботі, надійністю й дають гарні результати. Багато з детекторів дозволяють визначати не тільки вміст золота в сплаві, але й відрізнити метали – золото, срібло, платину, палладій, а також дозволяють виявляти на металі наявність покриття із золота. Принцип роботи таких детекторів заснований на тому, що в електричне коло включається виріб з металу (провідник), на який із шупа-балончика, також включеного в електричне коло, на випробуваній виріб наноситься крапелька спеціального електроліту. Електроліт, взаємодіючи з металом, змінює стан електричного ланцюга. Ступінь цієї зміни залежить від вмісту дорогоцінного металу в сплаві.

ВИСНОВКИ

Незважаючи на те, що метод випробування ювелірних виробів зі сплавів на основі дорогоцінних металів на пробірному камені відомий дуже давно, і в теперішній час даний метод користується широкою популярністю серед ювелірів і оцінювачів дорогоцінних металів. Цей метод не завжди дає точні результати при визначенні вмісту дорогоцінних металів, однак має велике практичне значення й ряд переваг перед іншими методами. Головними перевагами зазначеного методу є швидкість визначення вмісту дорогоцінних металів, порівняльна простота користування цим методом і те, що при випробуванні на пробірному камені сплави й вироби майже не піддаються псуванню. Цей метод дає можливість не тільки якісно, але й кількісно визначити вміст золота, срібла й платини в сплавах і виробах. Маючи певний досвід, можна довести точність визначення дорогоцінного металу до декількох проб. Так, практика показує, що при випробуванні на пробірному камені золота 585-ї проби точність визначення становить від двох до п'яти проб.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. ДСТУ ГОСТ 6835:2004 – Золото й сплави на його основі. Марки (ГОСТ 6835-2002. IDT).
2. ДСТУ ГОСТ 6836:2004 – Срібло й сплави на його основі. Марки (ГОСТ 6836-2002. IDT).
3. ГОСТ 13498-2010 – Платина й сплави на її основі. Марки.
4. Мутылина И. Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы: учеб. пособие / И. Н. Мутылина. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2005. – 236 с.
5. Платиновая лаборатория [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://platinumlabor.ru/platina/mining.aspx>
6. Бреполь Эрхард. Теория и практика ювелирного дела. – Соло. – 2000. – 528 с.
7. Державна пробірня служба України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://assay.gov.ua>
8. Халилов И. Х. Ювелирное лите / И. Х. Халилов, М. И. Халилов – Махачкала. – 2000. – 104 с.