

УДК 543.51:543.621

АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА БОРОДИНСКОГО КЛАДА МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2019 г. В. К. Карандашев^а, *, Н. И. Шишлина^б, В. А. Хвостиков^а,
А. С. Колчина^а, Ж. П. Бурмий^а, А. Ю. Лобода^с

^аИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук
142432 Россия, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 6

^бГосударственный исторический музей
109012 Россия, Москва, Красная пл., 1

^сНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

*e-mail: karan@iptm.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

После доработки 23.01.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Одним из основных требований, предъявляемым к методам элементного анализа уникальных археологических объектов, является минимизация наносимых ими повреждений. Описаны две новые методики анализа образцов серебра и золота массой несколько миллиграммов, полученных высверливанием с внутренней поверхности серебряных и золотых предметов Бородинского клада, хранящегося в Государственном историческом музее. Методики основаны на автоклавном разложении образцов и последующем анализе полученных растворов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП) и позволяют определять более 60 примесных элементов в каждом образце с пределами определения от 1×10^{-2} до $n \times 10^{-3}$ мас. % для распространенных элементов (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Fe) до $n \times 10^{-6}$ мас. % для РЗЭ, Ir, Pt и U. Правильность разработанных методик подтверждена анализом стандартных образцов, а также сравнением с результатами, полученными методом МС-ИСП с лазерным пробоотбором, позволяющим проводить прямой анализ образцов без стадии их растворения.

Ключевые слова: серебро и золото Бородинского клада, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, автоклавное разложение образцов.

DOI: 10.1134/S0044450219110069

Масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой благодаря высокой чувствительности, широкому динамическому диапазону и возможности одновременного определения практически всех элементов Периодической таблицы широко используют для решения различных задач элементного анализа, в том числе и в археологии. В 1987 г., всего через 4 года после появления первых масс-спектрометров, была опубликована, по-видимому, первая работа, посвященная МС-ИСП-определению 12 элементов (Co, Ni, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Te, W, Pb, Bi и Hg) в археологических образцах серебра массой от 3.5 до 15.6 мг [1]. За последующие 30 лет появилось несколько десятков работ, в которых обсуждаются методики МС-ИСП-анализа различных исторических объектов из серебра и золота.

При анализе археологических объектов широкое распространение получило сочетание метода МС-ИСП с лазерным пробоотбором (абляцией) (ЛА-МС-ИСП), так как при этом удается минимизировать повреждения уникальных объектов при анализе (для изделий из серебра [2–6] и золота [2, 5, 7–11]). Однако метод ЛА-МС-ИСП наряду с несомненными достоинствами имеет и ряд серьезных недостатков: эффекты фракционирования элементов; матричные эффекты, связанные с различной степенью поглощения лазерного излучения разными материалами; отсутствие адекватных стандартных образцов. По этим причинам в методе ЛА-МС-ИСП число определяемых элементов зачастую меньше, а погрешность определения примесных элементов, как правило, выше по сравнению со стандартным методом МС-ИСП,



Шаг масштабной метки составляет 1 см.

Рис. 1. Копья Бородинского клада. Серебро, золото.

предполагающим предварительное растворение анализируемых образцов. В последнем случае решается проблема, связанная с неомогенностью пробы, а также обеспечивается высокая прецизионность результатов измерений. Кроме того, простота приготовления градуировочных образцов и экспрессность измерений также являются важными достоинствами классического метода МС-ИСП, предусматривающего анализ растворов.

Поскольку серебро и золото широко используют в современной промышленности, методы их анализа хорошо разработаны, в том числе метод АЭС-ИСП [12–15]. Условия перевода образцов в раствор при анализе методом АЭС-ИСП можно было бы использовать и при МС-ИСП-анализе

археологических образцов серебра и золота, если бы не два серьезных ограничения. Во-первых, масса образца в этих методиках, как правило, составляет от 200 мг для серебра [15] и 500 мг для золота [14], до 20 г в случае серебра [16], что зачастую совершенно неприемлемо с точки зрения сохранности исторических артефактов из драгоценных металлов. Во-вторых, АЭС-ИСП-методики ориентированы на анализ сравнительно чистых образцов серебра и золота с содержанием примесных элементов менее 0.01–0.05 мас. %, в то время как археологические образцы серебра и золота могут содержать большое количество легирующих элементов или являться сплавами. В этом случае использование стандартных процедур растворения может привести к погрешностям в результатах анализа. Например, при МС-ИСП-анализе образцов золота с высоким содержанием серебра растворение образцов только в смеси HCl и HNO_3 приводит к образованию нерастворимого остатка хлорида серебра [17]. Хлорид серебра может захватывать и другие элементы [15], что приводит к существенным погрешностям определения состава образца золота. Аналогичные проблемы неполного растворения могут возникать и при анализе серебряных изделий, содержащих золото или платиновые элементы, если использовать только азотную кислоту для их растворения.

По этим причинам нами разработаны две новые методики анализа образцов серебра и золота массой несколько миллиграммов, основанные на автоклавном растворении образцов и последующем анализе полученных растворов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. Данные методики использованы для анализа образцов, полученных высверливанием с внутренней поверхности серебряных и золотых предметов Бородинского клада, хранящегося в Государственном историческом музее (рис. 1), а также других серебряных и золотых археологических предметов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и лабораторная посуда. Использовали концентрированные кислоты: HNO_3 (nitric acid 65%; max 0.0000005% Hg; GR, ISO) и H_2SO_4 (sulfuric acid 95–97% for analysis EMSURE) производства Merck, (Германия); HCl (hydrochloric acid 37%; max 0.0000005% Hg; PA-ACS-ISO) производства Panreac (Испания). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см.

Для хранения растворов использовали стеклянные мерные колбы с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74 и одноразовые полиэтиленовые пробирки емк. 15 и 50 мл производства Labcon (США) и Deltalab (Испания). Всю посуду предварительно вымачивали не менее 4–5 дней в 5%-ной

HNO_3 и перед использованием промывали деионированной водой. Растворение образцов в открытой системе проводили в кварцевых стаканах емк. 20 мл с крышками типа “часовое стекло”.

Стандартные образцы. Для приготовления градуировочных растворов при АЭС-ИСП- и МС-ИСП-измерениях использовали растворы многоэлементных и одноэлементных стандартов производства High-Purity Standards (США):

– многоэлементный стандартный раствор ICP-AM-6A ICP Analytical Mixture с массовой концентрацией 100 мг/л Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl и Pb;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68-A с массовой концентрацией 10 мг/л Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y и Zn;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68-B с массовой концентрацией 10 мг/л, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W и Zr;

– многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68-C с массовой концентрацией 10 мг/л Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh и Ru;

– стандартные одноэлементные растворы B, Al, P, S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Rh, Ag, Ba, Pt, Au и Hg с массовой концентрацией 1000 мг/л.

Правильность анализа образцов серебра и золота контролировали с использованием комплекта стандартных образцов серебра CH2/GCO 10738-2015 и стандартных образцов золота Зл4аК1/GCO 10589-2015, Зл4аК2/GCO 10590-2015 и Зл4а-6/СОП 0279-2015 производства АО “Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов” (Россия).

Аппаратура. Образцы разлагали в системе автоклава вскрытия (разработка ИПТМ РАН), являющейся продолжением хорошо зарекомендовавшей себя системы МКП-05 (АНКОН-АТ-2, Россия). Система позволяет нагревать тefлоновые реакционные камеры емк. 30 мл до максимальной температуры 240°C и давления 20 МПа (200 бар). Блок термостата на 6 автоклавов оборудован двумя независимыми термопарами и автоматическим блоком управления на основе программируемого ПИД-регулятора температуры ТРМ-251 (ООО НПФ “ОВЕН-К”, Россия). Блок управления позволяет реализовать пятиступенчатую программу нагрева термостата, на каждом шаге которой устанавливается температура, продолжительность нагрева и поддержания заданной температуры. Для нагрева и упаривания растворов использовали регулируемые плитки РП-1 (ООО “НПП Томьаналит”, Россия). Для взвешивания

использовали аналитические весы SE224-C (САРТОГОСМ, Россия).

Для анализа полученных растворов методом АЭС использовали спектрометр iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1250 Вт; распылитель VeeSpray; стеклянная распылительная камера циклонного типа; расход плазмообразующего потока Ar 12 л/мин; расход вспомогательного потока Ar 0.5 л/мин; расход потока Ag в распылителе 0.57 л/мин; расход анализируемого образца 1.8 мл/мин. Перечень определяемых элементов, используемые линии и способ наблюдения плазмы приведены в табл. 1.

Для масс-спектрального определения элементов применяли квадрупольный масс-спектрометр X-7 (Thermo Scientific, США) при следующих параметрах работы: выходная мощность генератора 1300 Вт; комплект стандартных никелевых конусов; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до 3°C; расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.9 л/мин; расход потока аргона в распылителе 0.95 л/мин; расход анализируемого раствора 0.8 мл/мин. Перечень определяемых элементов и используемые изотопы приведены в табл. 2.

Для лазерного пробоотбора использовали приставку UP266 MACRO (New Wave Research, США) при следующих параметрах работы: длина волны 266 нм; длительность импульса 4 нс; частота повторения импульсов 10 Гц; энергия импульса 5 мДж; диаметр кратера 100 мкм. Пробоотбор проводили при продувке камеры потоком гелия 0.6 л/мин, который перед подачей в масс-спектрометр смешивали с потоком аргона 0.6 л/мин. Полученный аэрозоль анализировали на квадрупольном масс-спектрометре X-2 (Thermo Scientific, США). В качестве внутреннего стандарта использовали полиатомный ион $^{197}\text{Au}^{16}\text{O}^+$.

Автоклавное разложение образцов. *Серебро.* Перед разложением образцы серебра 5–10 мин выдерживали в 10–15%-ной HCl для удаления поверхностных загрязнений, промывали 2–3 раза деионированной водой и сушили. Автоклавное разложение образцов проводили партиями по 4–5 образцов, масса которых составляла до 10 мг. В каждой партии проводили контрольный (холостой) опыт, а в каждой второй партии вместе с анализируемыми образцами разлагали стандартный образец состава. Образцы помещали в реакционные емкости автоклавов, добавляли 1 мл HNO_3 и нагревали реакционные емкости на плитке до кипения раствора и полного или частичного (в зависимости от состава) растворения образцов. После охлаждения в реакционные камеры добавляли 0.5 мл HCl и 0.5 мл HNO_3 , камеры закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах.

Таблица 1. Перечень элементов, определяемых методом АЭС-ИСП, используемые спектральные линии, их тип и условия измерения

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Тип линии	Условия измерения
Li	670.784	I	A, P
B	249.678; 249.773	I	A
Na	588.995; 818.326	I	A, P
Mg	279.553; 285.213	II; I	P
Al	396.152	I	A, P
Si	251.611	I	A, P
P	178.284; 185.942	I	A, P
S	182.034	I	A, P
K	766.490; 769.896	I	A, P
Ca	393.366; 422.673	II; I	A, P
Ti	334.941; 336.121	II	A, P
V	292.402	II	A, P
Cr	267.716	II	A, P
Mn	257.610	II	A, P
Fe	233.280; 259.940	II	A, P
Co	228.616	II	A
Ni	221.647; 231.604	II	A
Cu	204.379; 324.754	II	A
Zn	206.200; 213.856	II; I	A, P
Sr	404.771; 421.552	II	A, P
Ba	455.403	II	A, P

Примечание: А – аксиальное наблюдение, P – радиальное наблюдение плазмы.

хах автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и прогревали при 160°C в течение 1 ч. После охлаждения автоклавы открывали и полученные растворы переносили в пластиковые пробирки. Осадки хлорида серебра промывали 2–3 мл деионированной воды и эту воду объединяли с предыдущими растворами из автоклавов. Объем полученных растворов доводили до 10 мл (растворы с индексом “а”). В реакционные камеры добавляли по 2 мл H₂SO₄, камеры закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и прогревали при 160°C (1 ч), 180°C (1 ч), 200°C (1 ч) и 220°C (1 ч). После охлаждения автоклавы открывали, растворы из реакционных камер переносили в пластиковые пробирки и объем растворов доводили до 10 мл (растворы с индексом “b”). Остатки хлорида серебра, находящиеся на дне реакционных камер отбрасывали. Растворы из реакционных камер, в которых проводили

описанные выше процедуры без образца, использовали как контрольные (холостые). Перед началом измерений растворы с индексами “а” и “b” разбавляли в 10 раз и вводили внутренний стандарт (Cs). Методом АЭС-ИСП определяли содержания элементов как в разбавленных, так и в исходных растворах, а методом МС-ИСП – только в разбавленных растворах.

Золото. Перед разложением образцы золота 5–10 мин выдерживали в 10–15%-ной HCl для удаления поверхностных загрязнений, промывали 2–3 раза деионированной водой и сушили. Автоклавное разложение образцов проводили партиями по 4–5 образцов, масса которых составляла до 10 мг. В каждой партии проводили контрольный (холостой) опыт, а в каждой второй партии вместе с анализируемыми образцами разлагали стандартный образец состава. Образцы помещали в реакционные емкости автоклавов, добавляли 0.5 мл HCl и 1 мл HNO₃, камеры закрывали крыш-

Таблица 2. Перечень элементов, определяемых методом МС-ИСП, и используемые изотопы

Определяемый элемент	Используемые изотопы	Определяемый элемент	Используемые изотопы	Определяемый элемент	Используемые изотопы
Li	6, 7	Rh	103	Ho	165
Be	9	Pd	105, 108	Er	167, 168
Sc	45	Ag	107, 109	Tm	169
V	51	Cd	111, 114	Yb	171, 174
Cr	52, 53*	In	113, 115	Lu	175
Co	59	Sn	118, 120	Hf	178, 180
Ni	60, 62	Sb	121, 123	Ta	181
Zn	66, 68	Te	125, 126	W	184, 186
Ga	71	Cs	133	Re	185, 187
As	75	Ba	135, 138	Os	189, 192
Se	77*, 78, 82	La	139	Ir	191, 193
Rb	85	Ce	140, 142	Pt	195, 196
Sr	86, 88	Pr	141	Au	197
Y	89	Nd	143, 146	Tl	203, 205
Zr	90, 91	Sm	147, 149	Pb	206, 207, 208
Nb	93	Eu	151, 153	Bi	209
Mo	95, 98	Gd	157, 160	Th	232
Ru	99, 101	Tb	159	U	238
Rh	103	Dy	161, 163		

*Необходимы для расчетного способа учета интерференций.

ками и герметизировали в титановых кожухах автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и прогревали при 160°C в течение 1 ч. После охлаждения автоклавы открывали и полученные растворы переносили в пластиковые пробирки. Если при растворении образовывались осадки (хлорид серебра), то их промывали 2–3 мл деионированной воды, которую объединяли с предыдущими растворами. Объем растворов доводили до 10 мл (растворы с индексом “а”). В реакционные камеры добавляли по 2 мл H₂SO₄, камеры закрывали крышками и герметизировали в титановых кожухах автоклавов. Автоклавы помещали в электронагреватель и прогревали при 160°C (1 ч), 180°C (1 ч), 200°C (1 ч) и 220°C (1 ч). После охлаждения автоклавы открывали, реакционные камеры помещали на плитку, растворы кипятили 15–20 мин, охлаждали и переносили в пластиковые пробирки, объем растворов доводили до 10 мл (растворы с индексом “b”). Растворы, полученные из реакционных камер, в которых проводили описанные выше процедуры без образца, использовали как контрольные (холостые). Перед началом измерений растворы с индексами “а” и “b” разбавляли в 10 раз и вводили внутренний стандарт (Cs). Методом АЭС-ИСП определяли содержания элементов как в разбавленных, так и в ис-

ходных растворах, а методом МС-ИСП – только в разбавленных растворах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке методик анализа серебра и золота за основу взяли процедуры разложения, описанные ранее [12–15]. Поскольку, в отличие от известных методик, масса анализируемых образцов составляет не более 10 мг, необходимо было обеспечить низкий уровень неконтролируемых загрязнений из лабораторной посуды, воздуха, реактивов и т.п. Также необходимо было исключить или минимизировать неконтролируемые потери определяемых элементов, в первую очередь за счет неполного растворения образцов, разбрызгивания, летучести, сорбции, неполного переноса растворов и т.п. По этим причинам растворение образцов проводили в автоклавах при повышенном давлении и температуре до 220°C, что, с одной стороны, обеспечивало низкие величины контрольного (или “холостого”) опыта, а с другой, – наиболее жесткие условия растворения. И, наконец, для расширения круга определяемых элементов и увеличения надежности их определения полученные растворы анализировали двумя методами: АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Таблица 3. Результаты (мкг/г) анализа стандартных образцов серебра аффинированного ГСО 10738-2015 (СН2-4 и СН2-7)

Элемент	ПО*, мкг/г	СН2-4		СН2-7	
		найдено	аттестованное значение	найдено	аттестованное значение
Li	0.7	<ПО	—	<ПО	—
Be	0.1	<ПО	—	<ПО	—
B	6	<ПО	—	<ПО	—
Na	86	<ПО	—	<ПО	—
Mg	25	<ПО	1.5 ± 0.3	<ПО	15 ± 1.6
Al	19	<ПО	7.3 ± 0.7	46.2 ± 8	44 ± 3
K	43	<ПО	—	<ПО	—
Ca	168	<ПО	—	<ПО	—
Sc	2	<ПО	—	<ПО	—
Ti	13	<ПО	—	<ПО	—
V	1	<ПО	—	<ПО	—
Cr	9	59.6 ± 9.0	69 ± 4	<ПО	2.9 ± 0.3
Mn	2	4.1 ± 0.8	4.4 ± 0.5	79.9 ± 6	84 ± 7
Fe	82	212 ± 24	204 ± 6	<ПО	39 ± 3
Co	2	<ПО	—	<ПО	—
Ni	9	<ПО	2.1 ± 0.2	80.2 ± 10	86 ± 3
Cu	11	50.0 ± 10.3	52.2 ± 1.3	826 ± 42	870 ± 40
Zn	6	<ПО	5.2 ± 0.3	<ПО	7 ± 0.3
Ga	1	<ПО	—	<ПО	—
As	3	<ПО	3.0 ± 0.3	<ПО	3.4 ± 0.6
Se	8	<ПО	3.7 ± 0.3	<ПО	—
Rb	0.3	<ПО	—	<ПО	—
Sr	0.9	<ПО	—	<ПО	—
Y	0.4	<ПО	—	<ПО	—
Zr	1	<ПО	—	<ПО	—
Nb	1	<ПО	—	<ПО	—
Mo	0.4	<ПО	—	<ПО	—
Rh	0.6	5.9 ± 0.5	7.0 ± 1.0	11.4 ± 1	15.1 ± 1.5
Pd	0.5	5.5 ± 0.8	6.0 ± 0.4	319 ± 29	314 ± 10.0
Ag		Основа	—	Основа	—
Cd	0.4	3.1 ± 0.3	3.2 ± 0.3	<ПО	—
In	0.8	<ПО	—	<ПО	—
Sn	1	4.7 ± 1.2	4.5 ± 0.6	1.3 ± 0.3	1 ± 0.2
Sb	0.3	4.5 ± 0.7	4.5 ± 0.5	36.1 ± 4	30 ± 3
Te	0.9	5.4 ± 0.4	5.3 ± 0.6	23.2 ± 2	23.0 ± 2.0
Ba	0.7	<ПО	—	<ПО	—
La	0.1	<ПО	—	<ПО	—
Ce	0.1	<ПО	—	<ПО	—
Pr	0.1	<ПО	—	<ПО	—
Nd	0.1	<ПО	—	<ПО	—
Sm	0.1	<ПО	—	<ПО	—
Eu	0.08	<ПО	—	<ПО	—

Таблица 3. Окончание

Элемент	ПО*, мкг/г	СН2-4		СН2-7	
		найдено	аттестованное значение	найдено	аттестованное значение
Gd	0.05	<ПО	–	<ПО	–
Tb	0.09	<ПО	–	<ПО	–
Dy	0.09	<ПО	–	<ПО	–
Ho	0.04	<ПО	–	<ПО	–
Er	0.06	<ПО	–	<ПО	–
Tm	0.04	<ПО	–	<ПО	–
Yb	0.05	<ПО	–	<ПО	–
Lu	0.04	<ПО	–	<ПО	–
Hf	0.3	<ПО	–	<ПО	–
Ta	0.4	<ПО	–	<ПО	–
W	0.2	<ПО	–	<ПО	–
Re	0.1	<ПО	–	<ПО	–
Ir	0.05	<ПО	–	<ПО	–
Pt	0.1	8.5 ± 0.6	8.0 ± 1.0	0.59 ± 0.2	–
Au	1	8.2 ± 0.9	7.8 ± 0.8	17.9 ± 1	18.1 ± 1.2
Hg	0.3	<ПО	–	<ПО	–
Tl	0.05	<ПО	–	<ПО	–
Pb	1	2.9 ± 0.6	3.4 ± 0.4	3.8 ± 0.3	4.3 ± 0.6
Bi	0.1	2.7 ± 0.4	3.0 ± 0.2	<ПО	–
Th	0.09	<ПО	–	<ПО	–
U	0.05	<ПО	–	<ПО	–

* ПО – пределы определения, рассчитанные как утроенные стандартные отклонения контрольных (холостых) опытов.

Описанные выше АЭС-ИСП- и МС-ИСП-методики апробировали при анализе комплекта стандартных образцов серебра СН2/ГСО 10738-2015 и стандартных образцов золота Зл4аК1/ГСО 10589-2015, Зл4аК2/ГСО 10590-2015 и Зл4а-6/СОП 0279-2015. Процедуры измерения с использованием методов АЭС-ИСП и МС-ИСП – стандартные, они описаны нами в предыдущих работах (например, [18]) и в настоящей работе не приведены.

При разложении стандартных образцов серебра установлено, что большинство примесных элементов полностью переходит в раствор на первой стадии автоклавного разложения (раствор “а”). Во второй раствор (раствор “b”), полученный после обработки осадка хлорида серебра 2 мл серной кислоты, полностью переходит только Rh, а также до 20% Pb и Bi от их общего содержания в образце. Следует также отметить, что данная методика может быть модифицирована для количественного определения серебра. Для этого после второго нагрева автоклава с серной кислотой полученные растворы “b” необходимо прокипятить в течение 15–20 мин до полного разрушения хлорида серебра. Установлено, что в этом случае

серебро полностью переходит в раствор и может быть определено, например, методом АЭС-ИСП. Данные табл. 3, в которой приведены результаты АЭС-ИСП- и МС-ИСП-анализа двух стандартных образцов серебра, подтверждают хорошую воспроизводимость и правильность полученных результатов.

При разложении стандартных образцов золота, содержащих до 0.03% серебра (Зл4а-6/СОП 0279-2015), установлено, что все примесные элементы, включая серебро, полностью переходят в раствор на первой стадии автоклавного разложения (раствор “а”). Однако при анализе реальных образцов золота, содержащих заметные количества серебра (>1%), образуется осадок AgCl, и требуется проведение второй стадии автоклавного разложения для его растворения. При этом вместе с серебром в растворе “b” мы наблюдали до 10% свинца и висмута от их общего содержания в образце. Что касается Rh, то, в отличие от образцов серебра, большая его часть находилась в растворе “а”. Методику автоклавного разложения образцов золота проверяли методом введения–найденно с использованием растворов стан-

Таблица 4. Результаты (мкг/г) анализа стандартного образца золота Зл4аК2 ГСО 10590-2015

Элемент	ПО*, мкг/г	Найдено	Аттестованное значение	Элемент	ПО, мкг/г	Найдено	Аттестованное значение
Li	0.4	<ПО	—	Sn	1	9.1 ± 0.2	9.8 ± 0.8
Be	0.1	<ПО	—	Sb	0.6	9.1 ± 0.3	9.2 ± 0.7
B	7	<ПО	—	Te	1	10.3 ± 0.4	9.9 ± 1.0
Na	50	<ПО	—	Ba	1	<ПО	—
Mg	51	<ПО	7.6 ± 0.8	La	0.1	<ПО	—
Al	57	<ПО	9.5 ± 0.9	Ce	0.3	<ПО	—
K	59	<ПО	—	Pr	0.06	<ПО	—
Ca	135	<ПО	—	Nd	0.09	<ПО	—
Sc	1	<ПО	—	Sm	0.03	<ПО	—
Ti	22	<ПО	8.8 ± 1.0	Eu	0.06	<ПО	—
V	2	<ПО	—	Gd	0.03	<ПО	—
Cr	6	9.6 ± 2	10.1 ± 1.2	Tb	0.06	<ПО	—
Mn	2	8.4 ± 1.2	9.5 ± 0.8	Dy	0.03	<ПО	—
Fe	88	<ПО	9.5 ± 1.2	Ho	0.05	<ПО	—
Co	1	<ПО	—	Er	0.03	<ПО	—
Ni	2	9.0 ± 1.0	9.6 ± 0.6	Tm	0.02	<ПО	—
Cu	6	54.0 ± 1.4	50.0 ± 4.0	Yb	0.02	<ПО	—
Zn	9	<ПО	5.4 ± 0.6	Lu	0.02	<ПО	—
Ga	1	<ПО	—	Hf	0.1	<ПО	—
As	1	7.6 ± 0.4	10.4 ± 1.0	Ta	0.3	<ПО	—
Se	11	<ПО	8.7 ± 1.2	W	0.3	<ПО	—
Rb	1	<ПО	—	Re	0.1	<ПО	—
Sr	2	<ПО	—	Os	0.2	<ПО	—
Y	0.4	<ПО	—	Ir	0.06	0.074 ± 0.01	—
Zr	1	<ПО	—	Pt	0.1	9.6 ± 0.2	9.7 ± 1.1
Nb	1	<ПО	—	Au		Основа	—
Mo	1	<ПО	—	Hg	1	<ПО	—
Ru	0.6	<ПО	—	Tl	0.05	<ПО	—
Rh	0.6	24.2 ± 0.8	27.2 ± 1.7	Pb	1	9.9 ± 0.2	10.9 ± 0.6
Pd	0.4	10.4 ± 0.5	10.1 ± 0.7	Bi	0.1	9.5 ± 0.6	9.1 ± 1.0
Ag	2	89.2 ± 2.0	97.0 ± 8.0	Th	0.2	<ПО	—
Cd	1	<ПО	—	U	0.06	<ПО	—
In	1	<ПО	—				

* ПО — пределы определения, рассчитанные как утроенное стандартное отклонение результатов контрольного (холостого) опыта.

Таблица 5. Сравнение результатов анализа образца золота по разработанной методике и с использованием метода МС-ИСП с лазерной абляцией

Элемент	АЭС-ИСП/МС-ИСП		ЛА-МС-ИСП		Элемент	АЭС-ИСП/МС-ИСП		ЛА-МС-ИСП	
	ПО, мкг/г	с, мкг/г	ПО, мкг/г	с, мкг/г		ПО, мкг/г	с, мкг/г	ПО, мкг/г	с, мкг/г
Li	0.5	<ПО	0.2	<ПО	Sn	0.4	52.6	0.2	60.5
Be	0.1	<ПО	0.02	<ПО	Sb	1	3.0	0.01	3.1
B	7	<ПО	1	<ПО	Te	0.3	<ПО	0.2	<ПО
Na	80	<ПО	30	<ПО	Ba	2	<ПО	0.1	<ПО
Mg	23	<ПО	40	<ПО	La	0.3	<ПО	0.03	<ПО
Al	24	69.8	80	<ПО	Ce	0.4	<ПО	0.1	<ПО
K	28	<ПО	20	<ПО	Pr	0.1	<ПО	0.02	<ПО
Ca	170	<ПО	300	<ПО	Nd	0.2	<ПО	0.05	<ПО
Sc	1	<ПО	1	<ПО	Sm	0.03	<ПО	0.01	<ПО
Ti	6	<ПО	2	<ПО	Eu	0.03	<ПО	0.01	<ПО
V	2	<ПО	0.3	<ПО	Gd	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Cr	3	<ПО	3	<ПО	Tb	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Mn	4	<ПО	0.1	3.8	Dy	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Fe	45	379	2	360	Ho	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Co	0.6	<ПО	0.01	0.41	Er	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Ni	2	4.7	0.1	8.2	Tm	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Cu	8	31700	0.1	35700	Yb	0.03	<ПО	0.01	<ПО
Zn	5	25.1	1	34.3	Lu	0.02	<ПО	0.01	<ПО
Ga	0.3	<ПО	0.2	<ПО	Hf	0.09	<ПО	0.01	<ПО
As	1	20.7	0.1	17.2	Ta	0.02	<ПО	0.02	<ПО
Se	7	<ПО	1	<ПО	W	0.07	<ПО	0.04	<ПО
Rb	0.4	<ПО	0.06	<ПО	Re	0.04	<ПО	0.005	<ПО
Sr	2	<4	0.01	5.8	Os	0.03	1.6	0.01	1.5
Y	0.1	<ПО	0.1	<ПО	Ir	0.1	1.9	0.01	2.0
Zr	0.3	<ПО	0.3	<ПО	Pt	0.2	351	0.01	330
Nb	0.6	<ПО	0.1	<ПО	Au		Основа		Основа
Mo	0.6	<ПО	0.05	<ПО	Hg	0.4	11.5	0.1	11.3
Ru	0.3	<ПО		–	Tl	0.04	<ПО	0.01	<ПО
Rh	0.4	4.2	0.001	3.5	Pb	0.7	30.0	0.01	35.1
Pd	0.2	14.2	0.007	14.4	Bi	0.04	2.3	0.01	4.7
Ag	1	132000	0.01	133000	Th	0.08	<ПО	0.01	<ПО
Cd	0.3	<ПО	0.01	<0.4	U	0.02	<ПО	0.01	<ПО
In	0.3	<ПО	0.2	<ПО					

Таблица 6. Диапазоны содержаний (мас. %) элементов в образцах серебра и золота Бородинского клада

Элемент	Серебро	Золото
Mn	0.0002–0.0015	0.00002–0.0013
Fe	0.01–0.10	0.002–0.17
Co	<0.0002	0.0001–0.00010
Ni	0.0001–0.014	0.00006–0.0074
Cu	0.1–68.2	0.1–12.4
Zn	0.002–0.095	0.0002–0.0080
As	0.0001–0.97	0.00001–0.012
Se	0.002–0.0087	<0.0001
Mo	<0.00001	0.00002–0.000042
Ru	<0.000001	<0.00003
Rh	<0.00003	0.00003–0.00042
Pd	0.00001–0.00022	0.00002–0.0021
Ag	31.6–99.8	0.52–31.0
Cd	<0.00002	0.00008–0.00036
Sn	0.0005–1.6	0.00005–0.028
Sb	0.00006–0.0087	0.00008–0.0043
Te	0.0003–0.0014	0.0001–0.00015
Os	<0.000003	0.000002–0.00027
Ir	0.000003–0.000020	0.000002–0.00037
Pt	0.00003–0.0027	0.000005–0.041
Au	0.002–5.2	59.7–99.3
Hg	0.00008–0.044	0.0002–0.0088
Pb	0.0009–0.15	0.0002–0.0080
Bi	0.0006–0.12	0.00001–0.0049

дартных образцов, содержащих все платиновые элементы (стандартный раствор ICP-MS-68-C). Установлено, что потеря примесных элементов при проведении описанной выше процедуры автоклавного разложения не происходит. Более того, для Os выход составил $620 \pm 10\%$. Причиной этого, по-видимому, является различие форм осмия в исходном стандартном растворе, используемом для градуировки, и в растворе, полученном после автоклавного разложения. Данные табл. 4, в которой приведены результаты АЭС-ИСП- и МС-ИСП-анализа стандартного образца золота, подтверждают их хорошую воспроизводимость и правильность.

Анализ реальных и стандартных образцов золота и серебра выполнен также методом ЛА-МС-ИСП. В большинстве случаев наблюдалось хорошее соответствие результатов, полученных двумя независимыми методами. Для некоторых элементов большие различия, по-видимому, связаны с возможной неоднородностью распределения примесных элементов в образцах. В качестве примера

в табл. 5 приведены типичные результаты анализа одного из археологических образцов золота.

Разработанные методики анализа образцов серебра и золота использовали для анализа археологических серебряных и золотых изделий, в том числе образцов Бородинского клада. Всего проанализировано более 60 образцов серебра и золота. В табл. 6 приведены найденные диапазоны содержаний элементов в этих образцах. Содержания элементов, не вошедших в табл. 6, практически во всех образцах Бородинского клада ниже пределов определения (см. табл. 3 и 4). Более полно результаты анализа образцов серебра и золота Бородинского клада представлены в работе [19].

Данная работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00475-19-00 и при поддержке гранта РФФ № 17-18-01399.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Longerich H.P., Fryer B.J., Strong D.F.* Trace analysis of natural alloys by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS): application to archaeological native silver artifacts // *Spectrochim. Acta B.* 1987. V. 42. № 1–2. P. 101.
2. *Kogan V.V., Hinds M.W., Ramendik G.I.* The direct determination of trace-metals in gold and silver materials by laser-ablation inductively-coupled plasma-mass spectrometry without matrix matched standards // *Spectrochim. Acta B.* 1994. V. 49. № 4. P. 333.
3. *Devos W., Moor C., Lienemann P.* Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. № 4. P. 621.
4. *Sarah G., Gratuze B., Barrandon J.-N.* Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins // *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. V. 22. № 9. P. 1163.
5. *Schlosser S., Reinecke A., Schwab R., Pernicka E., Sonetra S., Laychour V.* Early Cambodian gold and silver from Prohear: Composition, trace elements and gilding // *J. Archaeol. Sci.* 2012. V. 39. № 9. P. 2877.
6. *Gentili L.* Provenance determination of silver artefacts from the 1629 VOC wreck Batavia using LA-ICP-MS // *J. Arch. Sci.-Reports.* 2016. V. 9. P. 536.
7. *Watling R.J., Herbert H.K., Delev D., Abell I.D.* Gold fingerprinting by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B.* 1994. V. 49. № 2. P. 205.
8. *Dussubieux L., Van Zelst L.* LA-ICP-MS analysis of platinum-group elements and other elements of interest in ancient gold // *Appl. Phys. A.* 2004. V. 79. № 2. P. 353.
9. *Kovacs R., Schlosser S., Staub S.P., Schmiderer A., Pernicka E., Gunther D.* Characterization of calibration materials for trace element analysis and fingerprint studies of gold using LA-ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24. № 4. P. 476.
10. *Nocete F., Sáez R., Bayona M.R., Nieto J.M., Peramo A., López P., Gil-Ibarguchi J.I., Inácio N., García S., Rodri-*

- guez J.* Gold in the Southwest of the Iberian Peninsula during the 3rd Millennium BC // *J. Archaeol. Sci.* 2014. V. 41. P. 691.
11. *Brostoff L.B., González J.J., Jett P., Russo R.E.* Trace element fingerprinting of ancient Chinese gold with femtosecond laser ablation-inductively coupled mass spectrometry // *J. Archaeol. Sci.* 2009. V. 36. P. 461.
 12. ГОСТ 28353.2-89. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индукционной плазмой. М.: Изд-во стандартов, 1990. 9 с.
 13. ГОСТ 27973.2-88. Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с индукционной плазмой. М.: Изд-во стандартов, 1989. 4 с.
 14. ГОСТ Р 53372-2009. Золото. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2009. 36 с.
 15. *Житенко Л.П., Талдонов Ю.В., Пахомова С.Б., Князькин Г.С., Озерова Л.Е.* Определение примесей в серебре методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 6. С. 16. (*Zhitenko L.P., Taldonov Yu.V., Pakhomova S.B., Knyaz'kin G.S., Ozerova L.E.* Determination of impurities in silver by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 14. P. 1404.)
 16. *Sun Y.C., Mierzwa J., Lin C.F., Yeh T.I., Yang M.H.* Selective precipitation separation and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace metal impurities in high purity silver // *Analyst.* 1997. V. 122. № 5. P. 437.
 17. *Зайков В.В., Филиппова К.А., Удачин В.Н., Зайкова Е.В., Рассомахин М.А., Крайнев Ю.Д.* Сравнительный анализ состава золотой фольги из археологических памятников Алтая, Урала, Подонья (по данным ICP-MS и XRF) // *Минералогия.* 2016. № 2. С. 82.
 18. *Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А., Куцева Н.К., Пирогова С.В.* Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 5. (*Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A., Kutseva N.K., Pirogova S.V.* Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 14. P. 1391.)
 19. *Хоммель П., Брай П., Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Лобода А.Ю., Колчина А.С., Шишлина Н.И.* Состав золотых, серебряных и медных сплавов в изделиях Бородинского клада / Бородинский клад героической эпохи бронзового века. Естественнонаучный и исторический контекст / Отв. ред. Шишлина Н.И. М.: ГИМ, 2019. С. 74.