

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-11-19>

АНАЛИЗ МЕДНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ИСКРОВЫМ ПРОБООТБОРОМ

© **Инна Игоревна Черникова***, **Светлана Сергеевна Фурсова**,
Татьяна Николаевна Ермолаева

Липецкий государственный технический университет, Россия, 393055, г. Липецк, ул. Московская, 30;

*e-mail: nsonslso@yandex.ru

*Статья поступила 13 сентября 2019 г. Поступила после доработки 27 декабря 2019 г.
Принята к публикации 22 января 2020 г.*

Разработана методика определения Ag, As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, Cu в медных сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) с искровым пробоотбором. Путем исследования влияния параметров разряда на интенсивность аналитических линий и значения относительного стандартного отклонения (s_r) выбраны условия искрового пробоотбора: мощность разряда — 2,55 кВт, его частота — 500 Гц, время предожига — 50 с. Изучены условия атомно-эмиссионного определения элементов: выбраны наиболее интенсивные аналитические линии, для которых отсутствуют спектральные наложения. Показано преимущество применения метода внутреннего стандарта и способа многомерной градуировки спектрометра, которую проводили с использованием монолитных стандартных образцов медных сплавов. Правильность результатов определения элементов в медных сплавах подтверждена путем анализа стандартных образцов и сравнения результатов анализа с данными, полученными по рекомендованным ГОСТ методикам. Статистическая обработка результатов измерений по критерию Стьюдента не выявила систематических погрешностей. Результаты определения элементов по разработанной методике показывают, что за счет рационального сочетания искрового пробоотбора и АЭС ИСП удастся достичь высокой прецизионности, экспрессности и экономичности — время анализа сокращается до 30 мин и исключается необходимость применения химических реактивов.

Ключевые слова: медные сплавы; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; искровой пробоотбор; монолитные образцы.

ANALYSIS OF COPPER ALLOYS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH SPARK SAMPLING

© **Inna I. Chernikova***, **Svetlana S. Fursova**, **Tat'yana N. Ermolaeva**

Lipetsk State Technical University, 30 Moskovskaya ul., Lipetsk, 398055, Russia; *e-mail: nsonslso@yandex.ru

Received September 13, 2019. Revised December 27, 2019. Accepted January 22, 2020.

A procedure for determination of Ag, As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, and Cu in copper alloys using ICP AES with spark sampling has been developed. Spark sampling conditions were specified when studying the effect of discharge parameters on the line intensity and relative standard deviation (s_r) (the discharge power level changed from 1 to 9 units on the SSEA scale (from 2.10 to 3.30 kW), discharge frequencies and pre-firing time ranged within 100 to 800 Hz and 30 to 70 sec, respectively). The conditions of atomic emission determination of normalized elements were studied. Analytical lines were selected taking into account the maximum intensity in the absence of spectral overlaps. The advantage of using the method of internal standard and the method of multidimensional calibration of the spectrometer is shown. Calibration of the spectrometer was carried out using monolithic standard samples of copper alloys. The accuracy of determination of the elements in copper alloys was proved in analysis of standard samples and comparative analysis of the obtained results and data obtained by recommended GOST methods. Statistical processing of the measurement results by the Student criterion did not reveal systematic errors. The results of the determinations obtained by the developed method show that rational combination of spark sampling and ICP-AES analysis provided high precision of rapid (duration of analysis is reduced to 30 minutes) and cost-effective determination without a necessity of using chemical reagents.

Keywords: copper alloys; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; spark sampling; monolithic samples.

Введение

Широкое распространение медных сплавов в металлургической промышленности обусловлено их повышенной коррозионной стойкостью, хорошей обрабатываемостью давлением, пластичностью и высокой тепло- и электропроводностью [1]. Данные свойства напрямую зависят от химического состава сплавов, контроль которого является необходимой частью производства. В настоящее время различные ГОСТ и ТУ регламентируют содержание в медных сплавах порядка 10 – 15 элементов, а стандартные методики их определения чаще всего предполагают применение одноэлементного метода ААС, что сказывается на сроках выполнения полного химического анализа.

Поэтому существенное внимание уделяется разработке многоэлементных инструментальных методов анализа, таких как РФА и АЭС [2 – 5], позволяющих проводить прямое определение ряда элементов без перевода пробы в раствор. Известные способы анализа медных сплавов методом АЭС ИСП требуют предварительного растворения проб для введения в плазму путем пневматического распыления мелкодисперсного аэрозоля с помощью потока аргона [6 – 8]. Для исключения из процедуры анализа длительных и трудоемких операций перевода пробы в раствор предложены альтернативные способы отбора проб, исключающие стадию растворения. Так, в работах [9 – 15] продемонстрированы преимущества использования искрового пробоотбора при определении элементов в сталях и сплавах методом АЭС ИСП. Данный подход обеспечивал высокую внутрилабораторную прецизионность и низкие пределы обнаружения элементов.

Применение искрового пробоотбора в сочетании с АЭС ИСП для анализа медных сплавов позволит существенно сократить продолжительность анализа, исключить вероятность потерь определяемых элементов при пробоподготовке и возможные загрязнения проб от реактивов. Цель настоящей работы — разработка методики прямого определения нормируемых элементов в медных сплавах методом АЭС ИСП в сочетании с искровым пробоотбором.

Экспериментальная часть

Для отбора твердых проб медных сплавов использовали систему искрового пробоотбора SSEA (Solid Sampling and Excitation Accessory, Thermo Scientific, США), а для определения элементов — атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, Англия), параметры процесса контролировали с помощью персонального компьютера с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA.

Для градуировки прибора и проверки правильности определения использовали монолитные стандартные образцы состава меди ГСО 10054–2011 (комплект VSM02, ООО «Виктори-Стандарт», г. Екатеринбург) и меди черновой ГСО 10819–2016 (комплект VSM15, ООО «Виктори-Стандарт», г. Екатеринбург), бронз М9 и М18, а также латуней ЛС-ЛОС (комплект Д 22а). Стандартные образцы представляют собой цилиндры диаметром 45 ± 2 мм и высотой 10 – 50 мм. Для обработки поверхности исследуемых сплавов использовали этиловый спирт (ГОСТ 18300–87).

В качестве объектов исследования были выбраны медные сплавы марок М1, МСр0.1, медные слитки из печей с шагающими балками (ПШБ) (табл. 1).

Обсуждение результатов

Изучение условий искрового пробоотбора. При искровом пробоотборе происходит образование твердых частиц образца в атмосфере инертного газа под действием высоковольтного разряда при быстром локальном разогреве участка образца [11]. Таким образом, представительность пробы, поступившей в ИСП, определяется основными параметрами искрового пробоотбора — мощностью и частотой разряда, которые оказывают существенное влияние на интенсивность спектральных линий и воспроизводимость аналитического сигнала [15]. В связи с этим изучили влияние условий искрового пробоотбора на интенсивность линий и значение относительного стандартного отклонения (s_r) при изменении уровня мощности разряда от 1 до 9 единиц по шкале SSEA (от 2,10 до 3,30 кВт), а частоты раз-

Таблица 1. Состав объектов исследования

Table 1. Composition of the analyzed samples

Сплав	Содержание элементов, %
М1	Cu + Ag — min 99,9; Fe ≤ 0,005; Ni ≤ 0,002; As ≤ 0,002; Pb ≤ 0,005; Zn ≤ 0,004; Sb ≤ 0,002; Bi ≤ 0,001; Sn ≤ 0,002
МСр0.1	Cu — ост; Ag ≤ 0,07 – 0,12; Fe ≤ 0,005; Ni ≤ 0,005; As ≤ 0,002; Pb ≤ 0,005; Zn ≤ 0,01; Sb ≤ 0,002; Bi ≤ 0,002; Sn ≤ 0,002
ПШБ	Cu ≥ 97,0; Zn ≤ 0,5; Sn ≤ 0,2; Pb ≤ 0,3; Ni ≤ 0,2; Sb ≤ 0,05; Fe ≤ 0,40; P ≤ 0,008

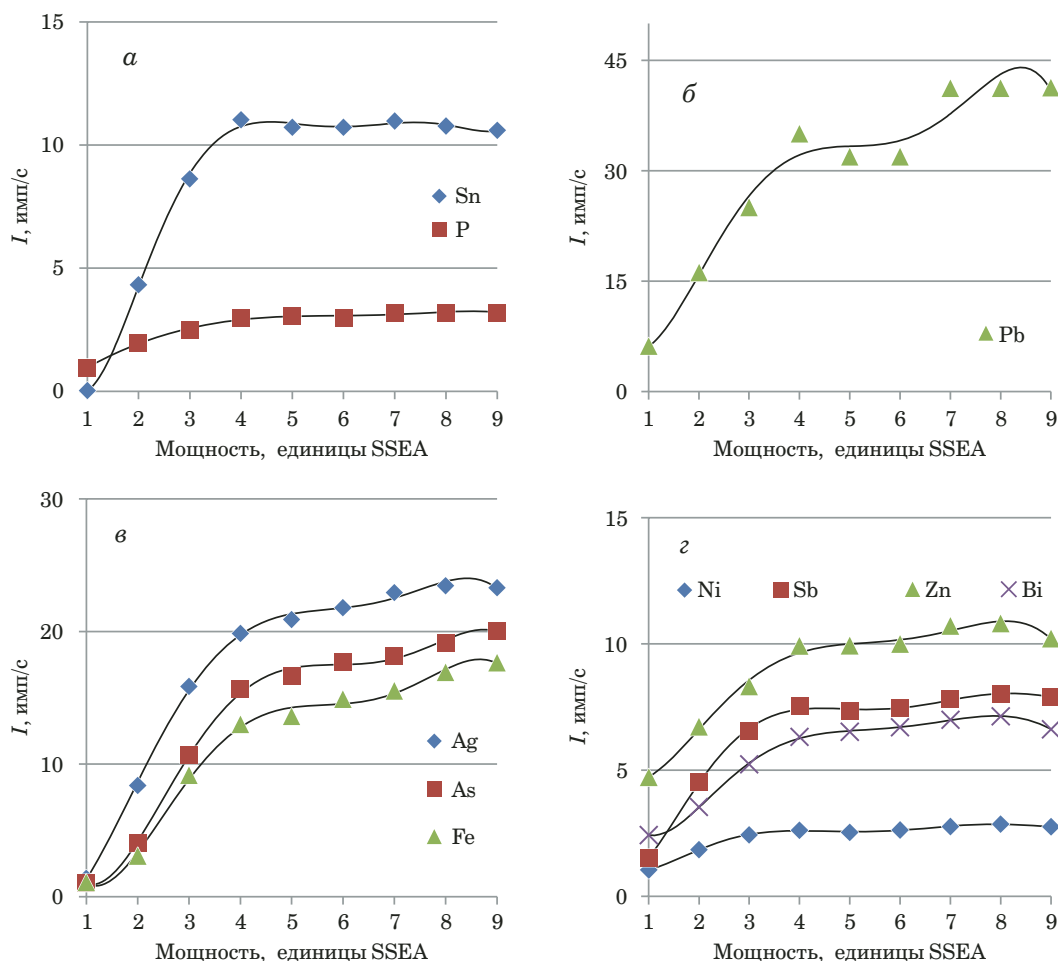


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Sn, P (а); Pb (б); Ag, As, Fe (в); Ni, Zn, Sb, Bi (г) от мощности искрового разряда

Fig. 1. Dependence of the intensity of analytical lines on the power of spark discharge for Sn, P (a); Pb (b); Ag, As, Fe (c); Ni, Zn, Sb, Bi (d)

ряда — от 100 до 800 Гц. Исследования проводили с использованием монолитного образца медного сплава марки М1, содержащего все определяемые элементы.

Было отмечено, что при увеличении мощности искрового разряда от 2,10 до 2,55 кВт (рис. 1) закономерно возрастает количество частиц аэрозоля, что сопровождается резким увеличением интенсивности аналитических линий элементов. Для Ni и P по сравнению с другими элементами влияние мощности электроразрядного пробоотбора сказывается в меньшей степени. Дальнейшее повышение мощности свыше 2,55 кВт не приводит к увеличению интенсивности линий определяемых элементов; наряду с этим изменение мощности от 2,10 до 2,55 кВт сопровождается снижением относительного стандартного отклонения при определении Fe, Sb, As, Sn, Mn, Bi, Ag, P, Pb, а повышение мощности искрового разряда до 3,30 кВт увеличивает значение относительного стандартного отклонения при определении Mn, P, Sn, Fe, Ni и Zn (рис. 2). Поэтому с учетом

этих факторов пробоотбор проводили при мощности разряда 2,55 кВт.

При варьировании частоты искрового разряда в диапазоне 100 – 800 Гц установлен линейный характер изменения интенсивностей линий элементов (рис. 3). Однако при увеличении частоты разряда отмечены различные тенденции изменения s_r аналитического сигнала: постоянное снижение для P, Ag, Ti с 0,3 – 2,75 % до 0,1 – 0,2 %; уменьшение, а затем возрастание для Mn, Fe, Pb, Sn, As, Bi, Ti ($s_r = 0,5 – 3$ %) (рис. 4). Минимальное значение s_r для большинства элементов наблюдается при частоте 500 Гц, что связано с уменьшением аналитического сигнала при более низких частотах и значительным перегревом поверхности образца при более высоких.

Важным параметром искрового пробоотбора является также продолжительность предобжига образца: непосредственно перед проведением измерений удаляют поверхностный слой пробы, что исключает необходимость тщательной очистки и дополнительной подготовки поверхности об-

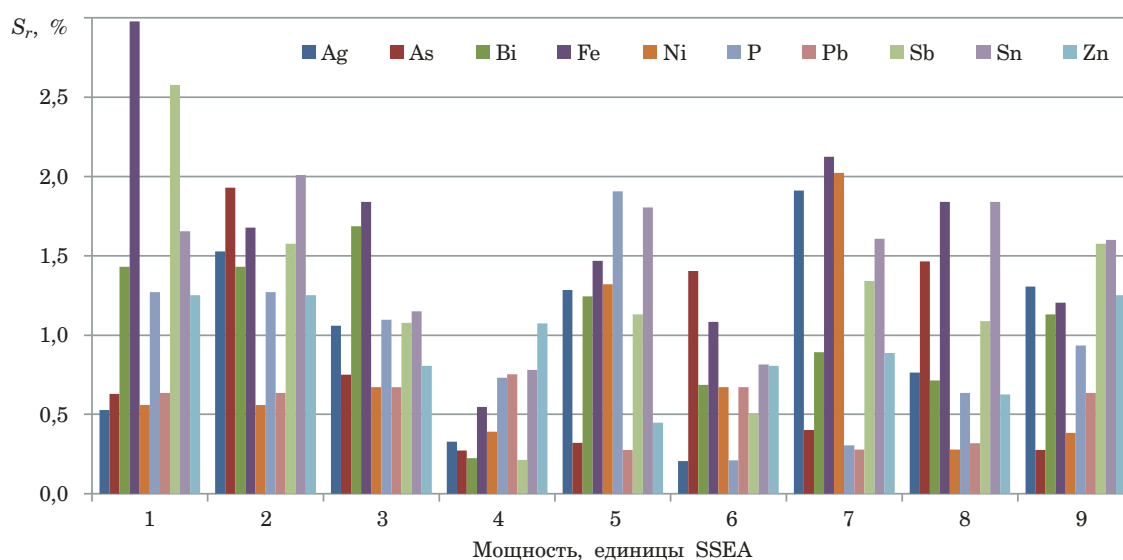


Рис. 2. Зависимость относительного стандартного отклонения ($n = 3$) от мощности искрового разряда

Fig. 2. Dependence of the relative standard deviation ($n = 3$) on the power of spark discharge

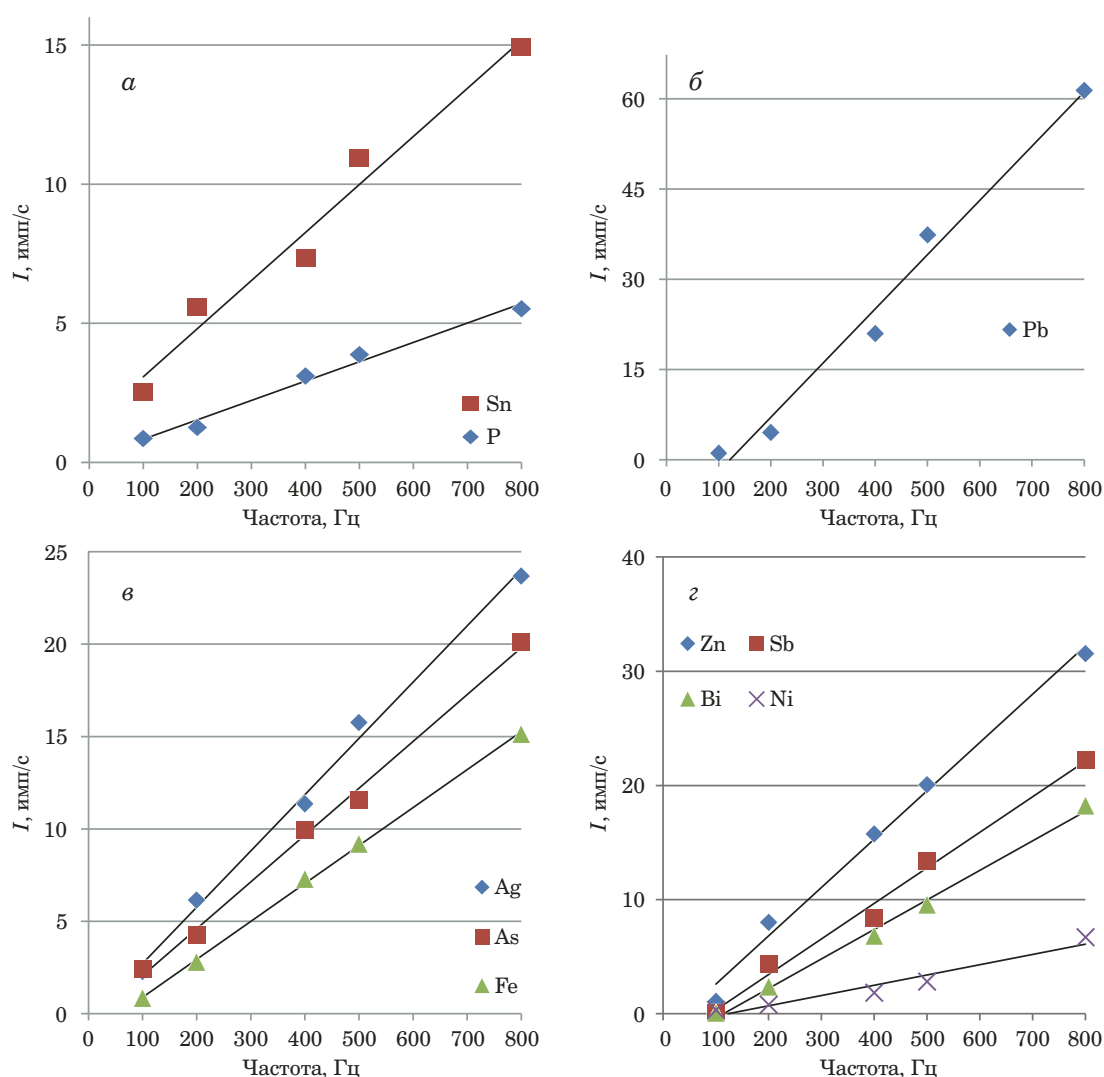


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий Sn, P (а); Pb (б); Ag, As, Fe (в); Ni, Zn, Sb, Bi (г) от частоты искрового разряда

Fig. 3. Dependence of the intensity of analytical lines on the frequency of spark discharge for Sn, P (a); Pb (b); Ag, As, Fe (c); Ni, Zn, Sb, Bi (d)

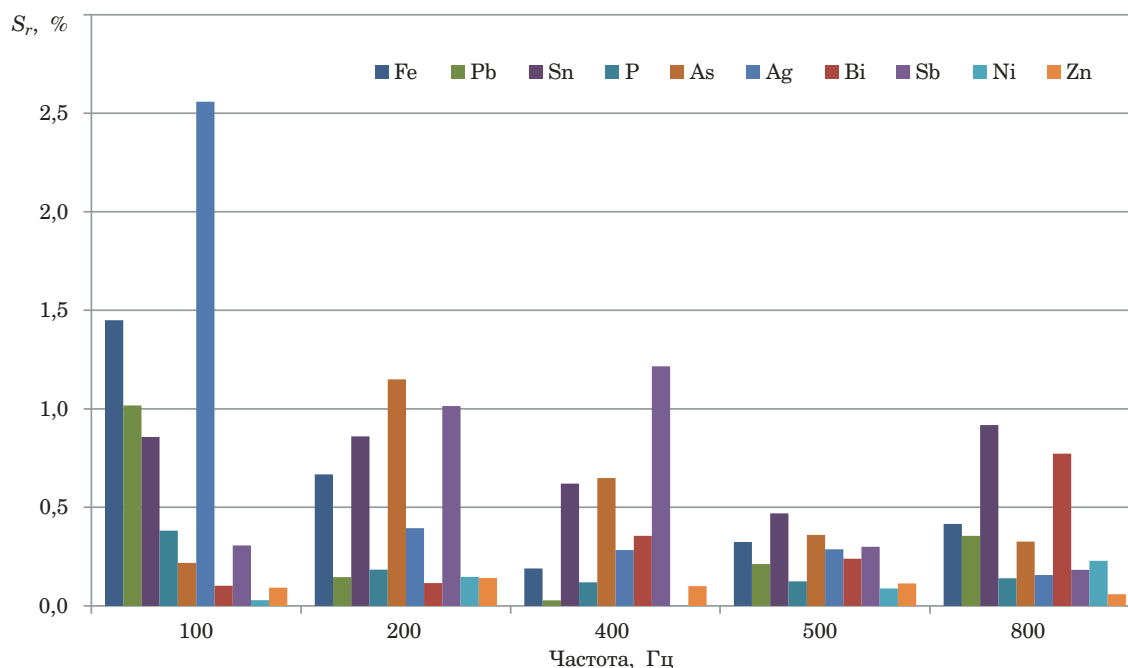


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения ($n = 3$) от частоты искрового пробоотбора

Fig. 4. Dependence of the relative standard deviation ($n = 3$) on the frequency of spark discharge

разца. Продолжительность предобжига подбирали экспериментально, варьируя время от 30 до 70 с. Было установлено, что предобжиг в течение 50 обеспечивает максимальные значения интенсивности аналитических линий большинства элементов (рис. 5). При уменьшении продолжительности предобжига ухудшается стабильность аналитического сигнала за счет возрастания фона, а при ее увеличении возрастает продолжительность анализа и возможен перегрев поверхности образца.

С учетом полученных данных для проведения искрового пробоотбора медных сплавов выбрали следующие условия: мощность — 4 единицы по шкале SSEA, частота разряда — 500 Гц, продолжительность предобжига — 50 с.

Исследование условий анализа медных сплавов методом АЭС ИСП. При проведении анализа для обеспечения правильности определения нормируемых элементов в медных сплавах методом АЭС ИСП в качестве аналитических выбирали линии с максимальным значением интенсивности при отсутствии спектральных наложений. Экспериментально установлены значимые влияния линий элемента основы пробы (меди) на следующие линии: Cu I 216,953 нм на Pb I 216,999 нм; Cu I 177,482 нм на P I 177,495 нм; Cu I 213,853 нм на Zn I 213,856 нм; Cu I 223,008 нм на Bi I 223,061 нм; Cu II 221,565 нм на Ni II 221,647 нм. Наблюдали также значимое спектральное наложение аналитических линий Ni II 243,789 нм и Ag II 243,779 нм.

Для улучшения метрологических характеристик определения нормируемых элементов использовали метод внутреннего стандарта и способ многомерной градуировки. В качестве линий сравнения использовали линии матричного компонента Cu I 310,860 нм и Cu II 248,965 нм. При определении Ag, As, Pb, Fe использовали суммарные интенсивности двух аналитических линий, что позволило увеличить коэффициент корреляции, чувствительность и воспроизводимость результатов анализа.

Градуировку спектрометра осуществляли с использованием монолитных стандартных образцов медных сплавов в координатах $I_{отн} - C$. При проверке значимости параметров градуировочной зависимости отмечено, что при определении As и Zn коэффициентом b можно пренебречь и проводить градуировку спектрометра по одному образцу сравнения (табл. 2).

Проверку правильности определения элементов в медных сплавах проводили при анализе стандартных образцов монолитов VSM 15-3, VSM 15-5, VSM 02-7, M 18-1 (табл. 3).

Статистическая обработка результатов анализа по критерию Стьюдента не выявила систематических погрешностей (см. табл. 3). Полученные значения относительного стандартного отклонения для большинства элементов не превышают 0,08, что свидетельствует о высокой прецизионности результатов их определения.

Разработанная методика апробирована при анализе производственных образцов меди марок М1, МСр0.1 и слитков ПШБ. Результаты АЭС

ИСП анализа с применением искрового пробоотбора сопоставлены с результатами электрогравиметрического (Cu), спектрофотометрического (P, Sn, As) и атомно-абсорбционного (Ag, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Zn) определения в соответствии с методиками, рекомендованными ГОСТ (ГОСТ 31382–

2009, ГОСТ 13938.11–2014, ГОСТ 15027.3–77, ГОСТ 15027.5–77, ГОСТ 15027.7–77 – ГОСТ 15027.12–77) (табл. 4).

Как видно из приведенных данных, значения s_r , полученные при анализе медных образцов по разработанной методике, ниже (например, при

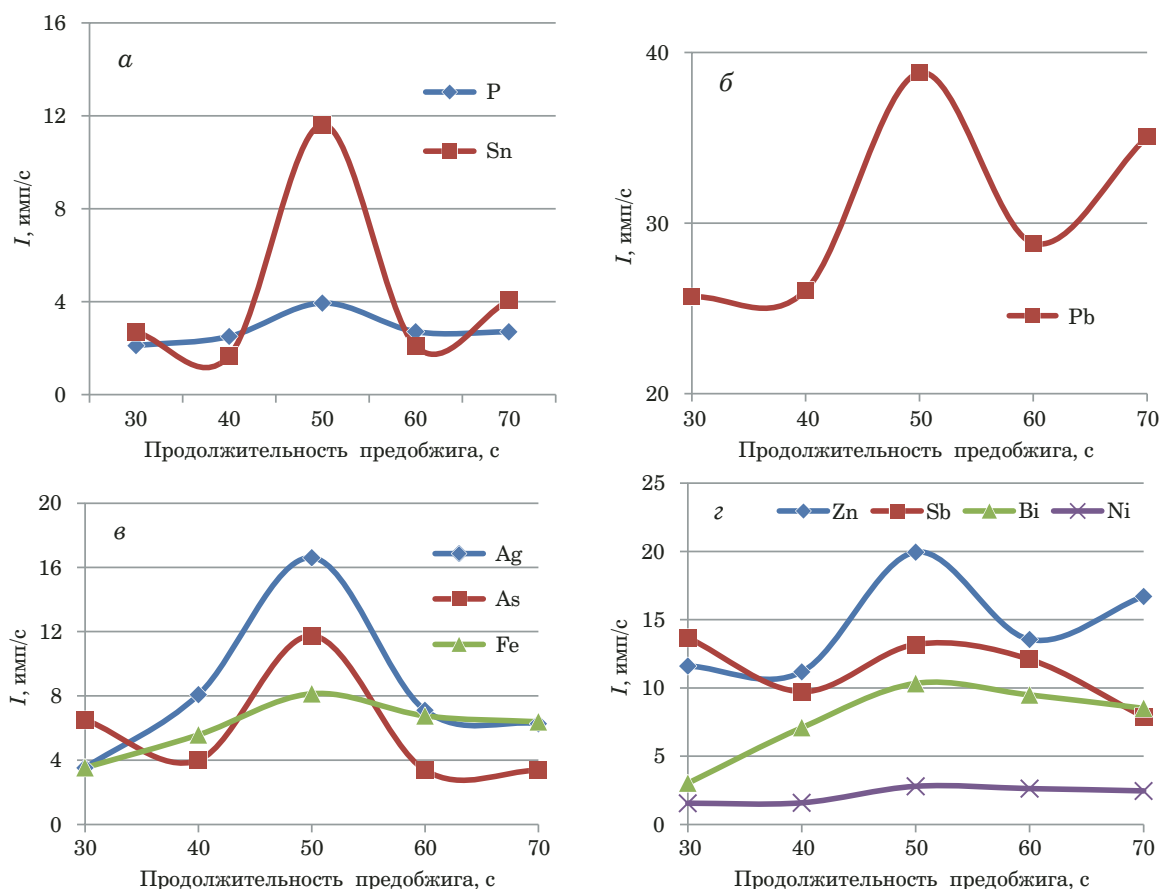


Рис. 5. Зависимость интенсивности аналитических линий Sn, P (а); Pb (б); Ag, As, Fe (в); Ni, Zn, Sb, Bi (г) от продолжительности предобжига

Fig. 5. Dependence of the intensity of analytical lines on the duration of pre-firing for Sn, P (a); Pb (б); Ag, As, Fe (c); Ni, Zn, Sb, Bi (d)

Таблица 2. Условия АЭС ИСП анализа медных сплавов

Table 2. Conditions for ICP-AES analysis of copper alloys

Определяемый элемент	Длина волны линии внутреннего стандарта, нм	Длина волны аналитической линии, нм	Уравнение градуировочной характеристики	Диапазон определяемых содержаний, % масс.	R^2
Ag	Cu I 310,860	328,068; 338,289	$130,4C - 0,078$	0,0008 – 0,284	>0,999
As		193,759; 200,334	$9,50C$	0,0005 – 0,101	0,998
Pb		220,353; 283,306	$63,19C - 1,024$	0,00048 – 2,60	0,999
Sb		206,833	$7,39C + 0,024$	0,00053 – 0,296	0,999
P		178,284	$2,45C + 0,005$	0,00047 – 0,085	0,999
Zn		206,200	$2,41C$	0,00037 – 0,249	0,999
Bi	Cu I 248,965	190,234	$7,32C - 0,008$	0,00045 – 0,0313	0,999
Fe		259,940; 275,574	$15,29C + 0,041$	0,00043 – 0,41	0,999
Ni		231,604	$10,35C - 0,092$	0,000205 – 0,72	0,998
Sn		189,989	$12,00C - 0,011$	0,00045 – 0,21	0,999

определении Ag, Ni и P) или незначительно превышают (например, при определении As и Fe) s_r стандартных методик. Таким образом, в ходе работы за счет рационального сочетания искрового пробоотбора и АЭС ИСП анализа удалось достичь высокой прецизионности получаемых результатов, сократить время проведения анализа с 30 – 35 ч до 30 мин, исключить применение химических реактивов и повысить рентабельность проведения испытаний.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований наглядно демонстрируют преимущество применения для анализа медных сплавов современного аналитического оборудования. Помимо высоких метрологических характеристик разработанная методика определения Ag, As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, Cu характеризуется экспрессностью и экономичностью за счет возможности одновременного определения всех нормируемых элементов методом АЭС ИСП и исключения дли-

Таблица 3. Результаты определения элементов в стандартных образцах медных сплавов ($n = 3$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Table 3. The results of ICP AES analysis of the certified reference materials of copper alloys ($n = 3$; $P = 0.95$; $t_{\text{table}} = 4.30$)

Определяемый элемент	ГСО	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
Ag	VSM 15-3	0,0113	0,0127 ± 0,0021	0,07	1,15
	VSM 15-5	0,100	0,115 ± 0,020	0,07	1,29
	VSM 02-7	0,00594	0,00697 ± 0,00110	0,06	1,62
As	VSM 15-3	0,0110	0,0123 ± 0,0019	0,06	1,19
	VSM 15-5	0,00271	0,00359 ± 0,00029	0,05	0,72
	VSM 02-7	0,00425	0,00526 ± 0,00110	0,08	1,59
Bi	VSM 15-3	0,00315	0,00303 ± 0,00040	0,05	0,52
	VSM 15-5	0,0103	0,0124 ± 0,0026	0,08	1,39
	VSM 02-7	0,00415	0,00454 ± 0,00042	0,04	1,61
Fe	VSM 15-3	0,0312	0,0348 ± 0,0045	0,05	1,39
	VSM 15-5	0,0095	0,0113 ± 0,0020	0,07	1,56
	M 18-1	0,27	0,30 ± 0,05	0,07	1,04
Ni	VSM 15-3	0,0494	0,0468 ± 0,0034	0,03	1,32
	VSM 15-5	0,00518	0,00567 ± 0,00057	0,04	1,49
	VSM 02-7	0,00511	0,00559 ± 0,00053	0,04	1,56
	M 18-1	0,56	0,52 ± 0,06	0,05	1,15
P	VSM 15-3	0,0353	0,0378 ± 0,0032	0,03	1,35
	VSM 15-5	0,00387	0,00347 ± 0,00044	0,05	1,57
	VSM 02-7	0,00348	0,00392 ± 0,00051	0,05	1,49
Pb	VSM 15-3	0,00379	0,00391 ± 0,00021	0,02	0,99
	VSM 15-5	0,122	0,151 ± 0,031	0,08	1,62
	VSM 02-7	0,00288	0,00307 ± 0,00024	0,03	1,37
	M 18-1	0,015	0,017 ± 0,003	0,07	1,15
Sb	VSM 15-3	0,0536	0,0567 ± 0,0044	0,03	1,22
	VSM 15-5	0,0103	0,0128 ± 0,0027	0,08	1,60
	VSM 02-7	0,00338	0,00308 ± 0,00034	0,04	1,53
Sn	VSM 15-3	0,098	0,102 ± 0,006	0,02	1,56
	VSM 15-5	0,0151	0,0135 ± 0,0020	0,06	1,39
	M 18-1	0,030	0,034 ± 0,006	0,07	1,15
Zn	VSM 15-3	0,0615	0,0637 ± 0,0032	0,02	1,19
	VSM 15-5	0,117	0,142 ± 0,028	0,08	1,56
	VSM 02-7	0,00429	0,00444 ± 0,00018	0,02	1,44
	M 18-1	0,26	0,28 ± 0,03	0,04	1,15
Cu	M 18-1	97,07	96,95 ± 0,45	0,002	0,46

тельных и трудоемких процедур пробоподготовки при использовании искрового пробоотбора.

Таким образом, время полного анализа медных сплавов сокращается до 30 мин, в то время как

Таблица 4. Результаты определения Ag, As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, Cu в образцах медных сплавов по стандартным и разработанной методикам ($n = 3$; $P = 0,95$; $F_{\text{табл}} = 19,2$; $t_{\text{табл}} = 4,30$)

Table 4. The results of Ag, As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, and Cu determination in copper alloys according to the standard and developed techniques ($n = 3$; $P = 0.95$; $F_{\text{table}} = 19.2$; $t_{\text{table}} = 4.30$)

Определяемый элемент	Стандартный метод		АЭС ИСП с искровым пробоотбором		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Медь марки М1						
Ag	0,0020 ± 0,0005	0,08	0,0024 ± 0,0004	0,05	2,69	1,56
As	0,0012 ± 0,0002	0,07	0,0013 ± 0,0003	0,09	1,19	2,25
Bi	0,0008 ± 0,0001	0,09	0,0010 ± 0,0002	0,08	2,73	1,22
Fe	0,0050 ± 0,0008	0,06	0,0043 ± 0,0009	0,08	2,49	1,27
Ni	0,0021 ± 0,0004	0,08	0,0024 ± 0,0005	0,08	2,01	1,56
Pb	0,0045 ± 0,0008	0,07	0,0050 ± 0,0006	0,05	2,15	1,78
Sb	0,0015 ± 0,0003	0,08	0,0014 ± 0,0002	0,06	1,19	2,25
Sn	0,0015 ± 0,0003	0,08	0,0013 ± 0,0002	0,06	2,39	2,25
Zn	0,0011 ± 0,0001	0,04	0,0012 ± 0,0002	0,07	1,92	4,01
Cu	99,97 ± 0,06	0,0002	99,98 ± 0,08	0,0003	0,43	1,78
Медь марки МСр0.1						
Ag	0,11 ± 0,02	0,06	0,12 ± 0,02	0,05	2,22	1,14
As	0,0010 ± 0,0002	0,08	0,0012 ± 0,0003	0,09	2,38	2,25
Bi	0,0009 ± 0,0002	0,07	0,0010 ± 0,0002	0,08	2,28	1,72
Fe	0,0037 ± 0,0003	0,03	0,0039 ± 0,0005	0,05	1,92	2,78
Ni	0,0022 ± 0,0004	0,07	0,0020 ± 0,0003	0,06	1,27	1,66
Pb	0,0041 ± 0,0006	0,06	0,0044 ± 0,0005	0,06	1,65	1,44
Sb	0,0018 ± 0,0003	0,07	0,0016 ± 0,0002	0,05	2,39	2,25
Sn	0,00097 ± 0,00008	0,03	0,00103 ± 0,00009	0,04	2,14	1,27
Zn	0,008 ± 0,001	0,06	0,007 ± 0,001	0,06	1,52	1,39
Cu	99,89 ± 0,03	0,0001	99,88 ± 0,04	0,0002	0,86	1,78
Медный слиток ПШБ 70169						
Fe	0,32 ± 0,02	0,03	0,31 ± 0,03	0,04	1,19	2,25
Ni	0,16 ± 0,02	0,06	0,17 ± 0,01	0,03	1,99	3,67
P	0,059 ± 0,004	0,03	0,061 ± 0,003	0,02	1,72	1,78
Pb	0,24 ± 0,02	0,03	0,22 ± 0,03	0,05	2,39	2,25
Sb	0,0047 ± 0,0003	0,03	0,0044 ± 0,0004	0,04	2,58	1,78
Sn	0,14 ± 0,02	0,06	0,16 ± 0,03	0,08	2,39	2,25
Zn	0,19 ± 0,03	0,06	0,17 ± 0,02	0,05	2,39	2,25
Cu	97,94 ± 0,08	0,0003	97,95 ± 0,04	0,0002	0,48	4,01
Медный слиток ПШБ 70170						
Fe	0,37 ± 0,03	0,03	0,35 ± 0,04	0,05	1,72	1,78
Ni	0,11 ± 0,01	0,05	0,12 ± 0,01	0,04	2,03	1,16
P	0,024 ± 0,005	0,08	0,022 ± 0,004	0,07	1,34	1,56
Pb	0,17 ± 0,03	0,07	0,15 ± 0,02	0,05	2,39	2,25
Sb	0,0030 ± 0,0007	0,09	0,0025 ± 0,0005	0,08	2,49	1,96
Sn	0,12 ± 0,02	0,07	0,13 ± 0,01	0,03	1,92	4,01
Zn	0,22 ± 0,03	0,05	0,20 ± 0,02	0,04	2,39	2,25
Cu	98,49 ± 0,05	0,0002	98,45 ± 0,04	0,0002	2,69	1,56

анализ по стандартным методикам занимает около 30 – 35 ч. К тому же практически исключается необходимость использования химических реактивов во время проведения анализа, что снижает риск загрязнения окружающей среды и положительно сказывается на здоровье аналитика.

ЛИТЕРАТУРА

- Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.
- AM 05757665-072-366–2011. МКХА цветного литья. Определение массовых долей железа, алюминия, цинка, олова, марганца, свинца, кремния, никеля и меди рентгенофлуоресцентным спектральным методом при оценке соответствия продукции обязательным требованиям и контроле технологии. ФР.1.31.2011.10553.
- ГОСТ Р 56240–2014. Медь. Спектральный метод измерения примесей. — М.: Стандартинформ, 2015. — 6 с.
- Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 11. P. 2159 – 2216. DOI: 10.1039/C9JA90058F.
- West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al. Atomic Spectrometry Update — a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. At. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755. DOI: 10/1039/C6JA90034H.
- Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой / Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Т. 2. — М.: ВИНТИ, 1990. — 253 с.
- Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
- Васильева Л. А., Гринштейн И. Л. Современные способы пробоподготовки для спектральных методов анализа экологических образцов. — М.: ООО «Аналит», 2014.
- Медведев Н. С., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. Оптимизация условий электроразрядного отбора проб при анализе сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 37 – 46.
- Троицкий Д. Ю., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И. Возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 77 – 81.
- Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R. West C. D. The use of spark as a sampling — nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / Analyst. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271. DOI: 10/1039/AN9760100265.
- Kiera A. F., Schmidt-Lehr S., Song M. Direct multielement trace analyses of silicon carbide powders by spark ablation simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B, 2008. Vol. 63. P. 287 – 292. DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.016.
- Vujicic G., Steffan I. Spark ablation as sample introduction device for ICP-AES: Analysis of free cutting steels / Microchim. Acta. 1990. Vol. 101. P. 315 – 325. DOI: 10.1007/BF01244184.
- Jiang Y., Li R., Chen Y. Elemental analysis of copper alloys with laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy based on a fiber laser operated at 30 kHz pulse repetition rate / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 9. P. 1838 – 184. DOI: 10.1039/C9JA00169G.
- Якубенко Е. В., Войткова З. А., Ермолаева Т. Н. Изучение особенностей градуировки по растворам в многоэлементном анализе конструкционных сталей методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и электроразрядным пробоотбором / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 7 – 12.

REFERENCES

- Osintsev O. Ye., Fedorov V. N. Copper and copper alloys: domestic and foreign brands. — Moscow: Mashinostroenie, 2004. — 336 p. [in Russian].
- AM 05757665-072-366–2011. Quantitative chemical analysis of color casting. Determination of the mass fractions of iron, aluminum, zinc, tin, manganese, lead, silicon, nickel and copper by the X-ray fluorescence spectral method in assessing compliance of products with mandatory requirements and technology control. FR.1.31.2011.10553 [in Russian].
- RF State Standard GOST R 56240–2014. Copper. Spectral method for measuring impurities. — Moscow: Standartinform, 2015. — 6 p. [in Russian].
- Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 11. P. 2159 – 2216. DOI: 10.1039/C9JA90058F.
- West M., Ellis A. T., Potts P. J., et al. Atomic Spectrometry Update — a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications / J. Anal. At. Spectrom. 2016. Vol. 31. N 9. P. 1706 – 1755. DOI: 10/1039/C6JA90034H.
- Chudinov E. G. Atomic emission analysis with induction plasma / Results of science and technology. Analytical chemistry. Part 2. — Moscow: VINITI, 1990. — 253 p. [in Russian].
- Tompson M., Walsh J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blakie, 1983. — 268 p.
- Vasil'eva L. A., Grinshtein I. L. Modern methods of sample preparation for spectral methods of analysis of environmental samples. — Moscow: Analit, 2014 [in Russian].
- Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I. Optimization of conditions for electric-discharge sampling in the analysis of steels and alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / Analit. Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 1. P. 37 – 46. [in Russian].
- Troitskii D. Yu., Medvedev N. S., Saprykin A. I. Capabilities of spark sampling device for ICP-AES analysis of metal samples / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 77 – 81 [in Russian].
- Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R. West C. D. The use of spark as a sampling — nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / Analyst. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271. DOI: 10/1039/AN9760100265.
- Kiera A. F., Schmidt-Lehr S., Song M. Direct multielement trace analyses of silicon carbide powders by spark ablation simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B, 2008. Vol. 63. P. 287 – 292. DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.016.
- Vujicic G., Steffan I. Spark ablation as sample introduction device for ICP-AES: Analysis of free cutting steels / Microchim. Acta. 1990. Vol. 101. P. 315 – 325. DOI: 10.1007/BF01244184.
- Jiang Y., Li R., Chen Y. Elemental analysis of copper alloys with laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy based on a fiber laser operated at 30 kHz pulse repetition rate / J. Anal. At. Spectrom. 2019. Vol. 34. N 9. P. 1838 – 184. DOI: 10.1039/C9JA00169G.
- Yakubenko E. V., Voitkova Z. A., Ermolayeva T. N. Study of the features of graduation by solutions in a multi-element analysis of structural steels by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and electric discharge sampling / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 10. P. 7 – 12 [in Russian].