

■ M E T A L L I P R E Z I O S I ■

La spettrometria ED-XRF per la determinazione rapida del titolo nelle leghe d'oro

A. Marucco

I più recenti spettrometri ED-XRF sono dotati di rivelatori di raggi X al silicio raffreddati per effetto Peltier e di software per la correzione degli effetti matrice basati sul metodo dei parametri fondamentali senza uso di campioni di taratura. Per valutare le performance di uno spettrometro da banco a bassa energia con un sofisticato software dedicato all'analisi delle leghe preziose sono state saggiate una cinquantina di leghe auree a composizione certificata. In questo articolo sono riportati e discussi i risultati di varie serie di analisi effettuate utilizzando: (a) il metodo generale basato sui parametri fondamentali senza campioni tarati e (b) diversi programmi più o meno specifici basati su curve di calibrazione semi-empiriche ottenute integrando le curve teoriche mediante l'acquisizione di uno o più spettri di materiali standard. La qualità dei risultati ottenuti dipende essenzialmente dalla scelta del programma analitico, dalla disponibilità degli standard adeguati, dalla composizione della lega da analizzare e dalla durata dell'analisi. In ogni caso, l'accuratezza analitica è nettamente superiore a quella ottenibile con il metodo della tocca e, in condizioni ideali, si possono addirittura ottenere risultati paragonabili alla coppellazione. L'analisi è non distruttiva, completa, oggettiva, rapida ed economica.

Parole chiave: metalli preziosi, spettroscopia, qualità

INTRODUZIONE

La determinazione del titolo nelle leghe auree, per il costo del metallo, ed ancor più negli articoli di gioielleria, per l'alto valore aggiunto, richiede l'uso di metodi analitici molto accurati e preferibilmente non distruttivi [1-3]. La coppellazione (fire assay) secondo la norma ISO11426 [4] è fino ad oggi l'unico metodo riconosciuto in campo internazionale per l'apposizione del marchio, poiché garantisce la determinazione del titolo in oro dell'oggetto con accuratezza migliore di 1‰ in peso. Tuttavia questo metodo presenta alcuni seri inconvenienti poiché è distruttivo, estremamente lento ed inquinante (uso di piombo ed acidi ad alta temperatura). Inoltre, dal punto di vista analitico, tale metodo è incompleto perché: (a) non permette di determinare i metalli non nobili presenti in lega se non come somma di concentrazioni e (b) permette di determinare i metalli nobili solo attraverso laboriose procedure aggiuntive. Nei laboratori delle grandi industrie orafe il controllo di qualità durante il processo di lavorazione è perciò oggi sempre più spesso affidato alle più moderne tecniche spettrometriche. Le più diffuse sono la spettrometria di fluorescenza a raggi X a dispersione in lunghezza d'onda (WD-XRF), tecnica assolutamente non distruttiva ma adatta solo a campioni di particolare forma e dimensione [5-7], e la spettrometria ICP-OES, minimamente distruttiva ma estremamente laboriosa [8-10]. In entrambi i casi, le strumentazioni sono assai costose e le metodologie analitiche esigono personale qualificato.

L'identificazione rapida dei prodotti dell'oreficeria ed il controllo anti-frode e non avvengono per coppellazione, ma sono generalmente effettuati con il cosiddetto "metodo della tocca" (touchstone test), che consente di determinare il contenuto in oro di una lega con discreta approssimazione e po-

ca spesa. Il campione da saggiare ed un campione di riferimento vengono raschiati con la cosiddetta "pietra di paragone" e quindi trattati con acidi. Il confronto del comportamento alla tocca dei due materiali permette di determinare la concentrazione in oro della lega. L'accuratezza dell'analisi è legata a molti fattori, quali la composizione chimica, il colore della lega, la qualità della pietra, le condizioni di luce, gli acidi utilizzati, ecc. L'affidabilità analitica del metodo dipende soprattutto dall'esperienza dell'analista e l'accuratezza sul titolo è valutata intorno a 15-20 % [11]. La pietra di paragone può essere applicata per il saggio su qualunque tipo di oggetto e su ogni sua parte con un minimo consumo di materiale (~0.5 mg). Questa operazione, se è effettuata correttamente, non provoca segni visibili al pezzo saggiato, ma in caso contrario lascia una traccia superficiale ed è indispensabile una successiva lucidatura, sabbatura o doratura per riportare l'oggetto prezioso danneggiato al suo stato originale. È importante considerare infine che il metodo della tocca non può essere usato né per le leghe d'oro ad altissima caratura né per le leghe d'oro bianco. Nei laboratori per il saggio, uffici doganali e banchi-metalli è perciò particolarmente avvertita l'esigenza di un metodo alternativo per il controllo anti-frode mediante una tecnica analitica di facile uso che sia più affidabile, oggettiva, completa, rapida, automatizzabile, non-distruttiva e ragionevolmente economica. In questi ultimi anni le prestazioni della spettrometria di fluorescenza a raggi X a dispersione in energia (ED-XRF) sono migliorate così rapidamente da poter oggi soddisfare molte di queste esigenze [12-14]. Gli spettrometri ED-XRF possono montare tubi a raggi X ad energia più o meno alta e lavorare o in condizioni di temperatura molto bassa e sotto vuoto oppure in condizioni ambientali normali. In generale, la spettrometria ED-XRF è meno costosa della spettrometria WD-XRF, ma la scala dei costi è tanto estesa quanto la varietà dei prodotti da analizzare e le esigenze di rivelazione (% , ‰, ppm). In particolare, esiste una classe di spettrometri a bassa energia, dotati di software sempre più sofisticati per l'analisi simultanea di tutti i componenti di una lega preziosa. Si tratta di strumenti da tavolo, caratterizzati da un costo

Alessandra Marucco
ITIA-CNR, Viale Lombardia 20/A, 20131 Milano

Memoria pervenuta il 27 giugno 2003

| Standard | Au ‰ | Ag ‰ | Cu ‰ | Pd ‰ | Zn ‰ | Ni ‰ |
|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Au-1 | 333.2 ± 0.4 | 665.9 ± 0.4 | - | - | - | - |
| Au-2 | 333.5 ± 0.3 | 446.5 ± 0.5 | 219.8 ± 0.5 | - | - | - |
| Au-3 | 370.7 ± 0.8 | 105.7 ± 0.4 | 201.0 ± 0.7 | 324.6 ± 0.9 | - | - |
| Au-4 | 370.6 ± 0.6 | 200.0 ± 0.7 | 105.3 ± 0.5 | - | - | 324.3 ± 1.0 |
| Au-5 | 371.4 ± 0.5 | 250.9 ± 0.8 | 238.3 ± 0.7 | - | 49.2 ± 0.5 | 89.6 ± 0.6 |
| Au-6 | 499.9 ± 0.7 | 125.4 ± 0.5 | 125.3 ± 0.5 | 249.6 ± 0.4 | - | - |
| Au-7 | 578.8 ± 0.4 | 276.8 ± 0.4 | - | 144.3 ± 0.6 | - | - |
| Au-8 | 590.1 ± 0.7 | 76.4 ± 0.1 | 119.8 ± 0.5 | - | 67.4 ± 0.5 | 145.7 ± 0.7 |
| Au-9 | 578.1 ± 0.9 | - | 153.1 ± 0.5 | - | 97.4 ± 0.6 | 169.7 ± 0.9 |
| Au-10 | 748.3 ± 0.6 | - | 96.4 ± 0.5 | - | 26.0 ± 0.3 | 128.9 ± 0.4 |
| Au-11 | 749.5 ± 0.6 | - | - | 100.0 ± 0.5 | - | 150.5 ± 0.5 |
| Au-12 | 749.8 ± 0.4 | - | - | - | - | 249.4 ± 0.6 |
| Au-13 | 916.7 ± 0.6 | 29.6 ± 0.4 | 52.9 ± 0.4 | - | - | - |
| Au-14 | 960.0 ± 0.5 | - | 40.2 ± 0.3 | - | - | - |
| Au-15 | 986.0 ± 0.5 | - | 14.0 ± 0.1 | - | - | - |
| Au-16 | 999.9 ± 0.02 | - | - | - | - | - |

TAB. 1 – Composizioni chimiche degli Standards Internazionali (wt. ‰)

TABLE 1 – Chemical compositions of International Standards (wt. ‰)

| Legga | Au ‰ coppellazione | Ag ‰ (ICP,WDXRF) | Cu ‰ (ICP,WDXRF) | Pd ‰ (ICP,WDXRF) | Zn ‰ (ICP,WDXRF) |
|-------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| T18A | 740.15 ± 0.05 | 129.75 ± 0.05 | 129.45 ± 0.15 | - | - |
| T18B | 748.30 ± 0.10 | 125.95 ± 0.05 | 125.45 ± 0.35 | - | - |
| T18C | 749.15 ± 0.05 | 125.80 ± 0.50 | 124.95 ± 0.25 | - | - |
| T18D | 750.20 ± 0.00 | 124.80 ± 0.10 | 124.50 ± 0.30 | - | - |
| T18E | 751.30 ± 0.00 | 123.70 ± 0.70 | 124.25 ± 0.05 | - | - |
| T18F | 752.40 ± 0.10 | 123.70 ± 0.30 | 124.00 ± 0.00 | - | - |
| T18G | 760.40 ± 0.10 | 119.50 ± 0.50 | 120.00 ± 0.30 | - | - |
| T22A | 915.10 ± 0.20 | 32.85 ± 0.35 | 51.70 ± 0.00 | - | - |
| T22B | 915.80 ± 0.10 | 32.05 ± 0.05 | 51.75 ± 0.25 | - | - |
| T22C | 917.20 ± 0.00 | 32.00 ± 0.10 | 50.85 ± 0.25 | - | - |
| T22D | 918.10 ± 0.10 | 32.25 ± 0.35 | 50.45 ± 0.55 | - | - |
| T22E | 919.15 ± 0.05 | 30.85 ± 0.15 | 50.20 ± 0.30 | - | - |
| B18A | 745.30 ± 0.30 | 31.70 ± 0.20 | 98.05 ± 0.05 | 124.95 ± 0.05 | - |
| B18B | 749.15 ± 0.15 | 29.60 ± 0.40 | 95.85 ± 0.15 | 125.30 ± 0.40 | - |
| B18C | 750.20 ± 0.30 | 29.55 ± 0.15 | 95.05 ± 0.05 | 124.95 ± 0.05 | - |
| B18D | 751.35 ± 0.15 | 29.50 ± 0.20 | 94.10 ± 0.00 | 124.50 ± 0.00 | - |
| B18E | 755.30 ± 0.20 | 27.65 ± 0.35 | 91.90 ± 0.00 | 124.35 ± 0.25 | - |
| Q18A | 748.35 ± 0.15 | 50.20 ± 0.10 | 189.60 ± 0.20 | - | 10.90 ± 0.00 |
| Q18B | 750.10 ± 0.20 | 49.95 ± 0.05 | 189.60 ± 0.20 | - | 10.35 ± 0.05 |
| Q18C | 750.45 ± 0.05 | 49.60 ± 0.00 | 189.65 ± 0.25 | - | 9.70 ± 0.00 |
| Q18D | 751.25 ± 0.15 | 49.70 ± 0.00 | 189.75 ± 0.15 | - | 8.90 ± 0.10 |
| Q18E | 752.05 ± 0.05 | 49.90 ± 0.10 | 189.05 ± 0.35 | - | 9.35 ± 0.05 |
| Q14A | 580.90 ± 0.20 | 40.10 ± 0.20 | 315.95 ± 0.25 | - | 61.30 ± 1.00 |
| Q14B | 584.55 ± 0.05 | 39.60 ± 0.60 | 310.65 ± 0.25 | - | 63.45 ± 0.75 |
| Q14C | 585.30 ± 0.10 | 39.80 ± 0.00 | 309.60 ± 0.20 | - | 64.25 ± 0.85 |
| Q14D | 586.80 ± 0.20 | 39.10 ± 0.10 | 309.20 ± 0.30 | - | 64.05 ± 0.45 |
| Q14E | 587.30 ± 0.30 | 39.20 ± 0.20 | 307.85 ± 0.05 | - | 63.75 ± 0.55 |

TAB. 2 – Composizioni chimiche delle leghe certificate CNR-PRO Art (wt. ‰)

TABLE 2 – Chemical compositions of certified CNR-PRO Art alloys (wt. ‰)

moderato e da un'estrema semplicità d'uso, che finora hanno trovato impiego soprattutto nel controllo rapido degli oggetti finiti. Tra gli spettrometri di questo tipo, quelli più vecchi e/o più economici montano un contatore proporzionale di impulsi ed i dati analitici risultano penalizzati dalla deriva strumentale legata al modo di rivelazione dei raggi X. I dati ottenuti con uno spettrometro della prima generazione e riportati in un precedente lavoro [12] hanno dimostrato che è possibile ottenere risultati analitici soddisfacenti solo ricalibrando molto frequentemente lo strumento (ogni 0.5h). Negli spettrometri dell'ultima generazione un rivelatore al silicio refrigerato per effetto Peltier ha sostituito il contatore proporzionale, con un significativo aumento nella finezza di restituzione o definizione degli spettri: la larghezza dello spettro del manganese a metà ampiezza, FWHM(Mn) è dell'ordine di 900 eV invece di 200 eV. Anche il rapporto tra energia e differenza di energia sfruttabile, DE/E, è a favore di un rivelatore a stato solido (3.5% contro 10%) ed il range degli elementi rilevabili simultaneamente si è esteso da Ti-U ad Al-U. Parallelamente al miglioramento delle prestazioni dei rivelatori sono stati sviluppati software sempre più sofisticati per la correzione matematica degli effetti-interle-

mentari basati sui parametri fondamentali senza uso di campioni di taratura.

Grazie alla disponibilità di una cinquantina di leghe a composizione certificata è stato possibile effettuare un'indagine sistematica per valutare le prestazioni e i limiti di uno spettrometro ED-XRF dell'ultima generazione. In questo lavoro sono riportati e discussi i risultati di varie serie di analisi effettuate utilizzando: (a) il metodo generale basato sui parametri fondamentali senza campioni tarati e (b) diversi programmi più o meno specifici basati su curve di calibrazione semi-empiriche ottenute integrando le curve teoriche mediante l'acquisizione di uno o più spettri di materiali standard.

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Lo spettrometro usato per questo lavoro (FISCHERSCOPE X-RAY XAN) è uno strumento da tavolo, compatto, a bassa energia, raffreddato ad aria, con un tubo a raggi X ad anodo di tungsteno (tensione 50 kV; intensità di corrente all'anodo 0.8 mA) ed un rivelatore al silicio, raffreddato per effetto Peltier a -30°C. Il collimatore del fascio, dal diametro di 1

| | Au % | Ag % | Cu % |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| Valore di riferimento | 333.5 | 446.5 | 219.8 |
| Valore prima misura | 332.6 | 445.2 | 222.2 |
| Valore ultima misura | 332.7 | 446.1 | 221.3 |
| Valore minimo | 330.9 | 444.9 | 220.6 |
| Valore massimo | 333.3 | 448.5 | 222.5 |
| Valore medio | 332.3 | 446.3 | 221.4 |
| Errore relativo % | 0.15 | 0.17 | 0.24 |
| Deviazione standard | 1.84 | 2.85 | 1.95 |
| Livello di confidenza | 0.49 | 0.76 | 0.52 |

TAB. 3 – Riproducibilità dei risultati (30 misure consecutive da 300 s l'una)

TABLE 3 – Reproducibility of results (30 consecutive measurements, 300 s analysis time)

mm, consente l'analisi di superfici molto piccole, non necessariamente piane, anche molto irregolari (granulati, paste, polveri). La misura, orientata dal basso verso l'alto, rende semplice esporre il campione alla radiazione e permette al generatore ed al rivelatore di raggi X di lavorare sempre alla stessa distanza dalla sua superficie. Quindi, anche se l'oggetto da analizzare è di geometria complessa, è sufficiente posizionare il pezzo nella cella di misura visualizzando la zona irradiata mediante l'apposita micro-videocamera. Il software, che rappresenta l'elemento fondamentale del sistema, consente due diverse procedure di analisi:

1. Programma senza standard, CAL FREE, per l'analisi semiquantitativa rapida di campioni a composizione ignota (tempo d'analisi ≤ 60 s).
2. Programmi specifici generati con il metodo Multi-standard per analisi quantitative più accurate (tempo d'analisi ≥ 60 s), basati sulla costruzione di curve di calibrazione semi-empiriche ottenute integrando le curve teoriche con l'acquisizione degli spettri di 1-16 campioni tarati.

Per valutare le possibilità e i limiti della tecnica sono state effettuate varie serie di analisi quantitative, sistematicamente ripetute con diverse procedure di calibrazione e l'ausilio di un set di 16 Standards Internazionali di leghe Au-Ag-Cu-Pd-Zn-Ni, le cui composizioni sono riportate in Tab. 1 [15], e di cinque serie di leghe auree (27 leghe) prodotte e certificate nell'ambito del Progetto PRO Art. del CNR [16]. La Tab. 2 riporta i valori di riferimento di tali leghe: in particolare, Au è stato determinato per coppellazione, mentre gli altri elementi sono stati determinati con spettrometria ICP-OES e WD-XRF utilizzando diversi strumenti e/o metodologie in vari laboratori internazionalmente qualificati [2].

Le verifiche della riproducibilità analitica a breve e lungo termine hanno permesso di escludere ogni deriva strumentale (Tab.3). Il livello di confidenza è funzione del tempo d'analisi e passa da 6.3 a 1.8% tra 5 e 60 s e da 1.0 a 0.5 % tra 180 e 720 s. Si è valutato perciò che un tempo di analisi di 15 s è sufficiente per uno screening, con una misura di 60 s si ottiene qualità analitica in molti casi sufficiente, mentre per un'analisi molto accurata sono preferibili misure più lunghe. Il numero e la durata delle misure va valutato caso per caso poiché dipende dal grado di omogeneità del materiale, che a sua volta dipende dalla composizione chimica, la qualità della fusione e la lavorazione meccanica. Gli Standard Internazionali e le leghe certificate CNR-PRO Art sono materiali con microstrutture molto omogenee e superfici piane lucidate a specchio. Per combinare un buona valutazione statistica dei dati con tempi analitici ragionevoli sono state effettuate su ogni campione misure uniche di 300 s l'una. È molto importante sottolineare che un tale procedimento analitico non potrà essere applicato di routine, poiché le comuni leghe commerciali sono generalmente meno omogenee ed i campioni si presentano con forme e superfici diverse. Si dovranno quindi effettuare più misure di minor durata

irradiando aree diverse del campione e quindi mediare i risultati. Il numero e la durata delle misure dipenderà dalla complessità metallurgica della lega (ad esempio, le leghe d'oro bianco al palladio sono meno omogenee di una lega ternaria Au-Ag-Cu), dalla dimensione dei grani, dai trattamenti termici e dalla lavorazione meccanica.

RISULTATI ANALITICI E DISCUSSIONE

Procedura analitica senza standard - Programma CAL FREE

Lo spettrometro è dotato di un programma che si basa sul metodo dei Parametri Fondamentali per la correzione matematica degli effetti interelementari e su una biblioteca di spettri di 14 elementi puri: Si, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Sn, W, Au e Pd.

Tutti i materiali certificati, considerati come campioni incogniti, sono stati inizialmente analizzati seguendo questa procedura automatica senza standard (Programma CAL FREE), concepita per l'analisi di qualsiasi lega aurea contenente uno o più elementi appartenenti alla biblioteca degli spettri. Le analisi sono state effettuate con misure uniche da 60 s l'una, dopo aver valutato che l'errore legato alla durata della misura è in ogni caso superiore a quello derivante da eventuali disomogeneità microstrutturali della lega. I dati sperimentali sono riportati in tab. 4, dove possono essere confrontati con i rispettivi valori di riferimento. Si può osservare che la differenza sul titolo in oro tra questi valori e quelli ottenuti per coppellazione non supera 14 %, con una differenza media di 6%. I risultati consentono quindi di affermare che con la procedura automatica senza campioni tarati è possibile determinare, in tempi estremamente rapidi e con un'accuratezza migliore del metodo della tocca, il titolo in Au di una lega aurea con Ag, Cu, Pd, Zn e/o Ni, cioè quasi la totalità delle leghe per gioielleria, incluse le leghe d'oro bianco e ad altissima caratura. È possibile inoltre determinare contemporaneamente al titolo e con buona approssimazione la concentrazione di tutti gli altri elementi in lega (è di particolare rilevanza l'analisi del palladio nelle leghe d'oro bianco).

Programmi analitici semi-empirici generati con il metodo multi-standard

Una volta determinati con il programma standard-less tutti gli elementi di un campione da saggiare e se si dispone degli opportuni campioni tarati, il software consente all'operatore di creare un programma semi-empirico più specifico mediante il metodo multi-standard e quindi procedere ad una successiva più accurata analisi del pezzo. Per compiere questa operazione occorrono da un minimo di 1 ad un massimo di 16 materiali di riferimento, simili quanto più possibile alla composizione della lega da analizzare. Con questo procedimento gli algoritmi del metodo dei Parametri Fondamentali vengono usati in combinazione con le correzioni empiriche degli effetti-interelementari, in accordo ai valori delle energie misurate, per raggiungere una migliore qualità analitica. I parametri così ricalcolati sono immagazzinati con una semplice operazione in un nuovo file, che diviene immediatamente disponibile per le successive applicazioni analitiche specifiche.

In questo esperimento, le rette di calibrazione sono state costruite acquisendo gli spettri degli standard per 720 s. Si sono creati programmi generici, poi programmi via via più specifici, con cui sono stati infine analizzati tutti i campioni certificati considerati come incogniti. I programmi, gli elementi, i range di composizione delle leghe, i campioni di taratura usati, le tabelle di riferimento e le significative differenze nei risultati analitici ottenuti possono essere espressi in sintesi come segue:

1. INTERNATIONAL STANDARD, programma per leghe Au-Ag-Cu-Pd-Zn-Ni (8-24 carati);

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | | Pd ‰ | | Zn ‰ | | Ni ‰ | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| Au-1 | 333.2 | 321.4 | 665.9 | 678.6 | | | | | | | | |
| Au-2 | 333.5 | 322.1 | 446.5 | 430.7 | 219.8 | 247.1 | | | | | | |
| Au-3 | 370.7 | 365.1 | 105.1 | 103.8 | 200.4 | 224.8 | 324.6 | 306.3 | | | | |
| Au-4 | 370.6 | 371.8 | 200.0 | 189.8 | 105.3 | 114.6 | | | | | 324.3 | 323.7 |
| Au-5 | 371.4 | 359.1 | 250.9 | 236.2 | 238.3 | 257.9 | | | 49.2 | 50.4 | 89.6 | 96.4 |
| Au-6 | 499.9 | 498.3 | 125.3 | 125.0 | 125.2 | 141.4 | 249.6 | 235.3 | | | | |
| Au-7 | 578.8 | 577.2 | 276.8 | 285.5 | | | 144.3 | 137.3 | | | | |
| Au-8 | 590.1 | 584.1 | 76.4 | 67.0 | 119.8 | 128.5 | | | 67.4 | 68.2 | 145.7 | 152.2 |
| Au-9 | 578.1 | 564.5 | | | 153.1 | 163.2 | | | 97.4 | 99.0 | 169.7 | 173.3 |
| Au-10 | 748.3 | 742.7 | | | 96.4 | 102.8 | | | 26.0 | 23.9 | 128.9 | 130.6 |
| Au-11 | 749.5 | 749.9 | | | | | 100.0 | 92.5 | | | 150.5 | 157.7 |
| Au-12 | 749.8 | 740.2 | | | | | | | | | 249.4 | 259.8 |
| Au-13 | 916.7 | 913.9 | 29.6 | 29.3 | 52.8 | 56.8 | | | | | | |
| Au-14 | 960.0 | 955.1 | | | 40.0 | 44.9 | | | | | | |
| Au-15 | 986.0 | 984.5 | | | 14.0 | 15.5 | | | | | | |
| Au-16 | 999.9 | 1000 | | | | | | | | | | |
| T18A | 740.2 | 735.4 | 129.9 | 122.6 | 129.6 | 141.9 | | | | | | |
| T18B | 748.4 | 741.1 | 125.8 | 122.7 | 125.8 | 136.1 | | | | | | |
| T18C | 749.3 | 743.3 | 125.5 | 121.1 | 125.2 | 135.5 | | | | | | |
| T18D | 750.2 | 745.2 | 124.9 | 118.6 | 124.8 | 136.2 | | | | | | |
| T18E | 751.2 | 747.0 | 124.4 | 117.4 | 124.3 | 135.6 | | | | | | |
| T18F | 752.3 | 749.1 | 124.0 | 115.6 | 124.0 | 135.3 | | | | | | |
| T18G | 760.4 | 755.0 | 120.0 | 113.8 | 119.8 | 131.2 | | | | | | |
| T22A | 914.8 | 914.4 | 32.7 | 33.9 | 51.7 | 51.7 | | | | | | |
| T22B | 915.8 | 914.8 | 32.0 | 31.0 | 51.5 | 54.2 | | | | | | |
| T22C | 917.2 | 912.8 | 31.7 | 31.8 | 50.6 | 55.4 | | | | | | |
| T22D | 918.1 | 913.6 | 31.7 | 30.4 | 51.0 | 56.0 | | | | | | |
| T22E | 919.2 | 913.0 | 31.9 | 28.4 | 50.5 | 56.9 | | | | | | |
| Q14A | 581.1 | 568.2 | 40.3 | 35.2 | 316.2 | 334.7 | | | 62.3 | 62.0 | | |
| Q14B | 584.6 | 571.7 | 40.2 | 36.5 | 310.9 | 328.5 | | | 64.2 | 63.4 | | |
| Q14C | 585.2 | 574.0 | 39.8 | 35.6 | 309.8 | 328.4 | | | 65.1 | 65.8 | | |
| Q14D | 587.0 | 574.0 | 39.0 | 32.3 | 309.5 | 329.1 | | | 64.5 | 64.7 | | |
| Q14E | 587.6 | 574.5 | 39.4 | 34.7 | 307.8 | 325.9 | | | 64.3 | 64.9 | | |
| Q18A | 748.4 | 740.3 | 50.1 | 45.6 | 190.4 | 203.7 | | | 10.9 | 10.3 | | |
| Q18B | 750.2 | 740.5 | 49.9 | 47.9 | 189.4 | 202.0 | | | 10.3 | 9.6 | | |
| Q18C | 750.5 | 741.4 | 49.6 | 47.1 | 189.2 | 203.6 | | | 9.7 | 8.0 | | |
| Q18D | 751.3 | 741.3 | 49.7 | 47.3 | 189.9 | 202.0 | | | 9.0 | 9.4 | | |
| Q18E | 751.8 | 742.4 | 49.8 | 46.1 | 189.4 | 203.3 | | | 9.3 | 8.1 | | |
| B18A | 745.0 | 745.9 | 31.9 | 30.9 | 98.0 | 109.6 | 125.0 | 114.6 | | | | |
| B18B | 749.0 | 750.4 | 30.0 | 27.9 | 96.0 | 106.8 | 124.9 | 115.0 | | | | |
| B18C | 749.9 | 754.4 | 29.7 | 30.0 | 95.0 | 105.2 | 125.0 | 110.4 | | | | |
| B18D | 751.2 | 752.8 | 29.7 | 29.8 | 94.1 | 105.1 | 124.5 | 112.3 | | | | |
| B18E | 755.1 | 755.3 | 28.0 | 27.8 | 91.9 | 101.9 | 124.0 | 114.7 | | | | |

Tab. 4 – Risultati analitici con il programma standard-less CAL FREE (tempo d'analisi 60 s)

Table 4 – Standard-less program analysis results (60 s analysis time)

■ M E T A L L I P R E Z I O S I ■

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | | Pd ‰ | | Zn ‰ | | Ni ‰ | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| Au-1* | 333.2 | 334.9 | 665.9 | 666.8 | | -0.4 | | -0.8 | | 0.4 | | -0.8 |
| Au-2* | 333.5 | 331.9 | 446.5 | 441.7 | 219.8 | 223.6 | | -0.7 | | -0.4 | | 3.9 |
| Au-3* | 370.7 | 371.1 | 105.1 | 106.2 | 200.4 | 202.6 | 324.6 | 320.7 | | -1.4 | | 0.7 |
| Au-4* | 370.6 | 373.2 | 200.0 | 206.1 | 105.3 | 106.1 | | -0.3 | | -0.3 | 324.3 | 315.2 |
| Au-5* | 371.4 | 372.5 | 250.9 | 246.1 | 238.3 | 240.1 | | -0.9 | 49.2 | 50.2 | 89.6 | 92.1 |
| Au-6* | 499.9 | 498.4 | 125.3 | 125.5 | 125.2 | 128.5 | 249.6 | 246.3 | | -0.4 | | 1.8 |
| Au-7* | 578.8 | 578.3 | 276.8 | 279.8 | | -1.4 | 144.3 | 143.3 | | 1.0 | | -1.0 |
| Au-8* | 590.1 | 591.5 | 76.4 | 72.9 | 119.8 | 119.6 | | -1.7 | 67.4 | 69.5 | 145.7 | 148.2 |
| Au-9* | 578.1 | 579.4 | | 0.0 | 153.1 | 154.1 | | -1.1 | 97.4 | 97.9 | 169.7 | 169.6 |
| Au-10* | 748.3 | 753.9 | | -0.4 | 96.4 | 96.1 | | -0.7 | 26.0 | 23.9 | 128.9 | 127.1 |
| Au-11* | 749.5 | 750.7 | | 0.3 | | -0.7 | 100.0 | 97.3 | | 0.5 | 150.5 | 151.8 |
| Au-12* | 749.8 | 750.8 | | -0.3 | | -1.0 | | -0.3 | | 0.0 | 249.4 | 250.7 |
| Au-13* | 916.7 | 915.5 | 29.6 | 29.3 | 52.8 | 51.9 | | 1.3 | | 0.3 | | 1.8 |
| Au-14* | 960.0 | 956.0 | | 0.3 | 40.0 | 39.5 | | 1.4 | | 0.5 | | 2.3 |
| Au-15* | 986.0 | 981.8 | | 0.7 | 14.0 | 13.3 | | 1.5 | | 0.3 | | 2.4 |
| Au-16* | 999.9 | 994.2 | | 0.9 | | 1.0 | | 3.0 | | 0.2 | | 0.6 |
| T18A | 740.2 | 743.8 | 129.9 | 128.2 | 129.6 | 130.4 | | -1.1 | | -0.1 | | -1.2 |
| T18B | 748.4 | 748.6 | 125.8 | 124.9 | 125.8 | 126.0 | | -0.8 | | -0.2 | | 1.5 |
| T18C | 749.3 | 755.6 | 125.5 | 123.0 | 125.2 | 127.3 | | -1.5 | | -0.1 | | -4.4 |
| T18D | 750.2 | 757.8 | 124.9 | 122.3 | 124.8 | 126.0 | | -1.3 | | -0.3 | | -4.3 |
| T18E | 751.2 | 756.5 | 124.4 | 122.5 | 124.3 | 125.0 | | -1.0 | | -0.9 | | -2.0 |
| T18F | 752.3 | 755.9 | 124.0 | 122.1 | 124.0 | 124.5 | | -1.4 | | -0.6 | | -0.5 |
| T18G | 760.4 | 765.2 | 120.0 | 118.7 | 119.8 | 120.2 | | -1.5 | | -0.8 | | -1.8 |
| T22A | 914.8 | 918.0 | 32.7 | 32.9 | 51.7 | 48.2 | | 0.6 | | -0.3 | | 0.5 |
| T22B | 915.8 | 919.8 | 32.0 | 31.8 | 51.5 | 51.4 | | 0.3 | | 0.5 | | -3.9 |
| T22C | 917.2 | 917.2 | 31.7 | 30.9 | 50.6 | 51.4 | | 0.6 | | 1.0 | | -1.1 |
| T22D | 918.1 | 914.8 | 31.7 | 31.6 | 51.0 | 49.9 | | 0.8 | | 0.1 | | 2.8 |
| T22E | 919.2 | 921.1 | 31.9 | 29.5 | 50.5 | 49.7 | | 0.5 | | -0.6 | | -0.1 |
| Q14A | 581.1 | 574.9 | 40.3 | 36.8 | 316.2 | 330.2 | | -1.6 | 62.3 | 61.2 | | -1.6 |
| Q14B | 584.6 | 578.3 | 40.2 | 37.4 | 310.9 | 323.9 | | -1.3 | 64.2 | 62.9 | | -1.1 |
| Q14C | 585.2 | 581.0 | 39.8 | 37.4 | 309.8 | 321.0 | | -1.7 | 65.1 | 64.3 | | -2.0 |
| Q14D | 587.0 | 579.3 | 39.0 | 35.3 | 309.5 | 324.3 | | -1.6 | 64.5 | 63.8 | | -1.2 |
| Q14E | 587.6 | 581.3 | 39.4 | 37.3 | 307.8 | 321.4 | | -1.9 | 64.3 | 63.4 | | -1.4 |
| Q18A | 748.4 | 754.3 | 50.1 | 48.6 | 190.4 | 189.5 | | -1.0 | 10.9 | 10.1 | | -1.4 |
| Q18B | 750.2 | 752.6 | 49.9 | 49.2 | 189.4 | 187.5 | | -1.3 | 10.3 | 8.5 | | 3.6 |
| Q18C | 750.5 | 756.2 | 49.6 | 48.5 | 189.2 | 189.2 | | -1.1 | 9.7 | 8.1 | | -0.8 |
| Q18D | 751.3 | 756.6 | 49.7 | 48.8 | 189.9 | 188.4 | | -1.2 | 9.0 | 9.3 | | -1.9 |
| Q18E | 751.8 | 756.4 | 49.8 | 48.9 | 189.4 | 188.5 | | -1.2 | 9.3 | 8.4 | | -1.1 |
| B18A | 745.0 | 749.8 | 31.9 | 32.5 | 98.0 | 99.0 | 125.0 | 119.5 | | -0.7 | | -0.1 |
| B18B | 749.0 | 748.3 | 30.0 | 28.9 | 96.0 | 97.0 | 124.9 | 120.5 | | -0.6 | | 6.0 |
| B18C | 749.9 | 755.4 | 29.7 | 30.1 | 95.0 | 95.1 | 125.0 | 121.1 | | -0.4 | | -1.4 |
| B18D | 751.2 | 755.8 | 29.7 | 29.6 | 94.1 | 95.7 | 124.5 | 119.7 | | -0.6 | | -0.2 |
| B18E | 755.1 | 756.8 | 28.0 | 27.6 | 91.9 | 92.1 | 124.0 | 121.0 | | -0.4 | | 2.8 |

Tab. 5 – Risultati analitici con il programma INTERNATIONAL STANDARDS (300 s)

Table 5 – INTERNATIONAL STANDARDS program analysis results (300 s analysis time)

Memorie

3/2004

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | | Pd ‰ | | Zn ‰ | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| Au-1* | 333.2 | 333.0 | 665.9 | 669.9 | | -2.0 | | -0.7 | | -0.1 |
| Au-2* | 333.5 | 331.1 | 446.5 | 445.8 | 219.8 | 224.8 | | -0.8 | | -0.9 |
| Au-3* | 370.7 | 371.3 | 105.1 | 105.5 | 200.4 | 205.3 | 324.6 | 319.8 | | -1.7 |
| Au-6* | 499.9 | 497.4 | 125.3 | 126.8 | 125.2 | 128.7 | 249.6 | 247.9 | | -0.8 |
| Au-7* | 578.8 | 579.1 | 276.8 | 276.9 | | -1.7 | 144.3 | 144.9 | | 0.8 |
| Au-13* | 916.7 | 918.9 | 29.6 | 29.0 | 52.8 | 51.4 | | 0.3 | | 0.3 |
| Au-14* | 960.0 | 958.8 | | 0.8 | 40.0 | 38.8 | | 1.4 | | 0.1 |
| Au-15* | 986.0 | 984.6 | | -0.4 | 14.0 | 13.5 | | 1.8 | | 0.4 |
| Au-16* | 999.9 | 997.7 | | 1.3 | | -2.4 | | 3.3 | | 0.2 |
| T18A* | 740.2 | 742.4 | 129.9 | 127.9 | 129.6 | 131.2 | | -1.7 | | 0.2 |
| T18B | 748.4 | 749.9 | 125.8 | 124.9 | 125.8 | 126.4 | | -0.9 | | -0.3 |
| T18C | 749.3 | 753.2 | 125.5 | 123.5 | 125.2 | 124.9 | | -0.8 | | -0.8 |
| T18D* | 750.2 | 754.1 | 124.9 | 123.2 | 124.8 | 124.3 | | -1.0 | | -0.6 |
| T18E | 751.2 | 754.1 | 124.4 | 124.2 | 124.3 | 124.0 | | -1.7 | | -0.6 |
| T18F | 752.3 | 755.1 | 124.0 | 121.9 | 124.0 | 124.5 | | -1.3 | | -0.2 |
| T18G* | 760.4 | 762.7 | 120.0 | 119.3 | 119.8 | 119.1 | | -0.5 | | -0.7 |
| T22A | 914.8 | 917.4 | 32.7 | 33.4 | 51.7 | 47.7 | | 1.0 | | 0.5 |
| T22B | 915.8 | 917.4 | 32.0 | 31.0 | 51.5 | 50.5 | | 0.2 | | 0.9 |
| T22C | 917.2 | 916.9 | 31.7 | 33.1 | 50.6 | 48.8 | | 1.3 | | -0.1 |
| T22D | 918.1 | 915.5 | 31.7 | 30.4 | 51.0 | 52.2 | | 0.2 | | 1.7 |
| T22E | 919.2 | 917.5 | 31.9 | 31.9 | 50.5 | 49.3 | | 1.1 | | 0.2 |
| Q14A | 581.1 | 580.1 | 40.3 | 38.1 | 316.2 | 321.2 | | -1.7 | 62.3 | 62.4 |
| Q14B | 584.6 | 585.3 | 40.2 | 37.9 | 310.9 | 314.3 | | -1.7 | 64.2 | 64.2 |
| Q14C* | 585.2 | 586.2 | 39.8 | 36.1 | 309.8 | 313.3 | | -1.9 | 65.1 | 66.2 |
| Q14D | 587.0 | 587.0 | 39.0 | 35.8 | 309.5 | 314.5 | | -1.8 | 64.5 | 64.4 |
| Q14E | 587.6 | 587.2 | 39.4 | 37.4 | 307.8 | 312.0 | | -1.6 | 64.3 | 65.0 |
| Q18A | 748.4 | 752.7 | 50.1 | 47.6 | 190.4 | 190.9 | | -1.5 | 10.9 | 10.3 |
| Q18B | 750.2 | 753.8 | 49.9 | 49.7 | 189.4 | 189.3 | | -1.3 | 10.3 | 8.4 |
| Q18C* | 750.5 | 754.7 | 49.6 | 49.1 | 189.2 | 188.7 | | -1.4 | 9.7 | 8.9 |
| Q18D | 751.3 | 754.8 | 49.7 | 48.6 | 189.9 | 189.7 | | -1.4 | 9.0 | 8.2 |
| Q18E | 751.8 | 756.2 | 49.8 | 48.3 | 189.4 | 188.8 | | -1.5 | 9.3 | 8.2 |
| B18A* | 745.0 | 748.8 | 31.9 | 31.2 | 98.0 | 97.3 | 125.0 | 123.4 | | -0.7 |
| B18B | 749.0 | 748.8 | 30.0 | 31.3 | 96.0 | 96.0 | 124.9 | 124.3 | | -0.4 |
| B18C | 749.9 | 753.3 | 29.7 | 29.6 | 95.0 | 94.7 | 125.0 | 122.5 | | -0.1 |
| B18D | 751.2 | 754.7 | 29.7 | 30.6 | 94.1 | 93.1 | 124.5 | 122.1 | | -0.6 |
| B18E* | 755.1 | 759.2 | 28.0 | 28.0 | 91.9 | 91.7 | 124.0 | 121.5 | | -0.4 |

Tab. 6 – Risultati analitici con il programma Ni-FREE (300 s)

Table 6 – Ni-FREE program analysis results (300 s analysis time)

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | | Zn ‰ | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| Au-1* | 333.2 | 334.8 | 665.9 | 668.2 | | -3.8 | | 0.7 |
| Au-2* | 333.5 | 332.4 | 446.5 | 445.9 | 219.8 | 221.7 | | 0.0 |
| Au-13* | 916.7 | 918.2 | 29.6 | 35.9 | 52.8 | 45.3 | | 0.6 |
| Au-14* | 960.0 | 957.2 | | 11.4 | 40.0 | 30.5 | | 1.0 |
| Au-15* | 986.0 | 984.2 | | 11.1 | 14.0 | 3.8 | | 0.9 |
| Au-16* | 999.9 | 995.4 | | 11.1 | | -7.3 | | 0.8 |
| T18A* | 740.2 | 741.1 | 129.9 | 129.9 | 129.6 | 128.9 | | 0.1 |
| T18B | 748.4 | 746.5 | 125.8 | 126.8 | 125.8 | 125.6 | | 1.0 |
| T18C | 749.3 | 750.5 | 125.5 | 124.5 | 125.2 | 124.6 | | 0.5 |
| T18D* | 750.2 | 751.1 | 124.9 | 124.4 | 124.8 | 124.3 | | 0.2 |
| T18E | 751.2 | 751.8 | 124.4 | 124.8 | 124.3 | 123.2 | | 0.2 |
| T18F | 752.3 | 751.8 | 124.0 | 124.3 | 124.0 | 123.5 | | 0.4 |
| T18G* | 760.4 | 761.0 | 120.0 | 121.0 | 119.8 | 118.0 | | 0.1 |
| T22A* | 914.8 | 918.2 | 32.7 | 37.0 | 51.7 | 42.6 | | 2.1 |
| T22B | 915.8 | 914.6 | 32.0 | 37.8 | 51.5 | 45.4 | | 2.1 |
| T22C | 917.2 | 919.6 | 31.7 | 37.0 | 50.6 | 42.5 | | 0.9 |
| T22D | 918.1 | 919.6 | 31.7 | 37.0 | 51.0 | 42.6 | | 0.8 |
| T22E* | 919.2 | 9190 | 31.9 | 37.5 | 50.5 | 42.4 | | 1.0 |
| Q14A* | 581.1 | 580.7 | 40.3 | 41.2 | 316.2 | 315.6 | 62.3 | 62.5 |
| Q14B | 584.6 | 584.3 | 40.2 | 40.1 | 310.9 | 311.8 | 64.2 | 63.8 |
| Q14C | 585.2 | 584.5 | 39.8 | 40.5 | 309.8 | 308.2 | 65.1 | 66.8 |
| Q14D | 587.0 | 586.9 | 39.0 | 39.6 | 309.5 | 308.8 | 64.5 | 64.6 |
| Q14E* | 587.6 | 586.5 | 39.4 | 40.1 | 307.8 | 309.3 | 64.3 | 64.2 |
| Q18A* | 748.4 | 748.9 | 50.1 | 50.3 | 190.4 | 190.0 | 10.9 | 10.8 |
| Q18B | 750.2 | 749.3 | 49.9 | 51.4 | 189.4 | 188.7 | 10.3 | 10.6 |
| Q18C | 750.5 | 752.0 | 49.6 | 53.4 | 189.2 | 186.0 | 9.7 | 8.7 |
| Q18D | 751.3 | 750.4 | 49.7 | 51.9 | 189.9 | 188.4 | 9.0 | 9.4 |
| Q18E* | 751.8 | 751.7 | 49.8 | 50.1 | 189.4 | 189.2 | 9.3 | 9.0 |

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| Au-2* | 333.5 | 333.2 | 446.5 | 448.9 | 219.8 | 218.0 |
| Au-13* | 916.7 | 916.7 | 29.6 | 31.0 | 52.8 | 52.4 |
| Au-14 | 960.0 | 959.8 | | 0.5 | 40.0 | 39.7 |
| Au-15 | 986.0 | 985.3 | | 1.0 | 14.0 | 13.8 |
| T18A | 740.2 | 741.3 | 129.9 | 129.4 | 129.6 | 129.3 |
| T18B | 748.4 | 748.3 | 125.8 | 126.0 | 125.8 | 125.6 |
| T18C | 749.3 | 748.9 | 125.5 | 125.1 | 125.2 | 126.0 |
| T18D* | 750.2 | 749.9 | 124.9 | 124.8 | 124.8 | 125.2 |
| T18E | 751.2 | 751.3 | 124.4 | 124.8 | 124.3 | 123.9 |
| T18F | 752.3 | 751.9 | 124.0 | 123.8 | 124.0 | 124.2 |
| T18G | 760.4 | 761.2 | 120.0 | 120.2 | 119.8 | 118.6 |
| T22A | 914.8 | 915.3 | 32.7 | 31.7 | 51.7 | 52.9 |
| T22B | 915.8 | 916.3 | 32.0 | 31.5 | 51.5 | 52.2 |
| T22C | 917.2 | 918.2 | 31.7 | 31.4 | 50.6 | 50.4 |
| T22D | 918.1 | 918.9 | 31.7 | 31.2 | 51.0 | 49.9 |
| T22E | 919.2 | 917.8 | 31.9 | 29.9 | 50.5 | 52.3 |

Tab. 7 – Risultati analitici con il programma COLOR GOLD (300 s)

Table 7 – COLOR GOLD program analysis results (300 s analysis time)

Tab. 8 – Risultati analitici con il programma TERNARY ALLOYS (300 s)

Table 8 – TERNARY ALLOYS program analysis results (300 s analysis time)

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| T18A* | 740.2 | 740.3 | 129.9 | 129.9 | 129.6 | 129.8 |
| T18B | 748.4 | 747.5 | 125.8 | 127.3 | 125.8 | 125.2 |
| T18C | 749.3 | 749.9 | 125.5 | 126.8 | 125.2 | 123.3 |
| T18D | 750.2 | 750.8 | 124.9 | 125.2 | 124.8 | 124.0 |
| T18E | 751.2 | 752.1 | 124.4 | 126.4 | 124.3 | 121.5 |
| T18F | 752.3 | 752.0 | 124.0 | 125.4 | 124.0 | 122.6 |
| T18G* | 760.4 | 760.6 | 120.0 | 120.8 | 119.8 | 118.6 |

Tab. 9a – Risultati analitici con il programma 3N ALLOYS con due standard (300 s)

Table 9a – 3N ALLOYS program analysis results (300 s analysis time, 2 standards)

| | Au ‰ | | Ag ‰ | | Cu ‰ | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Ref. | An. | Ref. | An. | Ref. | An. |
| T18A | 740.2 | 739.4 | 129.9 | 130.2 | 129.6 | 130.4 |
| T18B | 748.4 | 746.7 | 125.8 | 127.2 | 125.8 | 126.1 |
| T18C | 749.3 | 748.6 | 125.5 | 125.0 | 125.2 | 126.4 |
| T18D* | 750.2 | 749.2 | 124.9 | 125.3 | 124.8 | 125.5 |
| T18E | 751.2 | 750.8 | 124.4 | 123.4 | 124.3 | 125.8 |
| T18F | 752.3 | 751.1 | 124.0 | 123.8 | 124.0 | 125.1 |
| T18G | 760.4 | 758.2 | 120.0 | 120.9 | 119.8 | 120.9 |

Tab. 9b – Risultati analitici con il programma 3N ALLOYS con uno standard (300 s)

Table 9b – 3N ALLOYS program analysis results (300 s analysis time, 1 standards)

Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-238; Pd 0-325; Zn 0-98; Ni 0-324 ‰;

Standard: Au1-Au16;

Scostamento massimo dal titolo 7.7 ‰; (scostamento medio 3.5 ‰).

- Ni-FREE, programma per leghe oro bianco Au-Ag-Cu-Pd-Zn (8-24 carati);
Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-310; Pd 0-325; Zn 0-65 ‰;
Standard: Au-1,2,3,6,7,13,14,15,16, T18A, T18D, T18G, Q14C, Q18C, B18A, B18E.
Scostamento massimo dal titolo 4.3 ‰ (scostamento medio 2.2 ‰)
- COLOR GOLD, programma per leghe quaternarie Au-Ag-Cu-Zn (8-24 carati);
Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-310; Zn 0-65 ‰;
Standard: Au-1,2,13,14,15,16, T18A, T18D, T18G, T22A, T22E, Q14A, Q14E, Q18A, Q18E.
Scostamento massimo dal titolo 3.4 ‰ (scostamento medio 1.1 ‰)
- TERNARY ALLOYS, programma per leghe ternarie Au-Ag-Cu alloys (9-22 carati);
Range: Au 333-917; Ag 27-447; Cu 53-220 ‰;
Standard: Au-2, Au-13, T18D;
Scostamento massimo dal titolo 1.4 ‰ (scostamento medio 0.6 ‰).
- 3N ALLOYS, programma per leghe tipo 3N (Au750-Ag125-Cu125)
2 standard: T18A e T18G; Scostamento massimo dal titolo 0.9 ‰ (scostamento medio 0.5 ‰);
1 standard: T18D; Scostamento massimo dal titolo 2.2 ‰ (scostamento medio 1.1 ‰)

Il programma d'analisi INTERNATIONAL STANDARD, generato interamente ed unicamente con il set di Standard Internazionali, è il più generico ed è adatto all'analisi di tutte le leghe d'oro bianco o colorato da 8 a 24 carati contenenti Ag, Cu, Pd, Zn e/o Ni in quantità variabili da zero a valori anche molto elevati. Il range di concentrazioni è così ampio perciò da includere, oltre alla maggior parte delle leghe per gioielleria, anche altri materiali preziosi, quali ad esempio le leghe dentali. I risultati delle analisi, riportati in Tab. 5, dimostrano che l'errore nella determinazione del titolo è all'incirca dimezzato rispetto al metodo teorico senza standard.

I risultati ottenuti con il secondo programma, NI-FREE; testato su tutti i materiali Ni-free disponibili (Tab. 6), mostrano un'ulteriore riduzione dell'errore sul titolo rispetto alle analisi effettuate col programma più generico INTERNATIONAL STANDARD. Se dopo aver eliminato il Ni si elimina anche il Pd, cioè se si escludono tutte le leghe d'oro bianco dal range di calibrazione e si usa il programma COLOR GOLD per analizzare tutte le leghe Au-Ag-Cu-(Zn), l'accuratezza analitica migliora ulteriormente (Tab. 7). Il programma TERNARY ALLOYS è concepito per l'analisi delle leghe ternarie Au-Ag-Cu. Tale programma è utilizzabile solamente dopo aver escluso la presenza di Zn nella lega in esame tramite un'analisi preliminare con il metodo CAL FREE o con uno dei programmi semi-empirici più generici. I dati sperimentali dimostrano che con tre soli campioni di taratura si è raggiunto un livello di accuratezza paragonabile a quello della coppellazione (Tab. 8). Questo risultato è di enorme importanza se si considera che a questa categoria appartiene la maggioranza delle leghe per oreficeria di uso commerciale.

Per testare la miglior qualità analitica ottenibile con il metodo multi-standard si è creato un programma estremamente specifico per l'analisi di un unico tipo di lega, la comunissima ternaria tipo 3N (composizione nominale 750Au-125Ag-125Cu). Si sono seguite due diverse procedure: (a) con due campioni oppure (b) con un solo campione di riferimento. Anche se è facile prevedere che i coefficienti di correzione calcolati acquisendo gli spettri di due campioni di taratura saranno più precisi, non si deve trascurare il fatto che l'analista orafo può trovarsi spesso nella condizione di avere a disposizione un unico campione tarato. Poiché il metodo consente di correggere la retta teorica anche con un solo standard, si è confrontata la qualità analitica dei due tipi di taratura (Tab. 9): i risultati della Tab. 9a sono eccellenti e paragonabili per accuratezza alla coppellazione, nella Tab. 9b si osserva invece un errore di circa -1 ‰ nella determinazione di Au. Questo errore, che si ripete per tutti i campioni, non è casuale ma sistematico e dipende dal metodo di correzione usato. Tuttavia l'entità dell'errore è così modesta da suggerire che, anche nel caso in cui si disponga di un unico campione certificato, è bene usarlo come campione di riferimento per analizzare leghe dello stesso tipo. Una taratura più specifica consente di ottenere risultati sempre e comunque migliori di quelli conseguibili con il programma analiti-

| | COPP | CAL FREE 60 s | INTERNAT. STANDARD 300 s | NI-FREE 300 s | COLOR GOLD 300 s | TERNARY ALLOYS 300 s | 3N ALLOYS 300 s |
|-------|-------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
| Au-1 | 333.2 | 321.4 (-11.8) | 334.9 (1.7) | 333.0 (-0.2) | 334.8 (1.6) | | |
| Au-2 | 333.5 | 322.1 (-11.4) | 331.9 (-1.6) | 331.1 (-2.4) | 332.4 (-1.1) | 333.2 (-0.3) | |
| Au-3 | 370.7 | 365.1 (-5.6) | 371.1 (0.4) | 371.3 (-0.6) | | | |
| Au-4 | 370.6 | 371.8 (1.2) | 373.2 (2.6) | | | | |
| Au-5 | 371.4 | 359.1 (-12.3) | 372.5 (1.1) | | | | |
| Au-6 | 499.9 | 498.3 (-1.6) | 498.4 (1.5) | 497.4 (-2.5) | | | |
| Au-7 | 578.8 | 577.2 (-1.6) | 578.3 (-0.5) | 579.1 (0.3) | | | |
| Au-8 | 590.1 | 584.1 (-6.0) | 591.5 (1.4) | | | | |
| Au-9 | 578.1 | 564.5 (-13.6) | 579.4 (1.3) | | | | |
| Au-10 | 748.3 | 742.7 (-5.6) | 753.9 (5.6) | | | | |
| Au-11 | 749.5 | 749.9 (0.4) | 750.7 (1.2) | | | | |
| Au-12 | 749.8 | 740.2 (-9.6) | 750.8 (1.0) | | | | |
| Au-13 | 916.7 | 913.9 (-2.8) | 915.5 (-1.2) | 918.9 (2.2) | 918.2 (1.5) | 916.7 (0.9) | |
| Au-14 | 960.0 | 955.1 (-4.9) | 956.0 (-4.0) | 958.8 (-1.2) | 957.2 (-2.8) | 959.8 (-0.2) | |
| Au-15 | 986.0 | 984.5 (-1.5) | 981.8 (-4.2) | 984.6 (-1.4) | 984.2 (-1.8) | 985.3 (-0.7) | |
| Au-16 | 999.9 | 1000 (0.1) | 994.2 (-5.7) | 997.7 (-2.2) | 995.4 (-4.5) | | |
| T18A | 740.2 | 735.4 (-4.8) | 743.8 (3.6) | 742.4 (2.2) | 741.1 (0.9) | 741.3 (1.1) | 740.3 (0.1) |
| T18B | 748.4 | 741.1 (-7.3) | 748.6 (0.2) | 749.9 (1.5) | 746.5 (-1.9) | 748.3 (-0.1) | 747.5 (-0.9) |
| T18C | 749.3 | 743.3 (-6.0) | 755.6 (6.3) | 753.2 (3.9) | 750.5 (1.2) | 748.9 (-0.4) | 749.9 (0.6) |
| T18D | 750.2 | 745.2 (-5.0) | 757.8 (7.6) | 754.1 (3.9) | 751.1 (0.9) | 749.9 (-0.3) | 750.8 (0.6) |
| T18E | 751.2 | 747.0 (-4.2) | 756.5 (5.6) | 754.1 (2.9) | 751.8 (0.6) | 751.3 (0.1) | 752.1 (0.9) |
| T18F | 752.3 | 749.1 (-3.2) | 755.9 (3.6) | 755.1 (2.8) | 751.8 (-0.5) | 751.9 (-0.4) | 752.0 (-0.3) |
| T18G | 760.4 | 755.0 (-5.4) | 765.2 (4.8) | 762.7 (2.3) | 761.0 (0.6) | 761.2 (0.8) | 760.6 (0.2) |
| T22A | 914.8 | 914.4 (-0.4) | 918.0 (3.2) | 917.4 (2.6) | 918.2 (3.4) | 915.3 (0.5) | |
| T22B | 915.8 | 914.8 (1.0) | 919.8 (4.0) | 917.4 (1.6) | 914.6 (-1.2) | 916.3 (0.5) | |
| T22C | 917.2 | 912.8 (-4.4) | 917.2 (0.0) | 916.9 (-0.3) | 919.6 (2.4) | 918.2 (1.0) | |
| T22D | 918.1 | 913.6 (-4.5) | 914.8 (3.3) | 915.5 (2.6) | 919.6 (1.5) | 918.9 (0.8) | |
| T22E | 919.2 | 913.0 (-6.2) | 921.1 (1.9) | 917.5 (1.7) | 9190 (-0.2) | 917.8 (-1.4) | |
| Q14A | 581.1 | 568.2 (-12.9) | 574.9 (-6.2) | 580.1 (-1.0) | 580.7 (-0.4) | | |
| Q14B | 584.6 | 571.7 (-12.9) | 578.3 (-6.3) | 585.3 (0.7) | 584.3 (-0.3) | | |
| Q14C | 585.2 | 574.0 (-11.2) | 581.0 (-4.2) | 586.2 (1.0) | 584.5 (-0.7) | | |
| Q14D | 587.0 | 574.0 (-13.0) | 579.3 (-7.7) | 587.0 (0.0) | 586.9 (-0.1) | | |
| Q14E | 587.6 | 574.5 (-13.1) | 581.3 (-6.3) | 587.2 (-0.4) | 586.5 (1.1) | | |
| Q18A | 748.4 | 740.3 (-8.1) | 754.3 (5.9) | 752.7 (4.3) | 748.9 (0.5) | | |
| Q18B | 750.2 | 740.5 (-9.7) | 752.6 (2.4) | 753.8 (3.6) | 749.3 (0.9) | | |
| Q18C | 750.5 | 741.4 (-9.1) | 756.2 (5.7) | 754.7 (4.2) | 752.0 (1.5) | | |
| Q18D | 751.3 | 741.3 (-10.0) | 756.6 (5.3) | 754.8 (3.5) | 750.4 (0.9) | | |
| Q18E | 751.8 | 742.4 (-9.4) | 756.4 (4.6) | 756.2 (4.2) | 751.7 (-0.1) | | |
| B18A | 745.0 | 745.9 (0.9) | 749.8 (4.8) | 748.8 (3.8) | | | |
| B18B | 749.0 | 750.4 (1.4) | 748.3 (-0.7) | 748.8 (-0.2) | | | |
| B18C | 749.9 | 754.4 (4.5) | 755.4 (5.5) | 753.3 (3.4) | | | |
| B18D | 751.2 | 752.8 (1.6) | 755.8 (4.6) | 754.7 (3.5) | | | |
| B18E | 755.1 | 755.3 (0.2) | 756.8 (1.7) | 759.2 (4.1) | | | |

Tab. 10 – Titolo in oro determinato con diversi programmi analitici sperimentali (Au ‰)

Table 10 – Comparison of gold analysis results by different experimental programs (Au ‰)

co standard-less. Nel caso particolare delle leghe ternarie, tuttavia, non c'è ragione di creare un programma diverso dal TERNARY ALLOYS, a meno che non si abbiano a disposizione almeno due campioni molto simili alla lega in esame. Poiché l'interesse di questa indagine risiede soprattutto nella determinazione del titolo si sono voluti riassumere in un'unica tabella i dati analitici di Au ottenuti con i diversi programmi (Tab. 10). Dal confronto dei dati si evince che i risultati più accurati si ottengono quando si analizza il campione con il programma più specifico. In mancanza di informazioni preliminari sulla composizione della lega è opportuno effettuare un'analisi anche di pochi secondi con il pro-

gramma CAL FREE, quindi selezionare il programma più adatto e ripetere l'analisi per un tempo sufficientemente prolungato.

CONCLUSIONI

I risultati di questo lavoro portano a concludere che uno spettrometro ED-XRF a bassa energia, dotato di un rivelatore al silicio raffreddato per effetto Peltier e di un software per l'analisi delle leghe preziose basato sul metodo dei Parametri Fondamentali, rappresenta la migliore alternativa alla

pietra di paragone per il saggio rapido dell'oro nelle leghe per gioielleria. La stabilità strumentale derivante dall'uso di questo tipo di rivelatore garantisce la riproducibilità dei dati analitici nel tempo.

L'analisi è assolutamente non distruttiva, eseguibile in tempi brevi, indipendente dalla mano dell'operatore, ragionevolmente economica e dà ottimi risultati anche per le leghe d'oro bianco o ad altissima caratura, per le quali non è possibile l'uso della pietra di paragone.

Il metodo standard-less è completo, poiché consente di determinare rapidamente e con ragionevole approssimazione l'intera composizione di una lega (esclusi gli elementi in traccia). Se sono disponibili gli idonei materiali di riferimento, il software consente di migliorare sensibilmente l'accuratezza analitica per un dato elemento, in particolare l'oro, creando con questi campioni di taratura un programma analitico semi-empirico specifico per la lega in esame.

La qualità analitica dei risultati dipende dalla composizione della lega, dalla durata dell'analisi, dalla disponibilità di standard adeguati e dalla scelta del programma analitico, ma in ogni caso l'accuratezza del risultato è superiore a quella ottenibile con il metodo della tocca. In condizioni ideali, per le leghe ternarie Au-Ag-Cu si ottengono risultati paragonabili a quelli della coppellazione.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Sig. Massimiliano Imberti e il Sig. Pierre Redard della HELMUT-FISCHER, il Sig. Elio Poma ed i tecnici del Laboratorio di Saggio dei Metalli Preziosi CCIAA di Vicenza per la preziosa collaborazione nell'esecuzione delle analisi effettuate presso il Laboratorio della HELMUT-FISCHER di Milano e presso il Laboratorio di Saggio dei Metalli Preziosi, CCIAA, Vicenza.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Brill, Analysis of carat gold, Gold Technology 22, 1997, p.10.
2. A.Marucco, Analysis of gold jewelry alloys by different spectrometry methods, Proc. 23th Conf. International Precious Metals Institute, Acapulco, 1999 (IPMI, USA,

- 2000), p.291.
3. C.Corti, Assaying of gold jewellery – Choice of technique, Gold Technology 32, 2002, p. 20.
4. Determination of gold in gold jewellery alloys - Cupellation Method (Fire Assay) Doc. ISO 11426, rev. N. 87, Gouda, 1992.
5. W.Stankiewicz, B.Bolibrzuch and M.Marczac, Gold and gold reference materials for XRF analysis, Gold Bulletin 29, 1998, p.119.
6. A.Marucco e W.Stankiewicz, Development of an XRF spectrometry analytical method for gold determination in jewellery gold alloys, Gold Technology 24, 1998, p. 14.
7. A.Marucco, W.Stankiewicz, Matching standard procedure and method of theoretical coefficients in XRF spectrometry analysis of jewelry gold alloys, La Metallurgia Italiana 6, 2000, p.39.
8. M.Brill e K.H.Wiedemann, Determination of gold in gold jewelry alloys by ICP spectrometry, Gold Bulletin 25(1), 1992, p.13.
9. M.Brill, Robotized ICP-Laboratory for the analysis of precious metals, Gold Bulletin 28(2), 1995, p.38.
10. A.Marucco, C.Marcolli e R.Magarini, ICP-OES analysis of gold alloys using yttrium or indium as internal standard, Atomic Spectroscopy 20(4), 1999, p.134.
11. W.Wälchli e P.Vuilleumier, Touchstone testing of precious metals, Gold Technology 3, 1991, p.19.
12. A.Marucco, La spettrometria di fluorescenza a raggi X a dispersione in energia in alternativa al metodo della tocca per il saggio dell'oro nelle leghe per gioielleria, 27° Convegno Nazionale AIM "Progettiamo il futuro", Orvieto, Ed.&Publ. AIM, Milano, 1998, p. 275.
13. A.Marucco, ED-XRF spectrometry an excellent alternative to the touchstone test, Proc. 25th Conf. International Precious Metals Institute, Tucson, 2001 (IPMI, USA, 2001), CD ROM.
14. P.Jalas, J.P.Ruottinen e S.Hemminki, XRF analysis of jewelry using fully standardless fundamental parameter approach, Gold Technology 35, 2002, p. 28.
15. J. Luboinski e W. Stankiewicz, Gold reference materials for analysis of gold alloys, Gold Bulletin 29, 1996, 74.
16. A. Flamini et al., C.N.R. PRO Art Project – Research Program in support of Craft Goldsmith Production and Trade, C.N.R. Publication, Roma, 1996.

A B S T R A C T

ED-XRF SPECTROMETRY FOR QUICK-SORTING GOLD ASSAYING

KEY WORDS:

jewelry gold alloys, spectrometry, quality

The high value of jewelry articles requires the choice of an accurate and, possibly, non destructive analysis method, focused on gold determination, since jewelry is sold on the basis of precious metal value [1-3]. The fire assay or cupellation method, as standardised by ISO [4], is up to now the unique internationally recognised reference analytical procedure for Hallmarking purposes. From the standpoint of the attainable quality cupellation is still unequalled, since it guarantees accuracy better than 1wt. %. Nevertheless, cupellation has some inconveniences, being destructive, time-consuming and operator-dependent, lead-based and involving the use of strong acids at high temperature with production of toxic fume; moreover, it does not give the whole

composition of a gold alloy, since non-noble metals can only be determined as a concentration sum. In the last years the performances of spectrometric techniques have increased so much, that those are likely to satisfy most needs of gold assayers. The destructive and sluggish cupellation method is more and more frequently accompanied in gold refineries and jewellery industries by WD-XRF [5-7] and ICP-OES spectrometry [8-10].

Besides the accuracy, the method of assaying is also of interest for other reasons and the need for a cheap equipment and a fast non-destructive technique is an on-going requirement of industry, custom and essay offices. Today, the most widely applied quick-sorting investigation method is the touchstone test [11]. The procedure is very simple and economical: the sample under touch analysis and a reference sample are rubbed on a special stone and then treated with some drops of touch acids: the gold concentration is obtained from the comparison of the touch behaviours. Several

parameters influence the analysis accuracy, such as composition and colour of the alloy, quality of the stone, strength of touch acids, lighting condition and, overall, the operator skill. This test is subjective and, also in experienced hands, claims an accuracy of 15-20 %. Furthermore, this method is not appropriate for very high carat and white gold alloys. Possible alternative to the touchstone test is today represented by ED-XRF spectrometry [12-14]. There exists a special class of low-energy spectrometers, designed and pre-calibrated for simultaneous analysis of precious alloy constituents, used for anti-fraud control. Price and performances of these instruments vary: in particular, the older and cheaper models are fitted with proportional counters, while the more modern and expensive ones are fitted with Peltier cooled silicon detectors. In this paper the performances a desktop gold-analyser FISCHERSCOPE X-RAY XAN have been verified through a series of systematic experiments. The analyses were performed on International Standards [15] and a number of gold alloys certified in the frame of Italian CNR PRO-Art Project [16]. Chemical compositions are reported in Tab. 1 and 2, respectively. The reproducibility tests lead to exclude any instrumental drifting (Tab. 3), heavily affecting the analysis performed on old-generation spectrometers fitted with proportional counters [12]. The variation of the confidence level as a function of the analysis time was studied to optimise measurement duration in view of the analytical quality required. An initial rapid variation of the confidence level (6.3 to 1.8 ‰ in the first 60s) is then followed by a slow reduction (1 ‰ after 180 s, 0.5 ‰ after 720 s). Thus, 15 s analysis are enough for fast screening, 60 s analysis give results with an accuracy sufficient for many purposes, but 180 s or more are necessary for the achievement of higher accuracy levels. Owing to the homogeneity of certified materials, one and the same area of each sample was irradiated for adequately prolonged time. The specific calibration curves were then drawn by acquiring counts for 720 s from each reference sample, while the analysis of test samples were prolonged for 300 s. Attention must be paid when such procedure is applied to the common cast alloys, generally less homogeneous, but the obstacle of inaccuracy due to lesser homogeneity of ordinary commercial alloys (which may have larger grain structure depending on chemical composition, casting and mechanical process) can be removed by repeating the analysis in different sample zones and then considering the average of those results. The number and duration of measurements will depend on the material and the accuracy required.

The spectrometer is pre-calibrated with a program based on fundamental parameter method and a spectra library of 14 pure elements (Si-Ti-Cr-Fe-Ni-Cu-Zn-Zr-Mo-Ag-Sn-W-Au-Pd) but the accuracy obtainable by basic instrumental calibration can be significantly increased by designing appropriate calibration curves for application in restricted composition ranges. Two different analytical procedures were followed: a fully standard-less approach for sample of unknown compositions and a semi-empirical method based on the construction of calibration curves for alloys with known constituents.

The first experiment comprehends the analysis of all certified alloys, considered as test samples by use of a standard-less procedure (CAL FREE). The results of 60 s analysis (Tab. 4) showed that the maximum differences between reference and XAN analysis values do not exceed 14 ‰, while the average difference is 6‰. It was then concluded that gold assaying by the automatic procedure provides more accurate results with respect to the touchstone test, combined with an unprecedented ease and speed of operation. The simultaneous determination of other constituents (in particular Pd in white gold alloys) is another remarkable advantage of this technique. Nevertheless, an increment of the accu-

racy can be achieved by building more and more specific multi-standard analysis programs.

Each multi-standard analysis program provides a semi-empirical calibration method for improving the accuracy of the analysis by use of 1 to 16 matrix-specific standards. The algorithms for the fundamental parameters are used in these programs in combination with empirical corrections of the matrix effects, according to the measured intensities, insuring a higher quality analysis. Each standard spectrum was acquired in 720 s. The newly calculated parameters were immediately stored in product files and became readily available for repetitive analysis applications. All certified materials, considered as test samples, were firstly analysed with the generic program. Successively, selected certified materials were analysed with the most appropriate program for 300 s, with following results:

1. International Standards Program for Au-Ag-Cu-Pd-Zn-Ni alloys (8 to 24 carats) – Tab.5.
Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-238; Pd 0-325; Zn 0-98; Ni 0-324 ‰;
Reference samples: Au1-Au16; Maximum difference: 7.7 ‰; average difference: 3.5 ‰.
2. Ni-free Program for Au-Ag-Cu-Pd-Zn white gold alloys (8 to 24 carats) – Tab.6.
Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-310; Pd 0-325; Zn 0-65 ‰;
Reference samples: Au-1,2,3,6,7,13,14,15,16, T18A, T18D, T18G, Q14C, Q18C, B18A, B18E.
Maximum difference: 4.3 ‰; average difference: 2.2 ‰.
3. Colour gold Program for Au-Ag-Cu-Zn alloys (8 to 24 carats) – Tab.7.
Range: Au 333-1000; Ag 0-666; Cu 0-310; Zn 0-65 ‰;
Reference samples: Au-1,2,13,14,15,16, T18A, T18D, T18G, T22A, T22E, Q14A, Q14E, Q18A, Q18E.
Maximum difference: 3.4 ‰; average difference: 1.1 ‰.
4. Ternary alloys Program for Au-Ag-Cu alloys (9 to 22 carats) – Tab.8.
Range: Au 333-917; Ag 27-447; Cu 53-220 ‰;
Reference samples: Au-2, Au-13, T18D;
Maximum difference: 1.4 ‰; average difference: 0.6 ‰.
5. 3N alloys Program for 750Au-125Ag-125 Cu alloys (18 carats) – Tab.9 a, b.
Range: Au 740-760; Ag 120-130; Cu 120-130 ‰;
Reference samples: 2 standard: T18A e T18G; Maximum difference 0.9‰ (average 0.5 ‰);
1 standard: T18D; Maximum difference 2.2 ‰ (average difference 1.1 ‰)

It has been concluded that the new generation low-energy XRF gold-analysers, equipped with high-resolution Peltier cooled silicon detector and enriched by sophisticated analytical software, are the best candidate for the replacement of the touchstone test for quick-sorting determination of the fineness of finished gold articles. The summary of results (Tab. 10). shows that the analytical accuracy generally remains lower as compared to that attainable by cupellation, WD-XRF or ICP-OES spectrometry techniques, except for selected cases and ideal conditions. Although not accurate enough for Hallmarking purposes, this technique can find application in the assaying laboratories mainly for preliminary testing of finished jewellery articles. This easy-hand and time-saving technique allows non-destructive surface analysis of precious objects without sample preparation and better accuracy in gold assaying than that obtainable by the touchstone test, by using the simple standard-less program. Simultaneous determination of other alloying elements is also possible. The quality of the analysis can be improved by using multi-standard method, with use of one or more appropriate reference materials. The accuracy of results depend on the selected analytical program, availability of proper standards, alloy composition and analysis time.