

УДК 543.062:546.55/.59

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЙ СЕРЕБРА В СПЛАВАХ И ИЗДЕЛИЯХ

© М. А. Гольдштрах, Л. П. Житенко¹*Статья поступила 19 октября 2016 г.*

Представлен обзор методик, используемых в современных лабораториях и включенных в международные и национальные стандарты, а также публикаций за период 2010 – 2015 гг., посвященных определению высоких содержаний серебра (от нескольких процентов до 99,9 %) в сплавах, соединениях и изделиях. Основное внимание уделено публикациям, в которых оценены показатели качества предложенных методик.

Ключевые слова: сплавы серебра; изделия из серебра; предметы культурного наследия; методы определения серебра; гравиметрия; потенциометрическое титрование; методы атомной спектроскопии; методы неразрушающего анализа.

Такие уникальные свойства серебра, как электропроводность, теплопроводность и отражающая способность, а также хорошая пластичность, красивый белый цвет, химическая стойкость и при этом относительно невысокая для благородного металла стоимость, делают его незаменимым как в промышленности, так и в производстве ювелирных и бытовых изделий. В то же время за последние 20 лет специалистами в области аналитической химии не опубликовано монографий и обзоров, рассматривающих современное состояние методов определения серебра. В данной работе поставлена задача частично восполнить этот пробел. Рассмотрены методики, используемые в современных лабораториях и включенные в международные и национальные стандарты, а также представлен обзор публикаций за период 2010 – 2015 гг., посвященных определению высоких содержаний серебра (от нескольких процентов до 99,9 %) в сплавах, соединениях и изделиях. Как и в обзорах, посвященных определению высоких содержаний платиновых металлов [1] и золота [2], основное внимание уделено публикациям, в которых оценены показатели точности методик.

Тест-методы

Монографии по тест-методам, опубликованные в последние годы, включают тест-методы определения серебра [3, 4].

Одним из самых древних тест-методов является метод опробования на пробирном камне. Этот неразрушающий и экспрессный метод контроля содержания серебра в сплавах и изделиях заключается в исследовании черты, которую оставляет образец на так называемом пробирном камне. На поверхность про-

бирного камня наносят образцом испытуемого сплава серебра однородную плотную черту. Нанесенную черту при помощи стеклянной палочки смачивают реактивом для серебра (раствором дихромата калия, раствором азотной кислоты с добавлением по каплям соляной кислоты), и по степени интенсивности окраски получившегося пятна судят о содержании серебра. Высокопробное серебро (массовая доля Ag в сплаве — более 80 %) под действием раствора $K_2Cr_2O_7$ дает ярко-красное пятно хромата серебра (чем ярче пятно, тем выше проба серебра). Азотная кислота разных концентраций с добавлением по каплям HCl дает темно-серый или белый творожистый осадок (чем темнее пятно, тем ниже проба серебра в сплаве). Метод до сих пор используют для определения или подтверждения пробы серебра в серебряных изделиях.

Довольно часто используемым тест-методом является капельный метод испытаний: на чистую поверхность металла наносят каплю пробирного реактива (для серебра это растворы $K_2Cr_2O_7$ или HNO_3), и по цвету появившегося пятна определяют, содержит ли испытуемый образец серебро и примерно в каком количестве.

В последние годы в качестве тест-метода используют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) как наиболее простой, универсальный и экспрессный метод качественного анализа материалов и изделий, в том числе серебряных. Разработаны портативные рентгенофлуоресцентные анализаторы для идентификации и определения химических элементов от натрия до америция в веществах, находящихся в твердом, порошкообразном и жидком состояниях. Анализаторы применяют при таможенном контроле, пробирном надзоре, в аналитических лабораториях промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений.

¹ Гохран России, Москва, Россия;
e-mail: marianna_mitht@mail.ru

Методы количественного анализа

Поскольку серебро является драгоценным металлом и относится к стратегически важным товарам, точность его определения имеет большое значение, поэтому в современных лабораториях часто используют классические методы анализа (пробирный анализ, гравиметрия, титриметрия), несмотря на их длительность и трудоемкость.

В аналитической практике большинства лабораторий для определения больших содержаний серебра используют стандартизованные методики, включенные в международные или национальные стандарты на методы анализа [5 – 20]. В таблице приведены действующие в настоящее время стандарты на методы определения больших содержаний серебра в сплавах и других материалах. Из таблицы следует, что основны-

ми стандартизованными методами, используемыми для определения больших содержаний серебра в материалах, не содержащих золота, являются методы гравиметрии и потенциометрического титрования. Для анализа сплавов, содержащих 99,9 % Ag, используют косвенный метод [20]: все элементы-примеси определяют методом АЭС-ИСП, массовую долю Ag рассчитывают по разности.

Следует отметить, что действующие национальные стандарты России на методы определения серебра устарели по форме и содержанию и нуждаются в переработке, поскольку не соответствуют установленным современным требованиям к стандартам на методы анализа [21]. При этом используемые методы по-прежнему актуальны и могут быть включены в новые стандарты.

Действующие национальные и международные стандарты на методы определения серебра в сплавах

Номер стандарта	Название	Метод определения серебра	Интервал определяемых содержаний Ag, %	$d, \%$ ($P = 0,95$)	Ссылка
ГОСТ 1277–75	Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. Раздел 3. Методы анализа	Гравиметрический. Осаждение AgCl		0,1	[5]
ГОСТ 12555.1–83	Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl	30,0 – 97,0	0,25	[6]
ГОСТ 12558.1–78	Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра	Потенциометрическое титрование в аммиачной среде раствором KI	15 – 40 Свыше 40	0,15 0,25	[7]
ГОСТ 12560.1–82	Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра		35,4 – 35,6	0,15	[8]
ГОСТ 12561.1–78	Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра		35,4 – 36,6	0,15	[9]
ГОСТ 16321.1–70	Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl	49,5 – 80,0 Свыше 80	0,10 0,15	[10]
ГОСТ 16882.1–71	Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl	10,0 – 72,0	0,15	[11]
ГОСТ 16883.1–71	Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl	8,0 – 71	0,15	[12]
ГОСТ 17234–71	Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра	Пробирный (купелирование)	0,3 – 42,0	0,10	[13]
ГОСТ Р 56308–2014	Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа	ААС с атомизацией в пламени	Не менее 99,8	—	[14]
ГОСТ Р 56307–2014	Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра	АЭС с искровым возбуждением	Не менее 99,5	—	[15]
ГОСТ Р 56142–2014	Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра	АЭС с дуговым возбуждением	Не менее 99,5	—	[17]
ISO 11427:2014	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах. Волнометрический (потенциометрический) метод с использованием бромида калия	Потенциометрическое титрование Ag раствором KBr	80,0 – 92,5	0,1	[18]
ISO 13756:2015	Определение серебра в серебряных ювелирных сплавах. Волнометрический (потенциометрический) метод с использованием хлорида натрия или хлорида калия	Потенциометрическое титрование Ag раствором NaCl или KCl	80,0 – 92,5	0,1	[19]
ISO 15096:2014	Определение серебра в ювелирных сплавах серебра 999-й пробы. Определение по разности методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	АЭС-ИСП определение нормируемых примесей, массовую долю Ag рассчитывают по разности	99,9 – 99,99	0,02	[20]

Метод пробирного анализа (купелирования) используют при определении золота и серебра в золотых ювелирных сплавах, лигатурном золоте, сплавах Доре. Получают королек золото-серебряного сплава, обрабатывают его азотной кислотой, при этом серебро переходит в раствор, а золото остается в нерастворенном остатке. Определяют серебро в полученном растворе либо методом потенциометрического титрования раствором NaCl, либо гравиметрически, осаждавая AgCl с последующим восстановлением гидрохиноном до металлического серебра [13].

Гравиметрические методы определения серебра до сих пор не устарели и довольно широко используются благодаря высокой точности. Из последних разработок следует отметить простой и точный гравиметрический метод определения серебра в различных материалах, предложенный в работе [23]. Метод основан на известной реакции восстановления серебра из раствора хлоридом гидроксиламмония в аммиачной среде. Определению не мешают Cu, Cd, Ni, Pb, Zn при их массовой доле в анализируемом материале до 10 %. При определении серебра в чистом серебре (массовая доля серебра — 99,8 – 99,9 %) расширенная неопределенность результатов не превышала 0,2 %. К сожалению, авторы не привели результаты анализа более сложных объектов.

Методы потенциометрического титрования применяют довольно широко, так как они отличаются высокой точностью, не требуют дорогостоящего оборудования и стандартных образцов состава, относительно просты в исполнении. Они включены в национальные стандарты большинства стран, а также в международные стандарты на методы определения серебра в сплавах [6 – 12, 18, 19]. Как правило, проводят прямое титрование раствора пробы, содержащей серебро, растворами хлоридов, бромидов, йодидов калия или натрия.

Для высокоточного определения серебра в сплавах предложена методика обратного титрования, заключающаяся в растворении пробы сплава в азотной кислоте, обработке анализируемого раствора избытком раствора NaCl и титровании избытка NaCl азотно-кислым раствором серебра, приготовленным по точной навеске из металла чистотой не менее 99,995 % [24]. Раствор NaCl, добавляемый к пробе, либо взвешивали с точностью 0,01 %, либо отмеряли бюреткой с точностью не менее 0,001 мл. Использовали хлорид-серебряный или сульфидсеребряный электрод сравнения. Точность методики, по утверждению авторов, настолько высока, что она позволяет проводить прямое определение серебра в аффинированном серебре. Относительное стандартное отклонение повторяемости не превышало 0,005 %, погрешность анализа составляла 0,01 % [24].

Для определения серебра в оловянных и оловянно-свинцовых припоях предложена методика потенциометрического титрования раствором KI с индикаторным модифицированным угольно-пастовым электродом [25].

Растворение проб припоев, содержащих 1 – 7 % Ag и различные количества Pb и Sn, проводили в смеси винной, соляной и азотной кислот с последующим добавлением концентрированного раствора аммиака для растворения осадка AgCl. Винная кислота необходима для связывания олова в растворимый тартратный комплекс, что препятствует образованию осадка β-оловянной кислоты. Таким образом обеспечивали полное растворение проб. С помощью иономера следили, чтобы pH раствора не превышал $9,00 \pm 0,05$. Полученный раствор титровали 0,01 М раствором KI. Методика аттестована. Относительная погрешность измерения составляет 9 % [25].

Для существенного уменьшения нижней границы определяемых содержаний серебра и повышения точности анализа предложено проводить компьютерную обработку кривых потенциометрического титрования с применением метода фрагментарной линеаризации [26], суть которого заключается в использовании математической модели процесса, позволяющей преобразовать кривые титрования в линейные регрессионные характеристики, параметры которых определяют точки эквивалентности. Такой подход позволил значительно расширить рабочий диапазон определяемых концентраций серебра и работать в интервале $10^{-2} - 10^{-9}$ моль/л Ag. В качестве титранта использовали раствор KI с концентрацией $10^{-4} - 10^{-8}$ моль/л. Относительная погрешность результатов не превышала 3,5 %. Методика использована для определения серебра в фармацевтических препаратах [26].

Методы атомной спектроскопии широко применяют при анализе богатых серебром материалов и вторичного сырья.

Метод РФА — один из наиболее распространенных методов экспрессного неразрушающего анализа материалов и изделий, содержащих серебро. Разработчики портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов предлагают готовые методики анализа различных сплавов с помощью своих приборов. Предложена аттестованная методика рентгенофлуоресцентного определения драгоценных металлов в сплавах на основе золота, серебра, платины и палладия с использованием рентгенофлуоресцентного портативного анализатора МетЭксперт [27]. Методика позволяет определять драгоценные металлы, в том числе серебро, в сплавах с абсолютной погрешностью, не превышающей ± 1 %. В работе [28] описано определение серебра и золота в отработанных тиглях пробирной плавки методом РФА. Из измельченного материала прессовали таблетку, используя порошок микрокристаллической целлюлозы в качестве связующего. Измеряли интенсивность Kβ линии серебра. Правильность анализа подтверждали сравнением с результатами, полученными методом нейтронно-активационного анализа.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) использован в новой версии стандарта ИСО для определения серебра в сплавах, содержащих 99,9 % серебра [20]. Определяют остальные компоненты сплава, а массовую долю Ag рассчитывают по разности. Стандарт ISO 15096 существенно переработан [20]. В новой редакции учтены результаты исследований методики, изложенной в предыдущей версии этого стандарта, согласно которым эта методика дает заниженные результаты по ряду элементов-примесей [29]. Предложен новый вариант методики АЭС-ИСП, учитывающий указанные проблемы, который включает растворение пробы в азотной кислоте, отделение нерастворенного остатка центрифугированием с последующим растворением его в «царской водке» и определение всех элементов (кроме серебра) в обоих полученных растворах. Результатом анализа по каждому элементу является сумма результатов определения данного элемента в обоих растворах. Еще один вариант этой же методики с оценкой показателей качества предложен в работе [30].

Метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС, laser induced breakdown spectrometry, LIBS) предложено использовать для количественного анализа сплавов драгоценных металлов [31], а также в контроле процессов переработки вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы [28]. Для подготовки образцов сплавов с целью получения однотипной матрицы анализируемых и стандартных проб использовали прием, применяемый в РФА, а именно: навеску образца массой около 5 мг сплавляли с 95 мг меди, получали небольшой слиток толщиной около 1 мм. Измерения проводили на линии Ag 338,3 нм. Погрешность определения на уровне содержаний 10 мг/г Ag составила около 0,8 мг/г. Предел определения, рассчитанный по 3 σ -критерию, составил 0,2 мг/г для всех элементов, включая Ag [32].

Определение серебра в изделиях прикладного искусства и монетах

В последние годы наибольшее число публикаций по определению серебра посвящено методам анализа элементного состава изделий, имеющих историческую или художественную ценность. Данные по химическому составу таких объектов представляют большой интерес для археологов, нумизматов и специалистов по консервации предметов культурного наследия. Определение серебра в изделиях проводят с использованием неразрушающих методов анализа, позволяющих выполнять исследования, не повреждая изделий, таких как энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА) [33 – 44], сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ-РСМА) [38 – 40], рентгеноспектральный анализ с протонным возбуждением (PIXE) [36, 41 – 48], протонно-активаци-

онный анализ (ПАА) [41], нейтронография [49, 50], ЛИЭС [51].

Большинство неразрушающих методов позволяют определять состав только поверхностного слоя изделия, что создает серьезные проблемы, так как на поверхности изделий из серебра, как правило, имеется окисленный слой (пatina) толщиной от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Кроме того, содержание серебра в поверхностном слое изделия, как правило, выше, чем в объеме изделия.

В работе [38] показано, что при массовой доле серебра более 80 % и толщине коррозионного слоя не более 25 мкм содержание серебра в поверхностном слое отличается от содержания в объеме образца не более чем на 1 %, что вполне приемлемо в исследованиях предметов культурного наследия, поэтому для таких объектов результаты РФА могут быть использованы для характеристики элементного состава. Аналогичные результаты приведены в работе [36]: при высоких содержаниях серебра в сплаве массовые доли Ag на поверхности и в глубине изделия различаются незначительно.

Способ оценки содержания серебра в объеме образца предложен в работе [40]. Для ряда серебряных монет X – XI вв. определяли изотопные отношения свинца (для подтверждения источника происхождения) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляции. Затем методом РСМА проводили анализ состава материала внутри кратера, образовавшегося под воздействием лазерного излучения. Результаты показали, что массовая доля серебра на поверхности монет существенно выше, чем в объеме материала: 80 и 60 % соответственно. Авторы связывают это с выщелачиванием меди из поверхностного слоя монет в результате коррозии при хранении в течение длительного времени в неконтролируемых условиях окружающей среды [40].

В работе [44] исследована возможность использования методов РФА и PIXE для определения серебра в древнеримских серебряных монетах, изготовленных из сплава Ag – Cu. Для этого несколько монет распилили пополам и определили Ag на поверхности и в объеме образца. Разница массовых долей серебра на поверхности и в глубине образца значительна: 82 – 87 % и 58 – 61 % соответственно (стандартное отклонение результатов составило 2 – 4 %). Показано, что толщина обогащенного серебром поверхностного слоя (150 – 250 мкм) больше, чем глубина получения аналитического сигнала в РФА (30 – 40 мкм) и PIXE (5 – 10 мкм), т.е. эти методы дают сильно завышенные результаты при их использовании в неразрушающих исследованиях [44]. Для решения этой проблемы той же группой исследователей предложен новый подход, заключающийся в корректировке результатов, полученных методами РФА и PIXE, с помощью массового коэффициента ослабления гамма-лучей [45]. Использовали источник гамма-излучения ^{241}Am и детектор

NaI(Tl). В работе [45] подробно описан способ определения этого коэффициента и приведены результаты коррекции, которые показывают, что данный прием в некоторых случаях позволяет приблизить результат анализа, полученный для поверхности, к значению, характерному для объема образца. Однако к применению на практике предложенный метод коррекции еще не готов и нуждается в дальнейших исследованиях.

Представляет интерес работа [41], в которой удалось оценить содержание серебра в объеме изделия. Для определения состава поверхностного слоя в серебряных монетах использовали метод РФА, а состав в глубине материала определяли методом протонно-активационного анализа (авторы называли его *deep proton activation analysis*, т.е. «глубоким протонно-активационным анализом»). При соответствующем выборе энергии потока протонов и с учетом потери энергии протонов в материале можно обеспечить образование радиоизотопа в глубине исследуемого образца. В случае древнеримских серебряных монет содержание серебра оценивали по реакции $^{107}\text{Ag}(p, n)^{107}\text{Cd}$, индуцированной протонами с энергией 19,2 МэВ, при этом регистрировали γ -излучение распада ^{107}Cd (период полураспада — 6,5 ч). Максимум образования радиоизотопа ^{107}Cd соответствовал глубине 350 – 650 мкм внутри монеты. При толщине коррозийного слоя 2,2 мкм (определено в той же работе) глубины 350 – 650 мкм достаточно, чтобы оценить содержание серебра не только в поверхностном слое, но и в объеме образца. Относительная погрешность определения Ag составила около 5 % [41].

Метод ЛИЭС сравнительно недавно начали применять в исследованиях предметов культурного наследия [51]. В работе [52] этим методом исследовали большую коллекцию серебряных древнеримских монет (денариев). Использовали твердотельный неодимовый лазер Nd:YAG (1064 нм), диаметр фокального пятна — 200 мкм, глубина кратера — 3 – 4 мкм. В этих же монетах определяли серебро методом РФА. Оба метода показали близкие результаты анализа. Так как массовая доля серебра в большинстве монет превышала 90 %, для повышения точности анализа определяли содержание меди, а содержание серебра рассчитывали по разности. Исследования показали, что такой косвенный способ определения серебра дает более точные результаты по сравнению с прямым определением, так как погрешность прямого определения такой высокой массовой доли серебра составляла около 10 % [52].

Таким образом, для определения высоких содержаний серебра в различных материалах в настоящее время применяют как классические методы анализа (пробирный анализ, гравиметрия, потенциометрическое титрование), так и методы атомной спектроскопии (РФА, ААС, АЭС-ИСП, ЛИЭС). В последние годы опубликовано мало работ на эту тему не потому, что разработка новых методик не является актуальной за-

дачей, а из-за отсутствия новых подходов в методах определения серебра. Исключение составляет неразрушающий анализ объектов культурного наследия: в этой области количество публикаций, посвященных серебряным изделиям, с годами не уменьшается, так как проблема определения серебра в объеме образца неразрушающими методами, особенно при наличии окисленного слоя на поверхности изделия, до сих пор не решена в полной мере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житенко Л. П., Обрезумов В. П., Бухрякова С. К. и др. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 4 – 14.
2. Житенко Л. П. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний золота в сплавах и изделиях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 11. С. 3 – 12.
3. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы. Изд. 2-е. — М.: Едиториал УРСС, 2006. — 304 с.
4. Odegaard N., Carroll S., Zimmt W. S. Material Characterization Tests For Objects of Art and Archaeology. — London: Archetype Publications Ltd., 2015. — 242 p.
5. ГОСТ 1277–75. Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия. Раздел 3. Методы анализа.
6. ГОСТ 12555.1–83. Сплавы серебряно-платиновые. Метод определения серебра.
7. ГОСТ 12558.1–78. Сплавы палладиево-серебряные. Метод определения серебра.
8. ГОСТ 12560.1–82. Сплавы палладиево-серебряно-кобальтовые. Метод определения кобальта и серебра.
9. ГОСТ 12561.1–78. Сплавы палладиево-серебряно-медные. Метод определения меди и серебра.
10. ГОСТ 16321.1–70. Серебряно-медные сплавы. Методы определения содержания серебра.
11. ГОСТ 16882.1–71. Серебряно-медно-фосфорные припои. Метод определения массовой доли серебра.
12. ГОСТ 16883.1–71. Серебряно-медно-цинковые припои. Метод определения массовой доли серебра.
13. ГОСТ 17234–71. Золотые сплавы. Метод определения массовой доли золота и серебра.
14. ГОСТ Р 56308–2014. Серебро. Метод атомно-абсорбционного анализа.
15. ГОСТ Р 56307–2014. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра.
16. ГОСТ Р 56306–2014. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
17. ГОСТ Р 56142–2014. Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра.
18. ISO 11427:2014. Jewellery — Determination of silver in silver jewellery alloys — Volumetric (potentiometric) method using potassium bromide.
19. ISO 13756:2015. Jewellery — Determination of silver in silver jewellery alloys — Volumetric (potentiometer) method using sodium chloride or potassium chloride.
20. ISO 15096:2014. Determination of silver in 999 0/00 silver jewellery alloys — Difference method using ICP-OES.
21. ГОСТ 8.010–2013. Методики выполнения измерений. Основные положения.
22. Хомутова Е. Г., Шуховцев В. И., Менщикова Е. А., Житенко Л. П. Проблемы обновления нормативной базы на методы испытаний металлов и сплавов / Стандарты и качество. 2010. № 1. С. 44 – 47.
23. Nahar Singh, Sushree Swarupa Tripathy, Pant R. P., et al. A new, rugged, precise and accurate gravimetry method for the determination of silver in various silver materials / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. N 11. P. 3682 – 3688.
24. Evans A. The direct assaying of Ag via potentiometric titration. / The LBMA Assaying Seminar. London, 2005.
25. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Раков Д. А. Селективное потенциометрическое определение серебра в оловянных и оловянно-

- свинцовых припоях с индикаторным модифицированным электродом / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 3. С. 316 – 327.
26. **Шумар С. В.** Потенциометрическое определение серебра с использованием математической модели процесса / Изв. Томского политехн. ун-та. 2012. Т. 320. № 3. С. 116 – 119.
 27. Сайт ЗАО «Южполимерметалл-Холдинг». URL: <http://www.analizator.ru/directions/yuvelirnaya-promyshlennost> (дата обращения — 30.05.2016).
 28. **Ghosh M., Swain K. K., Chavan T. A., et al.** Determination of gold and silver in dross using EDXRF technique / X-Ray Spectrom. 2015. Vol. 44. N 1. P. 13 – 15.
 29. **Jodry J. J.** From analysis of Reference Materials to a new ISO Standard / Alchemist. 2011. Vol. 62. P. 3 – 6.
 30. **Житенко Л. П., Талдонов Ю. В., Пахомова С. Б. и др.** Определение примесей в серебре методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 6. С. 16 – 20.
 31. **Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., et al.** Application of LIBS to the analysis of metals // Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer, 2014. P. 169 – 193.
 32. **Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., et al.** Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 71 – 72. P. 123 – 126.
 33. **Rácz A., Héberger K., Rajkó R., Elek J.** Classification of Hungarian medieval silver coins using X-ray fluorescent spectroscopy and multivariate data analysis / Heritage Science. 2013. Vol. 1:2. URL: <http://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/2050-7445-1-2>.
 34. **Cesareo R.** Thickness and composition of gold and silver alloys determined by combining EDXRF-analysis and transmission measurements / X-Ray Spectrom. 2014. Vol. 43. N 6. P. 312 – 315.
 35. **Scuotto M., Bassi C., Lezzerini M., et al.** X-ray fluorescence analysis on a group of coins from the ancient roman city of Tridentum (Trento, Italy) / X-Ray Spectrom. 2014. Vol. 43. N 6. P. 370 – 374.
 36. **Kantarelou V., Ager F. J., Eugenidou D., et al.** X-ray Fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: Application on Ptolemaic coinage / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. N 9 – 10. P. 681 – 690.
 37. **Pessanha S., Costa M., Oliveira M. I., et al.** Nondestructive analysis of Portuguese “dinheiros” using XRF: overcoming patina constraints / Appl. Phys. A. 2015. Vol. 119. P. 1173 – 1178.
 38. **Buccolieri A., Buccolieri G., Filippo E., et al.** Nondestructive Analysis of Silver Coins Minted in Taras (South Italy) between the V and the III Centuries BC / J. Archaeol. 2014. Vol. 2014. Article ID 171243, 12 p. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jarchae/contents/>
 39. **Torrisi L., Italiano A., Cutroneo M., et al.** Silver coins analyses by X-ray fluorescence methods / J. X-ray. Sci. Technol. 2013. Vol. 21. N 3. P. 381 – 390.
 40. **Pańczyk E., Sartowska B., Waliś L., et al.** The origin and chronology of medieval silver coins based on the analysis of chemical composition / Nukleonika. 2015. Vol. 60. N 3. P. 657 – 663.
 41. **Rizzo F., Cirrone G. P., Cuttone G., et al.** Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308 – 311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha, XRF and DPAA techniques / Microchem. J. 2011. Vol. 97. P. 286 – 290.
 42. **Pitarch A., Queralt I.** Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient coins: The case of Greek silver drachmae from the Emporion site in Spain / Nucl. Instr. Methods Phys. Research. B. 2010. Vol. 268. N 10. P. 1682 – 1685.
 43. **Pitarch A., Queralt I., Alvarez-Perez A.** Analysis of Catalanian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808 – 1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence / Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B. 2011. Vol. 269. N 3. P. 308 – 312.
 44. **Ager F. J., Moreno-Suárez A. I., Scrivano S., et al.** Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE / Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B. 2013. Vol. 306. P. 241 – 244.
 45. **Ager F. J., Gómez-Tubío B., Paúl A., et al.** Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins / Microchem. J. 2016. Vol. 126. P. 149 – 154.
 46. **Tripathy B. B., Rautray T. R., Rautray A. C., Vijayan V.** Elemental analysis of silver coins by PIXE technique / Applied Radiation and Isotopes. 2010. Vol. 68. N 3. P. 454 – 458.
 47. **Sodaei B., Kashani P.** Application of PIXE spectrometry in determination of chemical composition in Ilkhanid silver coins / Interdisciplinaria archaeologica. Natural science in archaeology. 2013. Vol. 4. N 1. P. 105 – 109.
 48. **Masjedi P., Khademi F., Hajivaliei M., et al.** Elemental analysis of silver coins of Seljuk's of Rome by PIXE: a case study / Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 2013. Vol. 13. N 2. P. 181 – 187.
 49. **Kirfel A., Kockelmann W., Yule P.** Non-destructive chemical analysis of old south arabian coins, fourth century BCE to third century CE / Archaeometry. 2011. Vol. 53. N 5. P. 930 – 949.
 50. **Corsi J., Grazzi F., Giudice A. L., et al.** Compositional and microstructural characterization of Celtic silver coins from northern Italy using neutron diffraction analysis / Microchem. J. 2016. Vol. 126. P. 501 – 508.
 51. **Anglos D., Detalle V.** Cultural heritage applications of LIBS // Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications. Springer Series in Optical Sciences, Vol. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer. 2014. P. 531 – 554.
 52. **Pardini L., Hassan A. El, Ferretti M., et al.** X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Roman silver denarii / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 74 – 75. P. 156 – 161.

REFERENCES

1. **Zhitenko L. P., Obrezumov V. P., Bukhryakova S. K., et al.** State of the art and problems of determining high contents of platinum metals in alloys and products (Review) / Inorg. Mater. 2009. Vol. 45. N 14. P. 1511 – 1522.
2. **Zhitenko L. P.** State of the Art and Problems in Determining High Gold Contents in Alloys and Articles (Review) / Inorg. Mater. 2013. Vol. 49. N 14. P. 1294 – 1302.
3. **Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G.** Chemical test-methods. 2nd Edition. — Moscow: Editorial URSS, 2006. — 304 p. [in Russian].
4. **Odegaard N., Carroll S., Zimmt W. S.** Material Characterization Tests For Objects of Art and Archaeology. — London: Archetype Publications Ltd., 2015. — 242 p.
5. RF State Standard GOST 1277–75. Reagents. Silver nitrate. Specifications. 3. Methods of analysis [in Russian].
6. RF State Standard GOST 12555.1–83. Silver-platinum alloys. Method for the determination of silver [in Russian].
7. RF State Standard GOST 12558.1–78. Palladium-silver alloys. Method of the determination of silver [in Russian].
8. RF State Standard GOST 12560.1–82. Palladium-silver-cobalt alloys. Method of the determination of cobalt and silver [in Russian].
9. RF State Standard GOST 12561.1–78. Palladium-silver-copper alloys. Method of the determination of copper and silver [in Russian].
10. RF State Standard GOST 16321.1–70. Silver-copper alloys. Method for determination of silver content [in Russian].
11. RF State Standard GOST 16882.1–71. Silver-copper-phosphorus solders. Method for determination of silver content [in Russian].
12. RF State Standard GOST 16883.1–71. Silver-copper-zinc solders. Method for determination of silver content [in Russian].
13. RF State Standard GOST 17234–71. Gold alloys. Method for determination of gold and silver content [in Russian].
14. RF State Standard GOST R 56308–2014. Silver. Method of atomic absorption analysis [in Russian].
15. RF State Standard GOST R 56307–2014. Silver. Method of sparc atomic emission analysis [in Russian].
16. RF State Standard GOST R 56306–2014. Silver. Method of inductively coupled plasma atomic emission analysis [in Russian].
17. RF State Standard GOST R 56142–2014. Silver. Method of arc atomic emission analysis [in Russian].
18. ISO 11427:2014. Jewellery — Determination of silver in silver jewellery alloys — Volumetric (potentiometric) method using potassium bromide.
19. ISO 13756:2015. Jewellery — Determination of silver in silver jewellery alloys — Volumetric (potentiometer) method using sodium chloride or potassium chloride.
20. ISO 15096:2014. Determination of silver in 999 0/00 silver jewellery alloys — Difference method using ICP-OES.
21. RF State Standard GOST 8.010–2013. Methods of measurement. Fundamentals.
22. **Khomutova E. G., Shukhovtsev V. I., Menshchikova E. A., Zhitenko L. P.** Problemy obnoveniya normativnoi bazy na metody ispytaniy metallov i splavov [Problems of updating normative base of test methods of metals and alloys] / Stand. Kach. 2010. N 1. P. 44 – 47 [in Russian].
23. **Nahar Singh, Sushree Swarupa Tripathy, Pant R. P., et al.** A new, rugged, precise and accurate gravimetry method for the determination of silver in various silver materials / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. N 11. P. 3682 – 3688.

24. **Evans A.** The direct assaying of Ag via potentiometric titration. / The LBMA Assaying Seminar. London, 2005.
25. **Neudachina L. K., Petrova Yu. S., Rakov D. A.** Selektivnoe potentsiometricheskoe opredelenie serebra v olovyannykh i olovyanno-svintsovykh priпойakh s indikatornym modifitsirovannym élektrodom [Selective potentiometric determination of silver in tin and tin-lead solders with indicator modified carbon paste electrode] / *Analit. Kontrol'*. 2014. Vol. 18. N 3. P. 316 – 327 [in Russian].
26. **Shumar S. V.** Potentsiometricheskoe opredelenie serebra s ispol'zovaniem matematicheskoi modeli protsesssa [Potentiometric determination of silver using mathematic process modeling] / *Izv. Tomsk. Politekh. Univ.* 2012. Vol. 320. N 3. P. 116 – 119.
27. <http://www.analizator.ru/directions/yuvelirnaya-promyshlennost>.
28. **Ghosh M., Swain K. K., Chavan T. A., et al.** Determination of gold and silver in dross using EDXRF technique / *X-Ray Spectrom.* 2015. Vol. 44. N 1. P. 13 – 15.
29. **Jodry J. J.** From analysis of Reference Materials to a new ISO Standard / *Alchemist*. 2011. Vol. 62. P. 3 – 6.
30. **Zhitenko L. P., Taldonov Yu. V., Pakhomova S. B., et al.** Determination of Impurities in Silver by Atomic Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 14. P. 1412 – 1417.
31. **Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., et al.** Application of LIBS to the analysis of metals // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Springer Series in Optical Sciences. Vol. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer, 2014. P. 169 – 193.
32. **Legnaioli S., Lorenzetti G., Pardini L., et al.** Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2012. Vol. 71 – 72. P. 123 – 126.
33. **Rác A., Héberger K., Rajkó R., Elek J.** Classification of Hungarian medieval silver coins using X-ray fluorescent spectroscopy and multivariate data analysis / *Heritage Science*. 2013. Vol. 1:2. URL: <http://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/2050-7445-1-2>.
34. **Cesareo R.** Thickness and composition of gold and silver alloys determined by combining EDXRF-analysis and transmission measurements / *X-Ray Spectrom.* 2014. Vol. 43. N 6. P. 312 – 315.
35. **Scuotto M., Bassi C., Lezzerini M., et al.** X-ray fluorescence analysis on a group of coins from the ancient roman city of Tridentum (Trento, Italy) / *X-Ray Spectrom.* 2014. Vol. 43. N 6. P. 370 – 374.
36. **Kantarelou V., Ager F. J., Eugenidou D., et al.** X-ray Fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: Application on Ptolemaic coinage / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2011. Vol. 66. N 9 – 10. P. 681 – 690.
37. **Pessanha S., Costa M., Oliveira M. I., et al.** Nondestructive analysis of Portuguese “dinheiros” using XRF: overcoming patina constraints / *Appl. Phys. A*. 2015. Vol. 119. P. 1173 – 1178.
38. **Buccolieri A., Buccolieri G., Filippo E., et al.** Nondestructive Analysis of Silver Coins Minted in Taras (South Italy) between the V and the III Centuries BC / *J. Archaeol.* 2014. Vol. 2014. Article ID 171243, 12 p. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jarchae/contents/>
39. **Torresi L., Italiano A., Cutroneo M., et al.** Silver coins analyses by X-ray fluorescence methods / *J. X-ray. Sci. Technol.* 2013. Vol. 21. N 3. P. 381 – 390.
40. **Pańczyk E., Sartowska B., Waliś L., et al.** The origin and chronology of medieval silver coins based on the analysis of chemical composition / *Nukleonika*. 2015. Vol. 60. N 3. P. 657 – 663.
41. **Rizzo F., Cirrone G. P., Cuttone G., et al.** Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308 – 311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha, XRF and DPAA techniques / *Microchem. J.* 2011. Vol. 97. P. 286 – 290.
42. **Pitarch A., Queralt I.** Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient coins: The case of Greek silver drachmae from the Emporion site in Spain / *Nucl. Instr. Methods Phys. Research. B*. 2010. Vol. 268. N 10. P. 1682 – 1685.
43. **Pitarch A., Queralt I., Alvarez-Perez A.** Analysis of Catalanian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808 – 1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence / *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*. 2011. Vol. 269. N 3. P. 308 – 312.
44. **Ager F. J., Moreno-Suárez A. I., Scrivano S., et al.** Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE / *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B*. 2013. Vol. 306. P. 241 – 244.
45. **Ager F. J., Gómez-Tubío B., Paul A., et al.** Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins / *Microchem. J.* 2016. Vol. 126. P. 149 – 154.
46. **Tripathy B. B., Rautray T. R., Rautray A. C., Vijayan V.** Elemental analysis of silver coins by PIXE technique / *Applied Radiation and Isotopes*. 2010. Vol. 68. N 3. P. 454 – 458.
47. **Sodaei B., Kashani P.** Application of PIXE spectrometry in determination of chemical composition in Ilkhanid silver coins / *Interdisciplinaria archaeologica. Natural science in archaeology*. 2013. Vol. 4. N 1. P. 105 – 109.
48. **Masjedi P., Khademi F., Hajivaliei M., et al.** Elemental analysis of silver coins of Seljuk's of Rome by PIXE: a case study / *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*. 2013. Vol. 13. N 2. P. 181 – 187.
49. **Kirfel A., Kockelmann W., Yule P.** Non-destructive chemical analysis of old south arabian coins, fourth century BCE to third century CE / *Archaeometry*. 2011. Vol. 53. N 5. P. 930 – 949.
50. **Corsi J., Grazi F., Giudice A. L., et al.** Compositional and microstructural characterization of Celtic silver coins from northern Italy using neutron diffraction analysis / *Microchem. J.* 2016. Vol. 126. P. 501 – 508.
51. **Anglos D., Detalle V.** Cultural heritage applications of LIBS // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Springer Series in Optical Sciences, Vol. 182 / S. Musazzi, U. Perini (Eds.). Springer. 2014. P. 531 – 554.
52. **Pardini L., Hassan A. El, Ferretti M., et al.** X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Roman silver denarii / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2012. Vol. 74 – 75. P. 156 – 161.