

УДК 543.423.

## **ОСОБЕННОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС)**

*О.А.Избаш, Т.В.Кобелевская, С.Н.Шведов, О.В.Байрачная*  
ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов»  
117246, Москва, Обручева, 31  
mzss.gold@g23.relcom.ru

Показана возможность применения метода атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС для решения нестандартных задач. Разработаны методики определения примесных и легирующих компонентов в диапазоне содержания от 0,0001 до нескольких процентов в производственных объектах разнообразного состава на основе драгоценных металлов. Решены проблемы анализа в отсутствии стандартных образцов состава, показана возможность учета межэлементных влияний.

**Ольга Анатольевна Избаш** – кандидат химических наук, начальник Лаборатории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов.

**Область научных интересов:** аналитический контроль драгоценных металлов и сплавов, методы элементного анализа растительных и биологических объектов.

Автор 7 оригинальных статей и одного патента.

**Татьяна Владимировна Кобелевская** – главный специалист Лаборатории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов

**Область научных интересов:** аналитический контроль драгоценных металлов и сплавов.

**Сергей Николаевич Шведов** – заместитель начальника Лаборатории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов.

**Область научных интересов:** гидрометаллургия драгоценных металлов и сплавов, аналитический контроль драгоценных металлов и сплавов.

Автор одной оригинальной статьи.

**Ольга Вячеславовна Байрачная** – главный специалист Лаборатории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов.

**Область научных интересов:** обеспечение метрологического контроля драгоценных металлов и сплавов.

Автор одной оригинальной статьи.

В качестве основного метода контроля примесного состава драгоценных металлов используется метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым (искровым) возбуждением и фотографической регистрацией спектра (ГОСТ 27973; 28353; 16321; 17235; 16882; 12226; 12562 и др.). Метод обладает рядом преимуществ, среди кото-

рых экспрессность, возможность определения большинства элементов таблицы Менделеева. Основным недостатком его является громоздкая процедура фотографирования и обработки полученных на фотопластинке спектров, что делает метод уязвимым с точки зрения временного и человеческого факторов. В лабора-

тории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов была проведена модернизация спектрального аналитического комплекса на базе спектрографа PGS-2 (Карл Цейс Йена), источника возбуждения дугового разряда (ИВС 28) путем замены фотокассеты на анализатор МАЭС. Предложенная система детектирования позволила значительно снизить расход дорогостоящих стандартных образцов состава драгоценных металлов и проводить оперативный количественный и качественный анализ (время анализа сократилось в 5 – 6 раз).

В настоящее время разработана, аттестована и внедрена методика анализа чистого золота «Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с регистрацией спектра на многоканальном фотодиодном детекторе», которая включена в проект ГОСТа «Золото. Методы анализа». Методика основана на испарении пробы из глобулы и возбуждении атомов в дуговом разряде переменного тока с последующей регистрацией спектра анализатором МАЭС. При разработке методики установлены оптимальные условия анализа (см. табл. 1), выбраны аналитические линии. Построение градуировочных характеристик и контроль правильности результатов анализа осуществляли по комплексу ГСО 7287-96. Для коррекции матричных влияний в качестве линии сравнения использована линия золота Au 330,831 нм. Аналитическим сигналом служит отношение интенсивностей линии определяемого элемента и линии сравнения (с учетом фона).

Таблица 1

Условия атомно-эмиссионного анализа золота (возбуждение в дуговом разряде)

| Параметр                     | Значение      |
|------------------------------|---------------|
| Ширина щели, мм              | 0,010 – 0,015 |
| Сила тока, А                 | 5 - 6         |
| Экспозиция, с                | 40            |
| Линия элемента сравнения, нм | Au 330,831    |

В табл.2 приведены пределы обнаружения элементов в чистом золоте, рассчитанные по формуле:

$$C_{\text{по}} = \frac{3\sigma}{(I_c - I_0)} \cdot C_1$$

где  $C_{\text{по}}$  – предел обнаружения,  $\sigma$  - стандартное отклонение сигнала холостой пробы,  $I_c$  – интенсивность сигнала элемента в тестовом образце,  $I_0$  – интенсивность сигнала холостой пробы,  $C_1$  – концентрация элемента в тестовом образце.

Таблица 2

Пределы обнаружения элементов в чистом золоте, установленные на PGS-2 с анализатором МАЭС

| Элемент  | Длина волны аналитической линии, нм | Предел обнаружения, ppm |
|----------|-------------------------------------|-------------------------|
| Серебро  | 328,068                             | 0,6                     |
| Алюминий | 308,2151                            | 0,9                     |
| Мышьяк   | 234,984                             | 1,0                     |
| Висмут   | 306,772                             | 0,05                    |
| Кальций  | 315,8869                            | 2                       |
| Кадмий   | 326,1055                            | 0,6                     |
| Кобальт  | 340,5114                            | 0,3                     |
| Хром     | 276,655                             | 0,2                     |
| Медь     | 327,3954                            | 1                       |
| Железо   | 259,9396                            | 0,3                     |
| Индий    | 325,609                             | 2                       |
| Иридий   | 322,078                             | 0,4                     |
| Магний   | 285,2126                            | 0,4                     |
| Марганец | 279,4817                            | 0,2                     |
| Никель   | 305,0818                            | 0,2                     |
| Свинец   | 261,4175                            | 0,5                     |
| Палладий | 340,458                             | 0,9                     |
| Платина  | 265,945                             | 0,6                     |
| Родий    | 343,489                             | 0,4                     |
| Сурьма   | 259,8073                            | 0,14                    |
| Кремний  | 288,1577                            | 0,14                    |
| Олово    | 283,999                             | 0,08                    |
| Теллур   | 238,576                             | 1                       |
| Титан    | 324,1994                            | 0,2                     |
| Цинк     | 334,5015                            | 0,3                     |

В табл.3 приведены основные метрологические характеристики внедренной методики анализа.

Специфика металлургического производства и широкая номенклатура выпускаемой продукции ставят перед заводской аналитической службой достаточно сложную и трудоемкую задачу проведения экспресс-анализа промежуточных продуктов, готовых изделий и отходов на разных этапах производственного цикла.

Неоднородность анализируемых образцов и, как правило, отсутствие стандартных образцов состава, широкий диапазон определяемых содержаний (от сотых долей процента до целых процентов) ограничивают применение атомно-эмиссионного анализа с фотографической регистрацией спектра. С другой стороны, применение атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС – ИСП) значительно увеличивают время анализа из-за процедуры химической пробоподготовки.

Таблица 3

Значения нормативов контроля при доверительной вероятности P=0,95

| Содержание определяемого элемента, % | Предел повторяемости г, % | Предел промежуточной прецизионности (ТO). % | Предел воспроизводимости R, % | Граница интервала погрешности $\pm\Delta$ , % |
|--------------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------|---|
| 0,00010                              | 0,00009                   | 0,00004                                     | 0,00005                       | 0,00005                                       |
| 0,00030                              | 0,00020                   | 0,00010                                     | 0,00012                       | 0,00010                                       |
| 0,00050                              | 0,00030                   | 0,00020                                     | 0,00030                       | 0,00015                                       |
| 0,0010                               | 0,0005                    | 0,0004                                      | 0,0005                        | 0,0003  |
| 0,0030                               | 0,0012                    | 0,0008                                      | 0,0010                        | 0,0007  |
| 0,0050                               | 0,0020                    | 0,0015                                      | 0,0020                        | 0,0010  |
| 0,0080                               | 0,0030                    | 0,0020                                      | 0,0025                        | 0,0020  |
| 0,010                                | 0,004                     | 0,003                                       | 0,004                         | 0,003   |
| 0,020                                | 0,005                     | 0,004                                       | 0,005                         | 0,004   |

Выполнены исследования по возможности применения дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в сочетании с МАЭС для проведения оценочного экспресс-анализа и определения примесных элементов в сплавах разнородного состава.

Например, при определении золота в серебряно-медных сплавах, содержание которого превышает верхнюю границу аттестованного значения в имеющихся стандартных образцах чистого серебра (0,014%), построение градуировочной характеристики проводили по контрольным пробам, проанализированным другими методами (ААС или ИСП-АЭС). Первоначально использовали контрольную пробу сплава СрМ 925 с содержанием золота 0,26% и строили градуировочный график, задавая угол наклона 45°. Определения проводили по абсолютным значениям интенсивности линии за вычетом фона. Результаты анализа проб в диапазоне  $\pm 30\%$  от содержания определяемого элемента в контрольной точке удовлетворительно согласуются с результатами других методов (рис. 1)

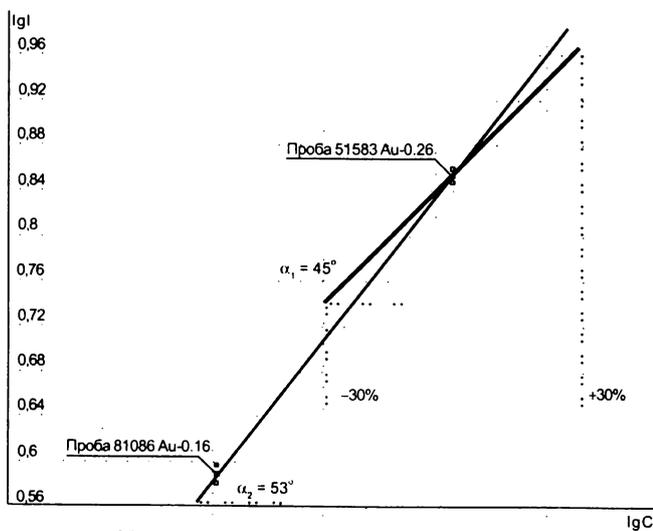


Рис.1. Градуировочные зависимости, построенные по контрольным пробам с содержанием золота 0,16% и 0,26 % в серебряно-медных сплавах

Следующую контрольную пробу с содержанием золота 0,16%, установленным альтернативными методами, использовали для коррекции градуировочного графика с уточнением угла наклона. Построение градуировочной зависимости с использованием стандартного образца состава чистого серебра с аттестованным значением золота 0,014% привело к дальнейшей коррекции с изменением угла наклона графика до 35° (рис.2) При этом было установлено, что значения концентрации золота в контрольных пробах, равные 0,045%; 0,090%; 0,23%, удовлетворительно воспроизводятся по этому градуировочному графику (относительное отклонение не более 20%).

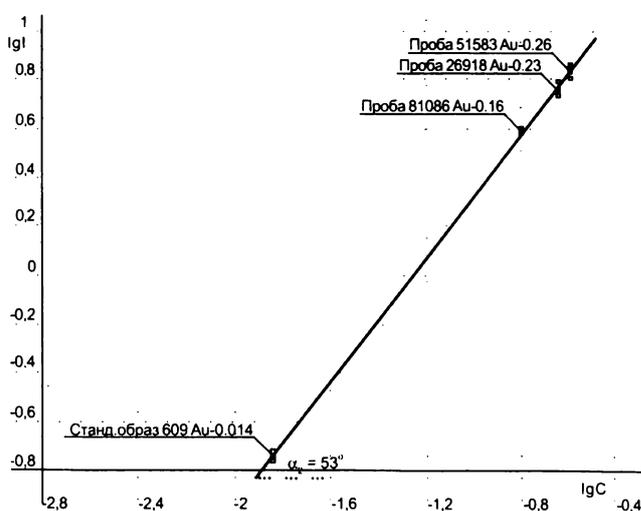


Рис.2. Скорректированная градуировочная зависимость для диапазона определения золота 0,015-0,3% в серебряно-медных сплавах (СО АС- 609 – ГСО состава аффинированного серебра; пробы – сплавы состава серебро-медь)

Таким образом, показана возможность учета влияния разнородной матрицы и определения золота в диапазоне от 0.015% до 0,3%.

Кроме этого, программный продукт АТОМ позволяет также осуществлять учет межэлементного влияния в автоматическом режиме без каких-либо дополнительных операций. Например, при

анализе золото-медных сплавов разного состава определение палладия осуществляют по линии Pd 340,458 нм. В сплавах с содержанием меди от 10 % и выше эту линию использовать нельзя из-за прямого наложения линии меди. Предложено применять другую аналитическую линию Pd 324,27 нм, влияние на которую линии меди Cu 324,316 нм можно откорректировать с помощью функции учета вклада мешающих линий программы АТОМ (рис.3, 4).

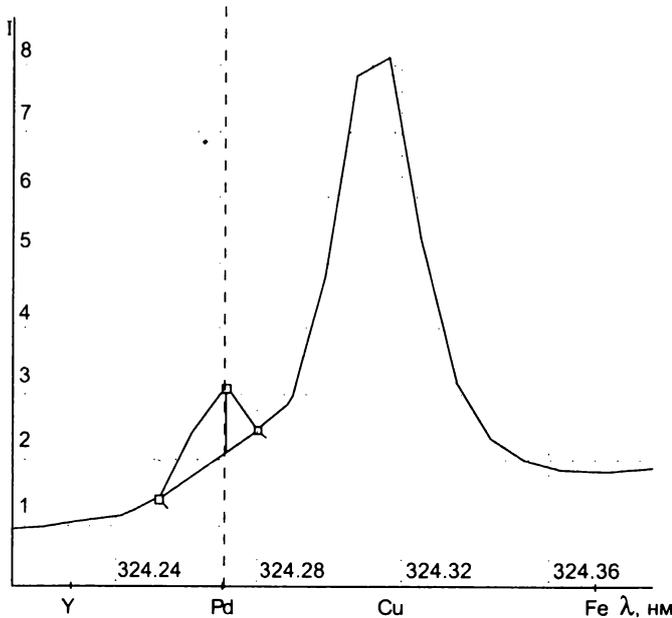


Рис.3. Участок спектра золото-медного сплава с аналитической линией палладия до проведения коррекции межэлементного влияния

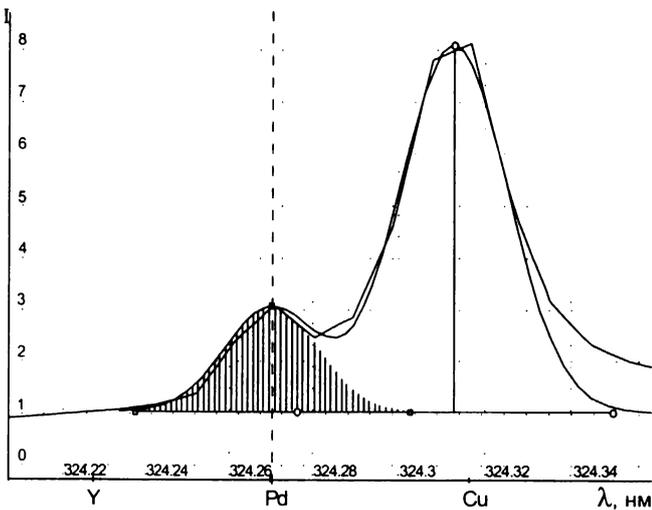


Рис.4. Участок спектра золото-медного сплава с аналитической линией палладия после проведения коррекции межэлементного влияния

С использованием внедренного оборудования появилась возможность аналитического контроля не только примесных, но и легирующих элементов, определение которых осуществляли трудоемкими химическими методами. Так, разработана методика атомно-эмиссионного опреде-

ления фосфора (диапазон определяемых содержаний от 4 до 8 %) в серебряно-фосфористых сплавах, которая по метрологическим характеристикам превосходит применяемую ранее методику фотокалориметрического анализа. Методика основана на испарении огнежидкой пробы анализируемого сплава в виде стержня диаметром 6 мм в дуговом разряде. В качестве верхнего противоэлектрода используют угольный стержень диаметром 6 мм. Выбраны оптимальные условия анализа (табл.4), построена градуировочная характеристика по комплекту СОП.

Таблица 4

Условия атомно-эмиссионного определения фосфора в серебряно-фосфористых сплавах

| Параметр                     | Значение    |
|------------------------------|-------------|
| Аналитическая линия, нм      | P 255,401   |
| Ширина щели, мм              | 0,010–0,015 |
| Сила тока, А                 | 3           |
| Экспозиция, с                | 10          |
| Линия элемента сравнения, нм | Cu 244,164  |

Следует отметить, что нами была предпринята попытка использования фотографической регистрации спектра для определения содержания фосфора до 5% масс. в сплаве ПСр15. Однако, наблюдалась низкая чувствительность анализа, градуировочная зависимость имела угол наклона не более 18°, что приводило к большой погрешности результатов (рис.5).

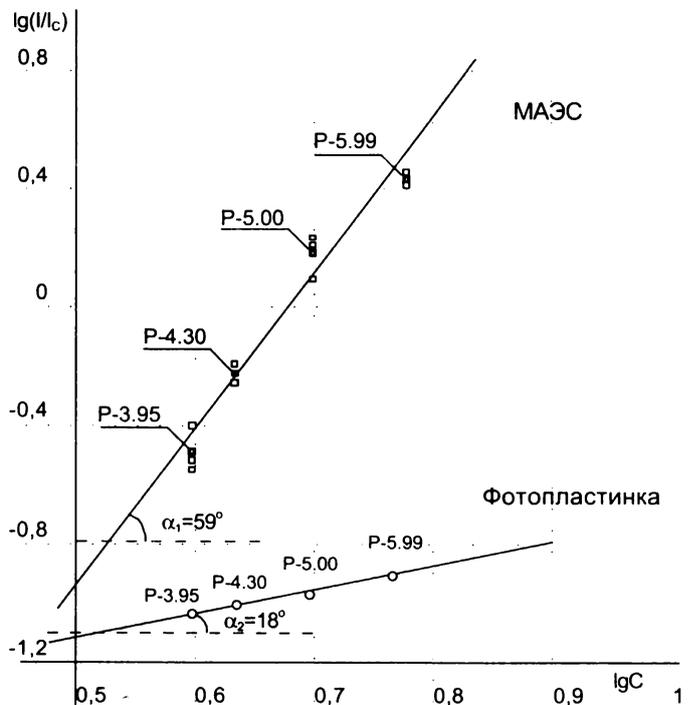


Рис.5. Логарифмические зависимости относительной интенсивности аналитической линии фосфора 255,49 нм от его содержания (3,95 – 5,99% масс.) с использованием МАЭС и фотопластинки

В табл.5 приведены результаты сравнительного анализа образцов проб серебряно-фосфористых сплавов, полученных различными метода-

ми. Очевидно, что результаты анализа удовлетворительно согласуются между собой.

**Таблица 5**

Результаты сравнительного определения содержания фосфора  
в серебряно-фосфористых сплавах

| Проба      | № плавки<br>плавки | АЭС с МАЭС,<br>мас. % | АЭС с ИСП,<br>мас. % | Фотокалориметрия,<br>мас. % |
|------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| ПСр 15     | 29894              | 4,64                  | 4,63                 | 4,67                        |
| ПСр 15     | 50426              | 4,71                  | 4,67                 | 4,75                        |
| ПСр 15     | 50856              | 4,65                  | 4,62                 | 4,60                        |
| ПСрФ 1-7,5 | 24802              | 7,43                  | 7,46                 | 7,50                        |
| ПСрФ 1-7,5 | 26190              | 7,68                  | 7,70                 | 7,75                        |
| ПСрФ 1-7,5 | 26187              | 7,46                  | 7,50                 | 7,53                        |

\* \* \* \* \*

*FEATURES OF THE ATOMIC-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF GOLD, SILVER AND THEIR ALLOYS  
WITH THE USE OF THE MULTICHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA (MAES)*

*O.A.Izbash, T.V.Kobelevskya, S.N.Shvedov, O.V.Bayrachnaya*

*Atomic-emission spectrometry with MAES usage to solve nonstandard problems is shown. Methods developed to analyze impurities and main alloys in wide concentration ranges from 0,0001 to percents in different operational samples based on noble metals. Some problems resolved for analysis without standard calibration samples, a possibility to reduce interelement influence is shown.*