

La micro-fluorescència de raigs X en estudis forènsics:

Anàlisi d'aliatges de metalls nobles d'acord amb la norma ISO/DIS 23345/(2020)

Estudiant: Marina Castillo Muriel

Correu electrònic: marinacastillomuriel7@gmail.com

Grau en Química

Tutor: Eva Margui Grabulosa

Correu electrònic: eva.margui@udg.edu

Cotutor: Ignasi Queralt Mitjans

Correu electrònic: ignasi.queralt@idaea.csic.es

Empresa/Institució: IDAEA-CSIC

Data de dipòsit de la memòria a través de la plataforma de TFG: 03/07

ÍNDEX

RESUM	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
REFLEXIONS SOBRE ÈTICA, SOSTENIBILITAT I PERSPECTIVA DE GÈNERE.	iv
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. La tècnica de fluorescència de raigs X	1
1.2. La instrumentació XRF	1
1.3. Avantatges i desavantatges de l'espectrometria de fluorescència de raigs X	2
1.4. Normatives aplicables al anàlisi d'evidències forenses d'aliatges de metalls nobles	3
1.4.1 Norma ISO/DIS 23345:2020	4
1.5. La tècnica de fluorescència de raigs X en Ciències forenses. Antecedents i situació actual	4
2. OBJECTIVES	6
3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	7
3.1. Adequació de la instrumentació emprada a la norma ISO DIS 23345	7
3.2. Condicions experimentals per l'obtenció d'espectres	7
3.2.1. Voltatge	8
3.2.2. Amperatge	8
3.2.3. Us de filtre de radiació primària	9
3.2.4. Temps de mesura	10
3.3. Calibratge instrumentació	11
3.3.1. Nombre i composició de les mostres necessàries per al calibratge	11
3.3.2. Materials certificats de referència necessaris per verificar el calibratge	11
3.3.3. Nombre de mesura i rèplica de la mostra de la qual s'ha de validar la composició	13
3.3.4. Mesures i càlcul d'incertesa	13
3.3.5. Interpretació dels resultats	13
4.RESULTATS I DISCUSSIÓ	14
4.1. Calibratge general per identificació d'aliatges àurics	14
4.2. Calibratge específic per aliatges ternaris Au-Ag-Cu	15
4.3. Aplicació a materials d'estudi. Casos concrets.	15
4.4 Identificació de xapats vs massís.	18
5. CONCLUSIONS	20
6. BIBLIOGRAFIA	21

RESUM

Aquest treball de final de grau té per objectiu desenvolupar una nova metodologia per a l'anàlisi de la composició elemental d'aliatges de metalls nobles, complint amb la recentment aprovada norma ISO DIS 23345. Aquesta nova metodologia té la finalitat de posar-se en pràctica en anàlisis forenses comuns per intervenir en processos pericials de delictes de falsificació o robatoris de joies o objectes d'or.

La motivació per desenvolupar aquest nou mètode han estat els múltiples avantatges que presumptament presentava enfront la copel·lació, el mètode oficial actual d'anàlisi d'or segons les lleis establertes per la legislació espanyola. Aquest mètode oficial presenta inconvenients importants: Temps d'anàlisi elevat, destrucció de la mostra, generació de residus, un cost energètic elevat i consum de reactius, entre d'altres.

Atès que la tècnica d'espectroscòpia de raigs X podia resoldre aquests inconvenients, es va proposar desenvolupar la nova metodologia.

L'anàlisi es fa gràcies a la tècnica de micro-fluorescència de raigs X de dispersió d'energies. (ED-XRF). Així mateix, primer es va desenvolupar un calibratge general, el qual incloïa els elements majoritàriament trobats en joieria. Per fer-ho, es van utilitzar materials de referència certificats, un total de 33 estàndards de diferent composició. Posteriorment, es va realitzar un calibratge específic per a l'aliatge Au-Ag-Cu i tot això es va sotmetre a un estudi per afirmar que la metodologia complia amb la norma ISO DIS 23345. Els resultats d'aquests calibratges van ser satisfactoris, per la qual cosa es va posar en pràctica el mètode.

Així doncs, el següent pas va ser l'anàlisi quantitativa de diferents joies de propietat privada per determinar si es tractaven d'or legal, xapats o falsificacions, i també es va poder determinar la composició de manera precisa, complint així amb l'objectiu proposat.

Es va poder certificar que, de les set joies analitzades, només quatre es tractaven d'or legal, ja que les tres restants no complien la mínima quantitat d'or exigida pel BOE, 18K.

RESUMEN

El presente trabajo de final de grado tiene por objetivo el desarrollo de una nueva metodología para el análisis de la composición elemental de aleaciones de metales nobles, cumpliendo con la recientemente aprobada norma ISO DIS 23345. Esta nueva metodología tiene la finalidad de poder ponerse en práctica en análisis forenses comunes para intervenir en procesos periciales de delitos de falsificación o robos de joyas u objetos de oro.

La motivación para desarrollar este nuevo método han sido las múltiples ventajas que presuntamente presentaba ante la copelación, el método oficial actual de análisis de oro según las leyes establecidas por la legislación española. El método oficial presenta importantes inconvenientes: Tiempo de análisis elevado, destrucción de la muestra, generación de residuos, un coste energético elevado y consumo de reactivos, entre otros.

Dado que la técnica de espectroscopia de rayos X podía solventar dichos inconvenientes, se propuso desarrollar la nueva metodología.

El análisis se lleva a cabo gracias a la técnica de micro-fluorescencia de rayos X de dispersión de energías (ED-XRF). Asimismo, primero se desarrolló una calibración general, la cual incluía los elementos comúnmente encontrados en joyería. Para ello se utilizaron materiales de referencia certificados, un total de 33 estándares de distinta composición. Posteriormente, se realizó una calibración específica para la aleación Au-Ag-Cu y todo ello se sometió a un estudio para afirmar que la metodología cumplía con la norma ISO DIS 23345. Los resultados de dichas calibraciones fueron satisfactorios, por lo que se puso en práctica el método.

Así pues, el siguiente paso fue el análisis cuantitativo de distintas joyas de propiedad privada para determinar si se trataban de oro legal, chapados o falsificaciones, pudiendo determinar también su composición de manera precisa, cumpliendo así con el objetivo propuesto.

Se pudo determinar que, de las siete joyas analizadas, únicamente cuatro se trataban de oro legal, ya que las tres restantes no cumplían con la mínima cantidad de oro exigida por el BOE, 18K.

ABSTRACT

The objective of this final degree project is to develop a new methodology for the analysis of the elemental composition of noble metal alloys, according to the recently approved ISO DIS 23345 regulation. This new methodology is intended to be put into practice in common forensic analyses to intervene in expert trials of crimes of counterfeiting or theft of jewellery or gold objects.

The motivation to develop this new method has been the multiple advantages that it allegedly presented over cupellation, the current official method of gold analysis according to the laws established by Spanish legislation. The official method presents significant drawbacks: high analysis time, destruction of the sample, generation of waste, high energy cost and consumption of reagents, among others.

Since the X-ray spectroscopy technique could overcome these drawbacks, it was proposed to develop the new methodology.

The analysis is carried out thanks to the energy dispersive X-ray microfluorescence technique (ED-XRF).

Likewise, first of all, a general calibration was developed, which included the elements commonly found in jewellery.

For this, appropriate reference materials were used, a total of 33 standards of different composition. Subsequently, a specific calibration for the Au-Ag-Cu alloy was carried out and all of this was subjected to a study to confirm that the methodology complied with the ISO DIS 23345 regulation. The results of these calibrations were satisfactory, so the study continued forward.

Thus, the next step was the quantitative analysis of different privately owned jewels to determine if they were legal gold, plated or counterfeit, also being able to determine their composition precisely, fulfilling the proposed objective.

It was possible to determine that, of the seven jewels analysed, only four were legal gold, so the remaining three did not present the minimum amount of gold required by the BOE, 18K.

REFLEXIÓ SOBRE ÈTICA

Per la execució del treball s'han emprat materials certificats de referència, mostres pròpies del Departament de la UdG on s'ha fet la part experimental (així doncs, el finançament del treball ha estat públic) i joies pròpies. Per tant, les mostres emprades en aquest treball no estan subjectes a cap codi ètic. No obstant, respecte a l'ètica professional, cal esmentar que s'ha garantit l'obtenció i l'ús ètic de la informació obtinguda a partir de la recerca bibliogràfica, de la informació dels certificats dels materials emprats i esmentant el treball extern de tercers en les referències al llarg del treball, descartant així la possibilitat de plagi.

REFLEXIÓ SOBRE SOSTENIBILITAT

En l'àmbit de la sostenibilitat, l'anàlisi d'aliatges metàl·lics mitjançant tècniques analítiques no destructives presenta un gran avantatge pel que fa a la sostenibilitat de materials i recursos utilitzats. S'aconsegueix la reducció completa de residus, seguint el principi fonamental de l'anomenada *Green Chemistry* de minimitzar residus o emissions (*towards the zero waste*) i les pràctiques de laboratori sostenibles pel fet de no haver d'utilitzar reactius com àcids forts i/o agents oxidants que poden ser perjudicials per al medi ambient. Pel que fa a la gestió de l'energia, no requereix l'ús d'equips addicionals que poden produir un major consum energètic, ja que la màxima potència de la instrumentació emprada es inferior als 10W. L'instrument analític emprat (μ -XRF) no requereix medis refrigerants o consum de gasos per al seu funcionament. El més important, en el tema específic forense, es que la mostra (habitualment, evidència de delictes) no es malmet ni desapareix, el que fa possible re-avaluacions i contra-anàlisi en el cas que sigui necessari o sigui requerit per l'autoritat judicial.

REFLEXIÓ SOBRE PERSPECTIVA DE GÈNERE

En aquest treball en particular no hi ha aspectes destacables on es pugui veure la perspectiva de gènere però tot i així com en qualsevol camp científic, és important evitar estereotips i assegurar la inclusió equitativa de persones de tots els gèneres en la investigació, el desenvolupament i responsabilitats que es poden dur a terme. En aquest cas, al Departament de Química de la UdG, hi ha un 43,8% de dones (d'un total de 105 docents), i en concret al grup de recerca de química analítica i ambiental hi ha 7 dones com a personal docent investigador, 3 estudiants de doctorat i només un home com a personal docent investigador. Tot i així no podem descartar una possible bretxa salarial. En comparació amb una altra universitat catalana com és la Universitat de Barcelona, al departament de química analítica hi ha 21 dones i 22 homes. (Font: <https://www.udg.edu/ca/depq> ; <https://www.ub.edu/portal/web/dp-iqqa/quimica-analitica>).

1. INTRODUCCIÓ

1.1. La tècnica de fluorescència de raigs X

La fluorescència de Raigs X (XRF) és una tècnica espectroscòpica d'anàlisi químic elemental aplicable a gairebé tot tipus de material, sòlid, líquid, de naturalesa inorgànica o orgànica. La metodologia d'anàlisi és ràpida, precisa i, el més important, es de caire no destructiu. Per tant, en la major part dels casos, la integritat de la mostra es pot preservar[1]. En el cas de voler resultats molt acurats, alguns cops cal preparar la mostra, encara que sempre es una preparació senzilla, on no solen utilitzar-se reactius químics o els tractaments clàssics de digestió, dissolució, separacions o altres vies de tractament emprades en les tècniques d'anàlisi químic per via humida[2].

Explicat d'una manera molt senzilla, la tècnica XRF consisteix en irradiar una mostra amb raigs X i detectar/recollir la energia re-emesa per la mostra on està reflectida la seva composició química elemental, que es representa en un espectre d'energies.

El procediment bàsic de la fluorescència de raigs X es fonamenta en l'aplicació de fotons altament energètics que són capaços de desplaçar un electró situat a les capes internes dels àtoms dels elements que es troben al material analitzat, que així queden en un desequilibri energètic. L'estabilització s'aconsegueix per la transferència d'un electró provinent de capes més externes que ocupa la vacant generada. Com a resultat de la diferència d'energia entre els dos estats, té lloc la formació d'un fotó de raigs X. Cada element pot manifestar diverses línies espectrals en funció de quines capes estan involucrades en el procés. La posició dels raigs X a l'espectre és característica per cada element, fet que permet la seva identificació. A més, l'alçada del pic es troba relacionada amb la seva concentració. Per aquest motiu, la fluorescència de raigs X es pot aplicar com a tècnica d'anàlisi.

El rang d'aplicacions i materials a analitzar és molt ampli: indústria del metall, ciment, petroli, polímers, plàstic, alimentació, geologia, materials de rebuig, farmàcia, etc. [3]. En qualsevol cas, sempre ha tingut un paper molt destacat en materials inorgànics de molt difícil digestió, com els silicats o altres on faci falta l'ús de reactius de risc tòxic. També en tot aquells treballs de caracterització química on no es permès malmetre l'objecte d'estudi (p.ex. objectes del patrimoni cultural o altres d'alt valor afegit).

En quant als elements que es poden analitzar i els seus nivells de detecció, depenen principalment de la configuració del espectròmetre utilitzat. En qualsevol cas es pot fer anàlisi elemental en un rang molt ampli des de traces a nivell de mg/kg fins a la determinació d'elements majoritaris, mes enllà d'un 90% de contingut.

1.2. La instrumentació XRF

Les parts principals de qualsevol espectrofotòmetre són una font, una mostra i un sistema de detecció. La font (normalment un tub de raigs X) és l'encarregada d'irradiar la mostra i el detector mesura la radiació procedent de la mostra (Fig. 1). Els components electrònics addicionals, permeten discriminar les diferents energies corresponents a cada element i un computador associat ens permet enregistrar les dades i veure l'espectre obtingut en l'anàlisi.

Segons el disseny instrumental i la forma de recollir l'energia procedent de la mostra, hi ha dos tipus principals d'espectròmetres de fluorescència de raigs X: a) instruments EDXRF (*Energy Dispersion X-ray Fluorescence*) amb un detector capaç de separar les energies específiques de cada element present en la mostra d'estudi i b) instruments WDXRF (*Wavelength Dispersion X-*

ray Fluorescence) on la energia emesa per la mostra es dispersada per un cristall analitzador, que difracta les diferents energies, en forma similar a un prisma de difracció de llum visible.

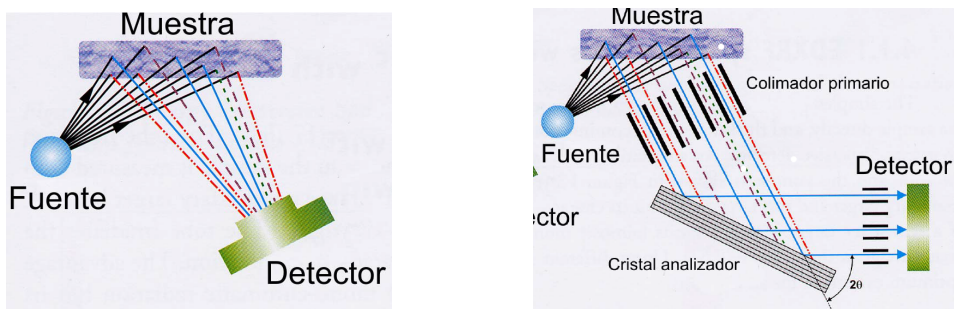
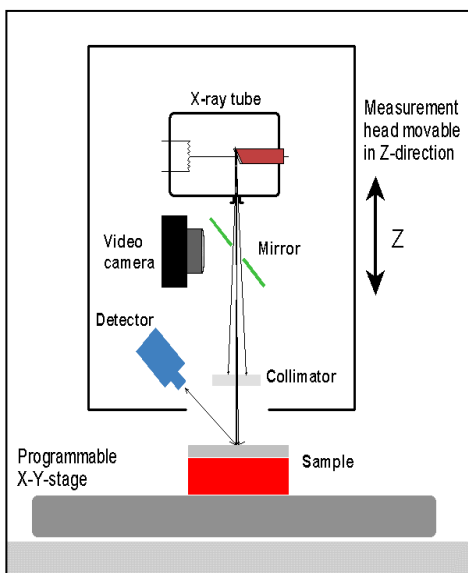


Figura 1. Esquema simplificat del procés analític en: a) esquerra, un espectrofotòmetre de dispersió d'energies (EDXRF) i b) dreta, un espectrofotòmetre de dispersió de longitud d'ona (WDXRF)



En aquest treball s'ha utilitzat una instrumentació de tipus micro-EDXRF (Fig. 2) amb tot un seguit d'accessoris que ens permeten: a) irradiar àrees molt petites (0.1 a 3mm), b) visualitzar amb una càmera el lloc exacte de la mostra on es fa l'anàlisi, c) utilitzar diferents filtres primaris per millorar la senyal del tub que arriba a la mostra, d) modificar el voltatge (kV) i la intensitat (μA) per obtenir millor espectre, e) variar el temps de mesura per tal d'obtenir una millor estadística de comptatge. El software de la instrumentació (*WinFTM*, v.6.50) permet el control dels paràmetres de mesura i també l'avaluació qualitativa (identificació elements d'una mostra), semiquantitativa (anàlisi sense calibradors o quantitativa (amb materials certificats de referència).

Figura 2. Esquema de la instrumentació utilitzada en aquest treball

1.3. Avantatges i desavantatges de l'espectrometria de fluorescència de raigs X

Un dels avantatges més importants de l'espectrometria de raigs X és que es tracta d'una tècnica no destructiva, pel que la mostra no es veu alterada un cop s'ha finalitzat el seu anàlisi. Això es molt important sobretot quan es disposa de poca quantitat de mostra, i es necessiten anàlisis complementàries, en mostres de valor cultural, econòmic o històric. En el tema forense es una aspecte fonamental ja que la destrucció d'una evidència suposa la desaparició de la prova del delict.

La tècnica presenta un rang elemental molt ampli, en número atòmic des del sodi, o inclús fins el bor (depenent EDXRF o WDXRF) fins l'urani. Es una tècnica d'anàlisi multielemental simultani (el que pot donar molta informació) i és pot fer servir en una infinitud de materials.

Tanmateix, presenta elevada sensibilitat, per tant, és molt útil per identificar a nivell de traces.

Finalment, te una resposta molt ràpida, que pot ser d'uns pocs minuts entre la presa de mostra i l'obtenció de resultats, aspecte fonamental en les ciències forenses o controls de qualitat industrials.

Com a tècnica espectroscòpica no està exempta de la presència d'efectes interelementals en mostres complexes però que en general son identificats pel mateix software de tractament analític dels espectres.

D'altra banda, es tracta d'una tècnica d'anàlisi mes o menys superficial. En el cas que ens ocupa (anàlisi d'aliatges de metalls nobles de joieria) pot ser un problema, ja que podríem estar davant de xapats o recobriments superficials que ens falsegin els resultats. Afortunadament, el software *WinFTM* [4] emprat en aquest treball permet identificar si ens trobem davant d'un objecte massís o d'un xapat superficial amb un metall noble.

És cert que amb un model de capes es pot fer l'estudi de les capes que es troben per sota de la més superficial però no és una tècnica útil per fer anàlisis on es requereix una gran profunditat.

Com tota tècnica espectroscòpica requereix de materials certificats de referència per tal de calibrar la instrumentació, poder fer anàlisi quantitativa fidedigna i validar la metodologia d'anàlisi segons els protocols establerts per la *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC [5].

1.4. Normatives aplicables al anàlisi d'evidències forenses d'aliatges de metalls nobles

Els objectes fabricats amb metalls nobles, en territori espanyol, han de complir uns requisits oficials en quant al contingut del metall valuós del aliatge. El *Real Decreto* 197/1988, determina el *Reglamento de la Ley* (contingut) dels objectes fabricats amb metalls preciosos [6]. Com a «lleis» oficials per a cadascun dels metalls preciosos s'estableixen les següents:

Platí: 950 mil·lèsimes (95%) , Or de primera llei: 750 mil·lèsimes (75% = 18K, kilats), Or de segona llei: 585 mil·lèsimes (58.5% = 14K), Plata primera llei: 925 mil·lèsimes (91.5%) i Plata segona llei: 800 mil·lèsimes (80%).

Qualsevol objecte fabricat o comercialitzat ha d'ajustar-se a aquests continguts oficials. La llei només accepta tolerància en excés i per tant objectes amb continguts de metall noble per sota dels valors esmentats es considera fraudulent i pot ser considerat delicte d'adulteració o falsificació del producte.

Aquest es el primer cas en que els químics analítics forenses tenen una intervenció com a policia científica per la determinació de la legalitat de la fabricació d'objectes amb metalls nobles a requeriment d'organismes oficials o d'instàncies judicials. Altres casos habituals son els de fer els informes preceptius en delictes de robatoris d'objectes d'or. En aquest cas, els analistes han d'actuar en diferents aspectes: a) identificació d'aliatges (anàlisi qualitatiu), b) anàlisi elemental (quantitatiu) del contingut en els metalls valuosos dels aliatges, c) valoració econòmica dels materials robats (anàlisi pericial).

Aquest darrer aspecte es molt important ja que la condemna a imposar per l'autoritat judicial, depèn del valor del robatori. Per poder fer correctament tots aquests passos (identificació, anàlisi, valoració econòmica) òbviament fa falta una metodologia analítica acurada i validada.

La copel·lació és el mètode d'anàlisi oficial per a l'or en objectes fabricats amb aquest metall segons les lleis establertes a la legislació espanyola i regulat per la norma UNE/EN/ISO/11426 (1997) [7]. L'objecte de la copel·lació és separar l'or de la resta de metalls continguts a la mostra problema. Una part del objecte d'or es fon, a molt alta temperatura amb un excés de plom, cosa que fa que el plom dissolgui els altres elements de l'aliatge àuric i l'or quedi sense altres elements acompanyants. Es, per tant un mètode destructiu i també amb emissió de vapors metàl·lics. En alguns casos, també fa falta fer anàlisis complementàries per via humida,

amb consum de reactius i generació de residus.

Des de mitjans dels anys 80, existeixen algunes normatives que comencen a incloure l'anàlisi mitjançant raigs X per la determinació de l'or en objectes de joieria, com la norma ISO 4524-4:1985 [8] o la posterior ISO 3497:2000 orientada al anàlisi de gruixos de xapats àurics [9]. En qualsevol cas les disposicions ISO establertes no suposen la derogació de l'anàlisi oficial per copel·lació, de major precisió fins aquestes dates de principi de segle. No es fins a l'any 2020, on l'evolució de la instrumentació EDXRF i dels softwares de avaluació espectral desenvolupats en les darreres dues dècades que fa possible la recent aparició de la norma ISO/DIS 23345:2020 [10] a finals del 2020.

1.4.1 Norma ISO/DIS 23345:2020

Les normes ISO són un conjunt d'estàndards amb reconeixement internacional que van ser creats amb l'objectiu d'ajudar les empreses a establir uns nivells d'homogeneïtat en relació amb la gestió, prestació de serveis i desenvolupament de productes als sector socioeconòmic.

Les inicials ISO són l'acrònim de *International Organization for Standardization*, i els seus orígens es remunten el 1946, com a unió d'altres organismes que existien prèviament.

Des d'aleshores fins ara s'han creat més de 23.000 estàndards que cobreixen multitud d'àrees de gestió, tecnologies i processos de producció. Es tracta d'una organització no governamental, on es troben presents 164 països, amb 781 comitès i subcomitès tècnics implicats en el desenvolupament d'estàndards.

La Norma ISO/DIS 23345:2020 (*Jewellery and precious metals - Non destructive precious metal fineness confirmation by ED-XRF*), versió final aprovada a finals de 2020, descriu un mètode no destructiu per validar el procés de la determinació analítica per EDXRF dels metalls preciosos en articles de joieria acabats i considerats homogenis per EDXRF. Donada la data recent de publicació es una normativa que encara s'ha d'anar implementant i demostrar la seva aplicabilitat en qualsevol activitat amb l'ús o l'anàlisi de metalls nobles.

La norma ofereix directrius sobre:

- Instrumentació adequada i les seves característiques per fer anàlisi
- Nombre i composició de les mostres necessàries per al calibratge
- Composició del material de referència necessari per verificar el calibratge
- Nombre de mesura i rèplica de la mostra la finesa de la qual s'ha de validar
- Càlcul d'incertesa
- Interpretació dels resultats

Si totes les directrius es satisfan positivament, el laboratori, amb la instrumentació emprada, pot acreditar que els resultats tenen validesa segons la norma, cosa que es una forma d'acreditar els resultats davant qualsevol tercera persona o institució.

1.5. La tècnica de fluorescència de raigs X en Ciències forenses. Antecedents i situació actual

Malgrat que hi ha estudis d'aliatges d'or numismàtic mitjançant l'ús d'espectrometria de raigs X des de mitjans del segle XX, l'ús de la tècnica per analitzar evidències de delictes trobades en investigacions de la situació de crim (en anglès, *CSI-Crime Scene Investigation*) no es comença a desenvolupar fins finals del segle XX [11].

A principis del segle XXI, es va començar a aplicar la tècnica de fluorescència ED-XRF a mostres de joieria per determinar, a nivell quantitatiu, or i plata, inclús per organismes oficials d'inspecció [12] i fins i tot es van desenvolupar espectròmetres portàtils per a l'anàlisi no invasiu d'artefactes metàl·lics de diversos museus [13] que, apart de caracteritzar els objectes, permet identificar adulteracions o falsificacions d'objectes del Patrimoni Cultural. Aquests equips portàtils varen ser acceptats immediatament per els científics forenses ja que permetien anàlisi directe d'evidències "in-situ".

També la microscòpia de fluorescència de raigs X es va obrir camí en l'àmbit de les ciències forenses, on es va començar a utilitzar per a diverses aplicacions [14]. En el cas d'aliatges de metalls nobles, el desenvolupament instrumental de la tècnica, arriba a uns nivells d'anàlisi quantitatiu que poden satisfer els requeriments exigits per les normatives d'inspecció i anàlisi.

La instrumentació de micro-EDXRF pot comparar-se perfectament amb la tradicional tècnica de copel·lació, que ha estat la tècnica oficial a la major part de països durant segles [15]. Un dels estudis més recents a l'estat espanyol ha estat la caracterització de la joieria d'or del segle XIX de Castellani[16].

A Espanya l'anàlisi quantitatiu (copel·lació) d'objectes de joieria i d'altres fets amb metalls nobles està regulat per la legislació vigent, tal com es comenta al cap. 1.4. Però, en el cas d'estudi d'evidències forenses, l'aplicació de tècniques destructives no es un bon mètode, ja que es perd parcial o totalment el material objecte d'estudi.

L'aparició de la normativa ISO/DIS 23345 es un gran pas endavant ja que, si es pot acreditar que es compleix la norma al laboratori forense, els resultats tenen un validesa molt més gran davant l'autoritat judicial o governativa. A més l'anàlisi micro-EDXRF permet fer treball de peritatge per a la valoració econòmica dels objectes falsificats o que formen part de robatori, aspecte habitualment exigut per l'autoritat judicial.

2. OBJECTIVES

The main aim of this final degree project is the development of a non-destructive analytical method based on the use of micro-X-ray fluorescence technique (μ -XRF) for the determination of the elemental composition gold and precious metals objects, applicable to the common forensic analysis of jewellery or gold objects from robberies or counterfeiting crimes.

The methodology has been developed and tested according to the ISO DIS 23345 regulation, recently approved by the corresponding ISO Committee.

In order to fulfil this main goal, the following specific objectives have been set:

- Determination of the presence of alloying metals in gold objects by Energy Dispersion X-ray Fluorescence (EDXRF)
- Determination of the precise concentration of alloying metals in gold objects by Energy Dispersion X-ray Fluorescence (EDXRF)
- Development of specific calibrated method for the analysis of ternary gold alloys (Au-Ag-Cu)
- Evaluation of the analytical capabilities of the developed μ -XRF method by means of the analysis of suitable reference materials
- Application of the μ -XRF method for the qualitative and quantitative analysis of different gold objects

3. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

3.1. Adequació de la instrumentació emprada a la norma ISO DIS 23345

A continuació es mostra una taula amb les especificacions exigides per la norma ISO DIS 23345 i les que presenta l'equip Fischerscope XDV-SDD, que hem emprat en aquest treball:

Taula 1. Característiques exigides per la norma ISO DIS 23345 vs equip Fischerscope XDV-SDD

Característiques:	Norma ISO DIS 23345:	Equip Fischerscope XDV-SDD:
Tub de raigs X:	Tub microfocal de W, Mo o Rh	Tub microfocal de W amb finestra de beril·li
Tensió d'acceleració:	La instrumentació ha de ser capaç d'assolir voltatge de 50 kV	Ajustable a 10 kV, 30 kV o 50 kV
Filtre primari:	Si s'utilitza un tub de W i es vol determinar Pt, es recomana un filtre primari d'alumini	6 seleccionables: Ni 10 µm; cap; Al 1000 µm; Al 500 µm; Ti 300 µm; Mo 70 µm
Col·limador:	Mínim dos col·limadors de dimensió seleccionable i <i>spot</i> focal circular	4 seleccionables de diàmetres: 0,1 mm; 0,3 mm; 1 mm; 3 mm
Càmera:	Amb magnificació de la imatge de l'àrea de mesura	Videocàmera amb zoom fins a 180x
Detector:	Si-PIN o SDD	SDD
Estabilitat a llarg termini:	< 0.1 %	< 0.1 %
Resolució espectral:	≤ 180 keV	≤ 140 eV
Elements detectables:	Des de Z=22 (Ti) fins Z= 92 (U)	Des de Z=13 (Al) fins Z=92 (U)

Tal com es pot veure a la taula comparativa, la instrumentació emprada compleix les exigències de la norma ISO i en alguns casos, - com el rang elemental, tipus i resolució del detector o el nombre de col·limadors -, inclús disposa de millors prestacions.

3.2. Condicions experimentals per l'obtenció d'espectres

Per tal de definir les millors condicions experimentals, es fa un estudi de les diferents variables implicades: voltatge, amperatge, filtres i temps de mesura.

Per fer-ho, s'utilitza un patró de composició coneguda, un aliatge quaternari d'or, plata, coure i zinc (Ref. ABLGT, *Helmut Fischer GmbH*).

3.2.1. Voltatge

En primer lloc, cal tenir present que a valors petits de kV s'excitaran els elements lleugers (en el cas d'aliatges de metalls nobles, serien impureses a nivell de traces) i a valors alts, els elements pesants.

L'equip treballa a 10, 30 i 50 kV, per tant, es fan mesures a aquests tres valors per veure quin voltatge presenta millors resultats.

Com que en aquest cas s'està estudiant el voltatge, és important que es mantinguin constants les altres variables al llarg de les tres mesures per tenir un resultat comparable. Així doncs, s'estableix:

Taula 2. Condicions experimentals per a l'estudi del voltatge òptim

Condicions experimentals	
Amperatge:	128 μ A
Col·limador:	1 mm
Filtre:	Al 1000 μ m
Temps de mesura:	100 segons

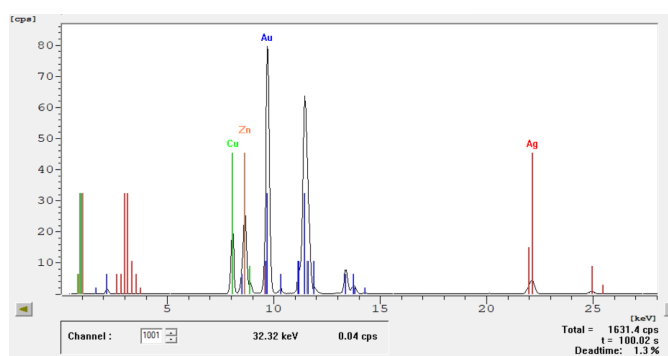


Figura 3. Espectre obtingut per al patró ABLGT a 50k

Veient els resultats, es conclou en que el millor voltatge de treball és el de 50kV ja que és el que dona els pics més ben definits. En l'espectre de 10kV directament no s'observa el pic de la plata, i els del coure, or i zinc presenten molt poca intensitat. Pel que fa al de 30 kV, els 3 pics dels elements amb energies característiques mes febles (Cu, Zn, Au; 8 a 15 keV) es poden diferenciar amb facilitat però el pic de la plata és poc intens. Per últim, a 50kV hi ha una millora en quant al pic de la plata (aprox. 22 keV) i per tant, definim que treballarem a aquest voltatge.

3.2.2. Amperatge

Pel que fa a l'amperatge, aquest ens determinarà l'alçada de pic, que es relaciona amb la quantitat d'analit que tenim a la mostra. S'ha de tenir present però, que si s'augmenta molt l'amperatge, augmenta també el temps mort del detector i disminueix l'estadística de comptatge (valor acceptable $EC < 30\%$).

El màxim amperatge al qual treballa l'equip és de 1000 μ A. Coneixent això, s'estableixen les mesures a 1000, 500, 250, i 125 μ A.

Es defineixen les següents condicions:

Taula 3. Condicions experimentals per a l'estudi de l'amperatge òptim.

Condicions experimentals	
Voltatge:	50 kV
Col·limador:	1 mm
Filtre:	Al 1000 µm
Temps de mesura:	100 segons

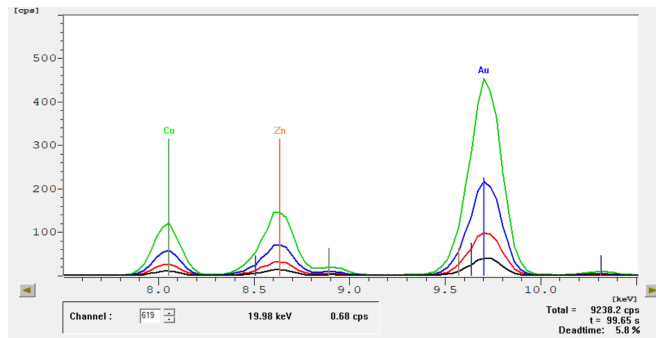


Figura 4. Espectre obtingut per al patró ABLGT a 1000, 500, 250 i 125 µA

Taula 4. Comparació dels 4 espectres (Negre: 125 µA; vermell: 250 µA; blau: 500 µA; verd: 1000 µA)

Amperatge (µA)	Total (cps)	Dt (%)
125	836,8	0,8
250	2039,2	1,6
500	4441,5	3,0
1000	9238,2	5,8

Podem observar com a mesura que augmentem l'amperatge, augmenta el número de comptes per segon però alhora augmenta també el temps mort del detector.

Així doncs, s'intentarà treballar a valors baixos d'amperatge, sempre i quan sigui possible.

3.2.3. Us de filtre de radiació primària

Es disposa dels següents filtres: alumini 1000 µm, alumini 500 µm, titani 300 µm, níquel 10 µm, molibdè 70 µm i per últim, tenim també la possibilitat de no utilitzar filtre.

Es defineixen les condicions experimentals següents:

Taula 5. Condicions experimentals per a l'estudi dels diversos filtres.

Condicions experimentals	
Voltatge:	50 kV
Amperatge:	173 µA
Col·limador:	1 mm
Temps de mesura:	100 segons

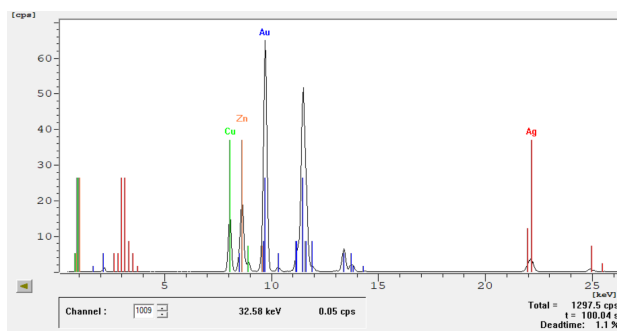


Figura 5. Espectre obtingut per al patró ABLGT utilitzant el filtre Al1000 µm.

3.2.4. Temps de mesura

L'objectiu d'aquest apartat és determinar quin és el temps de mesura adequat. Per fer-ho, es fan mesures als temps 10, 25, 50, 100 i 200 segons i s'observa quin valor de desviació estàndard presenten els resultats.

Idealment haurien de presentar la tendència següent:

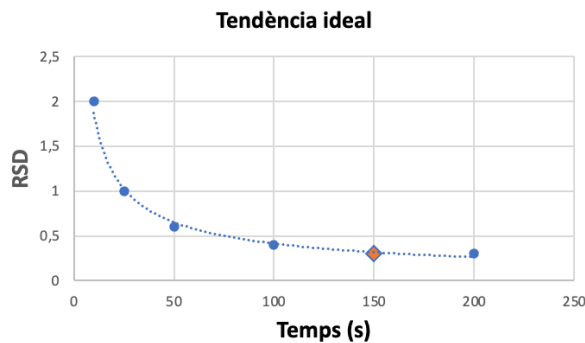


Figura 6. Tendència ideal del temps de mesura vs la desviació estàndard.

L'objectiu es determinar quin es el temps, a partir del qual la desviació estàndard no disminueix significativament. En aquest cas, a partir de 150 segons, aproximadament (punt taronja a la gràfica).

En el nostre estudi els resultats obtinguts per a cada element es presenten a les següents gràfiques (Figures 7, 8, 9 i 10) .

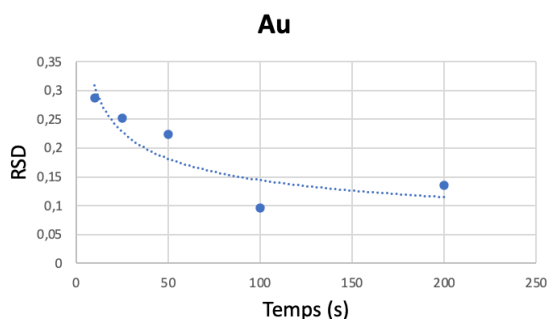


Figura 7. RSD vs temps per a l'or

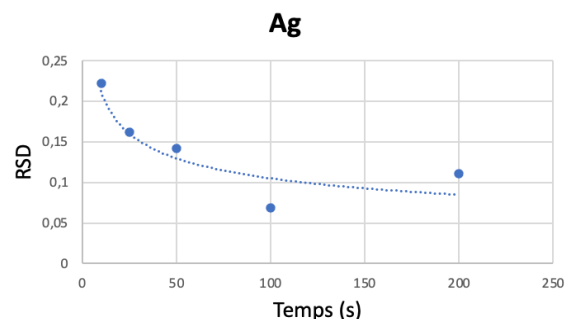


Figura 8. RSD vs temps per a la plata

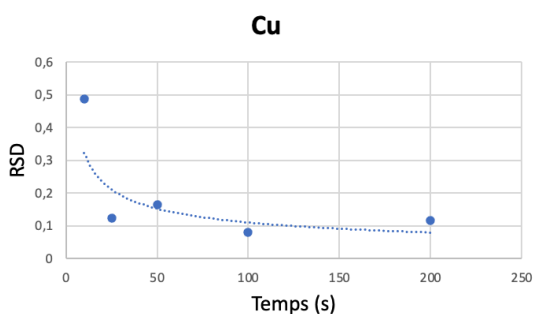


Figura 9. RSD vs temps per al coure

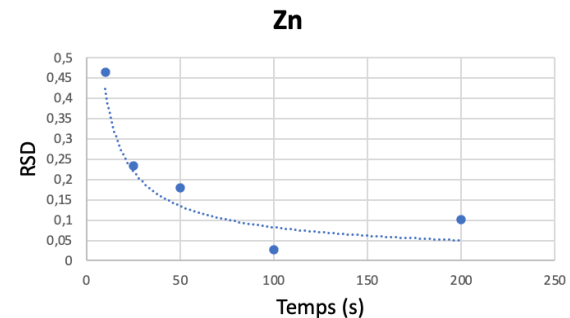


Figura 10. RSD vs temps per al zinc

De les gràfiques obtingudes es pot concloure en que el temps on es minimitza la desviació estàndard és aproximadament, 100 segons.

3.3. Calibratge instrumentació

Segons la norma ISO DIS 23345[10], i pel que fa a les determinacions quantitatives, es requereix un calibratge específic per a cada composició d'aliatge. Aquest calibratge s'obté a partir d'almenys 3 estàndards, la composició dels quals coincideixi aproximadament amb la de l'aliatge a analitzar.

S'analitza un material de referència per verificar el calibratge. A continuació, es poden analitzar mostres i determinar el quilatatge o les mil·lèsimes de contingut (unitat oficial a la legislació espanyola) dels metalls preciosos a l'aliatge de l'objecte d'estudi.

En quant al calibratge del mètode, s'han d'aplicar correccions d'interferència entre elements. L'anàlisi del material de referència i de les mostres s'ha de realitzar utilitzant la mateixa dimensió de punt utilitzada per al calibratge i utilitzant les mateixes condicions (tensió i amperatge del tub). S'ha d'utilitzar la dimensió del punt més gran possible compatible amb la mostra. El temps d'anàlisi de cada rèplica no ha de superar el temps utilitzat per al calibratge.

En el nostre cas, la compensació dels efectes interelementals del calibratge s'aconsegueix perquè l'equip té mesurats tots els patrons purs (100% de cada element) i gràcies a això pot corregir els solapaments dels pics a l'espectre de la mostra que s'està analitzant.

3.3.1. Nombre i composició de les mostres necessàries per al calibratge

Segons la norma ISO DIS 23345[10], l'instrument ED-XRF s'ha de calibrar específicament per a cada aliatge a analitzar. Cada estàndard s'analitzarà un mínim de 5 vegades en 5 posicions diferents. La desviació estàndard obtinguda per a les mesures de cada estàndard de calibratge no ha de superar l'1,2 ‰ (mil·lèsimes) per als elements valuosos de l'aliatge.

3.3.2. Materials certificats de referència necessaris per verificar el calibratge

Segons la norma ISO DIS 23345[10], pel que fa als estàndards, per calibrar l'instrument per a un aliatge específic, s'han d'utilitzar estàndards de calibratge amb les característiques següents:

- Superfície plana i neta d'almenys 50 mm²
- Suficientment gruixut (és a dir, més de 3 vegades la profunditat de saturació de l'element més pesat de l'estàndard)
- Homogeni
- Composició exacta coneguda
- Composició dels elements majors i menors coincidents aproximadament amb la de l'aliatge a analitzar; els elements traça es poden ignorar; s'han d'utilitzar un mínim de 3 estàndards, amb la composició dels elements principals que cobreixi un rang de fins a 50 ‰.

Al laboratori de fluorescència de raigs X del Parc UdG es disposa d'un total de 31 materials per fer calibratges per analitzar aliatges de metalls nobles, com a element principal l'or. 6 d'ells son materials certificats de referència, estan produïts per *Helmut Fischer GmbH* i són oficials segons l'Institut de materials de referència de la Unió Europea. Altres 14 són els que empra la empresa *Bowman (USA)*, productora d'instrumentació de EDXRF. També es disposa del patró intern oficial de la policia espanyola (*CSP, Cuerpo Superior de Policía*), fet en col·laboració amb el CSIC (*Consejo Superior de Investigaciones Cientificas*). És una estrella amb 5 patrons de diferent quilatatge (12K, 14K, 16K, 18K i 22K). Altres 4 són materials emprats pel laboratori oficial de verificació i contrast a Catalunya (*JORG*, laboratori del Col·legi Oficial de Joiers, d'Orfebres, de Rellogers i de Gemmòlegs de Catalunya, <https://jorgc.org/laboratoris/laboratori-de-metalls/>). També es disposa de dos patrons/calibradors propis, analitzats per altres tècniques analítiques.

Aquests patrons tenen determinats els elements de presència habituals en aliatges àurics com són níquel, coure, zinc, pal·ladi, plata, cadmi i indi. Les referències i composicions es presenten a la taula 6.

Taula 6. Estàndards disponibles per realitzar el calibratge (valors, contingut en %)

Ref.	Aliatge	Proveïdor	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Cd	In	Au
ABKPI	Helmut Fischer	AuAgCu		12,25 ± 0,05			29,28 ± 0,04			58,47 ± 0,04
ABLGT	Helmut Fischer	AuAgCuZn		9,98 ± 0,03	10,07 ± 0,03		5,00 ± 0,03			74,95 ± 0,04
ABPKG	Helmut Fischer	AuCuNiPd	6,80 ± 0,10	8,10 ± 0,11		10,08 ± 0,12				75,02 ± 0,03
ABQPH	Helmut Fischer	AuAgCuCd		7,78 ± 0,26			4,96 ± 0,23	12,21 ± 0,33		75,05 ± 0,05
ABSBI	Helmut Fischer	AuAgCu		5,07 ± 0,02			4,95 ± 0,03			89,98 ± 0,03
ACJSA	Helmut Fischer	AuAgCuZn		49,04 ± 0,17	8,05 ± 0,08		9,16 ± 0,13			33,74 ± 0,10
STD01	LARX	AuAgCu		19,56 ± 0,16			5,28 ± 0,05			75,15 ± 0,16
STD02	LARX	AuAgCuZn		53,78 ± 0,07	5,06 ± 0,06		7,71 ± 0,07			33,64 ± 0,07
G44500	JORG	AuAgCu		7,52 ± 0,01		11,26 ± 0,01	2,71 ± 0,01		2,81 ± 0,01	75,62 ± 0,03
G39260	JORG	AuAgCu		40,75 ± 0,02	0,145 ± 0,004		18,12 ± 0,02			41,03 ± 0,03
G44999	JORG	AuAgCu		9,89 ± 0,01			13,63 ± 0,01			76,54 ± 0,01
G39257	JORG	AuAgCu		11,41 ± 0,39			28,21 ± 0,13			60,23 ± 0,25
Ind-01	Bowman USA	AuAgCu		4,17 ± 0,01			4,18 ± 0,04			91,65 ± 0,04
Ind-02	Bowman USA	AuAgCuCd		0,07 ±			0,27 ±	0,11 ±		99,55 ±
Ind-03	Bowman USA	AuCu		9,99 ±						90,01 ±
Ind-04	Bowman USA	AuAgCuIn		6,00 ±			4,00 ±		1,98 ±	88,02 ±
Ind-05	Bowman USA	AuAgCu		7,50 ± 0,03			5,00 ± 0,03			87,50 ± 0,02
Ind-06	Bowman USA	AuAgCuZn		9,90 ±	3,58 ±		6,50 ±			80,02 ±
Ind-07	Bowman USA	AuAgCuNi	3,55 ±	10,00 ±			6,50 ±			79,95 ±
Ind-08	Bowman USA	AuAgCu		16,95 ± 0,03			8,00 ± 0,04			75,04 ± 0,07
Ind-09	Bowman USA	AuAgCuCd		11,70 ±			11,80 ±	5,45 ±		71,05 ±
Ind-10	Bowman USA	AuAgCuZn		19,99 ±	6,51 ±		13,51 ±			59,99 ±
Ind-11	Bowman USA	AuAgCu		28,53 ± 0,04			14,00 ± 0,02			57,47 ± 0,03
Ind-12	Bowman USA	AuAgCu		33,00 ± 0,07			17,00 ± 0,02			50,00 ± 0,06
Ind-13	Bowman USA	AuAgCu		43,03 ± 0,08			22,00 ± 0,05			34,97 ± 0,03
Ind-14	Bowman USA	AuAgCu		50,00 ± 0,04			30,00 ± 0,02			20,00 ± 0,03
Star12K	CSP-CSIC	AuAgCu		24,80 0,08			24,95 0,11			50,25 0,05
Star14K	CSP-CSIC	AuAgCu		20,64 0,07			20,49 0,04			58,87 0,08
Star16K	CSP-CSIC	AuAgCu		16,46 0,07			16,34 0,04			67,20 0,08
Star18K	CSP-CSIC	AuAgCu		12,61 0,02			12,21 0,04			75,18 0,02
Star22K	CSP-CSIC	AuAgCu		4,00 0,06			4,03 0,05			91,69 0,10



Figura 11. Estàndards de diversos aliatges d'or de *Helmut Fischer GmbH*

Figura 12. Estàndard estrella CSP-CSIC

3.3.3. Nombre de mesura i rèplica de la mostra de la qual s'ha de validar la composició

Segons la norma ISO DIS 23345[10], pel que fa al material de referència, per verificar el calibratge, s'ha d'utilitzar un material de referència amb les característiques següents:

- Superfície plana i neta d'almenys 50 mm²
- Prou gruixut (és a dir, més de 3 vegades la profunditat de saturació de l'element més pesat de l'estàndard)
- Homogeni
- Composició exacta coneguda
- No s'utilitza com a estàndard de calibratge
- Es prefereix el material de referència certificat (CRM) i els materials preparats sota l'acreditació ISO 17034
- Tots els elements principals i menors trobats a la mostra han d'estar presents en el material de referència; per als elements principals, no hi haurà més d'un 10 ‰ de diferència absoluta entre la concentració de la mostra i del material de referència; per als elements menors, aquesta diferència no serà superior al 20 ‰; els elements traça es poden ignorar.

3.3.4. Mesures i càlcul d'incertesa

Segons la norma ISO DIS 23345[10], pel que fa a la preparació de la mostra, les mostres a analitzar es poden netejar (normalment amb alcohol, però també pot ser per polit mecànic d'una capa molt fina) i preparar-se per a la mesura per a una millor precisió i per excloure possibles errors sistemàtics.

En quant a l'anàlisi, la mostra s'analitzarà un mínim de 3 vegades, si es possible en 3 posicions diferents. Cada anàlisi constarà d'un mínim de 3 rèpliques. La desviació estàndard obtinguda per a cada conjunt de rèpliques i per a cada mesura no ha de superar l'1,2 ‰. Si aquestes desviacions estàndard són superiors a les toleràncies, el patró es pot considerar com no vàlid per *in-homogeni* i hauríem de trobar-ne un altre de millor.

Pel que fa al càlcul i expressió dels resultats, el quilatatge (o expressió oficial en mil·lèsimes) de la mostra s'obté directament del software de ED-XRF, i serà la mitjana de totes les mesures realitzades.

En quant a la incertesa, aquesta s'avalua tenint en compte les desviacions estàndard obtingudes sobre el material de referència i les mesures de la mostra, així com la diferència entre el valor de la mesura del material de referència i el seu valor declarat (tenint en compte per tant, la incertesa vinculada al calibratge).

3.3.5. Interpretació dels resultats

Segons la normativa, pel que fa a la interpretació dels resultats, la validació de la finesa de la mostra es basa en el principi de risc compartit (també conegut com a acceptable simple). En virtut d'aquesta norma, el laboratori que aplica aquesta prova de validació es compromet a acceptar com a conforme un resultat no concloent que es troba en el rang d'incertesa del mètode. Els intervals es mostren a la figura 13.

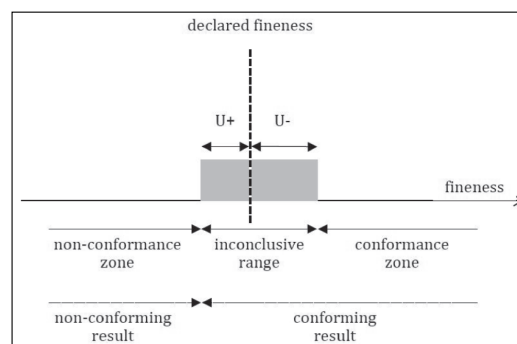


Figura 13. Rangs d'incertesa del mètode

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

La tasca de l'analista de laboratori forense té tres nivells d'exigència analítica:

- 1) En primer lloc, s'ha d'identificar materials completament desconeguts. Això es fa investigant la presència d'elements en la peça metàl·lica a investigar, i així es pot establir el tipus d'aliatge amb que està feta. En aquest punt, la recerca analítica no cal que segueixi els protocols ISO. L'anàlisi es de tipus qualitatiu o semiquantitatiu.
- 2) Un cop identificat l'aliatge, s'ha de fer un calibratge adaptat al tipus de material determinat, seguint els protocols de la normativa. L'anàlisi ha de ser quantitatiu i de la màxima exactitud, tenint en compte la possible falta d'homogeneïtat dels objectes d'estudi.
- 3) Amb els resultats obtinguts, i segons el valor de mercat dels elements determinats, es procedeix a la valoració econòmica dels objectes/evidències forenses. Aquest punt no està subjecte a normatives, però està absolutament basat en el punt anterior.

Tenint en compte això, al laboratori de fluorescència de raigs X del Departament de Química Analítica (Parc UdG) s'han fet dos calibratges. Un de tipus identificatiu, per emprar amb qualsevol tipus d'objecte d'or, i un altre d'específic per determinar la composició d'aliatges ternaris Au-Ag-Cu.

4.1. Calibratge general per identificació d'aliatges àurics

S'ha fet un calibratge general amb 33 patrons, inclosos els elements purs, de presència habitual en aliatges àurics. Aquest calibratge no té per objectiu el compliment de la norma ISO, sinó fer un paper d'identificació elemental en objectes d'or d'aliatge desconegut.

Els elements que hi apareixen són els següents: Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd, Cd, In.

Aquests són els metalls més comuns presents en els aliatges àurics de joieria.

Per a la comprovació de l'efectivitat d'aquest calibratge, s'ha fet un test de repetibilitat de 10 mesures del patró ABKPI (Ref. ABKPI, *Helmut Fischer GmbH*), que és un patró emprat per mesurar l'or de segona llei (14K) segons la legislació espanyola (Font: <https://jorgc.org/laboratoris/laboratori-de-metalls/>). Es tracta d'un aliatge ternari Au-Ag-Cu.

Els resultats obtinguts són els següents:

Taula 7. Valors obtinguts per a les 10 mesures del patró ABKPI

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	584,7	292,5	122,3
Desviació estàndard:	0,7	1,2	1,4
Valor certificat:	584,8 ± 0,4	293,0 ± 0,4	122,5 ± 0,5

S'observa que el valor de la desviació estàndard de l'Au compleix la normativa ISO (<1,2‰) però Cu i Ag no. Tot i així, com s'ha esmentat anteriorment, en aquest cas l'objectiu no és el compliment de la normativa.

4.2. Calibratge específic per aliatges ternaris Au-Ag-Cu

Un cop realitzat el calibratge general, es procedeix a crear-ne un d'específic per aliatges ternaris Au-Ag-Cu seguint la normativa ISO. L'objectiu, ara sí, és el compliment d'aquesta normativa.

Per dur a terme aquest calibratge, s'han fet servir un total de 13 aliatges ternaris Au-Ag-Cu, 10 patrons de l'empresa *Bowman USA* i 3 de l'estrella *CSIC-CSP*.

Altra vegada, per comprovar l'efectivitat del calibratge, es fa un test de repetibilitat de 10 mesures del patró ABKPI (Ref. ABKPI, *Helmut Fischer GmbH*).

Els resultats obtinguts són els següents:

Taula 8. Valors obtinguts per a les 10 mesures del patró ABKPI.

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	588,3	286,5	125,2
Desviació estàndard:	0,6	1,0	1,2
Valor certificat:	584,8 ± 0,4	293,0 ± 0,4	122,5 ± 0,5

En aquest cas observem una millora en els resultats ja que tots tres elements compleixen l'especificació, tot i que el coure es troba al límit.

A continuació, fem 10 mesures d'un altre patró, també un aliatge ternari de Au-Ag-Cu, ABSBI (Ref. ABSBI, *Helmut Fischer GmbH*). En aquest cas però, es tracta d'un or de 22K.

Taula 9. Valors obtinguts per a les 10 mesures del patró ABSBI

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	901,1	48,7	50,2
Desviació estàndard:	0,5	0,4	0,3
Valor certificat:	899,8 ± 0,3	49,5 ± 0,3	50,7 ± 0,2

En aquest cas, veiem que els valors de desviació estàndard dels tres elements compleixen satisfactòriament l'especificació exigida per la normativa ISO.

Per últim, fem 10 mesures del patró de l'estrella del CSIC-CSP, també de composició Au-Ag-Cu. A diferència dels anteriors, aquest or és de primera llei (18K), segons la legislació espanyola (Font: <https://jorgc.org/laboratoris/laboratori-de-metalls/>).

Taula 10. Valors obtinguts per a les 10 mesures del patró de l'estrella del CSIC-CSP

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	750,9	122,6	126,5
Desviació estàndard:	0,2	0,4	0,3
Valor certificat:	751,8 ± 0,2	122,1 ± 0,4	126,1 ± 0,2

Altra vegada, podem observar com els resultats són favorables ja que compleixen amb l'especificació.

4.3. Aplicació a materials d'estudi. Casos concrets.

Un cop s'han realitzat els dos calibratges, el general i l'específic, podem passar a l'anàlisi de mostres.

Davant d'un cas d'una joia de composició desconeguda, en primer lloc s'haurà de fer servir el calibratge general per poder identificar els elements presents a la mostra i posteriorment, s'utilitza un calibratge específic per a aquell aliatge concret.

- MOSTRA 1:

Taula 11. Calibratge general per a la mostra 1

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	753,4	148,9	100,1
Desviació estàndard:	2,1	0,4	1,6



Figura 14. Mostra 1

Taula 12. Calibratge específic per a la mostra 1

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	751,1	149,5	99,41
Desviació estàndard:	1,6	0,4	1,4

Com s'ha esmentat anteriorment, segons el BOE, l'or legal és de 18K (750 ‰ per excés). Observant els resultats, podem afirmar que la mostra 1 es tracta d'un or legal ja que la quantitat d'or que presenta és superior a l'exigida.

- MOSTRA 2:

Taula 13. Calibratge general per a la mostra 2

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	755,8	115,3	125,5
Desviació estàndard:	2,9	0,6	2,7



Figura 15. Mostra 2

Taula 14. Calibratge específic per a la mostra 2

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	757,4	113,8	128,7
Desviació estàndard:	3,0	0,5	2,8

Ens trobem davant un cas semblant a l'anterior. Es tracta d'una joia d'or legal on també es troben presents la plata i el coure.



Figura 16. Mostra 3

- MOSTRA 3:

Taula 15. Calibratge general per a la mostra 3

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]	Cd [‰]
Mitjana:	756,9	1,106	170,6	73,01
Desviació estàndard:	1,6	0,1	2,1	1,0

Respecte a aquesta joia, gràcies al calibratge general em pogut determinar que a part de presentar els tres elements que hem vist fins ara (Au-Ag-Cu), també es troba present el cadmi.

Així doncs aquesta joia es tracta d'un aliatge quaternari Ag-Au-Cu-Cd.

Donat que el nostre calibratge específic és per aliatges ternaris Ag-Au-Cu, no tindria validesa fer-lo servir amb aquesta joia, pel que s'hauria de crear un calibratge específic nou Ag-Au-Cu-Cd.

- MOSTRA 4:

Taula 16. Calibratge general per a la mostra 4

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	757,5	132,0	105,6
Desviació estàndard:	0,8	0,3	0,7



Figura 17. Mostra 4

Taula 17. Calibratge específic per a la mostra 4

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	759,9	131,8	108,3
Desviació estàndard:	0,7	0,5	1,0

Veient els resultats obtinguts, podem afirmar sens dubte que la joia és un or legal. Com en els casos de les mostres 1 i 2, es tracta d'un aliatge Au-Ag-Cu on la quantitat d'or supera els 750 ‰ exigits pel BOE.

4.4 Identificació de xapats vs massís

El software *WinFTM* emprat, sempre compara els espectres experimentals amb espectres teòrics i calcula l'ajust entre ambdós, obtenint un paràmetre anomenat m_q [17]. En el cas que l'espectre experimental coincideixi amb el espectre teòric, -calculat a partir de la composició determinada-, el coeficient m_q és de 1 (situació ideal). Habitualment, les anàlisis fetes en materials massissos donen coeficients m_q entre 0.9 i 2. En el cas de que tinguem materials xapats, l'índex m_q s'allunya molt, per excés, d'aquests valors.

Coneixent això, s'han fet anàlisis de 3 mostres diferents a les anteriors per estudiar el valor m_q d'aquestes i determinar si són xapats o or massís.

Per fer-ho, s'han utilitzat els mateixos calibratges que a l'apartat anterior.

- MOSTRA 5:

Taula 18. Calibratge general per a la mostra 5

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	272,2	33,91	13,54
Desviació estàndard:	6,6	0,9	0,5

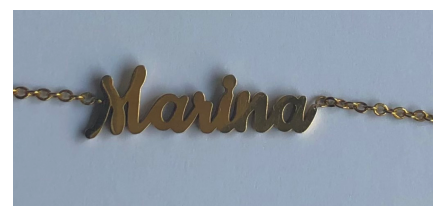


Figura 18. Mostra 5

Observant el valor obtingut per a l'or, podem rebutjar la hipòtesi de que es tracti d'un or legal. Per aquest motiu, estudiem si es tracta d'un xapat gràcies al valor mq. La seva mitjana pren un valor de 42,3 el que ens determina que, en efecte, es tracta d'un xapat (Valor molt allunyat, per excés, de 1).

- MOSTRA 6:

Taula 19. Calibratge general per a la mostra 6

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	91,7	46,8	12,9
Desviació estàndard:	6,2	2,5	2,8



Figura 19. Mostra 6

Pel que fa a aquesta joia, podem afirmar que no es tracta d'un or que segueixi la disposició legal espanyola, donat que la quantitat d'or que presenta és del 91,7 %.

La mitjana del valor mq, en les mesures fetes té un valor de 56,2, el que ens indica que efectivament, ens trobem davant d'un xapat d'or i no pas d'un or massís.

- MOSTRA 7:

Taula 20. Calibratge general per a la mostra 7

Paràmetre:	Au [‰]	Ag [‰]	Cu [‰]
Mitjana:	143,7	42,49	29,74
Desviació estàndard:	15,3	2,0	2,4



Figura 20. Mostra 7

En aquest cas, com en els dos anteriors, ràpidament podem afirmar que no es tracta d'una joia d'or legal donat que el 143,7 % es troba molt per sota del valor exigít pel BOE.

De nou, hem estudiat el seu valor mq, que prenia una mitjana de 57,99 i per tant, afirmem que també es tracta d'un xapat.

5. CONCLUSIONS

- A new EDXRF methodology was created for the elemental compositional analysis of noble metal alloys, according all the parameters required by the ISO DIS 23345 regulation.
- The methodology offers results at the same quality level of the official cupellation method for gold alloys, but without several drawbacks of it.
- EDXRF is a multielemental spectroscopy and different alloying elements can be determined simultaneously in the objects for study.
- The methodology is completely non-destructive and samples can be re-analysed if needed.
- The micro-EDXRF used in this work is compliant with the main principles of Green Chemistry: minimization of residues and emissions, reduction of energy consumption and lowering the risk of chemical accidents, among others.
- Analysis is performed directly on the surface of the objects. Therefore, the use of chemical reagents is completely avoided.
- The methodology presents a significant reduction in occupational risks since the analyst is not exposed to metal vapour emissions due to he does not have to use any reagent. X-ray spectrometry is a much safer technique, both for the analyst and for the surrounding environment.
- Entering the forensic field, an advantage to highlight is the fact that the technique is non-destructive, so the sample is preserved as evidence of an alleged crime and will always be available to the judicial authority in case counter-analysis is needed.
- It should also be noted that the new method is much faster since the analysis is done in several minutes from sampling to obtaining conclusive results, unlike cupellation, which is a more laborious technique and requires hours and even days to perform.
- The use of advanced software enables the possibility to identify gilded layered objects from the massive alloys, for a fast counterfeits detection.
- With this methodology we would be able to issue ISO 23345 compliant certifications according with all the requirements, so it could begin to be used for the analysis of forensic evidence and expert processes, as had been proposed at the beginning of the project.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Fittschen U, Falkenberg G (2010) Fundamentals and Applications of X-ray fluorescence analysis. In *Modern X-ray spectroscopy* (pp. 527-570). Wiley-VCH
- [2] Marguí E, Van Grieken R, Queralt I (2016) Sample Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry. X-ray Spectrometry*, 32 p. Wiley-VCH
- [3] West M, Ellis AT, Potts PJ, Strelcić C, Vanhoof C, Wobrauschek P (2016) Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications. *J. Anal. At. Spectrom.* ASU Review, DOI: 10.1039/c6ja90034h
- [4] Roessiger V, Nensel B (2006) The WinFTM software program. Chapter 5.4. Analysis of Layers in *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence*, Beckhoff B. et al (Editors). Springer Verlag
- [5] Thompson M, Ellison SLR, Wood R (2002) Harmonized Guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp. 835–855
- [6] BOE60, de 10/03/1988. Decreto 197/1988, de 22 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento de la Ley de objetos fabricados con metales preciosos
- [7] UNE-EN ISO 11426:1997 Determinación de oro en las aleaciones de joyería de oro. Método de copelación (ensayo al fuego).
- [8] ISO 4524-4:1985 Metallic coatings - Test methods for electrodeposited gold and gold alloy coatings - Part 4: Determination of gold content
- [9] ISO 3497:2001 Metallic coatings. Measurement of coating thickness. X-ray spectrometric methods. (ISO 3497:2000)
- [10] ISO/DIS 23345 Jewellery and precious metals - Non destructive precious metal fineness confirmation by EDXRF
- [11] Mercer M (1992) Methods for determining the gold content in jewelry metals. *Gems & Gemmology*, 222-233
- [12] Jurado-Lopez A, Luque de Castro MD, Perez-Morales R (2006) Application of Energy-dispersive X-ray Fluorescence to Jewellery Samples determining Gold and Silver. *Gold Bulletin* 39/1:16-21
- [13] Karydas AG (2007) Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefacts. *Annali di Chimica*, 97:419-432
- [14] Fitzgerald S (2009) Forensic applications of X-ray microscopy. *Spectroscopy Europe* 21/3:16-18
- [15] Jotanović A, Memić M, Suljagić S, Huremović J (2012) Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*. 38:13-18
- [16] Manca R, Scrivano S, Manfriani C, Ager FJ, Ortega-Feliu J, Ferretti M, Respaldiza MA, Benvenuti M (2022) Characterization of Castellani nineteenth-century gold jewellery by in situ micro-XRF spectroscopy. *Nature Scientific Reports* 12:7813
- [17] Roessiger V (2003) The “mq” number discriminates layered samples from massive jewelry alloys. Fischer Short Application Report vr0227, Helmut Fischer GmbH.