

А. В. БАБАЕВА, В. И. БЕЛОВА и С. А. БОРОВИК

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ИРИДИЯ И РОДИЯ В ПЛАТИНОВЫХ ПРЕПАРАТАХ

Настоящее исследование выполнено в связи с необходимостью быстро и достаточно точно определять примеси металлов платиновой группы в полупродуктах аффинажа платины.

Литературные данные по спектральному количественному определению платиновых металлов бедны. Среди них наиболее близки к нашей задаче работы Гольдшмидта и Петерса (1), Герляха и Швейцера (2) и Нэдлера (3). Почти во всех этих исследованиях авторы изучали сплавы благородных металлов.

Герлях и Швейцер, применяя метод гомологических пар, дали методику анализа сплавов платины с иридием и родием в сравнительно широких интервалах изменения концентраций. Нижним пределом для родия была концентрация 0.5%, для иридия — 0.3%.

Мы поставили себе задачей определение в комплексных соединениях платины примесей иридия и родия при концентрациях последних ниже 0.3%.

В нашем распоряжении имелся спектрограф Хильгера (средняя модель) с кварцевой оптикой. Применен был метод трех стандартов с последующим фотометрированием на микрофотометре с селеновым фотоэлементом.

В первой стадии работы в качестве источника света была применена дуга постоянного тока в 110 В при силе тока в 6 ± 0.5 А. Ширина щели 0.01 мм. Анализируемая проба вводилась в виде сухих солей в кратер угольного анода диаметром 3.5 мм, в количестве 0.005—0.0025 г металла (в зависимости от концентрации определяемых металлов), что соответствует количеству иридия или родия от $5 \cdot 10^{-8}$ до $12.5 \cdot 10^{-6}$ г.

Стандарты готовились путем растворения хлороплатинита калия или аммония и соответствующих солей родия и иридия.

Растворы стандартов выпаривались и тщательно растирались. Линиями сравнения служили линии основного вещества — платины. В качестве пар линий, отношение интенсивностей которых менялось с концентрацией, были выбраны пары линий для промежутков концентраций 0.5—0.05%:

Ir—3220.79 Å и Pt—3212.0 Å.

Для концентрации ниже 0.05% удобно пользоваться парой Ir—2543.98 Å и Pt—2546.2 Å.

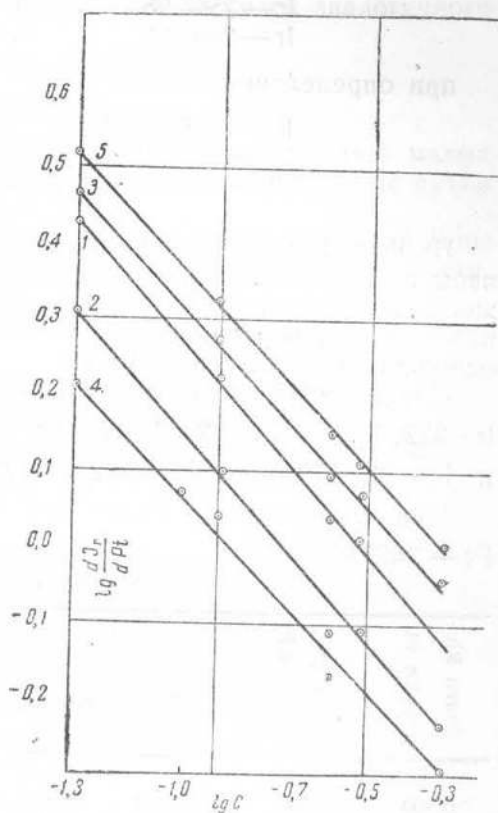
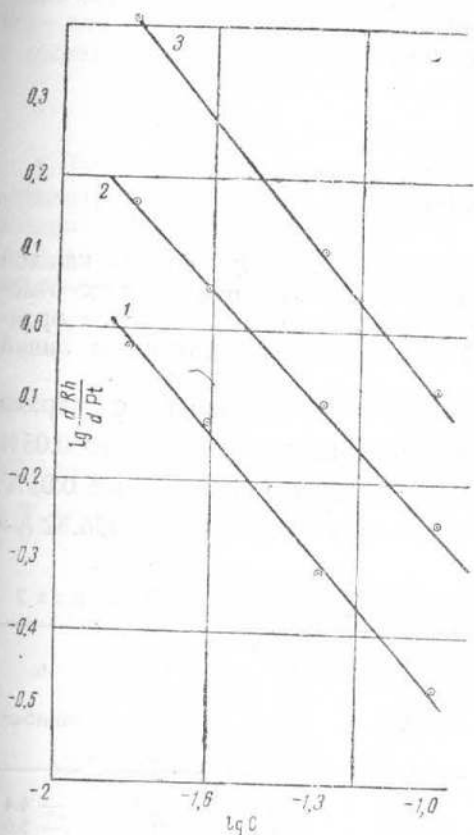
При определении родия можно пользоваться только одной родиевой линией 3396.8 Å, так как две другие аналитические линии лежат в циановых полосах.

В качестве линии сравнения бралась платиновая линия с длиной волны 3367.0 Å.

Средняя вероятная ошибка при определении иридия и родия в дуге составляет по нашим исследованиям 10—20%. Нижний предел определяемых концентраций родия в платине 0.01%.

Для иридия ниже 0.01% возможны полуколичественные определения.

Работа с дугой, помимо невозможности добиться большой точности и стандартности, имеет еще тот недостаток, что приходится испарять большое количество благородных металлов, что при массовых анализах может сделать этот путь анализа мало пригодным.



Фиг. 1. Калибровочные графики для пар линий родия и платины

1. Rh — 3434.90 Å,	Pt — 3427.92 Å
2. Rh — 3396.82 „	Pt — 3427.92 „
3. Rh — 3658.0 „	Pt — 3698.80 „

Фиг. 2. Калибровочные графики для пар линий иридия и платины

1. Ir — 3223.79 Å	Pt — 3230.29 Å
2. Ir — 2924.81 „	Pt — 2921.38 „
3. Ir — 2694.72 „	Pt — 2674.55 „
4. Ir — 2545.68 „	Pt — 2549.00 „
5. Ir — 2502.99 „	Pt — 2505.93 „

Поэтому в дальнейшем мы перешли к искре.

Колебательный контур собран был по обычной схеме из трансформатора на 220/12000 V, самоиндукции 0.5 мН, емкости 0.005 μ F и искрового промежутка в 3.5 мм. Время экспозиции определялось в зависимости от состава пробы — от 15 до 45 сек. Предварительное обьискривание пробы длилось 3—5 сек. Спектры фотографировались на фотопластинках ортохром, чувствительностью 200 по ХД. Electroдами служили очищенные угли. В нижнем электроде диаметром 3 мм делалось по всей поверхности углубление высотой 0.4—0.5 мм.

Сухая проба закреплялась на этом электроде при помощи капли коллодия и затем тщательно впрессовывалась притиранием угля на стеклянной

пластинке. Верхний электрод имел форму иглы. Каждая проба снималась три раза, каждый раз с новым наполнением.

Количество металла, наносимого в виде соли каждый раз на электрод, было около 0.003 г.

В качестве линий сравнения могут служить:
при определении иридия:

Ir — 3220.79 Å	и	Pt — 3230.29 Å
Ir — 2924.81 „	„	Pt — 2921.38 „
Ir — 2694.22 „	„	Pt — 2674.55 „
Ir — 2543.98 „	„	Pt — 2549.00 „
Ir — 2502.99 „	„	Pt — 2505.93 „

при определении родия:

Rh — 3396.82 Å	и	Pt — 3427.92 Å
Rh — 3434.90 „	„	Pt — 3427.92 „
Rh — 3657.99 „	„	Pt — 3698.80 „

На фиг. 1 и 2 показаны образцы калибровочных графиков для каждой пары линий, взятых с одного и того же негатива. На оси абсцисс отложены логарифмы концентраций определяемых элементов, а на оси ординат — логарифмы отношения отклонений гальванометра для пары линий основного вещества и примеси.

Среди этих пар наилучшие результаты получались с парами Ir — 3220.79 Å и Pt — 3230.29 Å для концентрации иридия от 0.5 до 0.05% и Ir — 3220.79 Å и Pt — 3212.00 Å для концентрации иридия ниже 0.05%.

При определении родия мы остановились на паре Rh — 3396.82 Å и Pt — 3427.92 Å.

Таблица 1

Взято Rh в % к Pt	Получено Rh в % к Pt	Отклонение	% ошибки
0.500	0.530	+0.030	+ 6.0
0.400	0.360	-0.040	-10.0
0.300	0.290	-0.010	- 3.3
0.275	0.250	-0.025	- 9.0
0.200	0.220	+0.020	+10.0
0.150	0.120	-0.030	-20.0
0.075	0.065	-0.010	-13.3
0.065	0.072	+0.007	+10.7
0.050	0.044	-0.006	-12.0
0.040	0.038	-0.002	- 5.0
0.030	0.030	0.000	0
0.020	0.021	+0.001	+ 5.0
0.0175	0.0152	-0.0023	-14.2
0.0140	0.0110	-0.003	-21.1
0.0070	0.0073	+0.003	+ 4.3
0.0040	0.0045	+0.005	+12.5
0.0030	0.0026	-0.004	-13.3

Средняя вероятная ошибка $\pm 8.5\%$

Таблица 2

Взято иридия в % к Pt	Получено иридия в % к Pt	Отклонение	% ошибки
0.450	0.470	+0.020	+ 4.4
0.400	0.380	-0.020	- 5.0
0.300	0.260	-0.040	-13.3
0.350	0.330	-0.020	- 5.7
0.250	0.260	-0.050	-20.0
0.175	0.179	+0.004	+ 2.2
0.125	0.120	-0.005	- 5.0
0.150	0.160	+0.010	+ 6.6
0.100	0.105	+0.005	+ 5.0
0.085	0.087	+0.002	+ 2.3
0.080	0.082	+0.002	+ 2.5
0.070	0.067	-0.003	- 4.3
0.060	0.051	-0.009	-15.0
0.050	0.047	-0.003	- 6.0
0.035	0.032	-0.003	- 8.6
0.030	0.025	-0.005	-16.6
0.0225	0.026	+0.0035	+15.0
0.010	0.0105	+0.0005	+ 5.0
0.009	0.0077	-0.0013	-14.4
0.005	0.0058	+0.0008	+16.0
0.0015	0.0017	+0.0002	+13.3

Средняя вероятная ошибка $\pm 7.8\%$

При концентрациях родия ниже 0.005% удобно пользоваться также парой Rh — 3434.9 Å и Pt — 3427.92 Å.

В табл. 1 и 2 приведены результаты определений родия и иридия по описанному выше методу.

Погрешность при повторных определениях одной и той же пробы как для родия, так и для иридия не превышает 4.5%.

При анализе аммонийных или натриевых солей двухвалентной платины или соответственно солей четырехвалентной платины пары аналитических линий остаются прежними. Ход калибровочных кривых также сохраняется, если для построения их пользоваться стандартами из солей аналогичного с исследуемым объектом состава.

Выводы

1. Разработана методика количественного спектрального анализа малых концентраций иридия и родия в полупродуктах аффинажа платины путем введения сухих солей в искровой разряд.

2. Средняя вероятная ошибка при определении родия и иридия этим методом не превышает 9%, что удовлетворяет запросам промышленности.

Поступило в редакцию 3 декабря 1941 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдшмидт, Петерс. Изв. Сект. платины, 12, 169 (1935) (перевод О. Е. Звягинцева).
2. W. Gerlach, E. Schweitzer. Z. anorg. Chem. 181, 103 (1929).
3. В. В. Нэдлер. ЖТФ 6, 553 (1936).