

WYROBY JUBILERSKIE	NORMA BRANŻOWA	BN-64
	Sprawdziany i metody badań zawartości metali szlachetnych w stopach	8520-02
	Oznaczenie zawartości srebra	Zamiast: RN-56/MHW-J-9
		Grupa katalogowa III 59

1. WSTĘP

Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczenie zawartości srebra w stopach srebra metodą objętościową Volharda oraz metodą wagową.

2. METODA OBJĘTOŚCIOWA VOLHARDA

2.1. Zakres stosowania metody. Oznaczeniu przeszkadza pallad oraz większe ilości niklu i kobaltu. Z uwagi na małą dokładność wyników metody tej nie można stosować przy zawartości miedzi większej niż 70%. Jeżeli nikiel i kobalt nie występuje jednocześnie w analizowanym stopie, to zawartość kobaltu nie może przekraczać 0,5%, a zawartość niklu 2,5%; jeżeli obydwa metale występują razem, to zawartość kobaltu nie może być większa od 1%, a zawartość niklu od 5%.

2.2. Zasada oznaczania. Strącanie srebra rodankiem amonu w obecności siarczanu żelazowo-amonowego jako wskaźnika.

2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Roztwór kwasu azotowego ch. cz. (1:1).
 b) Roztwór rodanku amonu, którego 1 cm³ równoważny jest 5 mg srebra: do butli o pojemności n-litrów wprowadzić n x 3,8 g krystalicznego rodanku amonu ch. d. a., odważonego na wadze technicznej. Kryształy w butli zalać wodą destylowaną w ilości n/2 dm³ i mieszać jej zawartość, aż do całkowitego rozpuszczenia się kryształów, a następnie dodać wody destylowanej do znajdującej się na podziałce kreski n. Całość dokładnie wymieszać. Przygotować trzy wzorcowe naważki czystego srebra dokładnie po 0,250 g każda, przenieść je do 250 cm³ kolb stożkowych, wprowadzić do każdej z nich po 10 cm³ kwasu azotowego (2.3a) i ogrzewać na łaźni piaskowej pod wyciągiem do chwili, gdy rozpuści się srebro i przestaną wydzielać się brunatne dymy. Kolby zdjąć z łaźni i ustawić na płycie azbestowej pod wyciągiem, a po ochłodzeniu wlać do każdej z nich po 30 cm³ zimnej wody destylowanej i po 3 cm³ roztworu siar-

czanu żelazowo-amonowego (2.3 c). Ciągłe mieszając zawartość kolb miareczkować nastawianym roztworem rodanku amonu.

Miareczkowanie jest zakończone, gdy roztwór nad osadem osiągnie jasnorożowe zabarwienie. Gdy na miareczkowanie odważek wzorcowych zużywa się więcej niż po 50 cm³ roztworu, dodatek krystalicznego rodanku amonu (C) należy obliczyć wg wzoru

$$C = \frac{B - 50}{B} \cdot 4 \cdot V$$

w którym:

- C - wyrażona ilość krystalicznego rodanku amonu, g, którą należy dodać do nastawianego roztworu,
 B - liczba rodanku amonu zużyta na miareczkowanie naważek wzorcowych, cm³; średnia z trzech miareczkowań,
 V - wyrażona objętość nastawianego roztworu rodanku amonu, l.

Do nastawianego roztworu należy dodać C, g, krystalicznego rodanku amonu i całość mieszać, aż do całkowitego rozpuszczenia się kryształów. Po rozpuszczeniu mieszać w dalszym ciągu, celem wyrównania stężenia rodanku w roztworze.

Uzupełniony dodatkiem krystalicznego rodanku roztwór może mieć już żądane stężenie, co wykaże miareczkowanie następnych trzech naważek wzorcowych. Jeżeli w wyniku miareczkowania okaże się, że stężenie rodanku jest w dalszym ciągu niższe od żądanego wyniku, należy ponownie obliczyć dodatek rodanku amonu wg wyżej podanego wzoru. Jeżeli stężenie jest większe, obliczyć kontrolny dodatek wody (A) wg wzoru

$$A = \frac{50 - B_1}{2 B_1} \cdot V_1$$

w którym:

- A - kontrolny dodatek wody destylowanej, cm³,
 B₁ - liczba rodanku amonu zużytego na miareczkowanie próbek wzorcowych, cm³, miareczkowanych po uzupełnieniu nastawianego roztworu krystalicznym rodankiem amonu; średnia z trzech miareczkowań,
 V₁ - objętość roztworu rodanku amonu, cm³, który należy uzupełnić A wody destylowanej, cm³.

Centrala Jubilerska „Jubiler”

Ustanowiona przez Dyrektora Centrali Jubilerskiej „Jubiler” dnia 30 kwietnia 1964 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 7 lipca 1964 r.
 (Mon. Pol. nr 43/1964 poz. 207)

Do nastawionego roztworu dodać obliczoną ilość wody (A), cm^3 i po wymieszaniu zmiareczkować roztwory następujących trzech próbek wzorcowych. Współczynnik (b) należy obliczyć wg wzoru

$$b = \frac{50 - B_1}{2(B_2 - B_1)}$$

w którym:

B_2 - liczba nastawianego roztworu zużytego na miareczkowanie, cm^3 , po dodaniu (A) wody do roztworu nastawianego, cm^3 ; średnia z trzech miareczkowań.

Ostatecznie dodatek wody (A_1) należy obliczyć wg wzoru

$$A_1 = \frac{50 - B_2}{B_2} \cdot V_2 \cdot b$$

w którym:

A_1 - dodatek wody destylowanej, cm^3 ,

V_2 - objętość nastawianego roztworu, cm^3 , który należy uzupełnić wodą destylowaną w ilości A_1 , cm^3 .

Po uzupełnieniu nastawionego roztworu obliczoną ilością wody sprawdzić miano rodanku amonu przez zmiareczkowanie dalszych trzech naważek wzorcowych.

c) Roztwór siarczanu żelazowo-amonowego ch. cz. do 800 cm^3 wody destylowanej w 2 dm^3 zlewce lub kolbie stożkowej wprowadzić 70 g krystalicznego siarczanu żelazowo-amonowego i ogrzewać na łaźni piaskowej lub siatce azbestowej aż do rozpuszczenia się kryształków. Po ochłodzeniu dodać 60 cm^3 kwasu azotowego o gęstości $1,4$. Roztwór przefiltrować przez sączek z bibuły, przesącz należy przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 1 dm^3 i rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski. Zawartość kolby należy przemieścić.

d) Wzorcowy roztwór miedzi, który w 1 cm^3 zawiera 5 mg miedzi: 5 g ch. cz. miedzi rozpuścić w 50 cm^3 kwasu azotowego ch. cz. $1:1$ i otrzymany azotan rozcieńczyć w kolbie do 1 dm^3 .

2.4. Wykonanie oznaczenia. Naważkę $0,250 \text{ g}$ z badanej próbki należy rozpuścić w kwasie azotowym, jak w 2.3, zadać roztworem siarczanu żelazowo-amonowego, jak w 2.3 i ciągle mieszając miareczkować mianowanym roztworem rodanku amonu. Miareczkowanie jest zakończone wtedy, gdy roztwór nad osadem przybierze jasnoróżowe zabarwienie.

2.5. Miareczkowanie kontrolne. W przypadku wykonywania oznaczeń srebra w stopach o próbach niższych od $0,900$ należy przeprowadzać miareczkowanie kontrolne.

Miareczkowanie kontrolne jest to miareczkowanie roztworu o znanym składzie celem ustalenia koloru odniesienia dla bieżąco wykonywanych miareczkowań.

Roztwór o znanym składzie przygotować, jak następuje:

Odważyć część srebra (K) w ilości obliczonej wg wzoru

$$K = 250 \cdot P_{Ag}$$

w którym:

K - naważka czystego srebra, mg ,

P_{Ag} - próba srebra w analizowanym stopie (np. $0,800$).

Naważkę należy rozpuścić w kwasie azotowym wg 2.3 i dodać wzorcowego roztworu (R_{Cu}) w ilości obliczonej wg wzoru

$$R_{Cu} = 50 \cdot P_{Cu}$$

w którym:

R_{Cu} - liczba wzorcowego roztworu miedzi, cm^3 , (2.3 d)

P_{Cu} - próba miedzi w badanym stopie (np. $0,200$).

Następnie należy dodać wody destylowanej w ilości wyliczonej z wzoru

$$H_2O = 30 - R_{Cu}$$

w którym:

H_2O - dodatek wody destylowanej, cm^3 .

2.6. Obliczenie wyników. Zawartość srebra (Ag) należy obliczyć wg wzoru

$$Ag = \frac{V_{NH_4CNS} \cdot 20}{1000}$$

w którym:

Ag - zawartość srebra w badanym stopie,

V_{NH_4CNS} - liczba mianowanego roztworu rodanku amonu, cm^3 ; średnia z 2, względnie 3, miareczkowań.

2.7. Wynik. Wynik należy podawać z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku.

2.8. Dokładność oznaczenia. Jeśli wyniki równoległe wykonanych oznaczeń są wyliczane oddzielnie, nie mogą różnić się więcej niż:

$0,001$ dla srebra o próbach od $1000/1000 \div 0,900$

$0,002$ dla srebra o próbach od $0,900 \div 0,700$

$0,003$ dla srebra o próbach od $0,700 \div 0,500$

$0,004$ dla srebra o próbach od $0,500 \div 0,300$.

Ponieważ $0,05 \text{ cm}^3$ mianowanego roztworu rodanku amonu odpowiada $0,001$, jest to wynik dla równoległe wykonanych oznaczeń, i należy obliczyć tylko raz w oparciu o średnią zużytego na miareczkowanie mianowanego roztworu rodanku amonu.

Zużyte na miareczkowanie równoległe analizowanych naważek ilości mianowanego roztworu rodanku amonu, z których należy wyliczać średnią - V_{NH_4CNS} wg 2.6, nie powinno różnić się więcej niż:

$0,05 \text{ cm}^3$ dla srebra o próbach od $1000/1000 \div 0,900$

$0,01 \text{ cm}^3$ dla srebra o próbach od $0,900 \div 0,700$

$0,15 \text{ cm}^3$ dla srebra o próbach od $0,700 \div 0,500$

$0,2 \text{ cm}^3$ dla srebra o próbach od $0,500 \div 0,300$.

2.9. Liczba równoległych oznaczeń. W przypadku, gdy analizowana próbka jest jedyną próbką ze sztaby lub wsadu (próbka czerpana) należy wykonać oznaczenie z trzech naważek. Natomiast jeżeli ze sztaby pobrano dwie próbki tj. z góry i z dołu, należy wykonać po dwa oznaczenia dla góry i po dwa oznaczenia dla dołu.

Dopuszcza się wykonywanie dwóch oznaczeń tylko wtedy, gdy ze sztaby, na której wybita jest zawartość srebra, pobrano tylko jedną średnią próbkę z kilku miejsc sztaby.

Wynik analizy oparty na dwóch oznaczeniach w odniesieniu do jednej sztaby jest wynikiem pomocniczym i nie może stanowić podstawy do jakiegokolwiek rozliczenia.

3. METODA WAGOWA

3.1. Zakres stosowania metody. W przypadku gdy badany stop nie zawiera cyny, bizmutu, antymonu i palladu, należy wykonać oznaczenie wg 3.4.

Jeżeli stop zawiera cynę, bizmut i antymon, należy postępować wg 3.5.

W przypadku gdy stop zawiera pallad, należy postępować wg 3.6.

W przypadku gdy stop zawiera ołów, należy postępować wg 3.7.

3.2. Zasada oznaczania. Strącanie srebra roztworem kwasu solnego.

3.3. Odczynniki i roztwory

- Roztwory kwasu azotowego ch, cz. 1:1 i 1:99.
- Roztwór kwasu solnego ch, cz. 1:10.
- Amoniak, Roztwór wodny cz. d. a.
- 1-procentowy roztwór azotanu srebra cz. d. a.
- Roztwór oranżu metylowego, g/dm³.

3.4. Oznaczanie zawartości srebra w stopie niezawierającym cyny, bizmutu, antymonu i palladu. Naważkę w ilości około 0,500 g odważoną dokładnie na wadze analitycznej rozpuścić w 10 cm³ kwasu azotowego rozcieńczonego w stosunku 1 : 1. Rozpuszczanie przeprowadzać w 300 cm³ zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym. Zawartość zlewki ogrzewać na łaźni piaskowej pod wyciągiem. Po rozpuszczeniu srebra roztwór ogrzewać w dalszym ciągu, aż do zaprzestania wydzielania się brunatnych dymów. Następnie, dodać 50 cm³ wody destylowanej i ogrzać - prawie do wrzenia. Do gorącego roztworu dodawać kwasu solnego wg 3.3 b), mieszając zawartość zlewki bagietką szklaną. Dodawanie kwasu solnego należy przerwać natychmiast po stwierdzeniu zupełności strącania. Jeżeli osad srebra jest zupełnie biały, należy odsączyć go przez doprowadzony do stałej masy szklany tygiel z dnem porowatym G3. Osad przemywać gorącym roztworem kwasu azotowego 1:99, aż do zaniku reakcji na chlor. Obecność chloru w przesączu sprawdzać roztworem azotanu srebra wg 3.3 d). Osad przemywać na lejku gorącą wodą destylowaną do zaniku reakcji na kwas. Obecność kwasu w wodzie płucznej sprawdzać roztworem amonu metylowego wg 3.3 e). Tygiel z osadem suszyć w temperaturze 130^o C do stałej masy. Masę osadu z chlorku srebra należy obliczyć jako różnicę masy tygla z osadem i bez osadu.

3.5. Oznaczenie zawartości srebra w stopie zawierającym: cynę, bizmut i antymon. Podczas rozpuszczania w kwasie azotowym stopu zawierającego cynę, bizmut i antymon powstają białe osady-produkty utlenienia i hydrofizy. Po rozcieńczeniu zawartości zlewki 50 cm³ wody destylowanej - wg 3.4.

Powstałe osady należy odsączyć przez sączek z bibuły i dokładnie przemyć gorącym roztworem kwasu azotowego (1:99). Przesącz połączyć z płucznym roztworem kwasu azotowego i strącać srebro wg 3.4.

3.6. Oznaczenie srebra w stopach zawierających pallad.

Obecność palladu w analizowanej próbce stopu powoduje zabarwienie osadu chlorku srebra na żółto. Osad taki należy oddzielić przez przesączenie zawartości zlewki przez sączek z bibuły. Osad na sączku przemyć roztworem kwasu azotowego (1:99), zmyć do kolby i lekko-ogrzewając kolbę rozpuścić w 10 cm³ ch, cz. stężonego roztworu amoniaku.

Po rozpuszczeniu się osadu zawartość kolby ochłodzić i rozcieńczyć wodą destylowaną do 150 cm³ i ostrożnie dodawać kwasu azotowego (1:1), aż do zupełnego wytrącenia się srebra w postaci chlorku srebra. Jeżeli osad chlorku srebra był jeszcze zabarwiony na żółto, należy powtórzyć jeszcze raz rozpuszczanie w amoniaku i strącanie.

3.7. Oznaczanie srebra w stopach zawierających ołów.

W obecności ołowiu strącić chlorek srebra, rozpuścić go w amoniaku wg 3.3, c) i strącić po raz drugi wg 3.6.

3.8. Obliczenie wyników. Zawartość srebra (A_g) należy obliczyć wg wzoru

$$A_g = \frac{b \cdot 0,7526}{a}$$

w którym:

- A_g - zawartość srebra w analizowanej próbce,
- a - naważka analizowanego stopu srebra, g,
- b - masa osadu chlorku srebra, g.

3.9. Dokładność oznaczenia. Dopuszczalna różnica między dwoma wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać 0,002.

3.10. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną z 2 lub z 3 oznaczeń. Wynik podać z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku. Przy wartości czwartego miejsca do 0,0005 należy zaokrąglić w dół albo przy wartości czwartego miejsca od 0,0006 należy zaokrąglić w górę.

3.11. Liczba równoległych oznaczeń - wg 2,9.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

Uwagi do wydania III

Poprawiono błędy.