

УДК 543.42:546.93

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИРИДИЯ ДЛЯ НАНОПОРОШКОВОГО МЕТАЛЛА

© М. А. Домбровская¹, Д. Г. Лисиенко¹, Е. Д. Кубрина¹,
А. С. Казаков², Е. П. Александров²

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Представлены уникальные свойства наноразмерного порошка металлического иридия, производимого ООО «НПО «Металлы Урала». Рассмотрены особенности атомно-эмиссионного спектрального определения примесей в нанопорошке иридия с применением анализатора МАЭС методом испарения из канала графитового электрода в дуговом разряде переменного тока.

Ключевые слова: иридий; наноразмерный порошок; атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Совершенствование технологий получения благородных металлов дало возможность ООО НПО «Металлы Урала» (МУ) выпустить уникальный продукт — наноразмерный порошковый иридий, позволяющий принципиально изменить традиционный способ изготовления иридиевых изделий. Сочетание таких свойств иридия, как высокая температура плавления и наивысшая среди металлов химическая инертность, делает его незаменимым конструкционным материалом при эксплуатации в условиях повышенных температур (до 2200 °С) и агрессивных сред. Иридий — единственный металл, из которого производят изделия специального назначения: тигли для выращивания крупногабаритных алюмо-иттриевых и галлий-гадолиниевых гранатов, используемых в микроэлектронике и лазерной технике, а также сапфиров для производства светодиодов; диски для изготовления источников радиоизотопов ¹⁹²Ir, ¹⁹⁴Ir, применяемые в приборах неразрушающего контроля и при лечении онкологических заболеваний; проволоку для термопар с максимальной измеряемой температурой до 2200 °С; прокат для корпусов малогабаритных ядерных реакторов и контейнеров термоэлектрических генераторов с диоксидом плутония в качестве топлива; электроды для автомобильных свечей зажигания, обеспечивающие пробег более 250 тыс. км. В отличие от обычного дисперсного иридия, выпускаемого отечественными и зарубежными производителями, нанопорошковый (НП) металл, полученный по технологии МУ, обладает следующими преимуществами:

более низкое содержание примесей (до 10 раз), что обеспечивает более высокие потребительские характеристики изделий;

в 5–10 раз меньшая насыпная плотность (0,4–0,9 г/см³), что позволяет снизить расход металла при изготовлении катализаторов;

в 20–40 раз большая удельная поверхность (3–7 м²/г), повышающая эффективность катализаторов;

устойчивость к окислению до 2000 °С;

пожаро- и взрывобезопасность, которые делают его высокотехнологичным при изготовлении различных изделий;

наноразмерность и сверхпластичность, позволяющие модернизировать существующие технологии изготовления иридиевых изделий для придания материалу новых физико-химических свойств (рис. 1).

Коммерческой ценностью обладает и сам нанопорошковый иридий, значительно превосходящий требования нормативной документации по примесному составу [1–3], и изготовленные с его использованием изделия, технология выпуска которых основана на сверхпластичности наноматериала. Последнее свойство обеспечивает более эффективное использование иридия по сравнению с традиционным и открывает новые сферы применения: изготовление сенсоров экологического контроля, использование в микроэлектронике, в высокотемпературных топливных элементах, новых конструкционных материалах для ракетно-космической техники. К настоящему времени разработана технология получения НП иридия химическим методом с использованием электролиза расплавленных солей, опробованная в условиях производства на предприятии ОАО «ЕЗ ОЦМ». Сейчас на ООО НПО «Металлы Урала» организовано опытно-промышленное производство с производительностью до 2 кг в месяц, оценены основные физико-химические свойства материала.

Специальная партия НП металла выпущена в виде стандартного образца удельной площади поверхности (м²/г) утвержденного типа (ГСО № 9943–2011).

Очевидно, что потребительские свойства материала существенно зависят от содержания примесей, поэтому целью настоящей работы являлось опробование существующих методик для анализа нанопорошкового иридия при оперативном контроле технологии его получения.

¹ ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: m.a.dombrovskaja@urfu.ru

² ООО НПО «Металлы Урала», г. Екатеринбург, Россия.



Рис. 1. Внешний вид исходного НП иридия и изделий из него (трубок, дисков), изготовленных магнитно-импульсным пресованием

Стандартизованная методика ГОСТ 12223.0 [4] предусматривает определение Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Os, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Si, Ag, Ti, Ba и Sn в диапазоне содержаний от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ %, для Mg нижняя граница составляет $5 \cdot 10^{-4}$ %. Спектр возбуждают в дуговом разряде постоянного тока силой 8–10 А. Навеску металла (100 мг) испаряют из углубления графитового электрода диаметром 3–3,5 мм, глубиной 1,5–2 мм при времени экспозиции 60 с. Регистрация спектров — фотографическая. Из расплава пробы выделяется шлак (оксидная пленка), содержащий анализиты, на который непосредственно воздействует дуговой разряд, что обеспечивает эффективное поступление элементов в плазму (рис. 2). Глобульная дуга — разновидность метода фракционной дистилляции с сильно развитым эффектом фракционного поступления элементов в зону разряда. Поэтому для определения элементов с близкими к иридию температурами кипения и необходимо большое время экспозиции — 60 с.

В Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ для определения примесей в качестве базовой была выбрана атомно-эмиссионная методика анализа иридия, разработанная и аттестованная ОАО «ЕЗ ОЦМ» [5]. Методика включает возбуждение спектра пробы из глобулы в дуговом разряде постоянного тока ($I = 12$ А, навеска материала — 100 мг) с фотоэлектрической регистрацией спектров.

В условиях АИЦ-РАЛ измерения выполняли на спектрометре PGS-2, оснащенный многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС [6], в режиме однократной дифракции. Спектр возбуждали с помощью генератора «Везувий-1» [7], позволяющего осуществлять дуговые разряды постоянного и переменного тока при регулировке силы тока от 5 до 30 А. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения «Атом». В связи с дефицитом и редкостью анализируемого материала

Рис. 2. Схема формирования шлаковой пленки на поверхности глобулы



ла — НП иридия — перед нами была поставлена задача валидации методики при использовании навески не более 30 мг. Кроме того, из-за существенно меньшей, чем у обычного порошкового металла, насыпной массы проб ($0,8$ г/см³) при размещении навески в обычном электроде с углублением для глобулы образования устойчивой капли расплава не происходило из-за рассеяния порошка разрядом. Были опробованы два вида электродов: «рюмка» и «узкий кратер» — электрод с цилиндрической проточкой диаметром 4,5 мм, центральным каналом диаметром 3 мм и глубиной 2,5 мм. Предпочтение отдано последнему из-за меньшей навески металла, составляющей всего 25 мг, и изменения характера испарения компонентов анализируемого металла. При поступлении анализитов в плазму из такого электрода фракционирование подавлено вследствие очень быстрого подъема температуры электрода вплоть до ~ 2500 °С. За счет этого достигается высокая яркость излучения, для снижения которой применили рассеивающую сетчатую насадку, устанавливаемую при регистрации спектра на линзу штатива.

При изучении влияния вида и силы тока разряда, а также формы электрода на динамику его прогрева и время достижения максимальной температуры установлено, что возбуждение в дуге переменного тока силой 12 А позволяет получить более повторяемые результаты. Оптимальное время экспозиции, обеспечивающее полное выгорание примесей из пробы без существенной деформации электрода, составляет 30 с.

Базовая и реализованная методики позволяют контролировать более широкий круг примесных элементов по сравнению с методикой [4], включающий Bi, Ca, Mn, Sb и Zn. Градуировку измерительного комплекса проводили по комплексу стандартных образцов состава иридия СОИ-22 (ГСО № 7292–96), разработанному и изготовленному АИЦ-РАЛ, с навеской образца 25 мг методом «постоянного графика». На рис. 3 приведены градуировочные графики типичного вида для определения алюминия и цинка с демонстрацией возможностей программного обеспечения «Атом», позволяющего проводить коррекцию положения графика смещением по «контрольным» точкам

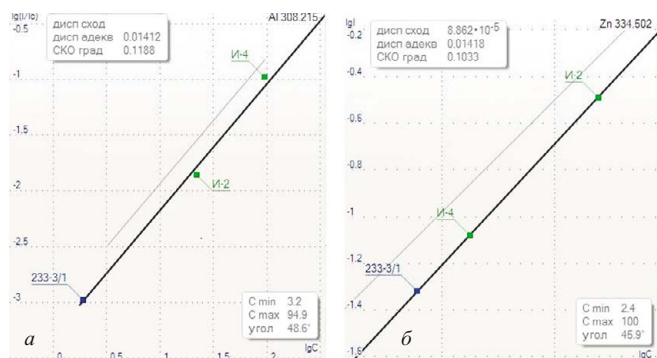


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Al (308,2 нм) (а) и Zn (334,5 нм) (б)

для двух образцов комплекта СОИ-22, проанализированных совместно с пробами.

Нижняя граница определяемых содержаний реализованной методики полностью соответствует показателям методики ОАО «ЕЗ ОЦМ» и для всех аналитов, кроме осмия и бария, воспроизводит нижнюю границу диапазона аттестованных содержаний ГСО 7292–96. Программное обеспечение «Атом» позволяет в полуавтоматическом режиме поиска аналитического пика достоверно выделять и оценивать значения сигналов даже при малой интенсивности линий. Это расширяет диапазон линейности графиков до трех порядков величины концентрации по одной аналитической линии. Необходимо отметить, что рекомендованные в методике [4] в качестве спектральных линий элемента сравнения линии иридия с длинами волн 251,87, 270,0, 300,0, 324,02 нм в спектре отсутствуют, линии 331,05 и 341,94 нм имеют слишком высокую интенсивность, в связи с чем использовали другие, обеспечивающие надлежащие метрологические характеристики. Как следует из сравнения значений относительных стандартных отклонений повторяемости V_r и внутрилабораторной прецизионности (воспроизводимости) V_R , представленных в таблице, полученные оценки в сопоставляемых методиках практически совпадают.

Правильность предложенной методики подтверждена сопоставлением результатов анализа партии нанопорошкового иридия, аттестованной в качестве СО утвержденного типа, полученных в АИЦ-РАЛ и в

Метрологические характеристики методик анализа иридия

Аналит	ОСКО методики ОАО «ЕЗ ОЦМ», %		ОСКО методики ОАО АИЦ-РАЛ, %	
	V_r	V_R	V_r	V_R
Al, Ba, Cu, Ni, Rh	32	47	30	44
Au, Pd, Sn, Zn	14	20	15	20
Mg, Si	50	65	50	63
Fe, Pd, Pt, Sb	23	33	25	35
Ag	76	78	50	65
Bi	18	22	20	25
Os	19	30	19	30

ИАСЦ «ГИРЕДМЕТ» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрографе JVS-01-BM2. Хорошая согласованность результатов анализа явилась дополнительным подтверждением их достоверности. Безусловно, искровая масс-спектрометрия обеспечивает более низкие пределы обнаружения и более широкий круг определяемых элементов, но в целом результаты анализа не противоречат друг другу. Данное обстоятельство позволяет рекомендовать разработанную методику для оперативного контроля технологии получения нанопорошкового иридия особой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 13099–2006. Иридий. Марки. — М.: Стандартинформ, 2007.
- ГОСТ 10297–94. Иридий. Технические условия. — М.: Стандарты, 1996.
- ГОСТ 12338–81. Иридий в порошке. Технические условия. — М.: Стандарты, 1981.
- ГОСТ 12223.0–76. Иридий. Метод спектрального анализа. — М.: Стандарты, 1997.
- Методика КХА № 006-С-2008. Определение массовых долей примесей в пробах иридия атомно-эмиссионным спектральным фотоэлектрическим методом / Свидетельство об аттестации методики № 132 метрологической службы ОАО «ЕЗ ОЦМ», аттестат аккредитации № 01.00101. — Екатеринбург: ОАО «ЕЗ ОЦМ», 2008.
- Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.
- Боровиков В. М., Петрович Д. В., Пустьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62–66.