

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

*Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, Е.Д.Кубрина,
Е.В.Слепущина, Н.В.Ульянова
Уральский государственный технический
университет, г.Екатеринбург*

Лисиенко Дмитрий Георгиевич - доцент кафедры «Физико-химические методы анализа», руководитель группы стандартных образцов Российской арбитражной лаборатории, кандидат химических наук. Область научных интересов: метрологическое обеспечение методик спектрального анализа, методы атомной спектроскопии.

Автор более 130-ти печатных работ.

Домбровская Маргарита Агамовна - доцент кафедры «Физико-химические методы анализа».

Область научных интересов: разработка стандартных образцов, методов спектрального анализа.

Автор более 50-ти печатных работ.

Кубрина Евгения Дмитриевна, Слепущина Елена Витальевна, Ульянова Наталья Владимировна - инженеры группы стандартных образцов Российской арбитражной лаборатории.

Область научных интересов: изучение способов оценивания метрологических характеристик стандартных образцов состава и их применение

Авторы 7-ми, 4-х и 9-ти печатных работ соответственно.

Современное производство аффинированных металлов платиновой группы требует контроля малых содержаний (до $10^{-1} - 10^{-4} \%$) большого числа (до 30) примесных элементов. Практически эта задача решается применением методов эмиссионного атомного спектрального анализа, основанных на возбуждении спектров в «глобальной дуге». С целью обеспечения единства измерений содержания микрокомпонентов по заказу ОАО Екатеринбургский завод ОЦМ нами была проведена работа по созданию Государственных стандартных образцов состава платины, иридия, осмия, палладия, предназначенных для градуировки аппаратуры при осуществлении стандартизованных и аттестации вновь разрабатываемых методик выполнения измерений (МВИ).

В настоящее время стандартные образцы состава благородных металлов получают в виде литых, металлокерамических или порошковых материалов [1, 2]. Первая технология обеспечивает наилучшую степень соответствия СО анализируемым объектам. Однако она предполагает обязательное применение при аттестации межлабораторного эксперимента, который характеризуется высокой трудоемкостью и, что самое важное, относительно низкой достоверностью определения малых содержаний компонентов. Убедительным примером этому является межлабораторный эксперимент по определению состава литых стандартных образцов платины [3], в котором результаты многих исполнителей были отвергнуты как недостоверные, несмотря на то, что ими использовались весьма современные аналитические методы и оборудование. Нам представляется, что задача постановки корректного межлабораторного эксперимента при определении малых концентраций примесных компонентов осложнена тем, что в этом случае, как правило, применяют сравнительные методики, которые сами нуждаются в предварительной градуировке с помощью системы стандартных образцов. Эти последние разрабатываются непосредственно исполнителями анализа и их качество практически ничем не гарантируется, что и является главным источником существенных погрешностей результатов измерений.

Перечисленные обстоятельства предопределили применение при решении поставленной задачи методов синтеза металлокерамических (для платины) и порошковых (для иридия, осмия и палладия) материалов, основанных на введении дозированных количеств элементов-примесей в специально подготовленные чистые порошкообразные металлы-матрицы. Указанные способы сравнительно просто решают проблему однородности распределения аттестуемых элементов в матрице, особенно для компонентов с низкой растворимостью или склонностью к ликвациям.

Рассмотрены вопросы обоснования и реализации способа синтеза стандартных образцов состава благородных металлов, аттестуемых по процедуре приготовления.

Имеющие место различия в структуре проб и СО, формах вхождения в материалы примесей в хорошо отработанных МВИ не вызывают значимых систематических погрешностей /1/, а в ряде случаев позволяют вскрыть и устранить их источники путем совершенствования аналитической процедуры /4/. Важнейшим преимуществом обсуждаемых методов синтеза является возможность аттестации СО расчетным способом (несомненно при выполнении определенных требований к технологии приготовления), что позволяет относительно легко достичь требуемых практикой метрологических характеристик образцов.

В качестве базы в выполненных исследованиях был использован опыт, накопленный нами при выпуске ГСО состава дисперсных веществ высокой чистоты. Здесь уместно напомнить читателям, что кафедра физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ с 1976 г включена в решение проблем метрологического обеспечения контроля состава материалов ядерной энергетики методами атомно-эмиссионного спектрального анализа. За прошедший период был выполнен большой цикл работ по обоснованию технологии введения аттестуемых примесей в дисперсные СО, отработаны режимы и созданы приспособления для высокоэффективного и практически «стерильного» измельчения и усреднения, предложены приемы и способы надежного установления степени неоднородности, определены условия обеспечения и оценивания долговременной стабильности образцов, разработаны алгоритмы их применения в системе контроля качества анализа. Итогом исследований явилось создание и выпуск в обращение комплектов Государственных стандартных образцов состава, обеспечивающих единство измерений наиболее важных материалов, применяемых в атомной промышленности (позиции 1-7, табл.1). Значение этих ГСО оказалось столь существенно, что предприятия-пользователи выделили специальное финансирование для выполнения соответствующих испытаний и продления срока действия некоторых комплектов.

Вместе с тем, создаваемые СО платиновых металлов настолько специфичны (хотя бы уже тем, что их основой являются металлические порошки, а стоимость материалов чрезвычайно высока), что решение поставленной задачи потребовало специальных обоснований и экспериментальных исследований.

Вопросам выбора и особенно анализа матричного материала уделено особое внимание, поскольку погрешность определения примесных компонентов в основе является доминирующей составляющей погрешности СО с минимальным содержанием аттестуемых элементов. Учитывая, что концентрация примесей в матрице находится

вблизи или даже ниже границы определяемых содержаний стандартизованными МВИ, всегда возникает необходимость в совершенствовании существующих, разработке новых методик анализа и их аттестации. При этом наиболее рациональным является применение для градуирования метода добавок. Так, при анализе платины, иридия, осмия марок А-0 использованы в качестве известных добавок приготовленные ранее комплекты ГСО состава графитового порошка СОГ-21, СОГ-28 и специально созданный СОП УПИ СОГ-13 (позиции 5, 6, 13, табл.1). Для снижения пределов обнаружения аттестуемых элементов в основах в состав проб вводили химически активные и спектроскопические буферы, использовали возбуждение спектров в атмосфере углекислого газа, регистрацию спектров с помощью приборов высокой дисперсии, измерение почернений аналитических линий регистрирующими микрофотометрами и ряд других приемов /4/.

Как и ранее мы посчитали, что оптимальный способ введения аттестуемых элементов в СО состоит в обработке растворами их соединений дисперсного матричного материала с последующей термической обработкой на воздухе или в контролируемой атмосфере. При выборе реактива-носителя аттестуемого элемента необходимо учитывать, что содержание основного компонента в нем должно быть установлено с известной погрешностью и подтверждено соответствующими документами. Обоснование условий перевода его в раствор следует строить на прогнозе взаимодействия вводимых растворов с матрицей, а также преобразований в ходе дальнейшей термической обработки. Для решения последней задачи использовали методы термодинамического моделирования и дериватографии. В частности, было установлено, что во избежание весьма существенных потерь олова при термообработке необходимо совершенно исключить из содержащих его растворов хлорид-ионы. При создании СО осмия недопустимо присутствие в растворах азотной и серной кислот, активно окисляющих металл с образованием легколетучего OsO_4 . В случае палладия опасно наличие в растворах хлороводородной кислоты и хлоридов, так как при дальнейшем прокаливании обработанных такими растворами материалов даже в атмосфере водорода при температурах 250-300°C наблюдаются значительные потери легколетучих хлоридов палладия. При этом совместно с ними теряется ряд аттестуемых элементов, в частности, платина и золото. Следует также иметь в виду, что палладиевый порошок при охлаждении после прокаливания поглощает большое количество водорода, который при дальнейшем контакте с атмосферой каталитически окисляется до воды. При этом выделяется большое количества тепла, так что

образец разогревается до температуры 100–150°C, что ведет к частичному окислению ранее восстановленных примесных элементов и самого палладия. Все перечисленные и некоторые другие аналогичные проблемы в результате выполненных исследований были преодолены. В итоге разработаны конкретные методики приготовления и

внесения в металлические иридий, платину, палладий и осмий растворов около 30 элементов-примесей, выданы рекомендации по формированию системы головных смесей, сочетание которых и матрицы в различных соотношениях позволяет синтезировать все СО комплекта, а также выбраны режимы термической обработки композиций,

Таблица 1

№	Индекс СО	Материал	Аттестованные элементы
1	СОУ-9-1-5, ГСО 1866-1870-80 *	Закись-окись урана	Al, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Si
2	СОЦ-17-1-5, ГСО 2376-2380-82 *	Оксид циркония	Al, B, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ti
3	СОТ-17-1-6, ГСО 2798-2803-83	Оксид тантала	Al, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Si, Sn, Ti, W, Zr
4	СОБ-21-1-7, ГСО 3364-3370-86	Оксид бериллия	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Ti, Zn
5	СОГ-28-1-6, ГСО 4166-4171-87 *	Графитовый коллектор/ микропримесей	Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr
6	СОГ-21-1-5, ГСО 4519-4523-89	Графит	Al, B, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Ti, V, W, Zr
7	СОЛ-23-1-5, ГСО 6509-6513-92	Карбонат лития	Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn
8	СОПл-21-1-5, ГСО 7003-93	Платина, металло- керамика	Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Zn
9	СОИ-22-1-6, ГСО 7292-96	Иридий	Ag, Al, Au, Ba, Bi, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Ti, Zn
10	СООс-19-1-5, ГСО 7349-96	Осмий	Ag, Al, Au, Ba, Ca, Cu, Ir, Fe, Mg, Mo, Na, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Ti, W
11	Пд-28, ГСО 7331-96	Палладий	Ag, Al, As, Au, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Mo, Ni, Os, Pb, Pt, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Te, Ti, Zn
12	СОРт-1-4, ГСО 7183-95	Оксид кремния	Hg
13	СОГ-13-1-4, СОП УПИ	Графитовый коллектор микропримесей	Ag, Au, Ba, Bi, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Zn
14	СОПлДУ-18, СОП УГТУ-ЕзОЦМ	Платина, дисперсноупроченная	Ag, Al, Au, Cu, Fe, Ir, Mg, Ni, Pb, Pd, Rh, Ru, Sb, Sn, Y, Zn, Zr
15	СО АПК, СОП УГТУ-ЕзОЦМ	Оксид алюминия	Pd
16	СОГ-24, 7 образцов	Графитовый коллектор микропримесей	Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti
17	СОУ ФД, 6 образцов	Закись-окись урана	23 элемента
18	СОУ Р, 4 образца	Закись-окись урана	27 элементов

* - срок действия СО продлен до 2002 г.

позволяющие осуществить восстановление большого числа примесных элементов до металлов и низших оксидов при отсутствии значимых потерь в газовую фазу.

Для элементов, приготовление растворов которых затруднено (Ir, Ru, Rh, Os), опробовано введение их в головные смеси в виде мелкодисперсных порошков. Расчет диаметра частиц, который выполнили, исходя из требования обеспечить составляющую погрешности от неоднородности для образца с минимальным содержанием указанных примесей ($n \cdot 10^{-3}\%$) на уровне 10% при навеске 0,1 - 0,4 г, дал значения 5-7 мкм. Для получения фракций металлических порошков с такими и меньшими размерами использовали седиментационное разделение в этаноле. Специальными экспериментами показано, что дисперсные образцы, полученные таким способом, характеризуются достаточной сегрегационной устойчивостью, что обусловлено близостью плотностей матрицы и металлов-примесей.

При усреднении головных смесей и получении дисперсных материалов комплекта использовали цилиндрические смесители, снабженные полкой и перемешивающим стержнем. Дальнейшие исследования степени химической неоднородности СО подтвердили высокую эффективность всех процессов, обеспечивающих однородность материалов. В качестве примера в табл. 2 приведены обобщенные значения погрешности неоднородности распределения примесей в комплекте СО состава осмия, концентрация примесей в котором уменьшается по мере роста порядкового номера образца. Представленные данные свидетельствуют

Таблица 2

Оценки характеристики погрешности неоднородности для образцов комплекта СОос-19

Индекс образца	Относительная погрешность неоднородности $\Delta_{rel}, \%$ для способа введения элементов	
	раствор	порошок
СОос -1	1,0	1,6
СОос -2	1,5	3,2
СОос -3	1,7	4,0
СОос -4	2,4	4,8
СОос -5	3,6	6,0

о хорошем соответствии оценки характеристики неоднородности для элементов, введенных в виде порошков с контролируемым размером частиц,

принятому в расчетах значению. Обращает на себя внимание существенно более равномерное распределение по объему материалов примесей, введенных в головные смеси в виде растворов, а также четко выраженная концентрационная зависимость степени неоднородности.

Часто контролируемые металлы поступают на анализ в компактном виде. В таких случаях лучшее соответствие спектрохимического поведения примесей в производственных пробах и СО достигается использованием металлокерамических образцов, изготавливаемых методом порошковой металлургии (если это вообще технически возможно). В процессе создания СО состава платины нами изучены отдельные этапы технологии получения металлокерамики (ковка, отжиг, прокат, очистка) и даны рекомендации по совершенствованию их режимов. Так, установлено, что степень неоднородности материалов в ходе механо-термических операций практически не меняется и определяется гомогенностью исходной дисперсной композиции. С целью исключения потерь легколетучих соединений ряда аттестуемых элементов (Os, Sn, Zn и др.) необходима замена горячейковки на холодную. Для СО с высоким общим содержанием примесей рекомендуется механическую обработку металлокерамических образцов ограничить ковкой. Из технологической схемы синтеза следует исключить обработку металлокерамики растворами кислот из-за существенных потерь ряда аттестуемых элементов, а для уменьшения загрязнения поверхности СО операции проката иковки необходимо выполнять, помещая обрабатываемый материал в оболочку из платиновой фольги.

Предложены алгоритмы расчета аттестованных значений массовой доли элементов и их погрешности в виде компонент, обусловленных процедурой синтеза и неоднородностью распределения контролируемых примесей. Последнюю оценивали лазерным микроспектральным анализом с использованием установки LMA-10, что позволило не только существенно уменьшить расход образцов, но и повысить достоверность оценок характеристики погрешности неоднородности /5/.

Методами ускоренного старения изучена степень стабильности разработанных СО. Наиболее сильно подвержен изменению состав СО осмия за счет образования легколетучих продуктов окисления металла-основы кислородом воздуха, однако и в этом случае неизменность аттестованных значений гарантируется в течение не менее, чем 10 лет /6/.

Таким образом, в результате работы осуществлено приготовление и установлены метрологические характеристики комплектов из 5-7 Государственных стандартных образцов платины

СОПд-21, иридия СОИ-22, осмия СООс-19, палладия Пд-28 и стандартных образцов предприятия дисперсно-упроченными оксидами циркония и иттрия платины СОПлДУ-18 (позиции 8 - 11, 14, табл. 1). Следует подчеркнуть, что во всех перечисленных СО установлено содержание целого ряда элементов, определение которых не предусмотрено стандартизованными методиками. Это представляется весьма важным с точки зрения применения их для разработки и аттестации новых МВИ.

Наш многолетний опыт показал, что метод приготовления и аттестации СО состава расчетным способом, несмотря на кажущуюся простоту, в каждом конкретном случае требует глубокой научно-теоретической и экспериментальной проработки, и в любом варианте - высокой ответственности и квалификации исполнителей. Он позволяет достичь уникальных значений метрологических характеристик СО, лежащих на границе возможностей современных аналитических методов, как с точки зрения концентрации контролируемых компонентов, так и погрешности ее установления. Эти последние положения ярко иллюстрируют характеристики созданных нами недавно СО массовой доли ртути в диапазоне от $3 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % с относительной погрешностью от 13 до 3% соответственно, служащих для проверки атомно-абсорбционных анализаторов, и СО состава алюмопалладиевых катализаторов, предназначенных для метрологического обеспечения рентгеноспектральных методов анализа, в которых массовая доля палладия в диапазоне от 0,3 до 2,2% установлена с относительной погрешностью от 1,0 до 0,4% (позиции 12, 15, табл.1). В настоящее время группа СО Российской арбитражной лаборатории ведет разработку двух комплектов стандартных образцов на основе закиси-оксида урана (СОУ ФД и СОУ Р) для метрологического обеспечения

атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик определения примесей в уране, в том числе с применением источников с индукционно-связанной плазмой; близится к завершению работы по созданию комплекта стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-24, продолжается продление срока действия некоторых СО. Тем не менее, мы всегда готовы к взаимовыгодному сотрудничеству с заинтересованными предприятиями и организациями по созданию высококачественных СО состава любых дисперсных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. ч.2.-М.: Мир, 1969.
2. Пробоотбирание и анализ благородных металлов /Справочник. Под ред. И.Ф. Барышникова.-М.: Металлургия, 1978.
3. Сергиенко Н.Д., Березиков Н.А. Межлабораторная аттестация государственных стандартных образцов состава платины / Тезисы докладов 13 Уральской конференции по спектроскопии.- Заречный: УО РАН, 1997. С. 62-63.
4. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д., Слепухина Е.В. Опыт применения ГСО состава платины, иридия и осмия / Тезисы докладов XVI международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, 1996.- М.: 1996. С. 172.
5. Лисиенко Д.Г., Кубрина Е.Д., Домбровская М.А. Применение лазерного микроспектрального анализа для исследования неоднородности ГСО состава / Тезисы докладов 13 Уральской конференции по спектроскопии.- Заречный: УО РАН, 1997. С.102-103.
6. Лисиенко Д.Г., Ульянова Н.В., Домбровская М.А. Исследование термической устойчивости стандартных образцов состава осмия. УГТУ-Екатеринбург. 1996. - Деп. в ВИНТИ №2782-В 96 от 09.09.96.

* * * * *