

УДК 669.215.218.001.2:343.977

Определение основных и неосновных компонентов сплавов золота при криминалистическом исследовании

А. В. Фесенко, Н. Г. Миловзоров

АНАТОЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ФЕСЕНКО — доктор технических наук, заслуженный деятель науки РФ, командир войсковой части 34435. Область научных интересов: криминалистика.

НИКОЛАЙ ГЕННАДИЕВИЧ МИЛОВЗОРОВ — старший эксперт войсковой части 34435. Область научных интересов: применение рентгеновского спектрального анализа и масс-спектрометрии в криминалистике.

101000 Москва, Центр, в/ч 34435.

Самородное золото, ювелирные и технические изделия из золота, золотые слитки кустарного производства являются традиционными объектами криминалистических исследований. На исследование эксперту ставятся вопросы о пробе, составе и марке материала объектов, об их происхождении (диагностическая задача), а также об общей родовой, групповой принадлежности и тождестве сравниваемых объектов (идентификационная задача).

В настоящей работе рассматриваются методы определения элементного состава сплавов золота с учетом криминалистической специфики.

Требования к аналитическим методикам в криминалистике

Для установления марки золотого сплава и выявления индивидуальных признаков состава недостаточно определить только содержание золота. Применительно к задачам криминалистики первое требование к аналитическим методикам можно сформулировать так: используемая методика должна обеспечивать многоэлементный анализ в широком диапазоне определяемых концентраций (от 0,01 до 100 % масс.). Следующим требованием к методике для исследования объектов из благородных металлов, в особенности ювелирных изделий, является недопустимость изменения их внешнего вида в процессе анализа. Что касается метрологических требований, то необходимая для решения криминалистических задач погрешность анализа различна для объектов разного типа. Так, по ГОСТ Р 51152–98 «Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки» [2] на ювелирные сплавы из золота величина допустимого отклонения содержания элементов от

номинального значения — ремедиума составляет для золота 0,25, серебра 0,3—0,5, платины 0,5, палладия 0,3—0,5, цинка 0,3—0,4, никеля 0,3—0,5 % (масс.). Для установления соответствия состава исследуемого сплава составу предусмотренной ГОСТом марки достаточно, чтобы погрешность анализа не превышала указанных в стандарте величин ремедиума. Этот же подход справедлив и в случае анализа сплавов золота технического назначения, регламентируемых ГОСТом 6835-80 «Золото и золотые сплавы. Марки» [3].

Если установлено, что качественный состав исследуемого сплава отличается от составов, предусмотренных ГОСТом, то требования к точности определения задаются в зависимости от конкретной ситуации. При анализе исследуемых материалов из золота и его сплавов необходимо учитывать, что в России для ювелирных и бытовых изделий из золота приняты четыре пробы: 375, 500, 585, 750, по содержанию золота пробы различаются на величину от 5,0 до 20,8 % (масс.). Поэтому относительная погрешность определения золота, равная 5%, достаточна для оценки пробы. При проведении сравнительных исследований, например с целью установления принадлежности к одной партии, слитку, изделию и т.д., требования к точности определения основных компонентов могут быть значительно выше.

Традиционные методы анализа в криминалистике

Наиболее распространенным и точным методом определения золота, а также серебра в сплавах является пробирный анализ. Пробирным анализом называется метод количественного определения металлов (главным образом благородных), основанный на сплавлении анализируемой пробы с сухими реагентами и гравиметрическом анализе полученного сплава. Применяется для исследования руд, продуктов их обогащения, сплавов, различных изделий и т.д. [4]. Для оценки содержания золота анализируемую пробу можно сплавлять с кадмием [5]. По ГОСТ [6] рекомендуется сплавление со свинцом. Данный метод предназначен для определения золота и серебра в золотых сплавах. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $p = 0,95$ не должны превы-

* Распознавание конкретных объектов, определение их природы, происхождения, назначения, областей применения и т.д. [1].

** Установление родовой принадлежности — это отнесение объекта к конкретному множеству в соответствии с принятой в науке и технике классификацией; установление групповой принадлежности — отнесение объекта к множеству ему подобных по признаку общности происхождения или условий существования [1].

шать для золота 0,05% (масс.), для серебра 0,10 % (масс.). Для коррекции систематической погрешности одновременно проводят анализ стандартного образца, и полученные для исследуемых проб результаты корректируют на разницу номинального содержания и установленного при анализе стандартного образца. Метод обладает высокими точностными характеристиками. Как правило, величины систематической и случайной погрешностей определения для золота пробы 750 составляют 0,01 и 0,02 % (масс.), соответственно [7, 8].

К недостаткам пробирного метода относятся невозможность качественного и количественного определения легирующих компонентов, разрушение образца (масса аналитической пробы составляет 250 мг), значительная продолжительность анализа (не менее 2 ч), необходимость утилизации отходов (пары свинца, неорганические кислоты). Эти недостатки стимулировали поиск альтернативных методов исследования состава ювелирных сплавов.

Наиболее известным экспрессным способом определения содержания золота в сплаве является опробование на пробирном камне (кремнистый сланец черного или коричневого цвета). Анализ проводят следующим образом. На пробирный камень наносят линии исследуемого образца и эталонов известного состава (так называемых пробирных игл). Линии смачивают растворами специальных реактивов и путем сравнения окраски линий оценивают содержание золота. Например, если после воздействия реактива линия образца стала светлее линии эталона, то значит, содержание золота в образце выше, чем в эталоне. Помимо экспрессности метод имеет еще одно важное преимущество: при исследовании сохраняется товарный вид изделия (масса отбираемой пробы составляет 0,01—0,1 мг [9]). Опытный пробирер может определить содержание золота в сплаве пробы 585 с погрешностью 0,2—0,5 % (масс.) [5]. Однако проведенные нами по данным работы [10] расчеты показали, что случайная погрешность определения золота ($\rho = 0,95$, $n = 5$) может достигать 1,2 % (масс.), а систематическая — 1,5 % (масс.). Главным же недостатком является в том, что метод не позволяет определять содержание других элементов основы.

Один из древнейших способов установления содержания золота основан на измерении плотности сплава. Идея предложена Архимедом — первым известным нам криминалистом [11]. В работе [12], посвященной изучению возможностей денситометрии ювелирного золота, показано, что для точного определения содержания золота путем измерения плотности необходима информация о природе сплава, для чего рекомендовано использовать метод рентгенофлуоресцентного анализа. Концентрацию золота предложено рассчитывать по формуле [12]:

$$C_{\text{Au}} = A + B \frac{1}{\rho}$$

где ρ — плотность; A и B — коэффициенты, рассчитываемые по результатам измерений с использованием стандартных образцов того же типа, что и исследуемый объект.

Данный метод пригоден для подтверждения подлинности древних монет, изменение внешнего вида которых категорически недопустимо (нельзя даже проводить опробование на пробирном камне). В дополнение к методике [12] дадим следующие рекомендации по денситометрическому анализу. Ввиду того, что плотность сплава зависит от содержания легирующих компонентов, а старинные монеты имеют разный качественный состав, при установлении подлинности представляется разумным проводить сличительный анализ с подобной монетой, подлинность которой не вызывает сомнений. Обращаем внимание на то, что данным методом нельзя исследовать «дуптое» золото, изделия, имеющие фрагменты из других материалов, а также нельзя определять легирующие компоненты.

Изучение состава сплавов золота можно проводить классическими химическими методами, основанными на сепарации элементов. Один из наиболее простых способов такого определения золота приведен в [13]. Пробу растворяют в водных растворах кислот, в частности соляной кислоты, при нагревании, при этом образуются соли. Выпавший осадок хлорида серебра отфильтровывают. Оставшееся в фильтрате золото осаждают путем добавления сульфида натрия и определяют гравиметрически. Методики определения благородных металлов гравиметрическим и титриметрическим методами описаны в монографии Бимиша (Bimish) [14]. Методики «мокрой» химии, как правило, являются эталоном точности, но они чрезвычайно трудоемки в случае проведения полного элементного анализа и особенно при определении содержания благородных металлов-примесей в основном благородном металле [15]. Для практики криминалистических исследований эти методики не пригодны.

Инструментальные методы анализа в криминалистике

Другим подходом к исследованию образцов сплавов золота является применение инструментальных методов анализа. Согласно имеющимся публикациям, наиболее применимы для этой цели методы атомно-абсорбционного анализа, эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентная спектроскопия с дисперсией по длине волны и по энергии. Аналитические работы в этом направлении, как правило, инициированы производителями аналитического оборудования и пока еще немногочисленны.

Анализ по методам атомно-абсорбционной спектроскопии и эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой требует перевода исследуемой пробы в раствор. Отметим, что при растворении в соляной кислоте ювелирных сплавов золота с высоким содержанием серебра (более 10 % масс.) происходит выпадение в осадок хлорида серебра. Однако, по мнению ряда авторов [7, 16], осаждение хлорида серебра не влияет на определение золота и других компонентов сплава.

Можно выделить три основных способа подготовки проб сплавов золота к анализу.

1. Растворение в смеси соляной и азотной кислот [7, 15, 16]. Вскрытие проб массой 20—200 мг проводят при нагревании. В случае осаждения хлорида серебра осадок можно растворить в водном аммиаке (1:1).

2. Растворение пробы массой 10 мг в тех же кислотах при нагревании в микроволновой печи [17]. Этот

способ значительно уменьшает продолжительность стадии пробоподготовки. Для сравнения: полное растворение платиносодержащих сплавов обычным способом занимает около суток, а с использованием микроволновой печи — 10 мин.

3. Растворение в 52%-ной азотной кислоте, что позволяет избежать выпадения хлорида серебра [18].

Обсудим опыт применения указанных выше методов спектрального анализа для исследования состава сплавов золота.

В работах [16, 17] анализировали ювелирные сплавы золота методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. В первой работе объектом анализа были четырех- (Au, Ag, Cu и Zn) и трехкомпонентные (Au, Ag, Cu) сплавы, содержащие от 37,7 до 76,2 % (масс.) золота. Подготовку проб массой 200 мг осуществляли первым способом. Определяли все основные компоненты сплава. Сумма измеренных концентраций варьировала от 99,75 до 100,52 % (масс.). Случайная погрешность определения золота ($p = 0,95$) составила 0,3 % (масс.), систематическая погрешность не превышала 0,5 % (масс.). Вся процедура занимала 4 ч.

В работе [17] определяли содержание золота в сплавах пробы 750, включающих Au, Ag, Pt, Cu и Cd. Вскрытие пробы проводили вторым способом. Случайная погрешность определения золота варьировала от 0,6 до 0,9 % (масс.) ($p = 0,95$, $n = 4$), систематическая погрешность не превышала 0,7 % (масс.).

Главными недостатками методик атомно-абсорбционного спектрального исследования сплавов золота являются высокая погрешность измерения и трудоемкость. Трудоемкость связана, во-первых, с длительностью многоэлементного анализа (можно определять содержание не более шести элементов одновременно, и то не на всех приборах) и, во-вторых, с небольшим диапазоном определяемых концентраций (три порядка), что вынуждает проводить дополнительные операции разбавления и повторные измерения. Тем не менее при необходимости этим методом можно определять весьма широкий набор элементов. Например, в работе [19] при исследовании самородного золота измеряли содержание тринадцати элементов (Au, Ag, Mg, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Pt, Pd, Rh, Ir и Ru).

Оригинальный способ оценки состава исследуемого материала описан в работе [20]. Он заключается в атомно-абсорбционном измерении штриха исследуемого сплава, полученного при соприкосновении образца с графитовой подложкой, которая затем помещается в графитовую печь. На наш взгляд, ввиду неопределенности массы образующегося следа металла на подложке получение количественных результатов этим способом невозможно.

Перспективным методом, позволяющим определять элементный состав сплавов золота в диапазоне концентраций от 10^{-4} до десятков % (масс.), является эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. В последние годы достигнуто качественное улучшение системы детектирования спектрометров. Это связано с разработкой матричных твердотельных детекторов, которые имеют более широкий динамический диапазон по сравнению с традиционными фотоэлектронными умножителями и в отличие от многоканальных анализаторов позволяют снимать весь спектр, а не его участки. Последнее достоинство открывает новые возможности обработки спектральной инфор-

мации — стало возможным выбирать точки коррекции фона и проводить математическую обработку в случае наложения спектральных линий [21].

Отмечаются следующие достоинства данного метода при анализе благородных металлов [22]: широкий динамический диапазон, отсутствие в плазме химических реакций, влияющих на результаты анализа, высокая чувствительность по отношению к благородным металлам. Сходимость результатов параллельных измерений весьма высокая. Например, при прямом определении золота в сплаве 10К (41,7 % масс.) случайная погрешность не превышает 0,05 % (масс.) ($p = 0,95$, $n = 10$) [23]. Влияние матрицы существенно ниже, чем в атомно-абсорбционном спектральном методе, но все же остается значительным. Влияние матрицы в основном проявляется в изменении вязкости исследуемых растворов, что приводит к изменению условий работы распылительной системы; в изменении температуры плазмы, вызванном матричными элементами; в спектральных наложениях линии матрицы на аналитическую линию определяемого элемента [24—26].

Главная проблема, возникающая при определении основных компонентов сплава, связана с тем, что они сами являются матрицей. Поэтому разная степень разбавления образцов и вариации соотношения концентраций элементов основы могут привести к неконтролируемым изменениям аналитического сигнала, и, следовательно, к увеличению погрешности анализа.

Для решения этой проблемы предложено два способа.

Первый подход [15, 27—29] заключается в том, что для проведения измерений с высокой точностью используют три методических приема. Во-первых, для того, чтобы градуировочные и исследуемые растворы (получают растворением аналитической пробы массой 100 мг первым способом, см. выше) были стабильны, их сильно подкисляют до концентрации соляной кислоты 17 % (масс.) (50 % об.). При такой концентрации кислоты в растворе удерживается 50 мг/л серебра, причем растворы остаются пригодными для измерений в течение долгого времени. Во-вторых, для того, чтобы сам исследуемый золотой сплав перестал быть матрицей, проводят буферирование сплава медью (10 г/л) и натрием (1 г/л); для сравнения: суммарная концентрация элементов анализируемой пробы составляет всего 0,1 г/л. В результате влияние пробы на процессы распыления и на температуру горения плазмы становится незначительным. В-третьих, для коррекции дрейфа спектрометра вводят внутренний стандарт — иттрий в концентрации 20 мг/л. Для повышения точности аликвоту внутреннего стандарта отмеряют путем взвешивания, что позволяет очень точно выдерживать соотношение массы аналитической пробы к концентрации иттрия. Кроме того, для повышения точности измерений рекомендуется пробу переводить в раствор большого объема — до 1 л. При таком способе подготовки пробы и проведения анализа случайная погрешность определения золота составляет 0,05 % (масс.) ($p = 0,95$, $n = 2$), систематическая погрешность не превышает 0,14 % (масс.).

Достоинством методики является возможность определения практически полного элементного состава исследуемого образца (за исключением меди, натрия и иттрия). Недостатки заключаются в высокой трудоемкости, большом расходе кислот (350 мл соляной кисло-

ты на образец) и невозможности прямого определения основного легирующего компонента — меди.

Несколько иной подход к повышению точности измерений методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой представлен в работе [7]. На стадии прободготовки для уменьшения погрешности контроль предлагается проводить исключительно гравиметрическим методом. Например, в [7] массы градуировочных растворов доводили до 500 г с точностью $\pm 0,01$ г. Анализируемые пробы массой от 20 до 50 мг растворяли первым способом, полученные растворы доводили до заданной массы 15 %-ной (масс.) соляной кислотой. С целью коррекции дрейфа сигнала прибора в исследуемые растворы вводили внутренние стандарты — иттрий (20 мг/кг) и индий (200 мг/кг).

Для повышения точности спектральных измерений применяли прием корреляции аналитических сигналов [30, 31]. С этой целью использовали несколько аналитических линий для каждого определяемого элемента (нм): для золота — 208, 243, 267; для серебра — 328, 338; для меди — 225, 324, 327, полученные для каждой линии результаты усредняли.

Кроме того, для снижения погрешности анализа контролировали дрейф аналитического сигнала прибора путем измерения стандартного образца до и после анализа каждой серии исследуемых образцов. Корректировочный коэффициент вычисляли по формуле [7]:

$$k = C_{\text{ист}} / \langle C_{\text{изм}} \rangle$$

где $C_{\text{ист}}$ — истинная концентрация определяемого элемента в градуировочном образце; $\langle C_{\text{изм}} \rangle$ — среднее значение контрольных измерений.

По нашим оценкам, полученным на основе данных работы [7], величина случайной погрешности составляет для золота — 0,17, для серебра — 0,06, для меди — 0,07 % (масс.) ($p = 0,95$, $n = 3$), систематическая погрешность не превышает для золота — 0,3, для серебра — 0,14, для меди — 0,09 % (масс.).

Достоинством методики является высокая точность анализа, возможность определения полного элементного состава исследуемого вещества (кроме элементного внутреннего стандарта). Оба предложенных внутренних стандарта (иттрий и индий) позволяют получать результаты практически одинаковой точности. Показано, что для определения концентрации основных компонентов сплава золота достаточно проба массой 20 мг (исследование проб меньшей массы не проводилось). Недостаток методики — высокая трудоемкость.

Методический подход для проведения неразрушающего анализа сплавов благородных металлов изложен в работе [32]. При исследовании музейных ценностей предложено отбирать пробу в виде черты изделия — «штрих-натира» на пробирный камень подобно процедуре опробования на пробирном камне. В работе [32] качественный состав сплава определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Количественный анализ выполняли следующим образом. Черту, нанесенную изделием на пробирный камень, растворяли в кислотах: для сплавов серебра брали азотную кислоту или царскую водку, для золота — царскую водку, для платины

— горячую царскую водку (на нагретом камне). Полученные растворы переносили в мерные колбы емкостью 5 или 10 мл и анализировали методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что массы штрих-натира в 0,02 мг достаточно для определения в изделии более 5 % (масс.) платины и более 1% золота, серебра, палладия и неблагородных металлов.

Необходимо отметить, что измерение всех компонентов проводится вблизи предела обнаружения и, следовательно, достичь высокой точности определения невозможно.

Таким образом, имеющиеся публикации показывают, что общими недостатками методик определения основных компонентов спектральными методами атомно-абсорбционного анализа и эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой являются изменение внешнего вида образца и высокая трудоемкость процедур. Анализ же микропроб образцов указанными методами возможен только со значительной погрешностью.

Одним из наиболее распространенных методов, позволяющих проводить анализ без разрушения образца, является рентгеноспектральный метод. Характеристическое рентгеновское излучение можно получить при облучении исследуемого объекта заряженными частицами или рентгеновскими квантами.

При работе по первому способу (облучение заряженными частицами) можно проводить локальный анализ (размер исследуемых частиц может быть менее 1 мкм). Сравнительная простота математического описания процесса выхода характеристического рентгеновского излучения обеспечивает получение достаточно точных результатов (относительная погрешность не выше 5 %) без использования стандартных образцов состава. Вместе с тем этот способ обладает рядом существенных недостатков. Для проведения анализа образцы необходимо вакуумировать, что увеличивает продолжительность анализа и не позволяет исследовать растворы и влажные объекты. Информацию о составе материала можно получить только для тонкого поверхностного слоя (например, глубина проникновения электронов в золото при ускоряющем напряжении 20 кВ не превышает 0,5 мкм [33]). Такая информация не всегда соответствует составу всего предмета. Наличие тормозного излучения ограничивает предел обнаружения большинства элементов уровнем 0,1 — 0,01 % (масс.).

Указанных недостатков не имеет метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии, в котором возбуждение характеристического излучения осуществляется рентгеновским или гамма-излучением. Метод позволяет проводить качественный экспрессный анализ образцов произвольной формы. Предел обнаружения большинства элементов в случае облучения с использованием рентгеновской трубки составляет 10^{-2} — 10^{-5} % (масс.), относительная погрешность количественного определения находится в пределах от 0,1 до 3 % [34]. Данный метод весьма перспективен для практики криминалистических исследований [34, 35]. Например, с его помощью проводят качественный элементный анализ при криминалистическом исследовании металлов платиновой группы [36] и самородного золота [37]. Важным достоинством метода является возможность идентификации и исследования покрытий, в том числе на материалах, содержащих металл покрытия [38], что

* Штрих-натиром называется черта исследуемого сплава, нанесенная на абразивную подложку.

позволяет установить, является ли ювелирное изделие подлинным или имитацией с золотым покрытием. В работе [39] идентификацию покрытия и измерение его толщины проводили по соотношению M и L_{β} линий золота, что обеспечивает измерение толщины покрытий в интервале 0—4 мкм, относительная погрешность менее 15 %. В работе [40] для этой же цели объект последовательно исследовали с помощью вторичных мишеней из молибдена и олова. Этим способом можно диагностировать более толстые покрытия (до 6 мкм), относительная погрешность измерения толщины менее 15 %.

Метод имеет два серьезных недостатка. Первый недостаток заключается в сильном влиянии матрицы на результаты анализа. В поисках возможностей исключения этого влияния были проведены фундаментальные исследования, направленные на разработку безэталонных методов расчета концентраций [41]. Предложены также различные уравнения связи, на основании которых можно проводить измерения с использованием градуировочных образцов [42—45]. Необходимо отметить, что с развитием вычислительной техники происходит переход от упрощенных способов расчета концентраций к сложным, более адекватно отражающим процессы взаимодействия излучения с веществом. Поэтому доля погрешности анализа за счет несовершенства расчета концентраций становится меньше.

Второй недостаток метода — влияние формы исследуемого образца на результаты анализа, что особенно значимо для волновых спектрометров. Влияние матрицы обусловлено тем, что разложение рентгеновского излучения в спектр происходит путем дифракции его на кристалле-анализаторе, и любая погрешность в оптическом тракте может привести к неправильной регистрации аналитических линий. Так, например, смещение плоского образца с рабочей позиции приводит к смещению анализируемой линии, а кривизна поверхности образца — к уширению пика. В современных волновых спектрометрах, например, в приборе марки MagiX Pro фирмы «Philips», используют коллиматор Соллера, при этом на кристалл-анализатор падает параллельный рентгеновский пучок, и в случае неправильной формы образца смещения и уширения пиков не происходит. Для энергодисперсионных и современных волновых спектрометров погрешность анализа объектов, обусловленная их формой, связана, в основном, с неопределенностью углов падения первичного луча и выхода характеристического рентгеновского излучения.

Сплавы золота, а также большинство сплавов других благородных металлов для метода рентгенофлуоресцентного анализа являются весьма удачными объектами исследования. Чувствительность метода к элементам, наиболее часто выступающим в качестве основных и неосновных компонентов ювелирных сплавов, — серебру, меди, цинку, никелю, палладию, индию, кадмию, теллуру, а также к самому золоту достаточно высокая, предел обнаружения большинства перечисленных элементов на спектрометрах с дисперсией по длинам волн составляет 10^{-4} % (масс.) [42].

* Это стало основной причиной применения в криминалистике при исследовании объектов произвольной формы исключительно энергодисперсионных спектральных анализаторов.

Аналитические достоинства метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии [42, 46] обусловили его широкое применение для определения концентрации благородных металлов в различных объектах: рудах, концентратах, вторичном сырье, недрагоценных сплавах, покрытиях и т.д., а также примесей в чистых драгоценных металлах и их сплавах. Методом рентгенофлуоресцентного анализа можно проводить прямые измерения и использовать его для спектрального окончания анализа после концентрирования благородных металлов [47—50]. Отметим, что серьезные публикации по применению этого метода для определения основных и неосновных компонентов в сплавах благородных металлов появились только в последнее десятилетие, что можно объяснить доминированием пробирного анализа в этой области аналитической химии, а также высокими погрешностями ранее разработанных программ расчета концентраций. Например, в работе [10] систематическая погрешность определения золота варьирует от 2,2 до 13,2 % (масс.), а в [51] составляет 4,3 % (масс.).

Стандартные образцы сплавов золота весьма дороги и не всегда доступны. Это обстоятельство стимулирует работы по изучению возможностей безэталонных методов для исследования ювелирного золота. Показано, что при анализе ювелирных сплавов на энергодисперсионном спектрометре методом фундаментальных параметров [52] систематическая погрешность определения золота варьирует от 0,4 до 2,3 %, меди — от 0,1 до 5,0 %, серебра от 0,1 до 1,7 %, случайная погрешность анализа (число параллельных измерений не указано) для золота и меди равна 0,2 %, для серебра — 0,1 % (масс.).

В работе [53] на волновом спектрометре проводили полный элементный ($Z > 10$) анализ сплавов с содержанием золота от 0 до 100 % (масс.). Измерения выполняли по специальной программе, не требующей для расчета концентраций стандартных образцов с матрицей, соответствующей анализируемым образцам, т.е. метод можно считать «безэталонным». Для проверки достоверности показаний спектрометра использовали пять многоэлементных стандартных образцов состава. Продолжительность анализа 18 мин. Погрешность определения золота во всем диапазоне измеряемых концентраций не превышала 5 % (масс.). Отсюда можно заключить, что безэталонные методы рентгенофлуоресцентного анализа не удовлетворяют указанным выше требованиям к точности измерений при криминалистических исследованиях.

Ряд работ [8, 54—56] посвящен изучению возможностей рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны. Систематическая погрешность определения золота при исследовании плоских образцов не превышала в работе [8] — 0,12; в [55] — 0,07 % (масс.), а при исследовании ювелирных изделий [54] — 0,5 % (масс.). Общая погрешность методики измерения золота в стружке благородных сплавов [56] составляет 0,5 % (масс.). Случайная погрешность анализа ни в одной из данных работ не указана.

Отмечено [57], что для анализа ювелирных сплавов золота возможности метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по энергии не уступают методу с дисперсией по длине волны. Автор работы [57] считает, что плохое разрешение компенсируется

математической обработкой спектров. К основным же достоинствам энергодисперсионных спектрометров перед волновыми можно отнести их низкую стоимость ввиду отсутствия элементов прецизионной механики и рентгеновской оптики. На наш взгляд, спектроскопия с дисперсией по энергии в применении к исследованию сплавов благородных металлов имеет (по сравнению с дисперсией по длине волны) два основных недостатка. Первый заключается в низких скоростях счета, что увеличивает продолжительность анализа, второй – в недостаточном разрешении, что не позволяет проводить определение следов элементов, атомный номер которых на единицу отличается от атомного номера элемента-основы, например, при определении примеси золота в платиновом сплаве.

В работах [58, 59] энергодисперсионным методом рентгенофлуоресцентного анализа измеряли содержание легирующих компонентов в золотых ювелирных сплавах. В первой работе определяли никель и палладий; среднее квадратичное отклонение 0,3, систематическая погрешность менее 0,1 % (масс.). Во второй работе измеряли содержание серебра; при концентрации серебра менее 1,0 % (масс.) случайная и систематическая погрешности анализа составили 0,01 % (масс.), а в интервале содержания серебра от 1 до 8 % (масс.) соответственно — 0,07 и 0,04 % (масс.).

В работе [60] выполнен анализ этим методом бинарного сплава состава (% масс.): золото — 58,14, серебро — 41,71. Оцененная нами величина погрешности методики анализа по данным работы с учетом рекомендаций [61–62] составила для золота и серебра 0,06% (масс.).

Разработана методика исследования трехкомпонентных ювелирных сплавов системы золото-серебро-медь [63], которая была опробована на образцах с плоской поверхностью. Погрешность определения золота в интервале концентраций от 33 до 96 % (масс.) варьирует от 0,07 до 0,2 % (масс.). Таким образом, имеющаяся информация дает основание заключить, что энергодисперсионный метод рентгенофлуоресцентного анализа пригоден для криминалистического исследования объектов из золота с плоской поверхностью.

Изучалась возможность определения состава изделий произвольной формы этим методом [64]. Среднее квадратичное отклонение результатов измерений при определении серебра, меди и цинка составило 0,5 % (масс.) (число параллельных измерений не указано), причем при определении золота эта величина уменьшается с ростом его концентрации.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что геометрическая форма исследуемых объектов значительно влияет на результаты анализа. Для решения проблемы предложено несколько подходов. Первый заключается в использовании стандартных образцов состава, форма которых соответствует исследуемому [65]. Естественным недостатком данного способа является необходимость в стандартных образцах различной формы. В работе [66] при исследовании крупных партий ювелирных изделий из нестандартных сплавов золота предложено измерить состав одного объекта методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а оставшуюся часть изделия использовать в качестве стандарта при определении состава объектов схожей формы энергодисперсион-

ным рентгенофлуоресцентным методом. Относительная погрешность анализа не превышает 4%, что удовлетворяет требованиям криминалистического исследования.

Второй подход заключается в использовании микрозондовой рентгеновской техники, когда размеры облучаемой области столь малы, что всегда можно выбрать для исследования плоский участок пробы без наклона. Применение такой техники при исследовании изделий ювелирного золота оправдано, поскольку из-за особенностей фазового состава и термомеханической обработки они гомогенны по составу, что подтверждено экспериментально [67]. Систематическая погрешность определения золота не превышает 0,2 % [68] или 0,3 % (масс.) [67], для остальных компонентов она не более 0,8 % (масс.) [67].

Таким образом, метод микрозондовой энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии можно считать перспективным для исследования ювелирных изделий произвольной формы, вопрос стоит только в наличии микрозондовой техники, которая может быть разработана конкретно для решения данной задачи [69]. Единственным недостатком является невозможность автоматизированного измерения серии образцов.

Для определения содержания золота в ювелирных изделиях из золотых сплавов предложено исследовать штрих-натиры (см. выше) сплавов на пробирный камень [70]. Данный подход представляется весьма разумным, так как он позволяет проводить неразрушающее исследование объектов произвольной формы на обычных рентгенофлуоресцентных спектрометрах. Затраты времени на пробоподготовку незначительны — не более 1 мин.

Данный методический прием был использован для определения всех основных компонентов сплава золота [71]. Для анализов в оптимальных условиях пробоподготовки и проведения измерений с использованием в качестве материала подложки шлифованного кварцевого стекла случайная погрешность не превышает 0,3 % (масс.), что достаточно для практики криминалистических исследований.

В заключение нашего обзора сформулируем основной вывод: для криминалистического исследования объектов из сплавов золота наиболее перспективным является метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Аналитические методики разработаны как для образцов с плоской поверхностью, так и для объектов произвольной формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митричев В.С. Криминалистическая экспертиза материалов, веществ и изделий. Саратов. 1980, 113 с.
2. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. ГОСТ Р 51152-98. М.: Изд-во стандартов. 1998, 9 с.
3. Золото и золотые сплавы. Марки. ГОСТ 6835-80. В сб.: Цветные металлы и их сплавы. Часть 1. М.: Изд-во стандартов. 1995, с. 215—223.
4. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, т. 4, 1995, т. 5, 1998.
5. Справочник пробирера. Сост. Е.А. Маренков. М.: Госфиниздат. 1953, 232 с.
6. ГОСТ 22864-83. Благородные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа. В сб.: Золотые сплавы. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов. 1986, с. 1—4.

* Сплавов, не предусмотренных ГОСТом [2, 3].

7. Marusso A., Marcolli C., Magarini R. Atomic Spectroscopy, 1999, v. 20, № 4, p. 134—141.
8. Marusso A., Stankiewicz W. Precious Metals, 1998, 22th, p. 15—27.
9. Антонова Л.С. Драгоценные металлы. Драгоценные камни, 1999, № 8, с. 81—88.
10. Antila A.M., Sihvonen M.L. Fresenius' J. Anal. Chem., 1987, v. 327, № 8, p. 799—800.
11. Золотов Ю.А. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, № 3, с. 229.
12. Chen P. Dizhi Zhaokuang Lungcong, 1995, v. 10, № 3, p. 80-7; CA, 1996, v. 124, p. 134126.
13. Lin Y., Lu X., Lin X. Lihua Jiangan, Huaxue Fence, 1993, v. 29, № 5, p. 308; CA, 1994, v. 120, p. 123653.
14. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. М.: Мир, 1969, 296 с.
15. Brill M., Wiedemann K.H. Gold Bulletin, 1992, v. 25, № 1, p. 13.
16. Schaefer C., Vomhof D.W. Atomic Absorption Newsletter, 1973, v. 12, № 6, p. 133—135.
17. Mauri A.R., Huerta E., de la Guardia M. Fresenius J. Anal. Chem., 1990, v. 338, № 6, p. 699—702.
18. Auala J.M., Fernandez A.M., Llavona M.A., Rogada J.R., Zapico R. Inf. Technol., 1996, v. 7, № 6, p. 169—177.
19. Sen Gupta J.G. Analytical Chimica Acta, 1974, v. 69, № 2, p. 461.
20. Заявка РФ №95115718/25, 1996.
21. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Зав. лаб. Диагн. матер., 1999, т. 65, № 10, с. 3—16.
22. Horner B. Precious Metals., 1980, 4th, p. 125—130.
23. Liu Y., Lu X., Lin X. Fenxi Ceshi Tongbao, 1991, v. 10, № 4, p. 53—55; CA, 1992, v. 116, p. 142884.
24. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988, 288 с.
25. Boss C.B., Fredeen K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. USA: Perkin-Elmer. 1989, 108 p.
26. Красильщик В.З., Бутрименко Г.Г. Применение индукционного высокочастотного плазменного разряда для анализа веществ высокой чистоты. Обз. информ. ИРЕА. Сер. "Реактивы и особочистые вещества". М.: НИИТЭХИМ, 1988, 62 с.
27. Brill M. Metall., 1993, v. 47, № 7, p. 630—638.
28. Brill M. Gold Bulletin., 1995, v. 28, № 2, p. 38—53.
29. Brill M. Metall., 1995, v. 49, № 7—8, p. 524—534.
30. Al-Ammar A.S., Barnes R.M. Atomic Spectroscopy, 1998, v. 19, № 1, p. 18—22.
31. Онищенко А.М. Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 10, с. 1030.
32. Озерова Л.Е., Дмитриев В.И., Макачук И.В., Житенко Л.П. Тез. докл. XVI Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: ТО «МНППТекст», 1996, с. 175.
33. Количественный электронно-зондовый микроанализ. Пер. с англ. Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир. 1986, 352 с.
34. Щербаковский М.Г., Машкевич О.Л., Палевич О.В. Криминалистика и судебная экспертиза. Киев, 1987, Вып. 34, с.94—100.
35. Щербаковский М.Г. Криминалистическое исследование металлов, сплавов и изделий из них: Научно-практическое пособие для экспертов. Харьков: Основа. 1996, 114 с.
36. Ануфриев М.В., Донцова И.И., Корнеев В.А., Одиночкина Т.Ф. Экспертное исследование сплавов платиновой группы: Методические рекомендации. М.: МВД РФ. Экспертно-криминалистический центр, 1996, 20 с.
37. Зорин Ю.В., Донцова И.И., Щербаков К.Г., Пыцкая Е.А. Комплексное криминалистическое исследование самородного золота с целью определения региона его добычи: Методические рекомендации. М.: ЭКЦ МВД России. 1995, 48 с.
38. Cao L., Ding Y., Lin Y. Hejishu, 1997, v. 20, № 1, p. 44—48; CA, 1998, v. 128, p. 18198.
39. Zheng R., Huang J., Zhang W., Li Y. Fujuan Fenxi Ceshi., 1997, v. 6, № 3, p. 710—715; CA 1998, v. 129, p. 89528.
40. Zheng R., Huang J., Zhang W., Li Y. Fenxi Ceshi Xuebao., 1998, v. 17, № 5, p. 16—19, CA 1999, v. 130: 133333.
41. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. 1999, 279 с.
42. Афонин В.П. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва Д.И.Менделеева), 1994, т. 158, № 1, с. 53—58.
43. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия. 1982, 207 с.
44. Молчанова Е.И., Смагунова А.Н., Козлов В.А., Азьмуко Н.А. Зав. лаб., 1994, т. 60, № 2, с. 12—21.
45. Ревенко А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», 1994, 264 с.
46. Ревенко А.Г. Зав. лаб. Диагн. матер., 2000, т. 66, № 10, с. 3—9.
47. Шестаков В.А., Петрухин О.М. Ж. аналит. химии, 1987, т. 42, № 6, с. 965—983.
48. Никольский А.П., Шестаков В.А., Орлов В.В., Грибенюк А.Ю. Зав. лаб., 1987, т. 53, № 10, с. 24—27.
49. Гильберт Э.Н., Шабанова Л.Н. Там же, 1990, т. 56, № 10, с. 6.
50. Рощина И.А., Прохорова Н.Г. Тез. докл. XVI Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: ТО «МНППТекст», 1996, с. 123.
51. Dimitrov D. Khim. Ind. (Sofia), 1998, v. 60, № 7, p. 299.
52. Hotkimdki V., Hdmddinen K., Manninen S. X-Ray Spectrometry, 1996, v. 25, № 5, p. 215—220.
53. Savolainen A.M., Kinnenberg D.J., Mangion B.E. Anal. Technol. Miner. Ind.: Proc. TMS Symp., TMS Annual Meet. 1999, p. 55.
54. Li L., Xing Y. Guangpy Shiyanshi, 1994, v. 11, № 3, p. 57—59.
55. Stankiewicz W., Bolibrzuch B., Marczak M. Gold Bulletin., 1998, v. 31, № 4, p. 119—125.
56. Куборев С.В., Хабеев И.А., Царенко В.А. Тез. докл. XVI Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: ТО «МНППТекст», 1996, с. 145.
57. Brill M. Metall., 1996, v. 50, № 10, p. 662—668.
58. Zheng R., Zhang W., Li Y., Huang J., Yang D. Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi., 1998, v. 18, № 1, p. 110—115.
59. Zheng R. Yankuang Ceshi., 1996, v. 15, № 3, p. 229—231.
60. Зав. лаб., 1995, т. 61, № 5, с. 58-63.
61. Брюханов В.А. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений. М: Московская городская организация общества «Знание» РСФСР, ВНИИМС, ВДНХ СССР, 1990, 33 с.
62. Румицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: Справочное руководство. М.: Наука, 1971, 192 с.
63. Фесенко А.В., Миловзоров Н.Г. Зав. лаб. Диагн. матер., 2002, т. 68, № 2, с. 3—6.
64. Yang D., Huang J., Zhang W., Qing D. Fenxi Ceshi Xuebao, 1995, v. 14, № 5, p. 1—9; CA, 1996, v. 125: 330901.
65. Нистратова Е.А., Бузин В.И., Обрезумов В.П. Тез. докл. XVI Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: ТО «МНППТекст», 1996, с. 147.
66. Кучкин А.В., Миловзоров Н.Г., Харьков Н.Е., Шумская Т.В. Матер. научно-практической конференции: Криминалистика. XXI век В 2 т., М.: ГУ ЭКЦ МВД России. 2001. т. 1, с. 379—383.
67. Marusso A. Proceedings of the European Conference on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry. Eds. J.E. Fernández, A. Tartary. 1998, p. 323—328.
68. Lu R., Le A., Gu Y., Wu G., Zhu J. Nuclear Instruments and Methods, 1995, v. B104, № 1—4, p. 595—601.
69. Zhu J., Le A., Gu Y. Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu. CN 1,100,405. 18 Oct. 1995. 16 p.
70. Патент РФ 2061348, 1996.
71. Миловзоров Н.Г., Фесенко А.В., Харьков Н.Е. Тез. докл. Всеросс. конференции «Актуальные проблемы аналитической химии». Москва, 2002, с. 95—96.