

Saggio della gioielleria in oro – Scelta del metodo

DR CHRISTOPHER W. CORTI
World Gold Council, Londra, Inghilterra

Introduzione

Già parecchie migliaia di anni fa, ben prima dell'Età del Bronzo e di quella del Ferro, gli uomini antichi appresero l'arte della lavorazione dei metalli producendo gioielli e altri oggetti decorativi con l'oro e l'argento nativi. L'oro nativo conteneva come impurezze argento ed altri metalli, ma non trascorse molto tempo prima che, durante il secondo millennio a. C., per migliorare le caratteristiche, si producessero deliberatamente leghe dell'oro con rame. Di conseguenza, intorno al 7° secolo a. C. si giunse ai primi usi dell'oro e dell'argento come moneta.

Falsificazione della moneta

Tuttavia, non trascorse molto tempo prima che comparissero monete in lega più povera o placcate. Andrew Oddy (1) nota che nel mondo antico, la falsificazione delle monete era frequente, come è dimostrato dal numero di falsi giunti fino a noi, fatti di metallo non prezioso placcato con argento o con oro. Praticamente per quasi tutte le monete di metallo prezioso coniate nell'antichità esistono dei falsi. La doratura di argento o di metalli non preziosi (cioè il rivestire l'oggetto con uno strato superficiale ricco in oro) era una tecnica ben nota all'uomo antico (1-3). Perciò non ci si deve stupire se gli antichi governi si preoccupavano che la loro moneta non fosse svilita o falsificata e molti promulgarono delle leggi per questo scopo, con pene severe per i falsari.

Per rivelare i falsi, si dovevano sottoporre a saggio le monete. In quelle antiche leggi vi erano scarse indicazioni sui metodi usati per il saggio. Un metodo era eseguire dei tagli sulle monete e sono noti molti esempi di monete con tagli, fatti per accertare che non fossero state

placcate. Si usava anche la prova "acustica", in base al suono emesso quando si facevano cadere le monete su superfici dure, oppure si fondeva la moneta e la si lasciava poi solidificare. Se una moneta è placcata, quando la si fonde, l'oro forma una lega con il metallo non prezioso sottostante e si ha un cambiamento di colore.

Tuttavia, oltre a questi metodi semplici e approssimativi per il saggio dei metalli preziosi, gli antichi Greci conoscevano tre metodi quantitativi per il saggio dell'oro e dell'argento e tutti e tre sono ancora usati oggi: la pietra di paragone, la prova al fuoco ed il metodo della densità. Più avanti esamineremo tutti questi metodi, in funzione della loro importanza nel mondo attuale.

Definizione del saggio

A questo punto è bene definire cosa si intende con "saggio". Saggio è il termine tecnico usato per l'analisi chimica quantitativa di un materiale o di un oggetto, per determinare il

contenuto di un metallo o di un elemento di particolare interesse. Questo termine è spesso associato con l'analisi di minerali e di metalli. Nel caso della gioielleria in oro, il saggio indica la determinazione del contenuto in oro dell'oggetto.

Saggio della gioielleria in oro Perché saggiare?

Perché ai nostri giorni dobbiamo sottoporre a saggio la gioielleria in oro? Perché la gioielleria in oro è venduta in base al suo contenuto di oro. Noi descriviamo la gioielleria basandoci sul titolo (parti di oro per mille) o sulla caratura (24 carati corrispondono all'oro puro). In molti paesi vi sono delle leggi che regolano la caratura della gioielleria che può essere posta in commercio e le tolleranze accettabili nel contenuto in oro. In molti paesi le leggi esigono che tutti i pezzi di gioielleria siano provati - o saggiati - e marchiati con il contenuto di oro. Quando il saggio è eseguito da un laboratorio indipendente, lo si indica di solito come "Hallmarking".

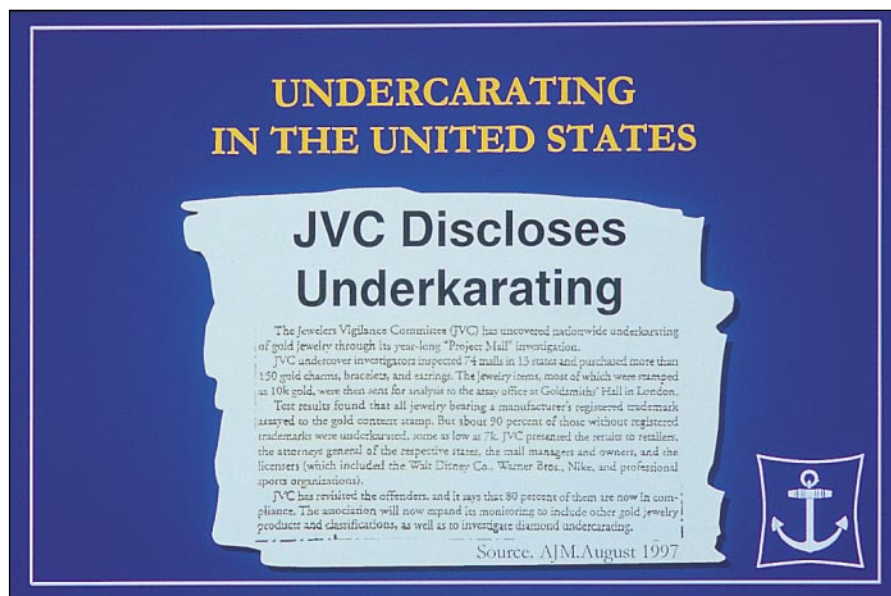


Figura 1 - Sottocaratura della gioielleria in oro negli USA (AJM Magazine, 1997)

Rushforth (4) ha discusso in modo particolareggiato questo aspetto. Dal momento che il prezzo pagato dal consumatore è regolato dal contenuto di oro, la sottocaratura, sia accidentale che volontaria, equivale ad una frode, particolarmente quando per proteggere il consumatore ci sono leggi basate sullo "Hallmarking".

Come è già stato notato (5) in alcuni paesi la sottocaratura rappresenta un problema grave. Neanche gli USA sono esenti da questo problema (fig. 1)!

Il punto importante è che la conoscenza del saggio dell'oro è essenziale per il produttore di gioielleria, per il venditore al dettaglio e per il consumatore. Il fatto che la gioielleria non sia a caratura più bassa, o falsa, può essere determinato solo con una prova, il saggio dell'oggetto.

Il saggio garantisce che il contenuto di oro soddisfi i requisiti legali, in modo da proteggere il consumatore e garantire che produttori e rivenditori operino in condizioni di parità. Per i produttori può anche essere necessario sottoporre al saggio il rottame riciclato e la gioielleria durante la lavorazione, per il controllo di qualità. Talora è solo necessario distinguere le differenti carature di vari componenti.

Per gli acquirenti di rottame di gioielleria vi è la necessità di determinare la caratura, per pagare il giusto prezzo senza troppi rischi.

Precisione del saggio

Ci sono quindi parecchi motivi per i quali la determinazione del contenuto di oro è importante. Tuttavia la precisione richiesta per la misura varia secondo l'uso. Per lo hallmarking, il contenuto di oro è dato in parti per mille, per cui il metodo di misura deve essere in grado di misurare 1 parte per mille o meno, cioè le parti per diecimila. D'altro lato, per distinguere componenti a 14 carati da altri a 18 carati in una linea di produzione in serie, è sufficiente una precisione inferiore, come 1-2 % in peso.

A questo punto è bene notare che la precisione del saggio dipende non solo dalla precisione del metodo di prova, ma anche dalla

rappresentatività del campione sul quale si esegue la misura. Su un pezzo di gioielleria l'unico saggio veramente preciso è ottenuto utilizzando l'intero pezzo, distruggendolo. Ovviamente questa non è un'alternativa praticabile, per cui si deve ricorrere ad una soluzione di compromesso. Le dimensioni del campione richieste per garantire la rappresentatività formano praticamente una scienza a sé (6-7).

Scelta del metodo

I metodi di saggio sono valutati anche in base ad altri aspetti. Oltre al costo ed alla precisione, fattori come la velocità di misura, la ripetibilità dei risultati, il fatto che sia distruttivo o non-distruttivo, le dimensioni del campione ecc. hanno il loro ruolo nella scelta del metodo più adatto. La necessità di un metodo preciso e rapido, che richieda apparecchiature poco costose e personale poco addestrato è molto sentita nell'industria.

Attualmente, oltre ai 3 antichi metodi citati in precedenza, esistono parecchi moderni metodi strumentali. Questi metodi antichi sono ancora adeguati per il mondo di oggi? Purtroppo per molti produttori è difficile fare un confronto tra i vari metodi sulla base di buone informazioni. Nella letteratura vi sono articoli su alcuni metodi, ma vi sono stati pochi tentativi di fornire una panoramica completa. Il libretto "Assaying and Refining" (Saggio e Raffinazione) (8) pubblicato dal World Gold Council è stato un tentativo recente e questa rassegna mira ad aggiornare quella

pubblicazione in un modo che possa essere utile per gli orafi, così che essi possano fare le loro scelte in base ad informazioni valide.

Metodi per il saggio

Nella tabella 1 sono elencati i metodi più comuni disponibili per saggiare la gioielleria in oro e li discuteremo uno per volta. Con alcuni dei metodi strumentali moderni non solo si può misurare il contenuto di oro, ma si possono determinare contemporaneamente anche gli altri metalli di lega e le impurezze. Questo è un vantaggio supplementare, che è importante durante la fabbricazione.

Per parecchi metodi, la precisione del risultato dipende dall'uso di leghe standard di riferimento, sia per tarare l'apparecchiatura, sia da usare come confronto insieme al campione in esame. Con alcuni metodi, per ottenere la massima precisione sono necessarie numerose leghe standard di riferimento.

Dobbiamo anche ricordare che per il saggio "Hallmarking" i metodi e le procedure permessi sono definiti in varie norme ISO.

Tabella 1 - Metodi per il saggio della gioielleria in oro

| | Metodo | Distruttivo | Commenti |
|----------------|--|---|---|
| <i>Antichi</i> | Prova al fuoco | Sì - prelievo di campione | Pesata |
| | Pietra di paragone | Sì - prelievo di strisciata | Confronto di colori |
| | Densità | No | Metodo di Archimede |
| | Separazione | Sì - prelievo di campione | Pesata |
| <i>Moderni</i> | Penna elettronica per l'oro | No - solo esame della superficie | Decadimento della capacità |
| | Spettrometria di fluorescenza di raggi X (XRF) | No - solo esame della superficie | Misura i raggi X emessi |
| | Spettrometria di assorbimento atomico (AAS) | Sì - campione in soluzione o come catodo solido | Misura le righe di assorbimento degli atomi |
| | Spettrometria con plasma accoppiato induttivamente (ICP) | Sì - campione in soluzione | Misura le righe di emissione degli atomi |

1. Prova al fuoco (coppellazione)

Questo antico metodo è citato per la prima volta dagli Egiziani in una tavoletta in caratteri cuneiformi risalente a circa il 1360 a.C. (fig. 2) e si basa su un metodo di raffinazione dell'oro. Nella sua forma attuale rappresenta il metodo più preciso per il saggio dell'oro e serve come metodo standard con il quale sono confrontati tutti gli altri. Esso è descritto nella norma ISO 11426:1993 ed è il metodo di riferimento usato dagli uffici del saggio di tutto il mondo. Questo metodo si basa su due pesate, per cui la sua precisione dipende dalla possibilità di eseguire pesate molto precise, cioè dalla precisione della bilancia analitica.

Il principio del metodo si basa sulla rimozione di tutti i metalli non preziosi da un piccolo campione pesato, mediante ossidazione nella fase di coppellazione, che lascia una lega oro-argento pura, seguita dalla rimozione dell'argento mediante dissoluzione con acido nitrico (fase di separazione) per lasciare un residuo di oro puro, che è pesato, in modo da calcolare il contenuto di oro.

In pratica si preleva dal gioiello un campione, di solito per raschiatura (fig. 3a), e lo si pesa (fig. 3b). Si aggiunge un poco di argento ed il tutto viene avvolto in un foglio di piombo puro (fig. 3c) e collocato in uno speciale crogiolo poroso, chiamato coppella. Questa è introdotta in un forno riscaldato a circa 1100°C (2012°F) (fig. 3d). L'aggiunta di argento serve per ridurre il contenuto di oro a 25% o meno (infatti si chiama inquartazione).

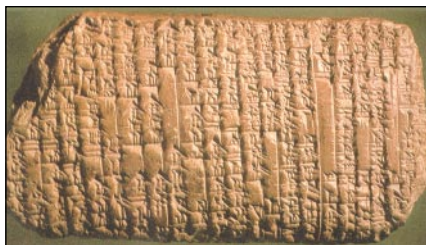


Figura 2 - Tavoletta a caratteri cuneiformi di Buraburiash, re di Babilonia (1385 - 1361 a.C.), sul saggio di una consegna di oro dall'Egitto (dalla citazione 1)

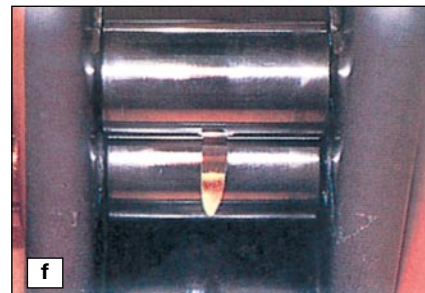
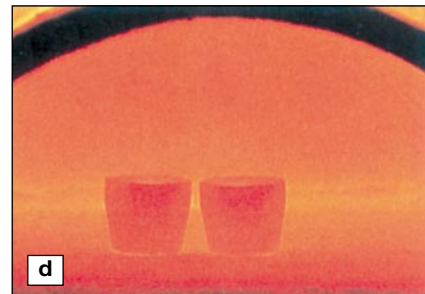
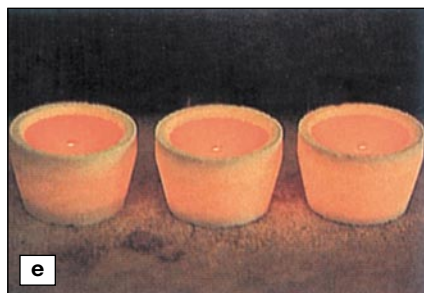
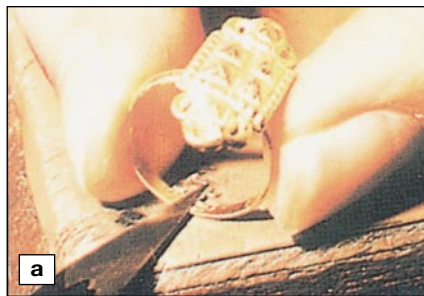


Figura 3 - Prova al fuoco

- (a) Campionatura di un anello in oro mediante raschiamento
- (b) Pesata del campione su una bilancia analitica
- (c) Avvolgimento del campione di oro e dell'aggiunta di argento in un foglio di piombo
- (d) Campioni nelle cospelle di refrattario nel forno
- (e) Cospelle estratte dal forno: si vedono le palline di oro-argento
- (f) Laminazione delle palline di oro-argento dopo appiattimento
- (g) Dissoluzione in acido nitrico dell'argento dalla spirale

Il piombo fonde e scioglie il campione e l'argento aggiunto, dopo di che tutti i metalli non preziosi si ossidano formando una scoria liquida, che è assorbita dalla coppella, lasciando una pallina di lega oro-argento (fig. 3e), che conterrà anche i metalli del gruppo del platino eventualmente presenti nel campione. Per eliminare eventuali errori sperimentali, di solito, in parallelo con il campione in esame, viene sottoposto ad analisi anche un campione di riferimento con contenuto noto di oro.

Dopo raffreddamento, la pallina è

schacciata per martellatura ed è poi laminata in modo da ottenere un nastro sottile, per aumentare la sua area superficiale (fig. 3f). Essa è avvolta formando una spirale aperta (cornet) e si scioglie l'argento con un trattamento a due stadi in acido nitrico (fig. 3g). Questa è la ragione per cui è stato aggiunto dell'argento al campione iniziale. Per separare con successo l'argento è necessario che il contenuto d'oro sia al massimo 25%. Diversamente gli atomi di oro circondaeranno alcuni degli atomi di

Tabella 2 - Titolo dell'oro in leghe per gioielleria in oro ottenuto per coppellazione (ISO 11426)

| Legga esaminata | Tipo di lega | Coppellazione in Italia U [%] (s)(a) | Coppellazione in Germania A [%] (s)(a) |
|---|--------------|---|---|
| 333/932 | CG | 333,05 ± 0,16 (8) | 332,96 ± 0,15 (5) |
| 376/904 | CG | 375,86 ± 0,13 (8) | 375,77 ± 0,10 (5) |
| 585.1403 | CG | 585,32 ± 0,13 (7) | 585,27 ± 0,10 (5) |
| 585/1430 | CG | 584,88 ± 0,21 (8) | 585,00 ± 0,35 (5) |
| 585/1451 | CG | 587,74 ± 0,12 (8) | 588,19 ± 0,23 (5) |
| 751/1802 | CG | 750,98 ± 0,07 (7) | 750,70 ± 0,16 (5) |
| 751/1810 | CG | 750,08 ± 0,36 (7) | 749,68 ± 0,32 (5) |
| 755/1885 | CG | 753,27 ± 0,12 (8) | 753,43 ± 0,12 (5) |
| 750/1851 | CG | 751,90 ± 0,14 (8) | 751,90 ± 0,15 (3) |
| 750/1853 | CG | 747,00 ± 0,08 (8) | 747,44 ± 0,07 (5) |
| 585 Pd WG | WG | 584,88 ± 0,08 (8) | 585,00 ± 0,00 (2) |
| 590 Ni WG | WG | 590,30 ± 0,14 (7) | 590,60 ± 0,35 (2) |
| 750 Pd WG | WG | 750,92 ± 0,13 (8) | 750,50 ± 0,00 (2) |
| 760 Ni WG | WG | 759,83 ± 0,12 (8) | 758,90 ± 0,14 (2) |
| 22/Gold G | CG | 917,18 ± 0,11 (7) | 917,30 ± 0,57 (2) |
| Au99/T11 | CG | 988,57 ± 0,14 (8) | 988,60 ± 0,00 (2) |
| Deviazione standard di tutte le determinazioni dell'oro (%) | | s (123) = 0,134 | s (48) = 0,215 |

argento impedendo loro di reagire con l'acido nitrico. In pratica, il contenuto di oro può anche essere più alto del 25% ed arrivare al 34% (9). Il cornetto residuo è formato da oro puro e può essere lavato, seccato e pesato.

Se sono presenti metalli del gruppo del platino insolubili, come iridio e rutenio, questi rimangono nell'oro e causano una sovrastima del contenuto di oro, a meno che non si eseguano ulteriori operazioni per eliminarli. Spesso la loro presenza può essere rilevata osservando la pallina di oro e argento dopo la coppellazione (8). Il nichel ed i metalli solubili del gruppo del platino, come il palladio, sono più difficili da eliminare e, per garantire la loro eliminazione, si devono seguire delle procedure modificate (8). Così, se non lo si esegue in modo corretto, questo metodo ha la tendenza di sovrastimare il contenuto di oro. E' utile conoscere approssimativamente il contenuto di oro del campione, in modo da aggiungere il quantitativo giusto di argento. Come vedremo più avanti, ciò può essere fatto in modo approssimativo ma rapido con la pietra di paragone o con la fluorescenza di raggi X.

Una prova al fuoco tipica richiede circa 2 ore, ma si possono sottoporre

al saggio molti campioni contemporaneamente (talora fino a 100). Se sono presenti nichel o palladio, il tempo di analisi viene allungato rispettivamente di 30 o 50 minuti. Di solito il peso del campione è circa 250 mg, anche se tecniche di microcoppellazione permettono di usare campioni molto più piccoli (circa 10 mg) con conseguente riduzione del tempo di analisi (10). Con campioni così piccoli diventa più difficile garantire che il campione sia rappresentativo di tutta la lega.

Di solito la prova al fuoco permette di ottenere una precisione di circa 2 parti per diecimila, come è dimostrato dai valori della deviazione standard di tabella 2, che sono stati ricavati dalla dettagliata rassegna di Brill (10). Brill nota che l'efficienza della prova al fuoco può essere definita eccellente e le sue buone prestazioni permettono di usarla abitualmente presso gli uffici del saggio per la marchiatura, dove sono analizzati fino a 1000 campioni al giorno. Egli nota anche che, con produzioni di questo livello, la prova al fuoco (coppellazione) non ha rivali in materia di costo. Niente male per un metodo così antico!

2. Pietra di paragone

Si sa che questo metodo risale ai Greci del 6° secolo a.C. anche se vi

sono alcuni indizi che abbia avuto origine in Egitto nel 12° secolo a.C. (1). Nella fig. 4 è mostrata un'antica pietra di paragone ritrovata in Francia. Questa risale alla tarda età del bronzo, circa 8°-7° secolo a.C. (11), e dimostra che già in epoca preistorica l'uso della pietra di paragone era molto diffuso. Si può affermare che questo antico metodo è essenzialmente non-distruttivo. Si basa sullo strofinamento del pezzo di gioielleria sulla superficie di una pietra dura, liscia e leggermente abrasiva (pietra di paragone) in modo da lasciare sulla pietra una traccia del metallo del pezzo in esame.

Accanto ad esso si preparano delle tracce con leghe di riferimento note (bastoncini o stelle di paragone) (fig. 5a); tutte le tracce sono poi trattate con alcune gocce di acidi specifici (acidi di prova), a base di acido nitrico (fig. 5b). Questi acidi reagiscono con i metalli non preziosi e con l'argento e lasciano un segno colorato che, dopo asciugatura, viene confrontato con il colore delle tracce delle leghe di riferimento (fig. 5c). Un colore più scuro indica un attacco chimico più energico, che, a sua volta significa meno oro. E' una prova soggettiva, nella quale si confronta il colore del campione dopo attacco con quello delle tracce delle leghe di riferimento.



Figura 4 - Pietra di paragone da Choisy-au-Bac, Francia (dalla citazione 11)

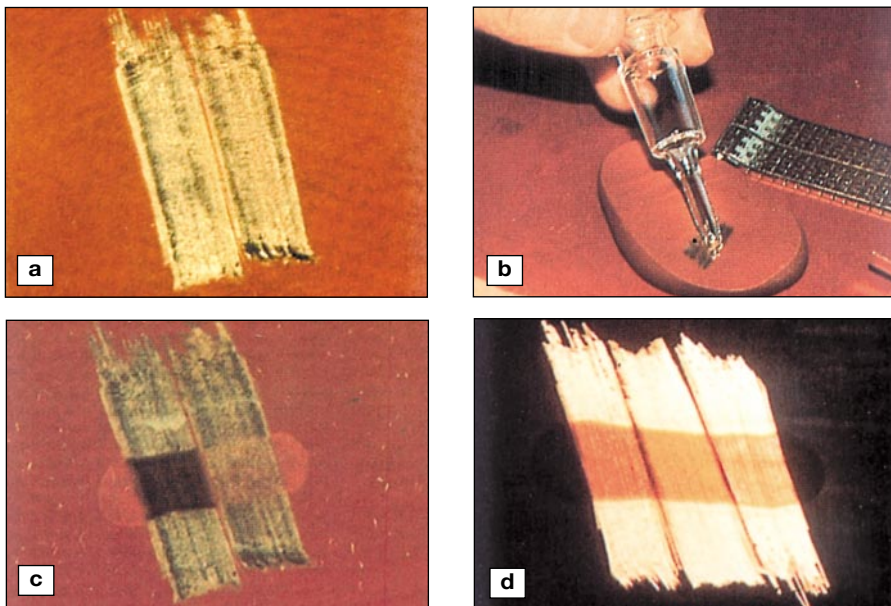


Figura 5 - Prova con la pietra di paragone (dalla citazione 12)

- (a) Tracce ottenute con il campione in esame (a sinistra) e con il bastoncino di riferimento
- (b) Applicazione degli acidi di prova sulle tracce
- (c) Esame visivo delle tracce
- (d) Tracce prodotte da leghe contenenti rispettivamente (da sinistra) 700, 720 e 750 parti per mille di oro



Figura 6 - Attrezzatura per la prova con la pietra di paragone (dalla citazione 12)

La precisione del metodo dipende, in parte, dalla conoscenza del rapporto argento : rame. Oddo afferma che dalle notizie reperibili risulta che si può ottenere al massimo una precisione dell'1-2%. Ciò si accorda bene con i risultati recenti per distinguere le leghe con contenuto di oro leggermente differente, quando la prova è eseguita da una mano esperta (fig. 5d). Chiaramente questa prova non è sufficientemente precisa per determinare un valore definitivo per la marchiatura, ma è una prova rapida, utile come prova di selezione e come prova preliminare prima della

prova al fuoco. Negli uffici del saggio è tuttora usata per quest'ultimo scopo. Non funziona molto bene per gli ori teneri ad alta caratura e per gli ori bianchi. (12).

Come si vede in fig. 6, l'attrezzatura è semplice e poco costosa. Nell'articolo di Wälchli & Vuilleumier (12) sono riportati tutti i particolari di questo metodo, compresi gli acidi di prova.

3. Metodo della densità

L'oro, con una densità di $19,32 \text{ g/cm}^3$, è uno dei metalli più pesanti, mentre i metalli di lega nelle leghe per gioielleria sono molto più leggeri. La densità dell'argento è solo $10,5 \text{ g/cm}^3$ e quella del rame, $8,9 \text{ g/cm}^3$, è ancora più bassa. Perciò, quando si riduce la caratura, diminuisce anche la densità - o peso specifico - delle leghe.

Così gli antichi si accorsero che si poteva usare la misura della densità come indicazione della falsificazione dell'oro.

Il filosofo Archimede, che visse intorno al 287-212 a.C., scoprì il principio, noto a tutti gli studenti, secondo il quale il peso di un solido, quando è immerso in un liquido, è ridotto di una quantità uguale al peso del liquido spostato. Grazie a questo principio, si può misurare la densità di un solido pesandolo prima

nell'aria e poi quando è immerso in un liquido. E' stato riferito (1) che lo stesso Archimede usò questo metodo per controllare se l'orafo che aveva fabbricato una corona per il re Erone aveva aggiunto all'oro dei metalli non preziosi.

Tuttavia fino a molto più tardi, nel 6° secolo d.C., non vi sono notizie dell'uso della misura della densità come metodo quantitativo di assaggio. Seguono parecchi manoscritti più tardi, risalenti dal 10° al 13° secolo d.C., uno dei quali si riferisce al saggio delle leghe oro-argento. Nella fig. 7 è mostrato il suo uso nel 17° secolo a Londra.

Con le bilance analitiche moderne è possibile fare pesate molto precise, per cui, in teoria, si possono fare misure di densità di alta precisione. La misura è non-distruttiva e riguarda l'intero pezzo di gioielleria: con questo metodo non ci sono errori di campionatura!

In pratica tuttavia questo metodo presenta molti problemi. Per prima cosa, che relazione c'è tra la densità ed il titolo in oro? Per le leghe binarie, come oro-argento e oro-rame, la relazione è diretta. Ma raramente le leghe per gioielleria sono formate da leghe binarie e contengono invece tre metalli o più: oro-argento-rame con eventuali aggiunte di zinco, nichel, palladio, affinatori del grano e disossidanti. Così, per un dato contenuto di oro, la



Figura 7 - Misura della densità (in primo piano) a Londra, 17° secolo. In fondo si vede la prova al fuoco (dalla citazione 1)

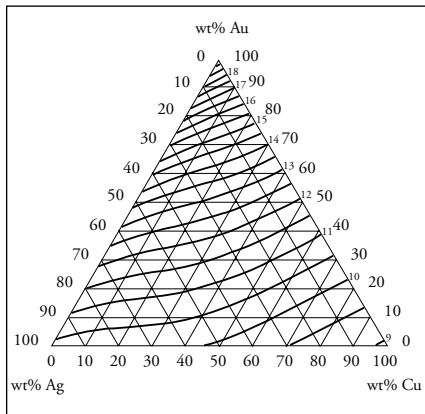


Figura 8 - Densità delle leghe del sistema oro-argento-rame (dalla citazione 13)

densità reale della lega dipende dalla quantità relativa dei metalli di lega. Per gli ori a 18 carati, di solito i valori della densità vanno da 15,15 per gli ori rossi a 16,1 per gli ori bianchi. Si deve notare che il valore della densità di una lega può essere uguale a quello di un'altra lega con differente contenuto di oro. Nella fig. 8, ripresa dal lavoro di Kraut e Stern (13), ciò è chiaramente dimostrato per le leghe ternarie oro-argento-rame.

Il secondo problema pratico è misurare con precisione la densità. Se la gioielleria contiene porosità o inclusioni, il valore della densità apparente misurato sarà troppo basso. È anche difficile accertarsi che, quando si pesa un oggetto in un liquido, non restino intrappolate delle bolle d'aria. Infine un pezzo reale di gioielleria spesso contiene anche leghe per brasatura di composizione (e quindi densità) differente, che complicheranno ulteriormente le cose. Perciò il metodo della densità è semplice, poco costoso, rapido e non-distruttivo, ma non può dare un risultato preciso del saggio. Nel caso migliore, può dare solo una valutazione semi-quantitativa della caratura, a meno che l'oggetto non sia fatto di una lega binaria nota, senza leghe per brasatura. Da qui il suo costante uso nell'esame di monete antiche. Nordt et al. (14) hanno descritto in modo completo questo metodo con alcuni dei suoi limiti.

4. Separazione (Falsa prova al fuoco)

Questo metodo di assaggio è incluso per mostrare un aspetto dell'ignoranza ancora oggi esistente nell'industria di tutto il mondo. Non raramente, ho trovato produttori e cosiddetti saggiatori che affermano di eseguire la prova al fuoco, mentre tutto quello che fanno è porre il campione di lega d'oro nell'acido nitrico, che è la fase di separazione nella prova al fuoco. L'ipotesi è che l'acido nitrico disciolga tutti i metalli non preziosi e l'argento, lasciando inalterato l'oro puro. Ciò non è vero. Tanto per cominciare non tutto l'argento si scioglierà, poiché in parte sarà mascherato dall'oro, a meno che il contenuto di oro non sia 25% o meno. Non vi sono nemmeno garanzie che siano completamente eliminati tutti gli altri metalli non preziosi. Sicuramente è poco probabile che siano rimosse alcune inclusioni non-metalliche, ossidi, ecc. Perciò questo metodo darà sempre risultati falsati per eccesso, per cui può sembrare che un oggetto in oro, che in realtà ha caratura troppo bassa, abbia un contenuto di oro superiore al minimo e quindi caratura corretta.

Questo metodo non è da consigliare!

5. "Penna" elettronica per l'oro

Per misurare il contenuto di oro è possibile acquistare uno strumento portatile poco costoso, (fig. 9). Una sonda o "penna" è appoggiata sulla superficie del pezzo di gioielleria in contatto con un gel conduttore e si legge il contenuto di oro su uno strumento ad essa collegato. Di solito gli strumenti di questo tipo sfruttano il principio del decadimento della



Figura 9 - Penna elettronica

capacità elettrica della superficie e lo mettono in relazione con il contenuto di oro. Questo metodo è rapido e non-distruttivo, ma dipende dalla composizione della superficie. Le misure sono approssimate a 1-2 carati (4-8% in peso). È poco ripetibile e non è mai preciso (15) e dovrebbe essere usato solo come prova rapida per selezionare pezzi con caratura differente.

6. Spettroscopia di fluorescenza di raggi X (XRF)

Questo metodo, noto come "XRF", tende a diffondersi sempre più ed è usato sia nella fabbricazione di gioielleria che nei laboratori di saggio. Con questo metodo la superficie dei pezzi di gioielleria è bombardata con radiazioni, che in generale provengono da un tubo per raggi X. Questa radiazione colpisce gli atomi e costringe gli elettroni a

cambiare livello energetico (orbita), con emissione di altri raggi X (fig. 10), per cui si usa il termine "fluorescenza". La radiazione emessa è raccolta e misurata con uno spettrometro. La cosa importante è che i raggi X emessi dagli atomi eccitati hanno una energia ben definita ed una lunghezza d'onda caratteristica dell'atomo che li ha emessi. Perciò metalli differenti emettono raggi X con lunghezza

d'onda differente. La quantità di energia emessa dipende dal numero relativo di atomi di quel metallo presenti nel campione. Se misuriamo quell'energia, possiamo determinare la quantità di metallo presente. Nella fig. 11 è mostrato uno spettro tipico di una lega d'oro a 14 carati.

Questo metodo è non-distruttivo, ma la misura è eseguita solo su un piccolo campione della superficie del pezzo, di solito uno strato spesso da 10 a 50 micrometri, secondo la composizione della lega ed il metallo da determinare. Perciò diventa critico il fatto di garantire che il campione della superficie sia rappresentativo del volume della lega. Elettroplaccature o trattamenti chimici, come il bombing o il decapaggio acido, che modificano la composizione della superficie, alterano i risultati dell'analisi. Si possono eseguire le misure in un solo punto, o facendo una media su più punti disposti su una linea o su un'area, facendo scorrere il raggio sulla superficie. In quest'ultimo modo si può ottenere una mappa della distribuzione dei vari elementi.

Per ottenere le misure più esatte, la superficie deve essere pulita, piana e lucida e deve avere almeno 3 mm di diametro. Le superfici curve riducono la precisione, poiché i raggi X vengono dispersi.

Di solito le misure richiedono circa 2-3 min. e lo strumento calcola i risultati in modo automatico. La precisione aumenta al crescere del tempo di misura.

Le basi fisiche di questo metodo sono complicate e non è il caso di scendere qui nei dettagli, poiché Kloos ha recentemente scritto una rassegna su questo argomento (16). Basti dire che ci sono effetti di interazione di matrice tra i vari metalli per cui, per ottenere un'analisi precisa, i dati grezzi raccolti devono essere corretti. Come noterete nella fig. 11, può esservi sovrapposizione tra lunghezze d'onda vicine e, per separare i differenti metalli, queste devono essere separate per via matematica.

A causa del loro scarso potere risolvente, gli strumenti meno costosi possono non essere in grado di separare *quantitativamente* metalli con curve che si sovrappongono. Nelle leghe d'oro, lo zinco è un

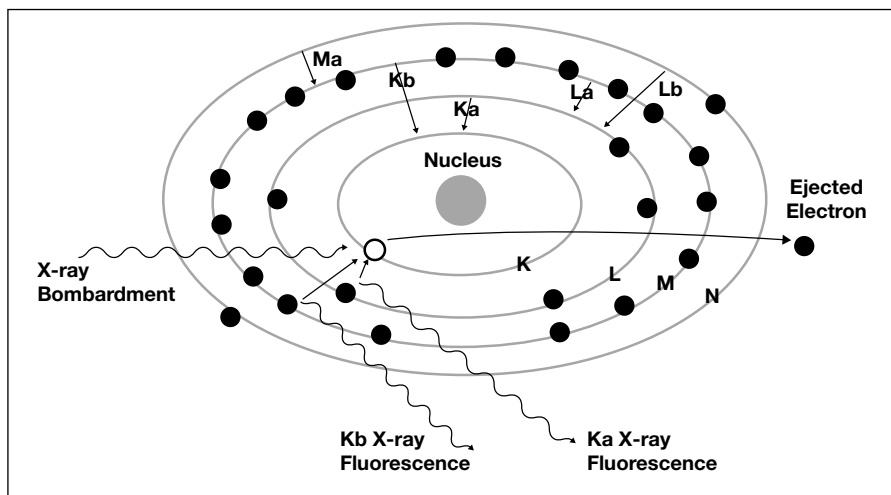


Figura 10 - Fluorescenza di raggi X: effetto fotoelettrico (dalla citazione 16)

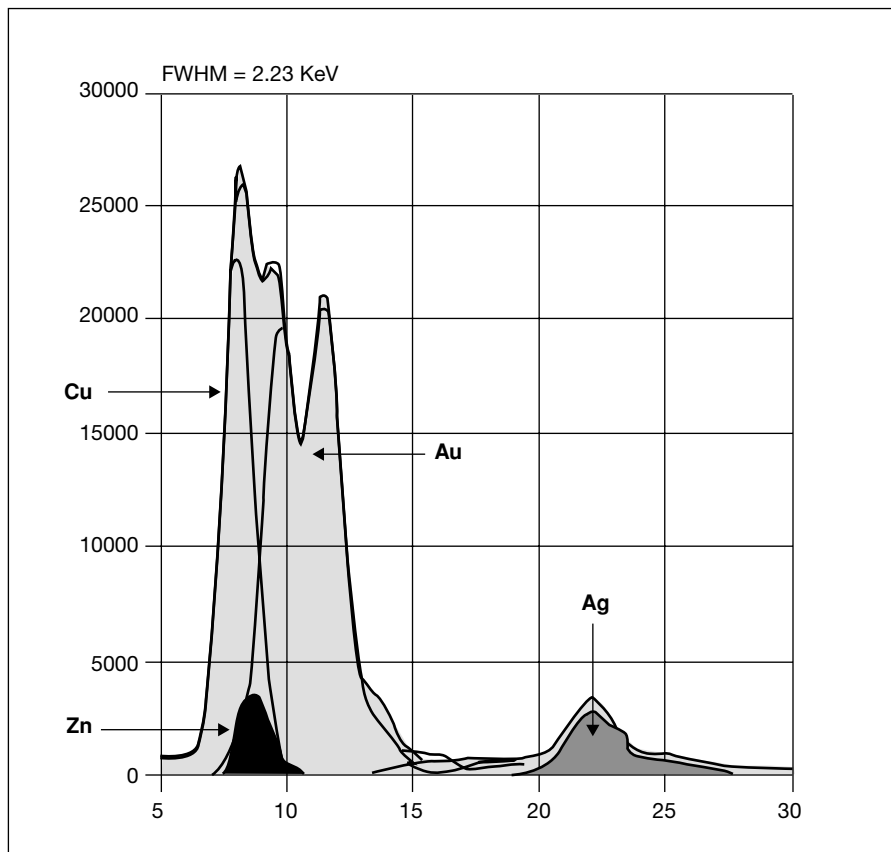


Figura 11 - Spettro di raggi X di un oro giallo a 14 carati (dalla citazione 16)

esempio tipico di questo problema.

Di conseguenza la precisione di questo metodo dipende, oltre che dalle condizioni fisiche della misura, dai programmi matematici di correzione. Quindi, se si vogliono ottenere misure precise per l'oro, lo strumento deve sapere quali metalli sono presenti e misurarli tutti.

Gli spettrometri di uso più comune sono quelli del tipo a dispersione di energia, che raccolgono e misurano simultaneamente l'intero spettro di raggi X e permettono di analizzare tutti i metalli presenti. Gli spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda, che misurano solo un metallo per volta, sono più precisi, ma più costosi.

Si può migliorare in modo significativo la precisione delle misure tarando lo spettrometro con leghe standard di composizione nota e vicina a quella del campione in esame. In alcuni apparecchi questa taratura è fatta dal costruttore ed è memorizzata nello strumento, per cui lo si può usare senza ulteriori tarature. Secondo Brill (10), nelle condizioni ottimali con XRF si può misurare il contenuto di oro con la precisione di 0,75‰ (parti per mille), ma con la microXRF, caratteristica di molti strumenti usati per il saggio, con un tempo di misura di 3 min., si può ottenere una precisione di 0,2-0,3%. Nei loro studi su questo metodo, Marucco e Stankiewicz (17) hanno dimostrato che si può raggiungere una precisione dello 0,12%.

Perciò la XRF non è abbastanza precisa per la marchiatura "hallmarking", ma si avvicina ai requisiti necessari e sta migliorando ogni anno. Essa trova largo impiego negli uffici del saggio per le prove preliminari sulla gioielleria, in alternativa alla pietra di paragone. La

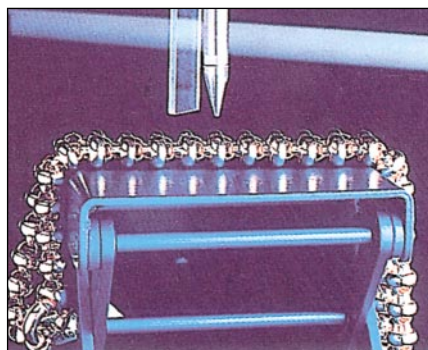


Figura 12 - Analisi XRF di elementi sferici di una catena di oro colorato (dalla citazione 10)



Figura 13 - Strumenti XRF tipici: (a) Spectro Analytical Inc (b) Strumento installato presso un rivenditore in India

si può anche usare per esaminare parti diverse di un pezzo di gioielleria, per esempio per vedere se sono stati usati componenti o leghe per brasatura con caratura più bassa (fig. 12), o se il pezzo è stato placcato con oro o se le leghe per brasatura contengono cadmio. Ciò può aiutare a scegliere il punto in cui effettuare il prelievo del campione per la prova al fuoco. Questo metodo è rapido e molto versatile e permette di determinare tutti i metalli presenti nei pezzi di gioielleria.

La XRF trova poi applicazione crescente nella fabbricazione di gioielleria come metodo di controllo della qualità, non solo per la concentrazione dell'oro, ma anche per l'analisi completa delle leghe per gioielleria e del rottame. In India, una catena di vendita di gioielleria di fascia alta ha installato in tutti i suoi negozi degli apparecchi XRF (fig. 13b), in modo che i clienti possono controllare che la gioielleria acquistata abbia la caratura corretta. In tre minuti viene stampato un certificato di garanzia.

Vi sono numerosi costruttori commerciali di strumenti XRF e molti di essi costruiscono modelli su misura per il saggio di leghe d'oro e di gioielleria: nella fig. 13 sono mostrati due esempi. Prezzo e prestazioni variano. Per esempio, i modelli meno costosi possono essere dotati di un contatore proporzionale, che ha solo una risoluzione dello 0,5%, mentre i modelli più costosi sono dotati di contatori allo stato solido, con una risoluzione più elevata (50 ppm). Però questi ultimi costano circa 6 volte di più. Un costo tipico per apparecchi adatti al nostro scopo è di US\$ 20.000-35.000, in funzione delle prestazioni e degli accessori richiesti.

7. Spettrometria per assorbimento atomico

La spettrometria per assorbimento atomico (AAS), che fa uso di uno spettrometro per più elementi (fig. 14) è un altro metodo utilizzabile per il saggio della gioielleria in oro, usando campioni solidi o in soluzione. I campioni solidi sono sottoposti a sputtering (bombardamento ionico) come catodi ed il vapore prodotto viene misurato con la tecnica dell'assorbimento atomico. Un'altra possibilità è la AAS con soluzioni, che fa uso di campioni disciolti in acqua regia, però secondo Brill (10) le soluzioni campione di oro non sono stabili, per cui la AAS non è economica come la spettrometria ICP.

Con la microAAS si usano campioni di soli 10 mg, ma Brill afferma che i risultati sono meno buoni di quelli della spettrometria ICP. Per queste ragioni qui non parleremo ulteriormente della AAS. Nei casi migliori la precisione del metodo è dello 0,1%, per cui non è adatto come prova standard per la determinazione del titolo per la marchiatura.

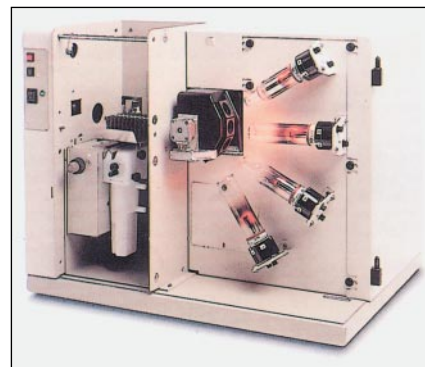


Figura 14 - Spettrometro ad assorbimento atomico (dalla citazione 10)

8. Spettrometria con plasma accoppiato induttivamente (ICP)

La spettrometria di soluzioni con plasma accoppiato induttivamente (ICP) è un serio concorrente della prova al fuoco per il saggio delle leghe per gioielleria ed è molto usata in molti laboratori analitici per i metalli preziosi. Per gli ori bianchi contenenti nichel o palladio, ICP ha il vantaggio della sua maggior selettività per i vari elementi (10). Questo metodo permette di eseguire un'analisi completa del campione d'oro e questo è un vantaggio in più rispetto alla prova al fuoco. L'uso dell'ICP per la determinazione dell'oro nella gioielleria è stato discusso dettagliatamente da Brill (18).

Con questo metodo, una soluzione acquosa del campione d'oro pesata e tamponata viene nebulizzata ed iniettata in una fiamma di plasma (fig. 15) e lo spettro di emissione è analizzato in spettrometri multielementari, con misura simultanea di uno standard interno di ittrio. L'intensità dell'emissione è posta in relazione con la quantità di metallo presente. E' richiesta una taratura con soluzioni di leghe standard. Con la microICP si possono usare campioni di circa 10-20 mg. Per l'oro, la precisione è di 1 parte per mille.

Rispetto alla prova al fuoco, la ICP possiede parecchi vantaggi:

- la rapidità è simile a quella della prova al fuoco,
- nel caso di ori bianchi al nichel e al palladio, la rapidità è maggiore,
- sono sufficienti campioni più piccoli,
- non vi sono interferenze da parte di platino, rodio e iridio,



Figura 15 - Fiamma di plasma in uno spettrometro ICP (dalla citazione 10)



Figura 16 - Apparecchio per spettrometria con plasma accoppiato induttivamente (dalla citazione 18)

- vengono determinati nello stesso tempo gli altri elementi di lega, compresi gli elementi in tracce,
- non vi è emissione di fumi tossici di piombo, come nella prova al fuoco,
- il processo può essere automatizzato (19).

Il principale svantaggio della ICP risiede nel costo, che di solito è circa US \$ 150.000. Perciò è usato solo nei laboratori degli uffici del saggio più importanti e nelle grosse aziende produttrici di metalli preziosi e di gioielleria (fig. 16).

Confronto tra i vari metodi

Come già detto, la prova al fuoco (coppellazione) è il metodo standard di riferimento con il quale si devono confrontare tutti gli altri metodi. Malgrado la sua età, è ancora il metodo più preciso. Nella sua rassegna, Brill (10) fornisce molti dati su questi confronti per quanto riguarda il saggio dell'oro nelle leghe per gioielleria, dimostrando chiaramente la superiorità della prova al fuoco rispetto a tutti gli altri metodi.

Il problema di quale metodo usare per il saggio della gioielleria in oro si sposta quindi sulle necessità specifiche.

1. Determinazione del titolo per la marchiatura

La prova al fuoco garantisce la massima precisione. La spettrometria ICP ha precisione poco inferiore ed offre parecchi vantaggi, tra i quali vi è la possibilità di avere un'analisi completa. Il suo principale svantaggio risiede nel costo. Quanto a precisione, la XRF non è altrettanto buona, anche se sta migliorando, ma ha il vantaggio di essere non-distruttiva. Il suo principale difetto consiste nel fatto che la misura è eseguita solo su un sottile strato

superficiale che può non essere rappresentativo della composizione di tutta la lega.

La pietra di paragone e la XRF possono essere usate per una determinazione preliminare approssimata. La XRF offre il vantaggio di poter esplorare rapidamente i pezzi per identificare eventuali punti critici e per aiutare a scegliere il punto in cui prelevare i campioni.

2. Controllo di qualità durante la produzione

Per un saggio preciso dell'oro la prova al fuoco resta il metodo preferibile, ma la XRF viene sempre più applicata e la sua precisione è sufficiente per la maggior parte degli scopi, poiché è un metodo rapido, che permette un'analisi completa degli elementi di lega.

3. Prova di selezione rapida per una determinazione approssimata della caratura

La pietra di paragone è ancora utile per questo scopo: è veloce, poco costosa ed è portatile. La XRF è altrettanto veloce ed è più precisa, ma è più costosa. Entrambe queste prove sono non-distruttive. Per questo scopo si può anche usare la penna elettronica, che però non fornisce risultati ripetibili.

Riassunto

Nella tabella 3 sono riportate notizie riassuntive sui vari metodi. Il costo delle apparecchiature è solo indicativo. Il costo della prova al fuoco dipende dal numero di campioni analizzati al giorno. Quando questo numero è piccolo, i costi di investimento sono inferiori a quelli riportati.

Nella sua rassegna, Brill (10) indica anche i costi operativi annuali, basandosi sull'esecuzione di centinaia di analisi al giorno.

Sviluppi futuri

Come abbiamo visto, il metodo più antico, la prova al fuoco, continua anche oggi a dominare. Offre numerosi vantaggi, tra i quali la precisione, anche se si può determinare solo il contenuto di oro. Abbiamo già citato i continui miglioramenti del metodo XRF ed è ragionevole pensare che possa

Tabella 3 - Confronto tra i metodi per il saggio

| Metodo | Versatilità del campione | Dimensioni | Precisione | Limiti | Costo della apparecchiatura |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|------------|--|-----------------------------|
| Prova al fuoco | Solo l'oro | ~ 250 mg | 0,02% | Modifiche per Ni e Pd | Moderato \$50.000 |
| ICP | Analisi completa | ~20 mg | 0,1% | - | Alto \$150.000 |
| XRF | Analisi completa | Non-distruttiva | 0,1 - 0,5% | Strato superficiale, campioni piani | Moderato \$25.000+ |
| Pietra di paragone | Solo l'oro | Quasi non-distruttiva | 1-2% | Inadatta per alte carature e per gli ori bianchi | Basso \$100 |
| Penna elettronica | Solo l'oro | Non-distruttiva | 4-8% | Non ripetibile | Basso \$200 |
| Densità | Solo l'oro | Non-distruttiva | Scarsa | Solo per leghe binarie | Basso \$500 |

diventare un metodo abbastanza preciso per la determinazione del titolo. Ciò dipende dal miglioramento dei rivelatori e del software. Nei rivelatori allo stato solido ci sono continui progressi.

Un uso più ampio della spettrometria ICP è poco probabile, a meno che non venga ridotto di molto il costo degli apparecchi necessari.

Recentemente è stato messo a punto l'uso di laser per marciare la gioielleria (20, 21). Si può pensare di introdurre i vapori metallici generati dall'incisione con laser in uno spettrometro di emissione atomica, per eseguire direttamente un'analisi, secondo quanto proposto da Brill (10) nella sua rassegna. Se si potesse concretizzare questa idea, si potrebbe pensare che gli antichi metodi per il saggio dell'oro saranno finalmente sostituiti da quelli moderni.

Conclusioni

In questa rassegna si è visto che, anche se i metodi strumentali moderni offrono molte possibilità per il saggio dell'oro, metodi antichi come la prova al fuoco e la pietra di paragone continuano a giocare un ruolo importante, grazie alle loro favorevoli caratteristiche. Nel caso della prova al fuoco, sono importanti precisione e basso costo. Tuttavia la XRF continua a fare progressi e ad ampliare il suo campo di applicazione.

Il metodo scelto per il saggio dipenderà dal tipo di applicazione e dal costo delle apparecchiature. Per quest'ultimo motivo, la spettrometria ICP troverà solo applicazioni limitate.

Bibliografia

- 1 Oddy, A. - "Il saggio nell'antichità", *Gold Bulletin*, **16**(2), 1983, 52-59.
- 2 Jacobson, D.M. - "Il bronzo di Corinto e l'oro degli alchimisti", *Gold Bulletin*, **33**(2), 2000, 60-66.
- 3 Grimwade, M.F. - "Arricchimento superficiale delle leghe d'oro per gioielleria - Doratura per impoverimento", *Gold Technology* n° 26, luglio 1999, 16-23.
- 4 Rushforth, R.W.E. - "Una politica internazionale per il titolo: chimera o realtà?", Atti del Simposio di Santa Fe, 1999, 461-485, pubbl. Met-Chem Research Inc.; anche *Gold Technology* n° 27, novembre 1999, 21-29.
- 5 Corti, C.W. - "La qualità nella produzione di gioielleria - Oltre il 2000", *Atti del Simposio di Santa Fe*, 1998, 1-31, Met-Chem Research Inc. Vedere anche "Editoriale", *Gold Technology* n° 29, estate 2000, 30-31.
- 6 Shepherd, O.C. e Dietrich, W.F. - "Prova al fuoco", 1940, ristampato da Met-Chem Research Inc., USA, 1989.
- 7 Smith, E.A. - "Campionatura e saggio dei metalli preziosi", 2a edizione, 1947, ristampato da Met-Chem Research Inc., USA, 1987.
- 8 "Saggio e raffinazione della gioielleria in oro", World Gold Council, Londra, 1997.
- 9 I. Bayley, Birmingham Assay Office (Ufficio del Saggio di

- Birmingham), Comunicazione privata, 2001.
- 10 Brill, M. - "Analisi delle leghe d'oro", *Gold Technology* n° 22, luglio 1997, 10-25.
 - 11 Eluère, C. - "Un pietra di paragone preistorica dalla Francia" *Gold Bulletin*, **19**(2), 1986, 58-61.
 - 12 Wälchli, W. e Vuilleumier, P. - "L'analisi con la pietra di paragone", *Gold Technology* n° 3, gennaio 1991, 9-18.
 - 13 Kraut, J.C. e Stern, W.B. - "Densità delle leghe oro-argento-rame e suo calcolo dalla composizione chimica" *Gold Bulletin*, **33**(2), 2000, 52-55.
 - 14 Nordt, P.N., Hill, W.C. e Rohr, K.L. - "Applicazioni pratiche della misura del peso specifico alla fabbricazione di gioielleria in platino - Usi e limiti del principio di Archimede", in *Platinum Manufacturing Process*, Vol. III, 1997, 38-47, pubbl. PGI, USA.
 - 15 Johnston, P.V.A. - *Atti della 16a Conferenza Internazionale sui Metalli Preziosi*, 1992, 205, pubbl. IPMI, USA.
 - 16 Kloos, D. "Analisi EDXRF di leghe d'oro per gioielleria con micro-EDXRF usando un contatore proporzionale", Atti della 24a Conferenza Internazionale sui Metalli Preziosi, giugno 2000, pubbl. IPMI, USA.
 - 17 Marucco, A. e Stankiewicz, W. - "Messa a punto di un metodo di analisi spettrometrica XRF per la determinazione dell'oro nelle leghe d'oro per gioielleria", *Gold Technology*, n° 24, settembre 1998, 14-22.
 - 18 Brill, M. e Wiedemann, K.H. - "Determinazione dell'oro nelle leghe d'oro per gioielleria mediante spettrometria ICP", *Gold Bulletin*, **25**(1), 1992, 13-26.
 - 19 Brill, M. - "Laboratorio ICP robotizzato per l'analisi dei metalli preziosi", *Gold Bulletin*, **28**(2), 1995, 38-53.
 - 20 Anon. - "Progressi nella marchiatura con laser dei metalli preziosi", *Gold Technology* n° 24, settembre 1998, 11-12.

21 “L’incisione con laser crea immagini dettagliate”, *The Anchor* (Bollettino dell’Ufficio del Saggio di Birmingham), primavera 2000, pag. 1.

Ringraziamenti

Questa rassegna è un adattamento di una memoria presentata al Simposio di Santa Fe sulla tecnologia di fabbricazione della gioielleria, che si è svolto ad Albuquerque, N.M., USA, nel maggio 2001.

Ringrazio le molte persone e le aziende che mi hanno fornito consigli e informazioni. Tra questi vi sono Don Kloos e CMI International, poi

Michael Haschke, Roentgenanalytik Messtechnik GmbH per il loro aiuto e le informazioni su XRF, Mark Grimwade e Peter Raw per il loro materiale, tratto dai seminari WGC, che è servito come base per questo articolo, e Ian Bayley dell’Ufficio del Saggio di Birmingham. Ho preso molto da articoli di Andrew Oddy, British Museum e del Dr. Manfred Brill (in precedenza con W.C. Heraeus GmbH). Molte figure sono state tratte dalle pubblicazioni citate. La fig. 9 è pubblicata per gentile concessione di Rio Grande, USA e la fig. 13 per gentile concessione di Spectro and Titan Industries, India.

“MABOR”

Magnesia Refractory Cupels & Bullion Blocks

(Serving the Gold Industry for more than 100 Years)

Used by Fire Assaying establishments, Precious Metal Refiners, Jewellery Manufacturers and Hall Marking Laboratories in more than 50 Countries.

Contact for your nearest Distributor:

**Syndicate Exports Pvt. Ltd.,
PO Box 7012
Coimbatore 641 043
Tamil Nadu
India**

**Tel: + 91 422 445953
Fax: + 91 422 434019
E-mail: sep@vsnl.com**

(AN ISO 9002 COMPANY)