РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИК АНАЛИЗА ПАЛЛАДИЕВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

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

[1]АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
Россия, 624097, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, проспект Успенский, 131

Реферат. 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 имеют уникальные свойства и используются в различных отраслях промышленности. Так, при содержании вольфрама в палладии 20 %, значение прочности сплава на разрыв возрастает в три раза [1]. При этом у этих сплавов сохраняется хорошая пластичность: сплавы, содержащие до 20 % вольфрама, технологичны и легко поддаются обработке. При легировании палладия вольфрамом значительно повышается 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 проволоки [2], которую используют в качестве резисторного материала в приборостроении и электронной промышленности. Сплав ПдВ-5 [3], содержащий 95 % палладия и, соответственно, 5 % вольфрама, применяют для производства сеток, улавливающих платину и родий в каталитических системах окисления аммиака в агрегатах получения азотной и синильной кислот и гидроксиламина.

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 смесью азотной и соляной кислот 1:3 («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 уксуснокислого цинка в присутствии металлохромного индикатора ксиленолового оранжевого. Кислотность раствора при проведении процесса поддерживают с помощью ацетатного буферного раствора с 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 цветовой переход окраски раствора из оранжево-красного цвета в малиновый, который требует хорошего цветовосприятия и наличия опыта у аналитика при визуальной индикации точки эквивалентности.

Недостатки классической химической методики анализа определили необходимость разработки новых методик анализа палладиево-вольфрамовых сплавов, основанных на инструментальных методах, и стандартных образцов для их метрологического обеспечения.

Изготовление и аттестация стандартных образцов состава палладиево–вольфрамовых сплавов

В АО «ЕЗ ОЦМ» были разработаны четыре стандартных образца (СО) состава палладиево-вольфрамовых сплавов с содержанием вольфрама 3, 5, 7 и 20 %, соответственно.

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 РСФА. На обеих сторонах диска проводили два параллельных измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения палладия и вольфрама без изменения положения образца. Обработку результатов проводили в соответствии с процедурой ГОСТ 8.531 [6] для оценивания однородности монолитных материалов. Вычисляли относительную характеристику однородности $V_н$; после установления аттестованного значения характеристику однородности $S_н$ вычисляли как $S_н=V_н \cdot A$ (табл.1), где А – аттестованное значение.

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

$$\Delta_д=\sqrt{\Delta^2_м+\Delta^2_{взв.}+\Delta^2_{потерь}+4*S^2_н}$$

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».

Таблица 1 – Характеристики однородности ($S_н$), аттестованные значения (А) и погрешности аттестованных значений ($\Delta_А$) стандартных образцов состава палладиево-вольфрамовых сплавов

массовая доля в процентах

Номер СО по реестру СОП	Индекс СО	S_H		А ± ?$_А$	
		Палладий	Вольфрам	Палладий	Вольфрам
СОП 0276-2015	ПдВ3	0,037	0,005	96,98 ± 0,08	3,00 ± 0,01
СОП 0256-2014	ПдВ5	0,033	0,0017	94,98 ± 0,07	5,000 ± 0,004
СОП 0277-2015	ПдВ7	0,023	0,014	92,98 ± 0,05	7,00 ± 0,03
СОП 0274-2015	ПдВ20	0,055	0,040	79,98 ± 0,11	20,00 ± 0,08

Для подтверждения возможности применения изготовленных СО в соответствии с назначением массовую долю палладия в образцах определили методом обратного комплексонометрического титрования, описанным выше. Для определения массовой доли вольфрама был применен гравиметрический метод [8, 9]. Он основан на осаждении вольфрамовой кислоты в процессе растворения навески сплава, коагуляции осадка при кипячении с раствором желатина, последующем фильтровании, прокалке и взвешивании гравиметрической формы - триоксида вольфрама.

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

Изготовленные стандартные образцы в дальнейшем были использованы 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 T70 производства Mettler Toledo (Швейцария), укомплектованный тремя приводами бюреток и фототродом DP5 для определения конечной точки титрования. Точный избыток Трилона Б и ацетатный буферный раствор дозируются титратором автоматически, после чего вручную при помощи механического дозатора добавляют раствор индикатора. Раствор перемешивается заданное время, после чего происходит титрование избытка Трилона Б раствором уксуснокислого цинка. Фототрод измеряет светопропускание раствора при длине волны 590 нм и преобразует его в электрический сигнал, который при резком изменении окраски раствора изменяется скачкообразно. Титратор фиксирует конечную точку титрования в точке минимума первой производной зависимости сигнала фототрода от объема титранта. Расчет результата анализа выполняется программным обеспечением прибора автоматически. Время анализа партии из двух проб такое же как при ручном титровании и составляет пять часов.

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 процессе установки титра и титрования партии проб. Растворение проб выполняют непосредственно в стеклянных ячейках для титрования.

В ходе статистического эксперимента были оценены показатели точности методики в соответствии в РМГ 61-2010 [10]. Установленные метрологические характеристики приведены в таблице 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, которые титруют до и после партии рабочих проб, что дает гарантию получения достоверного результата для каждой проанализированной пробы.

Таблица 2 - Значения показателей точности методики определения палладия методом обратного комплексонометрического титрования при доверительной вероятности P = 0,95

массовая доля в процентах

Сплав	Диапазон измерений палладия	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), ± ?л	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{Rл}$
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

Рентгенофлуоресцентный метод анализа палладиево-вольфрамовых сплавов

Изготовление и аттестация стандартных образцов позволили начать разработку методики РФА палладиево-вольфрамовых сплавов. Измерения выполняли на последовательном волновом рентгеновском спектрометре Axios MAX (PANalytical, Нидерланды) с генератором высокого напряжения мощностью 4 кВт и рентгеновской трубкой с молибденовым анодом.

В качестве аналитических линий использовали Kα палладия и Lα вольфрама выделяемые кристаллом-анализатором LiF 220. Регистрацию интенсивности их излучения осуществляли сцинтилляционным (для палладия) и запаянным ксеноновым совместно с пропорциональным проточным (для вольфрама) детекторами. Были подобраны условия измерений, оптимальные для 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 аппаратурная относительная погрешность скорости счета для Lα вольфрама при содержании 20 % составила 0,03 % и для Kα палладия с содержанием 80 % - 0,035 %.

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

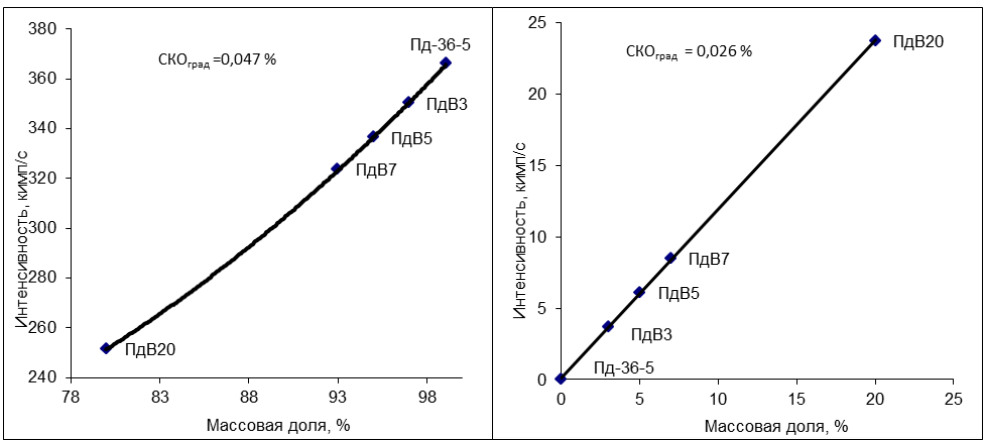


Рис.1. Градуировочные зависимости для определения массовой доли палладия (слева) и массовой доли вольфрама (справа)

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 таблице 3.

Таблица 3 - Значения показателей точности методики РФА при доверительной вероятности Р = 0,95

массовая доля в процентах

Элемент	Диапазон измерений определяемого элемента	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), ± ?л	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R_л}$
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

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

Для коррекции аппаратурного дрейфа перед проведением анализа выполняют измерение мониторного образца. Учет аппаратурного дрейфа выполняется автоматически. После измерения интенсивности аналитических линий вольфрама и палладия происходит автоматический расчет результата анализа. Контроль точности определений проводят 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 определения палладия в 1,5 – 2,5 раза превосходит точность комплексонометрического метода (таблицы 2 и 3). Поэтому при наличии возможности подготовки соответствующей пробы, использование метода РФА является предпочтительным.

Заключение

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 после ковки и проката вырубают два диска.

При производстве сплава марки ПдВ-20 слитки получают методом обратной вытяжки из расплава, а методика пробоотбора, существующая на АО «ЕЗ ОЦМ», 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 по времени займет около четырех часов. Поэтому анализ сплава состава ПдВ-20 выполняют 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 в АО «ЕЗ ОЦМ». Повышение точности анализа уменьшило вероятность возникновения ошибок при установлении соответствия сплавов маркам.

Список литературы

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.

3. СТО 00195200-015-2007. Сетки улавливающие тканые из палладиевых сплавов.

4. ГОСТ 12550.1-82. Сплавы палладиево-иридиевые. Метод определения палладия.

5. Юфа Т. П., Осинцева А. А., Яблонская Н. Г. Объемный метод определения палладия в сплавах. - М.: Металлургия. Труды 8-го совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов, 1971 – С. 201-204.

6. ГОСТ 8.531. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

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.

10. РМГ 61-2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

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 рентгеноспектральным флуоресцентным методом.

Сведения об авторах

Лисиенко Мария Дмитриевна; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; начальник лаборатории спектрального анализа Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – атомно-эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, изготовление стандартных образцов состава; m.lisienko@ezocm.ru; тел. +7(343) 311-46-44.

Луцак Анна Константиновна; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; начальник лаборатории физико-химических методов Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; a.lucak@ezocm.ru.

Анчутина Елена Анатольевна; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; кандидат химических наук; руководитель группы стандартных образцов лаборатории спектрального анализа Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – разработка стандартных образцов, анализ состава драгоценных металлов и сплавов на их основе; система менеджмента качества производства стандартных образцов.

Кострикова Татьяна Петровна; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; инженер-рентгенолог лаборатории спектрального анализа Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ.

Моричева Наталья Александровна; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; инженер лаборатории физико-химических методов Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – методы потенциометрического титрования серебра, титриметрические методы определения драгоценных металлов.

Мазалецкий Александр Гуриевич; АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»; ведущий инженер группы стандартных образцов лаборатории спектрального анализа Центральной аналитической лаборатории; область научных интересов – металлургия драгоценных металлов и сплавов на их основе.

Статья «Разработка стандартных образцов и методик анализа палладиево-вольфрамовых сплавов» в настоящее время передана для публикации в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов.» №9. 2016.