

УДК 543.442.5

## **СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА СЕРЕБРА ДЛЯ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЯХ**

**О. И. Юрченко, Е. Н. Тахтаулова, Т. В. Черножук, М. А. Добрян**

Титриметрическим и потенциометрическим титрованием установлено содержание серебра в сплаве СрМ 925. Рентгенофлуоресцентным и титриметрическим методами проведена аттестация стандартного образца предприятия. По установленным критериям стандартный образец предприятия соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава, и предназначен для контроля точности измерений массовой доли серебра в ювелирных сплавах на основе серебра титриметрическим методом.

**Ключевые слова:** серебро, титриметрия, стандартный образец состава, рентгенофлуоресцентный анализ, однородность, аттестация.

Развитие аналитической химии обусловлено необходимостью решения метрологических проблем и задач, возникающих при проведении химического анализа веществ. Актуальность задачи анализов является получение достоверной информации о химическом составе вещества. Для этого используют различные химические, физико-химические и физические методы анализа. Особенностью аналитических методов и приборов является условность или относительность измерений. Поэтому во время химического анализа возникает необходимость в градуировке аналитических приборов по веществу с известным составом – стандартному образцу состава. Для металлов и сплавов это болванки диаметром несколько сантиметров, изготовленные по технологиям, обеспечивающим однородность состава по всему объёму. В работах [1-6] описана разработка и приготовление некоторых стандартных образцов состава.

В практике пробирного анализа наибольшее применение находят потенциометрический [7] и рентгенофлуоресцентный методы контроля проб серебросодержащих ювелирных изделий [8]. Следует отметить довольно низкий уровень метрологического обеспечения титриметрических методов анализа. Чаще всего в качестве установочных веществ, используемых для определения концентрации титрантов, применяют обычные реактивы определённых концентраций. Отсутствие сведений о величине погрешности установления концентраций установочных веществ и титрантов не позволяет объективно оценить информацию о погрешности результатов титриметрических определений. В работе [9] предложены стандартные образцы для метрологического обеспечения титриметрического метода анализа. Государственные стандартные образцы состава на основе серебра для химических, физико-химических и физических методов анализа в настоящее время в Украине выпускаются только Донецким Научно-исследовательским и проектным институтом цветных металлов. Однако, они дорогостоящие и малодоступны.

**Цель работы** – изготовление, исследование однородности и аттестация стандартного образца состава предприятия на основе ювелирного сплава серебро-медь марки СрМ 925.

### **Экспериментальная часть**

Пластины сплава СрМ 925 изготавливают путём прокатки на вальцах слитка размером 8x80x120 мм, полученного по технологической инструкции ЗАО «Харьковский ювелирный завод». Исходные компоненты для приготовления сплава: серебро марки Ср 99.99 по ДСТУ ГОСТ 6856:2004; медь марки М16 ДСТУ ГОСТ 859:2003. В соответствии с технологической инструкцией, взятые в соответствующих пропорциях массы серебра и меди расплавляют в графитовом тигле, обработанном по внутренней поверхности слоем буры, при температуре  $940 \pm 20$  °С. При данной температуре сплав перемешивают 30 с. Печь выключают, флюс сливают и сплав выдерживают под крышкой 2 мин. Затем на поверхность сплава засыпают прокалённую буру и включают печь. В тигель загружают предварительно просушенный уголь. Заливку сплава, в предварительно прогретую в сушильном шкафу при температуре 50 – 90 °С изложницу, проводят при температуре от 960 до 1000 °С. Рабочий материал стандартного образца предприятия выкраивают из средней части развальцованого слитка. Определение серебра

проводят потенциометрическим методом, используя блок автоматического титрования лабораторный БАТ-15.2, бюретку с автоматической установкой нуля вместимостью 50 мл, Ионмер лабораторный И-130.2М.1, а также рентгенофлуоресцентным методом анализа (VRA-30).

### Результаты и их обсуждение

*Исследование однородности образца.* Для исследования однородности пластину 0.7·120·229 мм раскроили таким образом, что были получены 2 пластины заготовок и 39 проб сплава, которые характеризуют распределение серебра в исходной пластине. Каждая проба была разделена на 3 навески по 0.5 г и по 3 навески по 0.25 г. Определение массовой доли серебра в навесках по 0.5 г проводили согласно [7], а в навесках по 0.25 г согласно [10].

*Определение массовой доли серебра методом потенциометрического титрования.* Навеску образца массой 0.5 г, взвешенную с погрешностью не более 0.0001 г., переносили в термостойкий стакан вместимостью 250 мл и растворяли при медленном нагревании в 20 мл азотной кислоты (1:1) до выделения бурых паров оксидов азота. Раствор охлаждали, добавляли 20 мл дистиллированной воды и кипятили до выделения белых паров. Объем охлажденного до комнатной температуры раствора доводили до 100 мл дистиллированной водой и титровали потенциометрическим методом 0.1 н раствором хлорида калия с точно установленным титром до заданной разности потенциалов на блоке автоматического титрования. В конце титрования по бюретке фиксировали объем титранта, израсходованного на титрование данной навески образца. Проводили по 3 параллельных титрования для каждой пробы.

*Определение массовой доли серебра по методу Фольгарда.* Навеску образца массой 0.25 г, взвешенную с погрешностью не более 0.0001 г, переносили в термостойкую коническую колбу вместимостью 100 мл и растворяли в 20 мл азотной кислоты (1:1) при медленном нагревании до удаления бурых паров оксидов азота. Раствор охлаждали, добавляли 20 мл дистиллированной воды и кипятили до выделения белых паров. Охладив раствор до комнатной температуры, доводили объем раствора до 50 мл дистиллированной водой и титровали раствором тиоцианата аммония с точно установленным титром в присутствии насыщенного раствора железоммонийных квасцов в качестве индикатора. В точке эквивалентности фиксировали изменение окраски титруемого раствора от белой до бледно-розовой, не исчезающей при перемешивании. В конце титрования фиксировали объем титранта по бюретке пошедшего на титрование образца. Проводили по 3 параллельных титрования для каждой пробы.

Массовую долю серебра рассчитывали по формуле:

$$X = T \cdot V \cdot 100 / m \%, \text{ где:}$$

V – объем титранта, пошедшего на титрование;

T – титр рабочего раствора;

m – масса навески образца.

Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P = 0.95$  не должны превышать 0.15 %, при массовой доле серебра выше 80.0 % [7, 10].

Результаты определения массовой доли серебра в сплаве приведены в табл.

Для характеристики рассеивания результатов выборочной совокупности использовали стандартное отклонение [10]:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{f=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad \text{где:}$$

$S^2$  – дисперсия, характеризующая рассеивание результатов относительно среднего;

f – число степеней свободы ( $f=n-1$ );

n – количество результатов анализа.

В соответствии с правилами статистических выборок по F-критерию провели сравнение дисперсий, а по t-критерию – сравнение средних значений определения массовой доли серебра, полученных двумя методами.  $S^2_1 = 0.0008$  и  $S^2_2 = 0.0009$ .

$$F_{\text{табл}} (\text{при } f_1 = 38, f_2 = 38) = 1.51. F_{\text{расч}} = S^2_2 / S^2_1 = 0.0009 / 0.0008 = 1.12. F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$$

$$\bar{X}_1 = 92.72 \%, \bar{X}_2 = 92.71 \%. t_{\text{табл}} (\text{при } f = 76, P = 0.95) = 1.99; t_{\text{расч}} = 1.54. t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$$

Установлено, что дисперсии и средние значения массовых долей серебра для всех проб различаются не значимо и предполагаемая сегрегация серебра по длине исходного образца не наблюдается.

Определили интервал, в котором при заданной доверительной вероятности лежит истинное

содержание серебра. Расчеты проводили по формуле:  $\pm \varepsilon = \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$ , где:

$S$  – стандартное отклонение выборочной совокупности из  $n$  обрабатываемых величин ( $f = n - 1$ );  $t$  – коэффициент Стьюдента при  $P=0.95$  и числе степеней свободы  $f = n - 1$ . Среднее значение массовой доли серебра, определённого двумя методами (потенциметрическое титрование и титрование по методу Фольгарда):  $X = (92.72 \pm 0.01)$  %. Относительное стандартное отклонение составило  $S_r=0.01$ .

**Таблица.** Результаты определения массовой доли серебра в сплаве СrМ 925

| n  | Потенциметрическое титрование по<br>ДСТУ ISO 13756:2005 |                    |                    |                 | Титрование по методу Фольгарда по ГСТУ<br>47-083-02.7-2002 |                    |                    |                 |
|----|---|--------------------|--------------------|-----------------|--|--------------------|--------------------|-----------------|
|    | X <sub>1</sub> , %                                      | X <sub>2</sub> , % | X <sub>3</sub> , % | $\bar{X}_1$ , % | X <sub>1</sub> , %   | X <sub>2</sub> , % | X <sub>3</sub> , % | $\bar{X}_2$ , % |
| 1  | 92.74   | 92.75              | 92.75              | 92.75           | 92.76  | 92.72              | 92.69              | 92.72           |
| 2  | 92.73   | 92.75              | 92.77              | 92.75           | 92.71  | 92.72              | 92.74              | 92.72           |
| 3  | 92.71   | 92.77              | 92.77              | 92.75           | 92.75  | 92.71              | 92.70              | 92.72           |
| 4  | 92.65   | 92.71              | 92.66              | 92.67           | 92.65  | 92.68              | 92.66              | 92.66           |
| 5  | 92.73   | 92.69              | 92.71              | 92.71           | 92.63  | 92.64              | 92.72              | 92.66           |
| 6  | 92.70   | 92.78              | 92.78              | 92.75           | 92.71  | 92.72              | 92.81              | 92.65           |
| 7  | 92.76   | 92.75              | 92.67              | 92.73           | 92.69  | 92.70              | 92.70              | 92.70           |
| 8  | 92.71   | 92.75              | 92.75              | 92.74           | 92.81  | 92.71              | 92.73              | 92.75           |
| 9  | 92.70   | 92.66              | 92.71              | 92.69           | 92.74  | 92.66              | 92.72              | 92.71           |
| 10 | 92.72   | 92.74              | 92.69              | 92.72           | 92.77  | 92.65              | 92.71              | 92.71           |
| 11 | 92.66   | 92.73              | 92.75              | 92.71           | 92.62  | 92.74              | 92.70              | 92.69           |
| 12 | 92.77   | 92.76              | 92.67              | 92.73           | 92.76  | 92.76              | 92.68              | 92.73           |
| 13 | 92.78   | 92.71              | 92.71              | 92.73           | 92.74  | 92.73              | 92.73              | 92.73           |
| 14 | 92.69   | 92.69              | 92.66              | 92.68           | 92.71  | 92.72              | 92.74              | 92.72           |
| 15 | 92.73   | 92.73              | 92.68              | 92.71           | 92.69  | 92.71              | 92.69              | 92.72           |
| 16 | 92.77   | 92.73              | 92.73              | 92.74           | 92.78  | 92.67              | 92.72              | 92.72           |
| 17 | 92.77   | 92.73              | 92.70              | 92.73           | 92.71  | 92.77              | 92.67              | 92.72           |
| 18 | 92.72   | 92.71              | 92.73              | 92.72           | 92.75  | 92.77              | 92.73              | 92.75           |
| 19 | 92.70   | 92.68              | 92.72              | 92.70           | 92.79  | 92.66              | 92.67              | 92.71           |
| 20 | 92.80   | 92.72              | 92.70              | 92.74           | 92.79  | 92.71              | 92.71              | 92.74           |
| 21 | 92.77   | 92.75              | 92.77              | 92.76           | 92.78  | 92.81              | 92.78              | 92.79           |
| 22 | 92.65   | 92.67              | 92.72              | 92.68           | 92.70  | 92.65              | 92.69              | 92.68           |
| 23 | 92.68   | 92.73              | 92.67              | 92.69           | 92.72  | 92.69              | 92.66              | 92.69           |
| 24 | 92.69   | 92.69              | 92.68              | 92.69           | 92.64  | 92.67              | 92.73              | 92.68           |
| 25 | 92.74   | 92.73              | 92.67              | 92.71           | 92.69  | 92.69              | 92.73              | 92.70           |
| 26 | 92.76   | 92.79              | 92.76              | 92.77           | 92.73  | 92.72              | 92.79              | 92.71           |
| 27 | 92.74   | 92.67              | 92.66              | 92.69           | 92.67  | 92.64              | 92.70              | 92.67           |
| 28 | 92.66   | 92.66              | 92.70              | 92.67           | 92.68  | 92.66              | 92.70              | 92.68           |
| 29 | 92.75   | 92.76              | 92.72              | 92.74           | 92.73  | 92.71              | 92.69              | 92.71           |
| 30 | 92.76   | 92.70              | 92.73              | 92.69           | 92.68  | 92.79              | 92.71              | 92.73           |
| 31 | 92.72   | 92.77              | 92.79              | 92.76           | 92.76  | 92.73              | 92.74              | 92.74           |
| 32 | 92.73   | 92.72              | 92.70              | 92.72           | 92.72  | 92.69              | 92.76              | 92.72           |
| 33 | 92.78   | 92.71              | 92.68              | 92.72           | 92.73  | 92.70              | 92.70              | 92.71           |
| 34 | 92.75   | 92.75              | 92.70              | 92.73           | 92.71  | 92.75              | 92.83              | 92.76           |
| 35 | 92.77   | 92.70              | 92.70              | 92.72           | 92.72  | 92.72              | 92.65              | 92.69           |
| 36 | 92.65   | 92.70              | 92.73              | 92.69           | 92.73  | 92.75              | 92.75              | 92.74           |
| 37 | 92.67   | 92.69              | 92.62              | 92.66           | 92.68  | 92.70              | 92.67              | 92.68           |
| 38 | 92.71   | 92.68              | 92.72              | 92.70           | 92.68  | 92.72              | 92.72              | 92.71           |
| 39 | 92.75   | 92.74              | 92.73              | 92.73           | 92.73  | 92.75              | 92.74              | 92.74           |

1)  $\bar{X}_1=92.72$  %

2)  $\bar{X}_2=92.71$  %

В измерительной лаборатории предприятия «Восточное казённое предприятие пробирного контроля» было проведено определение серебра двумя методами: рентгенофлуоресцентным (массовая доля серебра 92.70%, меди 7.30%, погрешность определения 0.5% абс.), и титриметрическим методом по Фольгарду (массовая доля серебра 92.82%). Проведена статистическая обработка результатов титриметрического анализа и определено аттестуемое значение массовой доли серебра в стандартном образце предприятия, что составило 92.76%; погрешность аттестуемой характеристики массовой доли серебра 0.06%.

Таким образом, изготовлен и аттестован стандартный образец предприятия ЗАО «Харьковский ювелирный завод» на основе ювелирного сплава марки СрМ 925. По установленным критериям стандартный образец предприятия соответствует требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава, и предназначен для контроля точности измерений массовой доли серебра в ювелирных сплавах на основе серебра титриметрическим методом.

### Литература

1. Козлов М.Г. Метрологическое обеспечение физико-химических измерений. Метрология и стандартизация.– М.: 2001.– 372 с.
2. Юрченко О.И. Стандартные образцы в химическом анализе // Стандартизация, сертификация, качество.– 2002.– №2.– С.53-57.
3. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов, неметаллов и органических токсикантов.– Сборник. Одесса: Латстар.– 2002.– №1.– 48 с.
4. Налобин Д.П., Осинцева Е.В. Стандартные образцы состава веществ: аттестация по процедуре приготовления // Стандартные образцы.– 2006.– №1.– С. 65-70.
5. Сергиенко Д.А., Смирнов А.Л. Изготовление стандартного образца состава платины // Цветная металлургия.– 2007.– №6.– С. 56-58.
6. Крылов Г.Д. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Стандартизация, сертификация и метрология.– М.: 2006.– 234 с.
7. ДСТУ ISO 13756: 2005. Сплави срібні ювелірні. Об'ємний (потенціометричний) метод визначення срібла з використанням хлориду натрію або хлориду калію.– К.: Держспоживстандарт України.– 2007. Введено 01.01. 2008.
8. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях // Зав. лаб. Диагностика материалов.– 2008.– Т. 74, №8.– С. 33-37.
9. Терентьев Г.И., Герасимова Н.Л., Зыскин В.М. и др. Стандартные образцы для метрологического обеспечения титриметрического метода анализа / Тез. докл. VII конф. Аналитика Сибири и Дальнего Востока.– 2004.– С. 230-231.
10. ДСТУ 47-083-02.7–2002. Сплави дорогоцінних металів ювелірні. Сплави на основі срібла. Методи визначення срібла.– К.: Держспоживстандарт України.– 2002. Введено 01.01. 2002.

### References

1. Kozlov M.G. Metrologicheskoe obespechenie fiziko-himicheskikh izmereniy. Metrologiya i standartizaciya.- M.: 2001.- 372 s.
2. Yurchenko O.I. Standartnyye obrazcy v himicheskoy analize // Standartizaciya, sertifikaciya, kachestvo.- 2002.- №2.- S.53-57.
3. Standartnyye obrazcy sostava rastvorov ionov metallov, nemetallov i organicheskikh toksikan-tov.- Sbornik. Odessa: Latstar.- 2002.- №1.- 48 s.
4. Nalobin D.P., Osinceva E.V. Standartny'e obrazcy' sostava veshch'estv: attestaciya po procedure prigotovleniya // Standartny'e obrazcy'.- 2006.- №1.- S. 65-70.
5. Sergienko D.A., Smirnov A.L. Izgotovlenie standartnogo obrazca sostava platiny' // Cvetnaya metallurgiya.- 2007.- №6.- S. 56-58.
6. Krylov G.D. Standartnyye obrazcy sostava i svoystv veshch'estv i materialov. Standartizaciya, sertifikaciya i metrologiya.- M.: 2006.- 234 s.
7. DSTU ISO 13756: 2005. Splavi sribni yuvelirni. Ob'e'mniy (potenci'ometrichniy) metod viznachennya sribla z vikoristannyam hloridu natri'yu abo hloridu kali'yu.- K.: Derjspo-jivstandart Ukraini.- 2007. Vvedeno 01.01. 2008.

8. Jitenko L.P., Obrezumov V.P., Buhryakova S.K. Sovremennoe sostoyanie i problemy' opredeleniya vy'sokih sodержaniy platinovy'h metallov v splavah i izdeliyah // Zav. lab. Diagnostika materialov.- 2008.- T. 74, №8.- S. 33-37.
9. Terent'ev G.I., Gerasimova N.L., Zy'skin V.M. i dr. Standartny'e obrazcy' dlya metrologicheskogo obespecheniya titrimetricheskogo metoda analiza / Tez. dokl. VII konf. Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka.- 2004.- S. 230-231.
10. DSTU 47-083-02.7-2002. Splavi dorogoci'nnih metali'v yuveli'rni'. Splavi na osnovi sri'bla. Metodi viznachennya sri'bla.- K.: Derjspojivstandart Ukrai`ni.- 2002. Vvedeno 01.01. 2002.

*Поступила в редакцию 23 июня 2012 г.*

О. І. Юрченко, О. М. Тахтаулова, Т. В. Черножук, М. О. Добрян. Стандартний зразок складу Аргентуму для його визначення в ювелірних виробах.

Титриметричним та потенціометричним титруванням встановлено вміст Аргентуму в стопі СрМ 925. Рентгенофлуоресцентним та титриметричним методами проведена атестація стандартного зразку підприємства. За встановленими критеріями стандартний зразок підприємства відповідає вимогам, що пред'являються до стандартних зразків складу, та призначений для контролю точності вимірювань масової частки Аргентуму в ювелірних виробах на основі Аргентуму титриметричним методом.

**Ключові слова:** Аргентум, титриметрія, стандартний зразок складу, рентгенофлуоресцентний аналіз, однорідність, атестація.

O. I. Yurchenko, O. M. Tahtaulova, T. V. Chernozhuk, M. O. Dobryan. Standard composition sample for the detection of silver in the jewelry products.

The content of silver was determined in the CpM 925 sample with potentiometric titration methods. Roentgen-fluorescent and titrimetric methods were applied to attestation of the enterprise standard sample. The latter was shown to respond all the requirements to standard composition samples and could be applied to control the accuracy of the mass fraction of Ag in the jewelry products by titrimetric methods.

**Key words:** Silver, titrimetry, standard composition sample, Roentgen-fluorescent analysis, homogeneity, attestation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).