

УДК 54.061

*Брусенська Г. І.,
заступник завідувача відділу товарознавчих досліджень та оціночної діяльності Одеського
НДЕКЦ МВС України, м. Одеса*

*Єштокін В. І.,
завідувач сектору фізико-хімічних досліджень відділу дослідження матеріалів, речовин і
виробів Одеського НДЕКЦ МВС України, м. Одеса*

*Лінючев Г. В.,
завідувач відділу дослідження матеріалів, речовин і виробів Одеського НДЕКЦ МВС
України, м. Одеса*

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ ЕЛЕМЕНТНОГО АНАЛІЗУ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ТОВАРОЗНАВЧИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

***Анотація.** Розглянуті актуальні проблеми, що виникають під час проведення судових експертиз, пов'язаних з ідентифікацією та виявленням фактів фальсифікації ювелірних виробів, встановленням якісного складу сплавів, визначенням вартості товарної продукції. Запропоновано проведення ідентифікації товару, шляхом впровадження у порядок проведення комплексних товарознавчої експертизи та експертизи матеріалів речовин і виробів рентгенофлуоресцентного методу аналізу. Розглянуто основні етапи та особливості підготовки проб під час проведення дослідження. Обґрунтовано доцільність застосування рентгенофлуоресцентного методу аналізу під час проведення судових експертиз з метою однозначної ідентифікації об'єктів дослідження, уникнення помилок щодо фактичного хімічного складу виробів, розширення переліку товарів, які можуть бути об'єктами експертизи.*

Ключові слова: ідентифікація, комплексна експертиза, товарознавча експертиза, хімічний склад, експертиза металів і сплавів.

*Brusenska H. I.,
Assistant Head of the Commodity Examination and Appraisal Department of Odesa
Research&Development and Forensic Examination Center of the Ministry of Internal Affairs of
Ukraine, Odesa*

*Yeshtokin V. I.,
Head of Physiochemical Examination Sector at the Material, Substance and Item Examination
Department of Odesa Research&Development and Forensic Examination Center of the Ministry of
Internal Affairs of Ukraine, Odesa*

*Liniuchev H. V.,
Head of the Material, Substance and Item Examination Department of Odesa
Research&Development and Forensic Examination Center of the Ministry of Internal Affairs of
Ukraine, Odesa*

PECULIARITIES OF USING ELEMENTAL ANALYSIS METHODS IN COMMODITY EXAMINATIONS

***Abstract.** The actual problems arising during the forensic examinations related to the identification and detection of the facts of jewelry products falsification, the determination of the qualitative composition of alloys as well as the determination of the value of marketable products, are considered. The identification of the*

goods, by introducing the order of carrying out of complex commodity expertise and examination of materials, substances and items using the X-ray fluorescence analysis method is proposed. The main stages and peculiarities of preparation of samples during the research are considered. The expediency of application of the X-ray fluorescence analysis method during the forensic examinations is grounded in order to unambiguously identify the research objects, to avoid errors in the actual identification of items chemical composition as well as to expand the list of goods which can be objects of examination, is substantiated.

Key words: identification, complex examination, commodity examination, chemical composition, examination of metals and alloys.

DOI: <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2018-21-04>

Постановка проблеми. Застосування методу рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) з метою ідентифікації наданих на дослідження об'єктів під час проведення комплексних судових експертиз за напрямом товарознавчих досліджень та дослідження матеріалів, речовин і виробів обумовлено специфікою саме досліджуваних об'єктів. Такими об'єктами можуть бути вироби з різного складу металів і сплавів (ювелірні вироби, біжутерія, будівельні товари, промислове обладнання), які були предметами крадіжок, розбійних нападів, шахрайства, тощо та які надходять на дослідження без відповідних супровідних документів, маркувальних позначень або інших ідентифікаційних ознак або з документами, що можуть містити неправдиві або помилкові відомості щодо товарних характеристик досліджуваних об'єктів.

Зокрема, єдиним джерелом інформації щодо кількісного вмісту золота (проба ювелірного виробу) є пробірне клеймо. Однак непоодинокими є випадки, коли пробірні клейма на виробках відсутні, а в документах про призначення експертизи зазначено, що вони є ювелірними виробами із золота, срібла, тощо.

Окремо слід розглянути випадки, коли на товарознавчу експертизу надходять вироби, які мають елементи з'єднання окремих частин (ланцюжки, підвіски, браслети, сережки тощо), в яких можлива заміна елементів ювелірного виробу на більш дешевші складові, адже пробірне клеймо, як правило, нанесено на один елемент виробу і відсутнє на складових ланцюжків, різного роду декору, які кріпляться до цього елемента.

Також можлива фальсифікація ювелірного виробу шляхом покриття шаром золота виробів, виготовлених із дешевих сплавів, навіть з полімеру.

Особливістю електрохімічного покриття металів, сплавів та виробів із полімерних матеріалів є те, що утворення плівки металевого покриття можливо тільки з одного металу, на відміну від ювелірних виробів, які є сплавом декількох металів, а їх співвідношення повинно відповідати затвердженим маркам [4]. Тому виявлення в об'єкті, наприклад, тільки золота (більш 98% або 100%), вказує на те, що об'єкт дослідження виготовлений не з ювелірного сплаву, а має покриття золотом. Це також відноситься до інших металів (срібла, міді, хрому, нікелю тощо).

Відповідно, при отриманні зазначених результатів експерт повинен усвідомлювати, що поверхня виробу може відрізнятися від матеріалу, який

знаходиться під зовнішнім металом, та вжити всі необхідні заходи щодо вивчення його внутрішньої структури.

Вміст хімічних елементів у сплаві визначає як його технологічні й естетичні властивості, так і безпеку користування. Зокрема, для виробів, виготовлених на основі сплаву алюмінію, призначених для контакту з продуктами харчування (посуд, предмети сервірування столу тощо), нормуються вміст свинцю та миш'яку.

До окремої групи слід віднести правопорушення, пов'язані з поданням документів, що містять завідомо неправдиві відомості щодо товарних характеристик (наприклад, хімічного складу) виробів, що переміщуються через митний кордон України та підлягають декларуванню суб'єктами зовнішньої економічної діяльності.

Можливість підміни вищезазначених елементів ювелірних виробів, фальсифікація ювелірного виробу шляхом покриття шаром золота може привести до помилкового визначення вартості об'єкта дослідження. Небезпечним для життя та здоров'я громадян може бути надходження у торговельну мережу товарної продукції, яка виготовлена з недоброякісної сировини та/або з порушенням технології виробництва.

Використання методу РФА з метою ідентифікації досліджуваних об'єктів при проведенні комплексних експертиз за напрямом товарознавчих досліджень та дослідження матеріалів, речовин і виробів дозволяє уникнути можливості помилок у згаданих випадках та значно розширити перелік об'єктів дослідження та коло вирішуваних питань.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Метод РФА набув широкого застосування під час проведення судових експертиз. Застосування методу рентгенофлуоресцентного спектрального аналізу (РФСА) при визначенні виду та марки снарядів до пневматичної зброї показано у статті доцента кафедри судово-медичної експертизи Харківської медичної академії післядипломної освіти І. М. Козаченко [8].

Актуальність застосування методу РФА під час проведення мистецтвознавчих експертиз з метою вивчення хімічного складу об'єктів нумізматики показана судовим експертом Закарпатського НДЕКЦ МВС України І. В. Шимонею [10].

Доцільність вибору методу РФА для визначення складу твердих геологічних зразків досліджена науковими співробітниками Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна

О. В. Полевичем, О. В. Чуєнко [9]. Вибір методу РФА обумовлений відтворюваністю результатів, правильністю вимірів, експресністю та вартісними показниками, сучасною апаратною базою.

Широкого застосування набув метод РФА під час дослідження ювелірних виробів [5, 6, 7].

Постановка завдання. Постійне розширення асортименту товарної продукції, поява на ринку товарів, виконаних із застосуванням новітніх технологій, розширення сировинної бази для виробництва окремих груп товарів потребують застосування сучасних методів ідентифікації шляхом визначення їх хімічного складу під час проведення судових експертиз.

Найбільш перспективним методом ідентифікації матеріалів і речовин є метод РФА, якому властиві висока експресність, точність і відтворюваність визначень як значних, так і малих вмістів елементів. Характерною особливістю застосування РФА в багатоступеневих експертних дослідженнях малих кількостей речовини є те, що метод неруйнівний. Найбільшого застосування РФА набув при визначенні хімічного складу металів і сплавів, мінеральної сировини, керамічних та лакофарбових матеріалів, скла, гуми, фотоматеріалів, вугілля, цементу, нафтопродуктів, розчинів та багатьох інших. Час і вартість, витрачені на одне елементовизначення на сучасних аналізаторах, істотно менші, ніж при хімічних визначеннях. Сучасні рентгенівські спектрометри можуть одночасно визначати в одному зразку до п'ятдесяти хімічних елементів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Інтенсивне впровадження методу РФА в аналітичну службу лабораторій підприємств та науково-дослідних установ, як експресного і достатньо ефективного методу кількісного елементного аналізу різноманітних об'єктів, стало поштовхом до появи великої кількості науково-методичних розробок дослідження різноманітніших речовин і виробів, тому вони можуть бути використані в експертній практиці. Це відкриває перспективи використання методу РФА для ідентифікації об'єктів дослідження під час проведення комплексних судових експертиз таких об'єктів, виготовлених із металів і сплавів, феросплавів продуктів глиноземного виробництва та інших матеріалів, поліметалічних, рідкометалічних продуктів їх збагачення, мінералів та мінеральної сировини, які надходять або можуть надходити для проведення товарознавчих досліджень.

Рентгенівський флуоресцентний аналіз – це складний динамічний процес, який поєднує етапи пробопідготовки, отримання надійних вихідних даних і розрахунку вмісту елементів у пробах. Якість виконання кожного етапу впливає на кінцевий результат аналізу. Проте навіть наявність новітнього програмного забезпечення не може гарантувати надійних результатів аналізу без розуміння та врахування експертом впливу всіх ефектів взаємодії: вибіркового збудження вторинного і поглинання первинного рентгенівського випромінювання; накладання ліній (піків)

характеристичного випромінювання на аналітичні; зміни абсорбційних характеристик випромінювачів та фону із зміною хімічного складу і структури зразка.

Метод РФА дозволяє визначати в зразках вміст хімічних елементів від 4Ве до 92U. Основою РФА є залежність інтенсивності аналітичних ліній елементів від їх масової частки в зразку. Об'єктами аналізу можуть бути зразки, що знаходяться в різних фізичних станах: розчини, порошкоподібні та тверді матеріали, в тому числі метали і сплави. Для проведення дослідження методом РФА існують декілька методів пробопідготовки.

Пробопідготовка зразків металів і сплавів для РФА може виконуватися у двох напрямках: по-перше, випромінювач може готуватися безпосередньо з металу (сплаву); по-друге, зразок металу переводять у рідкий або твердий розчин. Рідкий розчин наноситься на фільтрувальний папір чи іншу підложку, просушується, після чого виконують аналіз. Твердий розчин отримують спіканням у певних пропорціях сухого залишку розчину металу з флюсом.

Розчинення проводять з метою усунення похибок аналізу, пов'язаних з міжелементним впливом та розмірністю кристалітів. Такий спосіб пробопідготовки дозволяє в окремих випадках аналізувати в сплавах елементи вмістом 10^{-4} – $10^{-5}\%$.

Слід зазначити: розмір зразка, що досліджується, має бути меншим, ніж об'єм камери аналізатора, корпус якої виконує захисну функцію від рентгенівського випромінювання. Тому, якщо неможливе безпосереднє дослідження всього об'єкта чи виробу, необхідним стає отримання дозволу на часткове пошкодження об'єкта експертизи.

Після отримання відповідного дозволу, при дослідженні зразків об'єкта, від основної маси відрізають зразок та надають йому потрібної форми. Одну з плоскопаралельних сторін шліфують або полірують. Спосіб обробки поверхні зразка, від якої буде виконуватися аналіз, визначається заданою точністю аналізу і довжиною хвилі аналітичної лінії. При пред'явленні високих вимог до точності результатів аналізу, особливо коли до складу зразка входять елементи з малими атомними номерами, поверхня зразків обробляється в 2-3 прийоми (механічна обробка на відповідному станку або абразивному кругу, шліфівка, поліровка). Доводка поверхні виконується алмазними пастами з розміром зерен менше 1 мкм. Чистота поверхні повинна бути не гірше восьмого класу.

Відомо, що якість поверхні випромінювача внаслідок ефектів затемнення і екранування в значній мірі впливає на інтенсивність вторинного рентгенівського випромінювання. Тому поверхня зразків, наприклад сталі чи твердосплавних матеріалів, почергово шліфується на алмазно-шліфувальних кругах 12A2–45 АСМ (65/50; 20/14; 5/2) і доводиться на фетрі з використанням алмазних паст АСМ 3/2, АСМ 1/0 НВОМ.

Значні труднощі виникають при виготовленні зразків зі сплавів, що містять м'які компоненти (фази). При шліфуванні м'які компоненти

“намазуються” на поверхню зразка, що збільшує похибку аналізу, особливо в низькоенергетичній частині рентгенівського спектра. Такі ефекти спостерігалися на свинцевих сталях, при наявності свинцю в сплавах на мідній основі, в алюміній-кремнієвих сплавах.

Запобігти “намазуванню” м’якої складової можна скориставшись мокрою шліфовкою або поліровкою.

Після поліровки поверхню зразка слід промити або протравити кислотою. Це особливо важливо при аналізі в довгохвильовій області спектра, коли шар окисної плівки може істотно змінити інтенсивність аналітичної лінії.

При аналізах різних за складом матеріалів вплив мікроабсорбційної неоднорідності в короткохвильовій області спектра виключають подрібненням зразків до дрібнодисперсного стану. Однак у довгохвильовій області механічним способом неможливо подрібнити пробу до величини зерна, яка б дозволила знехтувати ефектом впливу розмірності частинок. Сухим подрібненням важко досягнути бажаної дисперсності. При подрібненні у подрібнюючому устаткуванні більше 3-5 хв. Збільшуються забрудненість зразка, відбувається процес агломерації частинок.

Для інтенсифікації процесу подрібнення до зразка додають поверхнево-активні речовини (воду, спирт та інші). Кращі результати отримують при мокрому подрібненні.

Для одержання надійних результатів РФА потрібно вибрати оптимальні умови аналізу конкретних зразків – встановити вихідні дані (напругу та струм рентгенівської трубки, час набору спектрів, завантаження детектора), відкалібрувати спектрометр, отримати й обробити рентгенівські спектри. Правильний вибір оптимальних умов вимірювання сприяє досягненню найкращої контрастності рентгенівських спектрів та зменшенню похибки вимірювання.

В разі, коли на дослідження поступає, наприклад, зразок металу невідомого складу, РФА слід проводити в два етапи: на першому етапі (попередньому) виявити, до якого класу металів чи сплавів відноситься зразок; на другому етапі – встановити приналежність до стандартизованого класу – виду, підвиду, марки сплавів тощо. В процесі останнього етапу слід користуватися загальновідомою інформацією, характерною для певного виду чи підвиду металу (сплаву). Така інформація міститься у довідковій літературі, а також у стандартах (ДСТУ, ГОСТ).

Наприклад, встановлено, що за співвідношенням міді та цинку досліджуваний зразок металу відноситься до класу латуней. Такий висновок дає можливість ідентифікувати наданий на дослідження зразок товарної продукції як латуневі фітинги, тобто фітинги мідні, виготовлені зі сплаву міді (код 7412200000 відповідно до Української класифікації товарів зовнішньої економічної діяльності).

Проведенням якісної ідентифікації наданої на дослідження підвіски, виконаної з металу яскраво-жовтого кольору із рожевим відтінком, встановлено, що вона виготовлена зі сплаву на основі золота, за

вмістом 75,25%. За значенням масових часток решти компонентів сплав відповідає стандартному ювелірному сплаву марки ЗлСрМ 750-125 [11]. Ювелірні вироби, виготовлені із зазначеного сплаву, призначені для застосування в якості особистих прикрас: кільця, каблучки, сережки, медальйони, брошки, браслети, шпильки, затискачі для краваток, запонки тощо.

Якісна ідентифікація наданою на дослідження столового посуду, виконаного з металу сірого кольору, показала, що він виготовлений зі сплаву на основі міді, за вмістом 79,8%. За значенням масових часток решти компонентів сплав відповідає стандартному сплаву мельхіору марки МН19 [12], зазначений сплав дозволений для використання під час виробництва столового посуду.

Проведена ідентифікація дозволяє експертно-товарознавцю отримати достовірні вихідні дані, необхідні для визначення вартості виробів.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. Ґрунтуючись на досвіді, отриманому в Одеському НДЕКЦ МВС України при проведенні комплексних судових експертиз за напрямком товарознавчих досліджень та дослідження матеріалів, речовин і виробів, є підстави стверджувати: використання рентгенівського флуоресцентного аналізу дає змогу провести однозначну ідентифікацію об’єктів дослідження та надати обґрунтований висновок на поставлені запитання, дозволяє уникнути помилок щодо фактичного хімічного складу виробів, який може відрізнятися від складу, зазначеному в супровідних документах, а також прискорити надання висновку та значно розширює перелік товарів, які можуть бути об’єктами експертизи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лосев Н. Ф. Количественный рентгено-спектральный флуоресцентный анализ Лосев Н. Ф. - М. : Наука, 1969. - С. 336.
2. Аппаратура и методы рентгеновского анализа / [Гурвич Ю. М., Плотников Р. И. и др.]. – 1974. - Вып. 3. - С. 122-128.
3. Про порядок реалізації ювелірних та інших побутових виробів із золота, срібла, платини, металів платинової групи, дорогоцінних каменів і перлів, а також лому і окремих частин таких виробів, на які накладено арешт: Наказ Міністерства фінансів України від 20.05.2004 р. № 338 // Офіційний вісник України. – 2004. – № 41. – Ст. 2722. – С. 77.
4. Назимок М. М. Довідник експерта з дорогоцінних металів / Назимок М. М., Шликов О. К., Супрінювич О. С. – К. : Воля, 2012. – 567 с.
5. Бреполь Э. Теория и практика ювелирного дела / Бреполь Э. – [13-е издание, доп.]. – С-Пт.: Соло, 2000. – 527 с.
6. Фесенко А. В. Определение основных и неосновных компонентов сплавов золота при криминалистическом исследовании / Фесенко А. В., Миловзоров Н. Г. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – М., 2002. – Т. XLVI, № 4. – С. 81-87.

7. Теорія та практика проведення судових експертиз за напрямком інженерних, економічних, товарознавчих видів досліджень та оціночної діяльності : монографія / [Костін О. Ю., Авімов Я. А., Брусенська Г. І. та ін.]. – Одеса : Одеський НДЕКЦ, 2018. – 275 с.

8. Козаченко І. М. Застосування рентгенофлуорисцентного спектрального аналізу при визначенні виду та марки снарядів до пневматичної зброї / І. М. Козаченко // Теорія та практика судової експертизи і криміналістики. – 2012. – С. 212-219.

9. Полевич О. В. Вибір методу рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) для визначення складу твердих геологічних зразків / О. В. Полевич, О. В. Чусенко, В. О. Цимбал // Вісник Харківського національного університету. – 2013. – №1049. – С. 43-47.

10. Шимоня І. В. Методи дослідження об'єктів нумізматики в мистецтвознавчій експертизі [Текст] / І. В. Шимоня // Сучасні тенденції розвитку науки (м. Ужгород, 23-24 лютого 2018 р.). — Херсон : Видавничий дім "Тельветика", 2018.

11. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки : ГОСТ 30649-99. – Введ. 2000-07-01. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 29 с.

12. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки : ГОСТ 492-75. – Введ. 1975-01-01. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 18 с.

REFERENCES

1. Losev, N. F. (1969), *Kolychestvennyj renthenospektral'nyj fluorestsentnyj analiz*, Nauka, M., s. 336.

2. Apparatura y metody renthenovskoho analiza, Hurvych, Yu. M., Plotnykov, R.Y. i dr. (1974), vyp. 3, s. 122-128.

3. Pro poriadok realizatsii iuvelirnykh ta inshykh pobutovykh vyrobiv iz zolota, sribla, platyny, metaliv platynovoi hrupy, dorohotsinnykh kameniv i perliv, a takozh lomu i okremykh chastyn takykh vyrobiv, na iaki

nakladeno aresht: Nakaz M-va finansiv Ukrainy vid 20.05.2004 r. № 338 (2004), *Ofitsijnyj visnyk Ukrainy* № 41, st. 2722, s. 77.

4. Nazymok, M. M. Shlykov, O. K. and Suprinovych, O. S. (2012), *Dovidnyk eksperta z dorohotsinnykh metaliv*, Volia, K., 567 s.

5. Brepol' E. (2000), *Teoryia y praktyka iuvelirnoho dela*, 13 nd ed., Solo, S-Pt., 527 s.

6. Fesenko, A. V. and Mylovzorov, N. H. (2002), *Opredelenye osnovnykh y neosnovnykh komponentov splavov zolota pry krymynalystycheskom yssledovanyy*, Ros. khym. zh. (Zh. Ros. khym. ob-vaym. D.Y. Mendeleeva), M., t. XLVI, № 4, s. 81-87.

7. Teoriia ta praktyka provedennia sudovykh ekspertyz za napriamkom inzhenernykh, ekonomichnykh, tovaroznavchykh vydiv doslidzhen' ta otsinочноi diial'nosti : monohrafiia, Kostin O. Yu., Avimov Ya. A., Brusens'ka H. I. ta in. (2018), *Odes'kyj NDEKTs*, Odesa, 275 s.

8. Kozachenko I. M. (2012), *Zastosuvannia renthenofluorystsentnoho spektral'noho analizu pry vyznachenni vydu ta marki snariadiv do pnevmatichnoi zbroi*, *Teoriia ta praktyka sudovoi ekspertyzy i krymynalityky*, s. 212-219.

9. Polievych, O. V. Chuienko, O. V. and Tsymbal, V. O. (2013), *Vybir metodu renthenofluorystsentnoho analizu (RFA) dlia vyznachennia skladu tverdykh heolohichnykh zrazkiv*, *Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho universytetu*, №1049, s. 43-47.

10. Shymonia, I. V. (2018), *Metody doslidzhennia ob'ektiv numizmatyky v mystetstvovnavchij ekspertyzi* [Tekst], *Suchasni tendentsii rozvytku nauky* (m. Uzhhorod, 23-24 liutoho 2018 r.), *Vydavnychyj dim "Hel'vetyka"*, Kherson.

11. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки : GOST 30649-99 (2001), *Vved. 2000-07-01, Mezghosudarstvennyj совет по standartizacii, metrologii i sertifikacii*, Minsk, 29 s.

12. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки : GOST 492-75 (2002), *Vved. 1975-01-01, IPK Izdatel'stvo standartov*, M., 18 s.