

УДК 669.234;543.245;543.427.4;53.089.68

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПАЛЛАДИЕВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

© М. Д. Лисиенко, А. К. Луцак, Е. А. Анчутина,
Т. П. Кострикова, Н. А. Моричева, **А. Г. Мазалецкий**¹

Статья поступила 31 мая 2016 г.

Производство продукции из палладиево-вольфрамовых сплавов в АО «ЕЗ ОЦМ» определяет необходимость контроля их химического состава. На протяжении длительного времени палладий в палладиево-вольфрамовых сплавах определяли методом обратного комплексонометрического титрования с визуальной индикацией точки эквивалентности. Недостатки этой методики определили необходимость разработки новых методик анализа палладиево-вольфрамовых сплавов, основанных на инструментальных методах, и стандартных образцов для их метрологического обеспечения. В центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» разработаны стандартные образцы состава палладиево-вольфрамовых сплавов для контроля точности методик анализа и градуировки. Разработаны, аттестованы и внедрены современные методики анализа проб палладиево-вольфрамовых сплавов, основанные на титриметрическом и рентгенофлуоресцентном методах анализа.

Ключевые слова: палладиево-вольфрамовые сплавы; комплексонометрическое титрование; стандартные образцы; рентгенофлуоресцентный анализ; показатели точности.

Палладиево-вольфрамовые сплавы, обладающие уникальными свойствами, используют в различных отраслях промышленности. Так, при содержании вольфрама в палладии 20 % значение прочности сплава на разрыв возрастает в три раза [1]. При этом такие сплавы сохраняют хорошую пластичность: сплавы, содержа-

щие до 20 % вольфрама, технологичны и легко поддаются обработке. При легировании палладия вольфрамом значительно возрастает его удельное электрическое сопротивление. Это свойство сплавов позволяет использовать их при производстве прецизионных измерительных приборов, работающих в агрессивных средах. В частности, палладиево-вольфрамовый сплав ПдВ-20, состоящий из 80 % палладия и 20 % вольфрама, в АО «ЕЗ ОЦМ» изготавливают для производства

¹ АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия;
e-mail: gorbatoва@ezocm.ru

проволоки [2], которую используют в качестве резисторного материала в приборостроении и электронной промышленности. Сплав ПдВ-5 [3], содержащий 95 % палладия и 5 % вольфрама, применяют для производства сеток, улавливающих платину и родий в каталитических системах окисления аммиака в агрегатах для получения азотной и синильной кислот и гидроксил-амина.

Производство продукции из палладиево-вольфрамовых сплавов определяет необходимость контроля их химического состава.

Обратное комплексонометрическое титрование палладия. В Центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) АО «ЕЗ ОЦМ» на протяжении более 40 лет палладий в палладиево-вольфрамовых сплавах определяли методом комплексонометрического титрования [2, 4, 5]. После обработки сплава «царской водкой» палладий быстро переходит в раствор, а вольфрам образует осадок вольфрамовой кислоты. Так как для определения конечной точки титрования используют металлохромный индикатор, легко окисляемый азотной кислотой, полученный раствор упаривают для удаления оксидов азота и азотной кислоты.

Образование комплексного соединения палладия с Трилоном Б происходит медленно, поэтому используют обратное титрование. К анализируемому раствору добавляют фиксированный объем титрованного раствора Трилона Б с избытком, раствор выдерживают для связывания палладия в комплексное соединение в течение одной минуты. После этого избыток Трилона Б титруют раствором ацетата цинка в присутствии металлохромного индикатора ксиленолового оранжевого. Кислотность раствора при проведении процесса поддерживают с помощью ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 5,5$. Присутствующий осадок вольфрамовой кислоты не вступает в реакцию комплексообразования и поэтому не мешает определению палладия. Показателем конца титрования является переход окраски раствора из оранжево-красной в малиновую.

Описанный метод анализа отличается трудоемкостью и требует значительного количества дорогостоящих реактивов. Главным недостатком данного метода является растянутый и трудно различимый переход окраски раствора от оранжево-красной к малиновой, который требует хорошего цветовосприятия и наличия опыта у аналитика при визуальной индикации точки эквивалентности.

Недостатки определения палладия классическим способом определили необходимость разработки новых методик анализа палладиево-вольфрамовых сплавов с применением инструментальных методов, а также создания стандартных образцов для метрологического обеспечения анализа.

Изготовление и аттестация стандартных образцов состава палладиево-вольфрамовых сплавов. В АО «ЕЗ ОЦМ» разработали четыре стандартных

образца (СО) состава палладиево-вольфрамовых сплавов с содержанием вольфрама 3, 5, 7 и 20 %.

Материал СО изготавливали из металлических палладия и вольфрама плавлением в вакуумно-индукционной печи с контролируемыми параметрами плавки. Вольфрам вводили из дозатора после плавления палладия. Выплавляли слитки массой 500 г. После предварительного отжига в вакууме слитки ковали, прокатывали до толщины 2,5 мм «горячим» способом и из полученной пластины вырубали диски диаметром 20 мм, предназначенные для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Поверхность дисков обрабатывали на шлифовально-полировальном станке «Mecatech 234». СО, предназначенные для контроля точности химических методик анализа, должны быть представлены в виде фольги, от которой ножницами можно отрезать необходимые навески. Поэтому оставшиеся после вырубки дисков материалы с содержанием вольфрама 5 и 20 % прокатали до толщины 0,2 мм.

Для оценки однородности все диски каждого СО исследовали методом РФА. На обеих сторонах диска проводили два параллельных измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения палладия и вольфрама без изменения положения образца. Результаты обрабатывали в соответствии с ГОСТ 8.531 [6] для оценивания однородности монолитных материалов. Вычисляли относительную характеристику однородности V_n ; после установления аттестованного значения характеристику однородности S_n вычисляли как $S_n = V_n A$ (табл. 1), где A — аттестованное значение.

Метрологические характеристики СО (массовые доли палладия и вольфрама A и характеристики погрешности аттестованного значения) установлены расчетно-экспериментальным способом в соответствии с МИ 1992 [7] и приведены в табл. 1. Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95 ($\pm \Delta_A$) вычисляли с учетом характеристик погрешностей от исходных материалов Δ_m , погрешностей, обусловленных технологией приготовления СО (погрешности от взвешивания $\Delta_{\text{взв}}$, погрешности от возможных потерь в процессе получения материала СО $\Delta_{\text{потерь}}$), характеристики однородности S_n по формуле:

$$\Delta_A = \sqrt{\Delta_m^2 + \Delta_{\text{взв}}^2 + \Delta_{\text{потерь}}^2 + 4S_n^2}.$$

Метрологическая экспертиза документации по аттестации СО проведена метрологической службой АО «ЕЗ ОЦМ», аккредитованной в области обеспечения единства измерений. Утвержденные СО внесены в реестр стандартных образцов предприятия АО «ЕЗ ОЦМ».

Для подтверждения возможности применения изготовленных СО в соответствии с назначением палладий в образцах определили методом обратного комплексонометрического титрования, описанным

выше, а вольфрам — гравиметрическим методом [8, 9]. Он включает осаждение вольфрамовой кислоты в процессе растворения навески сплава, коагуляцию осадка при кипячении с раствором желатина, последующее фильтрование, прокаливание и взвешивание гравиметрической формы — триоксида вольфрама.

Оценкой по t -критерию доказана согласованность полученных результатов определения палладия и вольфрама с аттестованными значениями их массовых долей для всех СО.

Изготовленные стандартные образцы в дальнейшем использовали для оценивания показателей точности методик измерений, основанных на титриметрическом и рентгенофлуоресцентном методах анализа.

Обратное комплексонометрическое титрование палладия с фототродом. Для автоматизации комплексонометрического титрования в ЦАЛ был приобретен автоматический титратор Т70 производства Mettler Toledo (Швейцария), укомплектованный тремя приводами бюреток и фототродом DP5 для определения конечной точки титрования. Титратор автоматически дозирует точный избыток Трилона Б и ацетатный буферный раствор, после чего вручную при помощи механического дозатора добавляют раствор индикатора. Раствор перемешивают в течение заданного времени, после чего титруют избыток Трилона Б раствором ацетата цинка. Фототрод измеряет светопропускание раствора на длине волны 590 нм и преобразует его в электрический сигнал, который при резком изменении окраски раствора изменяется скачкообразно. Титратор фиксирует конечную точку титрования в минимуме первой производной зависимости сигнала фототрода от объема титранта. Программное обеспечение прибора автоматически рассчитывает результат анализа. Время анализа партии из двух проб такое же, как при ручном титровании, и составляет 5 ч.

Использование способа автоматического титрования свело к минимуму вероятность погрешностей, вызванных человеческим фактором. Важным требованием при работе с фототродом является обеспечение постоянства освещения в рабочем помещении в про-

цессе установки титра и титрования партии проб. Пробы растворяют непосредственно в стеклянных ячейках для титрования.

В ходе статистического эксперимента были оценены показатели точности методики в соответствии с РМГ 61–2010 [10]. Установленные метрологические характеристики приведены в табл. 2. Методика МКХА № 088-Х-2015 [11] аттестована по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке и экспериментальных исследований метрологической службой АО «ЕЗ ОЦМ». Оперативный контроль точности выполняют с использованием стандартных образцов, растворы которых титруют до и после партии рабочих проб, что дает гарантию получения достоверного результата для каждой проанализированной пробы.

Рентгенофлуоресцентный анализ палладиево-вольфрамовых сплавов. Изготовление и аттестация стандартных образцов позволили начать разработку методики РФА палладиево-вольфрамовых сплавов. Измерения выполняли с использованием последовательного волнового рентгеновского спектрометра Axios MAX (PANalytical, Нидерланды) с генератором высокого напряжения мощностью 4 кВт и рентгеновской трубкой с молибденовым анодом.

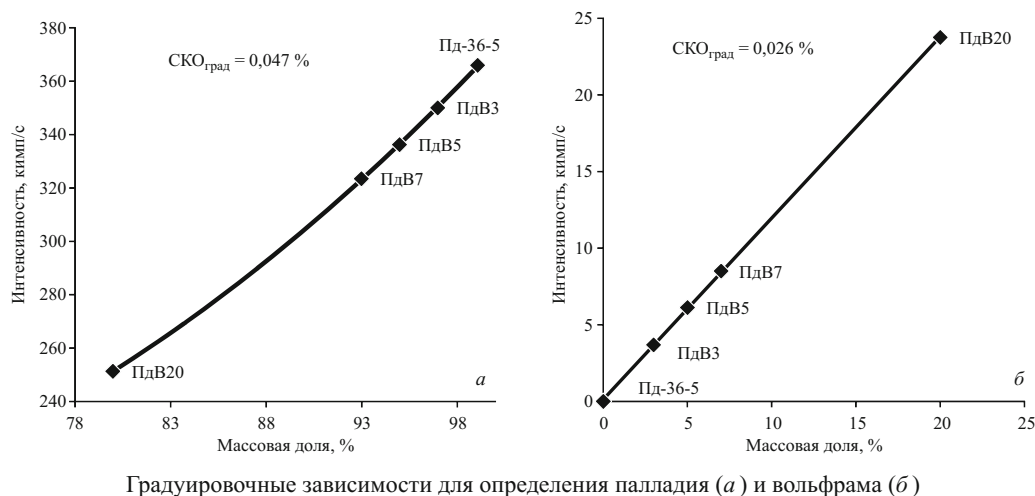
В качестве аналитических линий использовали $K\alpha$ палладия и La вольфрама выделяемые кристаллом-анализатором LiF 220. Регистрацию их интенсивности осуществляли с помощью сцинтилляционного (для палладия), а также запаянного ксенонного и пропорционального проточного (для вольфрама) детекторов. Подобрали оптимальные условия возбуждения и регистрации интенсивности флуоресценции палладия: напряжение на трубке — 60 кВ, сила тока — 50 мА, фильтр на трубке — медный 100 мкм, коллиматор высокого разрешения 100 мкм, время измерения интенсивности линий — 20 с и фона — 10 с. В этих условиях аппаратная относительная погрешность скорости счета для La вольфрама при содержании 20 % составила 0,03 % и для $K\alpha$ палладия с содержанием 80 % — 0,035 %.

Таблица 1. Характеристики однородности (S_n), аттестованные значения массовой доли Pd и W (A) и погрешности аттестованных значений (Δ_A) для стандартных образцов состава палладиево-вольфрамовых сплавов (%)

Номер СО по реестру СОП	Индекс СО	S_n		$A \pm \Delta_A$	
		Палладий	Вольфрам	Палладий	Вольфрам
СОП 0276–2015	ПдВ3	0,037	0,005	$96,98 \pm 0,08$	$3,00 \pm 0,01$
СОП 0256 – 2014	ПдВ5	0,033	0,0017	$94,98 \pm 0,07$	$5,000 \pm 0,004$
СОП 0277–2015	ПдВ7	0,023	0,014	$92,98 \pm 0,05$	$7,00 \pm 0,03$
СОП 0274–2015	ПдВ20	0,055	0,040	$79,98 \pm 0,11$	$20,00 \pm 0,08$

Таблица 2. Значения показателей точности (%) методики определения палладия методом обратного комплексонометрического титрования при доверительной вероятности $P = 0,95$

Сплав	Диапазон определяемых содержаний палладия	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), $\pm \Delta_n$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение внутри-лабораторной прецизионности, σ_{Rd}
ПдВ-5	От 93,00 до 97,00 вкл.	0,28	0,123	0,133
ПдВ-20	От 79,00 до 83,00 вкл.	0,49	0,146	0,152



Для построения градуировочных зависимостей анализировали ГСО 7615–99 состава палладия (Пд-36-5) и четыре разработанных стандартных образца предприятия (см. табл. 1), использовали классическую регрессионную модель. При построении градуировочной зависимости для определения вольфрама вводили α -коррекцию на поглощение палладия и использовали уравнение первого порядка. Градуировочная зависимость для определения палладия описывается уравнением второго порядка. Полученные градуировочные зависимости представлены на рисунке.

Метрологические характеристики методики анализа установлены в соответствии с требованиями РМГ 61–2010 п. 5 [10]. Методика аттестована метрологической службой АО «ЕЗ ОЦМ» и внедрена в рутинные измерения [12]. Полученные показатели точности представлены в табл. 3.

Для выполнения рентгенофлуоресцентных измерений в соответствии с методикой требуется проба сплава в виде двух плоских дисков диаметром $20 \pm 0,5$ мм и толщиной 2,0 – 2,5 мм. Перед анализом диски обрабатывают на токарном станке и промывают поверхность спиртом.

Для автоматической коррекции аппаратного дрейфа перед проведением измерений анализируют мониторинг образец. Точность определения контролируют с использованием СО. Суммарное время анализа партии из двух проб составляет 40 мин.

Разработанная методика имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с усовершенствованной химической методикой. Она экспрессна, не требует расхода реактивов и СО, влияние аналитика на результат анализа сведено к минимуму, точность определе-

ния палладия в 1,5 – 2,5 раза выше, чем при комплексометрическом определении (см. табл. 2 и 3). Поэтому при наличии возможности подготовки соответствующей пробы использование метода РФА является предпочтительным.

В настоящее время сплавы марки ПдВ-5 анализируют в АО «ЕЗ ОЦМ» методом РФА. Сплав марки ПдВ-5 получают вакуумной плавкой с отливкой в пластину. От прибыльной части пластины отбирают пробу, из которой послековки и проката вырубает два диска.

При производстве сплава марки ПдВ-20 слитки получают методом обратной вытяжки из расплава, а используемая методика пробоотбора устанавливает отбор пробы для анализа в виде стружки, отобранной от слитка. Изготовление пробы в виде дисков из полученного слитка технологически затруднено и нецелесообразно, так как эта процедура занимает около 4 ч. Поэтому сплав ПдВ-20 анализируют титриметрическим методом.

В ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» разработаны стандартные образцы состава палладиево-вольфрамовых сплавов для контроля точности методик анализа и градуировки. Разработаны, аттестованы и внедрены современные методики анализа проб палладиево-вольфрамовых сплавов, основанные на титриметрическом и рентгенофлуоресцентном методах анализа. Внедрение представленных разработок ускорило, удешевило и сделало экологически чистым процесс контроля продукции из сплава ПдВ-5. Повышение точности анализа уменьшило вероятность возникновения ошибок при установлении соответствия сплавов маркам.

Таблица 3. Значения показателей точности (%) методики РФА при доверительной вероятности $P = 0,95$

Элемент	Диапазон определяемых содержаний	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), $\pm \Delta_L$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, σ_{RL}
Вольфрам	От 3,00 до 6,50 вкл.	0,04	0,015	0,015
	Св. 6,50 до 12,50 вкл.	0,07	0,026	0,026
	Св. 12,50 до 22,00 вкл.	0,13	0,043	0,043
Палладий	От 78,00 до 97,00 вкл.	0,19	0,055	0,069

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Тылкина М. А. Сплавы палладия. — М.: Наука, 1967. — 213 с.
2. ГОСТ 26469–85. Проволока из палладиево-вольфрамового сплава. Технические условия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985. — 11 с.
3. СТО 00195200-015–2007. Сетки улавливающие тканые из палладиевых сплавов.
4. ГОСТ 12550.1–82. Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
5. Юфа Т. П., Осинцева А. А., Яблонская Н. Г. Объемный метод определения палладия в сплавах / Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. — М.: Металлургия, 1971. С. 201 – 204.
6. ГОСТ 8.531–2002. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — Минск, 2002. — 11 с.
7. МИ 1992–98. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения.
8. Моричева Н. А., Луцак А. К. РИ № 23-Х-2014. Определение массовой доли вольфрама в сплавах ПдВ-5 и ПдВ-20 гравиметрическим методом.
9. ГОСТ 12349–83. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама. — М., 1983. — 21 с.
10. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.
11. Моричева Н. А., Луцак А. К. МКХА № 088-Х-2015. Определение массовой доли палладия в сплавах ПдВ-5 и ПдВ-20 методом обратного комплексонометрического титрования.
12. Кострикова Т. П. МКХА № 009-РК-2015. Методика количественного химического анализа. Определение массовой доли вольфрама и палладия в пробах палладиево-вольфрамовых сплавов рентгено-спектральным флуоресцентным методом.
3. СТО 00195200-015–2007. Setki ulavlivayushchie tkanye iz palladiyvykh splavov [Catching nets woven of palladium alloys] [in Russian].
4. RF State Standard GOST 12550.1–82. Splavy palladiovo-iridievye. Metod opredeleniya palladiya [Palladium-iridium alloys. Method for determination of palladium]. — Moscow: IPK Izd-vo standartov, 1999. — 4 p. [in Russian].
5. Yufa T. P., Osintseva A. A., Yablonskaya N. G. Ob''emnyi metod opredeleniya palladiya v splavakh [Volumetric method for determining palladium in alloys] / Trudy 8-go soveshchaniya po khimii, analizu i tekhnologii blagorodnykh metallov [Proceedings of the 8th meeting of the chemistry, analysis and precious metals technology]. — Moscow: Metallurgiya, 1971. P. 201 – 204.
6. RF State Standard GOST 8.531–2002. Standartnye obraztsy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti [Solid and powder reference materials. Methods for evaluation of homogeneity]. — Minsk, 2002. — 11 p. [in Russian].
7. MI 1992–98. Metrologicheskaya attestatsiya standartnykh obraztsov sostava veshchestv i materialov po protsedure prigotovleniya. Osnovnye polozheniya [Metrological certification of reference materials by the preparation's procedure. Fundamentals] [in Russian].
8. Moricheva N. A., Lutsak A. K. RI No. 23-Kh-2014. Opredelenie massovoi doli vol'frama v splavakh PdV-5 i PdV-20 gravimetricheskim metodom [Determination of the mass fraction of tungsten in palladium-tungsten alloys by gravimetric method] [in Russian].
9. RF State Standard GOST 12349–83. Stali legirovannye i vysokolegirovannye. Metody opredeleniya vol'frama [Alloyed steels. Methods for determination of tungsten]. — Moscow, 1983. — 21 p. [in Russian].
10. RMG 61–2010. GSI. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods. Methods for the determination]. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
11. Moricheva N. A., Lutsak A. K. MKKhA No. 088-Kh-2015. Opredelenie massovoi doli palladiya v splavakh PdV-5 i PdV-20 metodom obratnogo kompleksometricheskogo titrovaniya [Determination of the mass fraction of palladium in palladium-tungsten alloys by reverse complexometric titration] [in Russian].
12. Kostrikova T. P. MKKhA No. 009-RK-2015. Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredelenie massovoi doli vol'frama i palladiya v probakh palladiovo-vol'framovykh splavov rentgenospektal'nym fluorestsennym metodom [Methods of quantitative chemical analysis. Determination of the mass fraction of tungsten and palladium in samples of palladium-tungsten alloys by x-ray fluorescence method] [in Russian].