

УЧЕТ МЕЖЭЛЕМЕНТНЫХ ВЛИЯНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ СЕРЕБРЯНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

М. Д. Лисиенко

ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"
624096 Свердловская область, г. Верхняя Пышма, пр. Ленина, 131, ОАО «ЕЗ ОЦМ»
E-MAIL: 005@enfmp.ru

Среди объектов анализа лаборатории спектрального анализа ЦАЛ ОАО "ЕЗ ОЦМ" есть пробы сплавов серебряно-палладиевых, содержащие от 19,5 до 40,5 % палладия. Согласно ГОСТ 6836 в них контролируют примеси, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав серебряно-палладиевых сплавов

МАРКА	НД	Серебро	Палладий	ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ			
				Сумма платина, иридий, родий, золото	железо	свинец	висмут
СрПд 80-20	ГОСТ 6836	79,6 – 80,4	19,6 – 20,4	0,15	0,04	0,004	0,002
СрПд 70-30		69,5 – 70,5	29,5 – 30,5				
СрПд 60-40		59,5 – 60,5	39,5 – 40,5				

Анализ проб этих сплавов осуществляли методом глобульной дуги с построением градуировочных графиков по комплектам СОП с макросоставом строго соответствующим составу анализируемых проб.

Задача этой работы - создание унифицированной атомно-эмиссионной спектральной фотоэлектрической МКХА, позволяющей по единому комплекту СО состава в виде литых стержней анализировать серебряно-палладиевые сплавы различных составов. Решение этой задачи позволит уменьшить расход драгоценных металлов и СО состава в процессе анализа, а так же уменьшить время затрачиваемое на анализ партии проб различных марок.

Разработку унифицированной МКХА осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре, в состав которого входили модернизированный МАЭС квантометр МФС-8 с рабочим спектральным диапазоном от 199 до 344 нм, покрываемом восьмью кристаллами твердотельного детектора, и источник возбуждения спектра ИВС-28. Условия возбуждения спектров: дуга переменного тока силой 7 А, фаза поджига 60°, частота 100 Гц, рабочий электрод – литой стержень СрПд-сплава и графитовый противоэлектрод.

Были изучены и сопоставлены кривые испарения примесей из сплавов составов СрПд-20, СрПд-30, СрПд-40. Выбрано оптимальное для анализа время обжига – 20 с и экспозиции – 30 с.

Изучение вида градуировочных зависимостей для определения примесей по трем комплектам СО показало, что по значениям абсолютной интенсивности единую градуировочную зависимость для определения конкретной примеси в сплавах разных составов построить не возможно. Необходим подбор индивидуальных способов преобразования спектральной информации для каждого элемента, позволяющих получать правильные результаты анализа.

Изучены два варианта - метод внутреннего стандарта (элемента сравнения) и использование функции учета межэлементных влияний программы «АТОМ 3.1».

Правильность получаемых результатов оценивали по критерию Стьюдента. Его рассчитывали, руководствуясь п. В.3.2.5 Приложения В РМГ-76, обрабатывая данные, полученные в результате активного эксперимента. При этом градуировочные зависимости строили по СОП состава СрПд-30, анализируемыми пробами считали образцы СОП СрПд-20 и СОП СрПд- 40.

Элементом сравнения в нашем случае может выступать один из основных компонентов сплава, который одновременно является мешающим, так как его концентрация меняется в широких пределах. Поэтому для исключения влияния состава сплава на аналитический сигнал в виде логарифма отношения интенсивности линий аналита и элемента сравнения необходимо, чтобы зависимости интенсивности обеих линий от концентрации мешающего компонента были линейно логарифмическими с одинаковыми угловыми коэффициентами.

$$\lg I_A = a_A + b_A \lg C_A + b_{A,R} \lg C_R;$$

$$\lg I_{R,i} = a_{R,i} + b_{R,i} \lg C_R;$$

$$\lg I_A - \lg I_{R,i} = (a_A - a_{R,i}) + (b_{A,R} - b_{R,i}) \lg C_R + b_A \lg C_A,$$

$$\text{при } b_{A,R} = b_{R,i}$$

$$\lg I_A - \lg I_{R,i} = (a_A - a_{R,i}) + b_A \lg C_A$$

где $I_A, I_{R,i}$ - интенсивности линии аналита и i-ой линии сравнения;

C_A, C_R - массовые доли аналита и элемента сравнения;

$a_A, a_{R,i}, b_A, b_{A,R}, b_{i,R}$ - коэффициенты концентрационных зависимостей.

Правильные результаты анализа были получены при использовании аналитических пар: Pt 265,945 – Pd 292,25; Rh 332,309 – Pd 276,4; Ir 292,479 – Pd 268,63; Bi 306,772 – Ag

309,912; Рb 283,3053 – Ag 309,912, а для золота и железа линию сравнения подобрать не удалось.

Поэтому была изучена возможность применения учета межэлементных влияний. Программа «АТОМ 3.1» позволяет проводить такую коррекцию по уравнениям, коэффициенты которых задает пользователь. Вид уравнения учета мультипликативных влияний - $I_{корр} = I_{ориг} + I_{ориг} \cdot \sum (k \cdot X_{вл,i} + b_i)$, где $I_{корр}$ - скорректированное значение интенсивности спектральной линии; $I_{ориг}$ - интенсивность спектральной линии; $X_{вл,i}$ - концентрация влияющего компонента или интенсивность его спектральной линии; k, b_i - коэффициенты. Такого вида уравнениями попытались учесть влияние палладия на определение примесей в серебряно-палладиевых сплавах и серебра на определение висмута и свинца. Для этого нашли коэффициенты уравнений, решив системы уравнений:

$$\begin{cases} I_{\lambda}^{30} = I_{\lambda}^{30} + I_{\lambda}^{30} \cdot (k \cdot I_{вл}^{30} + b) \\ I_{\lambda}^{30} = I_{\lambda}^{20(40)} + I_{\lambda}^{20(40)} \cdot (k \cdot I_{вл}^{20(40)} + b) \end{cases}$$

где I_{λ}^{30} , $I_{\lambda}^{20(40)}$ - интенсивности аналитической линии определяемого элемента в сплавах состава СрПд-30 и СрПд-20 (или СрПд-40) соответственно при одинаковой концентрации аналита;

$I_{вл}^{30}$, $I_{вл}^{20(40)}$ - интенсивности спектральной линии влияющего элемента – палладия (серебра) в сплавах состава СрПд-30 и СрПд-20 (или СрПд-40).

Коэффициенты уравнений нашли для двух спектральных линий палладия – 292,249 нм; 276,309 нм и для серебра 309,912.

Функция коррекции межэлементного влияния программы «АТОМ 3.1» позволила скомпенсировать изменение состава сплава для золота и платины по обоим из полученных уравнений коррекции, родия и железа при применении уравнения с коррекции по линии Рd 276,309.

Для условий анализа, в которых были получены правильные результаты, оценили основные показатели прецизионности методики – стандартные отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности, а так же границы абсолютной погрешности в соответствии с ГОСТ 5725-2 и РМГ 76. В случае, если вариантов преобразования спектральной информации было несколько, наилучший выбирали, сопоставляя полученные для них метрологические характеристики. В таблице 2 приведены аналитические пары линий для определения примесей в серебряно палладиевых сплавах при содержании палладия от 19,5% до 40,5 %.

Таблица 2 – Аналитические пары линий

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны линии сравнения, нм	Уравнение коррекции межэлементного влияния
Висмут	306,772	Ag 309,912	нет
Железо	296,6898	нет	$I_{корр} = I_{ориг} + I_{ориг} \cdot (-0,005 \cdot I_{Pd276,309} + 0,9)$
Золото	267,594	нет	$I_{корр} = I_{ориг} + I_{ориг} \cdot (-0,0038 \cdot I_{Pd292,249} + 0,94)$
Иридий	292,479	Pd 268,63	нет
Платина	265,945	нет	$I_{корр} = I_{ориг} + I_{ориг} \cdot (-0,0022 \cdot I_{Pd276,309} + 0,391)$
Родий	332,309	Pd 276,309	нет
Свинец	283,305	Ag 309,912	нет

В этих условиях по трем независимым комплектам СОП состава серебряно-палладиевых сплавов удалось построить общую градуировочную зависимость для всех изученных примесей.

Предложена унифицированная методика определения платины, иридия, родия, золота, железа, свинца и висмута в серебряно-палладиевых сплавах. МКХА предполагает использование для построения градуировочных зависимостей СОП состава СрПд-30, а для контроля правильности результатов анализа СОП строго соответствующие по макросоставу анализируемым пробам.