

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-22-26

УДК (UDC) 543.423.546.91

УНИФИЦИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ СПЕКТРА

© Ольга Евгеньевна Пухова^{1,2}, Татьяна Феликсовна Васекина¹

¹ АО «НПК «Суперметалл» им. Е. И. Рытвина, Москва, Россия; e-mail: pukhova.o@yandex.ru

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия.

Статья поступила 1 декабря 2017 г.

Описана унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии, позволяющая анализировать сплавы негостированных марок, для которых отсутствуют стандартные образцы. Предложенная методика позволяет определять примеси в платинородиевых сплавах, содержащих от 0,1 до 35 % масс. родия, без использования адекватных стандартных образцов для каждого конкретного сплава. Для построения градиуровочных характеристик использовали аттестованные стандартные образцы. Выбраны условия проведения анализа и аналитические линии, свободные от спектральных наложений. Оценены показатели точности разработанной методики, которые не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и сплавах ПлРд10 и ПлРд20 [1].

Ключевые слова: платинородиевые сплавы; методика; примеси; атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым возбуждением.

A UNIFIED TECHNIQUE OF DETERMINING MASS FRACTIONS OF THE IMPURITIES IN PLATINUM-RHODIUM ALLOYS BY ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY (AES)

© Olga E. Pukhova^{1,2}, Tatiana F. Vasekina¹

¹ JSC “Research and Production Complex “Supermetal”, Moscow, Russia; e-mail: pukhova.o@yandex.ru

² National research University “MIET”, Moscow, Russia.

Submitted December 1, 2017.

A unified technique of AES determination of the impurities in platinum-rhodium alloys is presented. A distinctive feature of the technique is the possibility for analysis of the alloys of the grades not determined by GOSTs, which are widely used in industry. Almost no standard samples (their development is a long and expensive process) are available for such alloys. The technique provides determination of the impurities in platinum-rhodium alloys with rhodium contents of 0.1% – 35% wt. without using an adequate standard sample for each particular alloy. The unified technique of AES determination of silver, gold, copper, iron, nickel, lead, palladium, antimony, tin, zinc and other in platinum-rhodium alloys (containing up to 36% of rhodium) is thus developed. Certified standard samples were used to plot the calibration curves. The accuracy indices of the developed unified technique are not inferior to those of the procedures developed earlier for platinum and platinum – rhodium alloys.

Keywords: platinum-rhodium alloys; technique; impurity; atomic-emission spectroscopy.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра широко используют для определения металлов платиновой группы [2]. Этот метод достаточно точен и позволяет быстро получить сведения о примесном составе металла или сплава без предварительной сложной пробоподготовки. В отличие от атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой дуговой вариант метода относительно

недорог и обладает аппаратурной простотой. Он основан на переводе навески образца в глобулу, ее испарении и возбуждении атомов разрядом дуги постоянного тока. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра утвержден в качестве государственного стандарта при определении примесного состава платины [3].

Платинородиевые сплавы находят широкое применение в стеклоплавильной и химической промышленности. Используемые сплавы часто являются нестандартными, их состав не аналогичен утвержденным типам стандартных образцов, что затрудняет аналитический контроль таких сплавов. Существующие на сегодняшний день комплекты стандартных образцов не охватывают полностью весь спектр анализируемых платинородиевых сплавов.

В ряде работ [4, 5] уже рассматривался вопрос разработки унифицированных методик для определения примесей в сплавах, для которых не существует адекватных стандартных образцов. Авторы работы [4] сравнивали градуировочные характеристики, полученные с использованием стандартных образцов и образцов другого состава, специально приготовленных сплавлением. Авторами работы [5] была предпринята попытка построения градуировочных характеристик с использованием разных по основному составу комплектов стандартных образцов. Эти исследования показали, что полученные результаты нельзя считать удовлетворительными для всех определяемых примесей: в первом случае это объясняется, вероятно, изменением примесного состава сплава в процессе приготовления образцов, во втором — невозможностью получения линейных градуировочных характеристик для определения некоторых примесей.

В настоящей работе исследовали влияние изменения основного состава платинородиевых сплавов на определение примесей. Цель исследования — разработка унифицированной методики, которая позволила бы определять примесные компоненты в нестандартных платинородиевых сплавах.

Образцы для исследования получали путем пропорционального смешивания аттестованных стандартных образцов и аффинированных порошков платины и родия. Для этого навески стандартных образцов и порошков аффинированных металлов взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00001 г и помещали в кратер нижнего электрода: на дно кратера — порошок металла, а сверху — навеску стандартного образца. Общая масса образца для исследования составляла 0,1 г. В качестве электродов использовали спектральные угли диаметром 6 мм, рекомендованные ГОСТ [3]. Нижний электрод имел миллиметровое углубление в торце, верхние электроды были заточены на полусферу или усеченный конус. В ходе предотжига в течение 1 – 2 с порошок металла и стандартный образец сплавляются и гомогенизируются в кратере электрода. Электрододержатели очищали спиртом от

поверхностных загрязнений перед анализом каждого образца.

В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр СПАС-01 [6] и дифракционный спектрограф ДФС-8 с МАЭС [7]. Источником возбуждения спектров служил генератор дуги постоянного или переменного тока с силой до 15 А.

Ширину щели 0,015 мм выбирали в соответствии с рекомендациями [3]. Время экспозиции (40 – 65 с) задавали с учетом спектров выгорания примесей в стандартных образцах с наибольшим содержанием каждой примеси. Оптимальное значение силы тока дуги было определено экспериментально с учетом интенсивностей выбранных аналитических линий и составляло 6 – 10 А. При меньших значениях силы тока не происходит полное выгорание примесей, а при больших интенсивность некоторых аналитических линий, например, Pd 340,46 нм, Mg 285,21 нм, переходит в насыщение.

Аналитические линии выбирали исходя из требований оптимальной чувствительности определения и отсутствия спектральных наложений, особенно в случае часто перекрывающихся линий основы — платины и родия. В табл. 1 представлены выбранные спектральные линии.

За результат анализа для меди и иридиев принимали среднее арифметическое результатов определения по двум аналитическим линиям. Разные содержания палладия определяли по разным аналитическим линиям за счет их различной чувствительности: при содержании Pd выше 0,02 % масс. предпочтение отдается линии Pd 292,25 нм.

Для проведения исследования готовили смеси ПлРд2, ПлРд5, ПлРд7, ПлРд9, ПлРд14,

Таблица 1. Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм/длина волны линии сравнения (Pt), нм	Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм/длина волны линии сравнения (Pt), нм
Ag	338,29/342,56	Mg	285,21/281,82
Al	208,22/273,84	Mn	279,48/288,81
As	234,99/240,01	Ni	303,79/310,09
Au	302,92/305,96	Pb	283,30/288,81
Bi	298,90/300,11	Pd	292,25/295,91
Ca	396,85/399,67	Pd	340,46/336,70
Cr	425,43/439,19	Ru	343,67/343,18
Cu	217,90/227,48	Ru	349,89/333,58
Cu	218,17/227,48	Sb	231,15/228,05
Fe	296,69/295,92	Si	288,16/227,48
Ir	292,48/294,47	Sn	286,33/238,68
Ir	322,08/326,84	Zn	206,20/206,75

ПлРд24, ПлРд30 и ПлРд36 с использованием ГСО состава платины 9058–2008 (комплект Пл1); СОП состава сплава ПлРд-10 (свидетельство № 707569-707573-97); ГСО состава сплава платинородиевого типа ПлРд-20 8677 – 2005 (комплект ПлРд-20); аффинированных порошков Пл (марка 99,98) и Рд (марка 99,98) с паспортами завода-изготовителя, в которых указаны содержания примесных компонентов.

Необходимые количества веществ, помещаемых в кратер электрода, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав смеси, помещаемой в кратер электрода

Смесь	Стандартный образец (СО)	Масса компонентов смеси, г		
		СО	Пл (марка 99,98)	Рд (марка 99,98)
ПлРд2	Пл	0,098	—	0,002
ПлРд5	Пл	0,095	—	0,005
ПлРд7	ПлРд10	0,07	0,03	—
ПлРд9	ПлРд10	0,09	0,01	—
ПлРд14	ПлРд10	0,0955	—	0,0045
ПлРд24	ПлРд20	0,095	—	0,005
ПлРд30	ПлРд20	0,087	—	0,013
ПлРд36	ПлРд20	0,08	—	0,02

Содержания примесных компонентов в приготовленных смесях рассчитывали с учетом метрологических характеристик стандартных образцов и аффинированных порошков платины и родия.

Диапазоны определяемых содержаний всех примесей были выбраны в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725–2002, при этом для каждого диапазона было получено по 10 (L) результатов анализа, которые являлись средним арифметическим трех (n) единичных определений.

Градуировочные графики для анализа сплавов с содержанием родия от 0,1 до 5 % масс. включительно были построены с использованием ГСО Пл, для анализа сплавов, содержащих от 5 до 15 % масс., — с использованием СОП ПлРд10, а от 15 до 35 % масс. — ГСО ПлРд20.

Полученные данные показали, что массовая доля примесей в приготовленных смесях может быть определена по градуировочным характеристикам, построенным с использованием стандартных образцов. Такая закономерность наблюдалась во всем диапазоне определяемых содержаний для всех примесей, входящих в состав экспериментальных смесей. Диапазоны определяемых содержаний примесей в сплавах с различными содержаниями родия представлены в табл. 3.

Таблица 3. Диапазоны определяемых содержаний примесей (% масс.)

Определяемый элемент	Интервал содержания родия в исследуемых сплавах, % масс.		
	0,1 – 5	5 – 15	15 – 35
Ag	0,0003 – 0,0249	0,0010 – 0,0170	0,0010 – 0,0528
Al	0,0010 – 0,0316	0,0010 – 0,0310	0,0010 – 0,1000
As	0,0010 – 0,0245	—	—
Au	0,0003 – 0,0421	0,0010 – 0,0990	0,0010 – 0,0990
Bi	0,0005 – 0,0400	—	0,0010 – 0,0098
Ca	0,0009 – 0,0393	—	—
Cr	0,0005 – 0,0206	—	—
Cu	0,0005 – 0,0590	0,0010 – 0,0230	0,0010 – 0,1000
Fe	0,0005 – 0,0282	0,0020 – 0,0880	0,0067 – 0,1280
Ir	0,0010 – 0,1560	0,0010 – 0,2000	0,0020 – 0,1900
Mg	0,0005 – 0,0181	0,0010 – 0,0290	0,0010 – 0,0137
Mn	0,0005 – 0,0290	0,0005 – 0,0090	0,0010 – 0,0102
Ni	0,0005 – 0,0492	0,0010 – 0,0470	0,0010 – 0,0400
Pb	0,0005 – 0,0183	0,0010 – 0,0300	0,0010 – 0,0280
Pd	0,0010 – 0,0740	0,0030 – 0,1500	0,0010 – 0,3510
Ru	0,0030 – 0,0610	0,0040 – 0,1500	0,0040 – 0,1930
Sb	0,0006 – 0,0258	0,0010 – 0,0320	0,0010 – 0,0153
Si	0,0005 – 0,0174	0,0010 – 0,0280	0,0010 – 0,0170
Sn	0,0005 – 0,0164	0,0010 – 0,0500	0,0010 – 0,0400
Zn	0,0005 – 0,0354	0,0010 – 0,0480	0,0010 – 0,0380

Результаты определения примесей в некоторых смесях представлены в табл. 4 наряду с рассчитанными содержаниями.

Установлено, что в выбранном диапазоне содержаний родий практически не влияет на определение примесей. Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что с изменением содержания родия в образце температура плавления последнего меняется незначительно. Таким образом, сплавы, состав которых соответствует указанному диапазону, оказываются в условиях, близких к тем, при которых строятся градиуровочные характеристики с использованием стандартных образцов. В этом случае также возможно нивелирование матричных эффектов, обычно связанных с процессом ввода пробы в плазму: различия между матрицами стандартного и анализируемого объектов невелики и не влияют на эффективность ввода пробы.

Полученные экспериментальные данные позволили разработать унифицированную методику определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии [10].

Для всех элементов во всем диапазоне определяемых содержаний были установлены показа-

тели качества методики (S_r , $S_{R\Delta}$ и Δ_{lm}) согласно ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2010 [8, 9] (табл. 5).

Были установлены также показатели нормативов контроля методики, представленные в табл. 6.

Показатели точности предложенной унифицированной методики не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и платинородиевых сплавах [1].

Таким образом, экспериментальным путем были установлены диапазоны содержания родия в платинородиевых сплавах, в которых содержание этого компонента практически не влияет на определение примесей. Для построения градиуровочных характеристик были выбраны комплекты стандартных образцов в указанных диапазонах содержаний. Построенные градиуровочные характеристики можно использовать для определения примесей в платинородиевых сплавах любого состава в рамках установленных диапазонов.

На основании полученных экспериментальных данных разработана унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спек-

Таблица 4. Результаты определения примесей в приготовленных смесях ПлРд5, ПлРд14 и ПлРд30 ($L = 10$, $n = 3$, $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Смесь ПлРд5		Смесь ПлРд14		Смесь ПлРд30	
	Содержание, % масс.	Рассчитанное	Содержание, % масс.	Рассчитанное	Содержание, % масс.	Найденное
Ag	0,0102 ± 0,0005	0,0107 ± 0,0013	0,0023 ± 0,0003	0,0024 ± 0,0004	0,0034 ± 0,0004	0,0030 ± 0,0005
Al	0,0039 ± 0,0001	0,0040 ± 0,0002	0,0069 ± 0,0008	0,0072 ± 0,0010	0,0122 ± 0,0009	0,0107 ± 0,0012
As	0,0232 ± 0,0013	0,0238 ± 0,0033	—	—	—	—
Au	0,0010 ± 0,0001	0,0011 ± 0,0003	0,0085 ± 0,0009	0,0093 ± 0,0011	0,0270 ± 0,0026	0,0300 ± 0,0038
Bi	0,0099 ± 0,0006	0,0105 ± 0,0011	—	—	0,0040 ± 0,0005	0,0040 ± 0,0006
Ca	0,0044 ± 0,0003	0,0040 ± 0,0004	—	—	0,0393 ± 0,0040	0,0404 ± 0,0054
Cr	0,0020 ± 0,0001	0,0021 ± 0,0002	—	—	—	—
Cu	0,0561 ± 0,0057	0,0575 ± 0,0089	0,0048 ± 0,0004	0,0049 ± 0,0006	0,0877 ± 0,0091	0,0915 ± 0,0123
Ir	0,0076 ± 0,0006	0,0074 ± 0,0009	0,0163 ± 0,0006	0,0170 ± 0,0007	0,1656 ± 0,0131	0,1543 ± 0,0176
Fe	0,0014 ± 0,0001	0,0013 ± 0,0002	0,0297 ± 0,0038	0,0307 ± 0,0047	0,1115 ± 0,0113	0,1016 ± 0,0145
Mg	0,0042 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0003	0,0018 ± 0,0003	0,0022 ± 0,0005	0,0110 ± 0,0012	0,0094 ± 0,0015
Mn	0,0012 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0002	0,0086 ± 0,0009	0,0095 ± 0,0014	0,0113 ± 0,0011	0,0101 ± 0,0014
Ni	0,0205 ± 0,0018	0,0225 ± 0,0031	0,0052 ± 0,0006	0,0049 ± 0,0008	0,0012 ± 0,0003	0,0013 ± 0,0004
Pb	0,0012 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0002	0,0134 ± 0,0019	0,0113 ± 0,0034	0,0245 ± 0,0034	0,0218 ± 0,0042
Pd	0,0025 ± 0,0001	0,0023 ± 0,0003	0,1433 ± 0,0111	0,1535 ± 0,0162	0,3055 ± 0,0147	0,3025 ± 0,0256
Ru	0,0581 ± 0,0048	0,0585 ± 0,0068	0,0392 ± 0,0038	0,0401 ± 0,0045	0,0110 ± 0,0013	0,0111 ± 0,0024
Sb	0,00074 ± 0,00021	0,00076 ± 0,00025	0,0105 ± 0,0019	0,0101 ± 0,0022	0,0050 ± 0,0005	0,0048 ± 0,0008
Si	0,0033 ± 0,0005	0,0030 ± 0,0006	0,0106 ± 0,0019	0,0106 ± 0,0023	0,0149 ± 0,0018	0,0159 ± 0,0024
Sn	0,0261 ± 0,0011	0,0272 ± 0,0028	0,0026 ± 0,0003	0,0023 ± 0,0005	0,0349 ± 0,0026	0,0319 ± 0,0047
Zn	0,0336 ± 0,0013	0,0317 ± 0,0031	0,0172 ± 0,0019	0,0170 ± 0,0022	0,0030 ± 0,0003	0,0030 ± 0,0005

Таблица 5. Показатели точности предложенной методики

Диапазон определяемых содержаний примесей, % масс.	Показатель повторяемости, $S_{r, \text{отн}}\%$	Показатель внутрилаб. прецизионности, $S_{R_l, \text{отн}}\%$	Показатель правильности $\pm \Delta_c\%$	Показатель точности $\pm \Delta_l\%$
0,0003 – 0,05	12	17	12	35
0,05 – 0,35	7	7	6	15

Примечание. Для каждого указанного диапазона приведены максимальные значения погрешности измерений.

Таблица 6. Показатели нормативов контроля предложенной методики ($P = 0,95$)

Диапазон определяемых содержаний примесей, % масс.	Предел повторяемости (при $n = 3$), $r_{\text{отн}}$	Критический диапазон (при $n = 4$) $CR_{0,95}(4)_{\text{отн}}$	Предел внутрилабораторной прецизионности, $R_l, \text{отн}$
0,0003 – 0,05	40	43	47
0,05 – 0,35	23	25	19

трометрии с дуговым возбуждением спектра, которая аттестована ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и успешно применяется в Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл».

Показано, что показатели точности разработанной унифицированной методики не уступают аналогичным показателям методики определения примесей в платине и платинородиевых сплавах [1].

ЛИТЕРАТУРА

- МВИ СМ-004 – 2015. Методика измерений массовых долей примесей в платине, платинородиевых сплавах и палладии методом атомно-эмиссионной спектроскопии. — М., 2015. — 13 с.
- Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. — М.: КомКнига, 2005. — 591 с.
- ГОСТ 33728–2016. Платина. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. — М.: Стандартинформ, 2016. — 19 с.
- Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д., Петреева Е. Ю. Рработка унифицированной методики анализа платиноиродиевых сплавов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 170 – 175.
- Петреева Е. Ю., Лисиенко Д. Г., Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д. Анализ платинородиевых сплавов с использованием анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 176 – 181.
- Спектрометр эмиссионный «СПАС 01», руководство по эксплуатации. — СПб.: ООО «ИВС», 2008.
- Спектрограф ДФС-8. Инструкция к пользованию. — Л., 1968. — 256 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. — М.: Госстандарт России, 2002. — 42 с.
- РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012. — 58 с.
- МВИ СМ-010–2017. Определение массовых долей примесей в пробах платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. — М., 2015. — 12 с.
- Пухова О. Е. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Тезисы докладов

Третьего съезда аналитиков России, Москва, 8 – 13 октября 2017г. URL: <http://wssanalytchem.org/org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 310 (дата обращения 1.12.2017).

REFERENCES

- MVI SM-004–2015. The method of measurement of mass fraction of impurities in the platinum, rhodium and palladium alloys by atomic emission spectroscopy. — Moscow, 2015. — 13 p. [in Russian].
- Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. Analytical chemistry of platinum group metals. — Moscow: Komkniga, 2005. — 591 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST 33728–2016. Platinum. Methods of atomic-emission analysis with arc excitation of spectrum. — Moscow: Standartinform, 2016. — 19 p. [in Russian].
- Kurbatova I. B., Lisienko M. D., Petreeva E. Yu. Development of the unified platinum-iridium alloys analysis method / Analitika i kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 170 – 175 [in Russian].
- Petreeva E. Yu., Lisienko D. G., Kurbatova I. B., Lisienko M. D. Analysis of the platinum-rhodium alloys using MAES analyzer / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 176 – 181 [in Russian].
- Emission spectrometer “SPAS 01”, user manual. — St. Petersburg: JSC “IVS”, 2008.
- The spectrograph DFS-8. Instruction to use. — Leningrad: 1968. — 256 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST R ISO 5725-2–2002. Accuracy (true ness and precision) of methods and measurement results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. — Moscow: Gosstandart Rossii, 2002. — 42 p. [in Russian].
- RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2012. — 58 p. [in Russian].
- MVI SM-009–2017. Determination of impurities in samples of platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy. — Moscow, 2017. — 12 p. [in Russian].
- Pukhova O. A unified method of determining a mass fraction of impurities in the platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy / Abstrs. of the Thord. Congr. of Analytics of Russia, 8 – 13 October 2017. Moscow: URL: <http://wssanalytchem.org/org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> Moscow: GEOKhI RAN, 2017. P. 310 (accessed December 1, 2017) [in Russian].