

А. В. БАБАЕВА, В. И. БЕЛОВА и Л. А. НАЗАРОВА

СПЕКТРАЛЬНОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ПЛАТИНЕ, ПЛАТИНЫ В ПАЛЛАДИИ И РОДИЯ В ИРИДИИ

Аффинаж благородных металлов требует постоянного контроля промежуточных стадий процесса. Этот контроль должен проводиться не только с известной степенью точности, но и достаточно быстро, чтобы не задерживать следующих технологических операций. Требованию быстроты и достаточной точности при малых содержаниях примесей в аффинируемом благородном металле или в полупродукте его аффинажа удовлетворяет спектральный анализ.

В предыдущей нашей статье (см. стр. 168) освещен вопрос об условиях спектрального определения малых количеств иридия и родия в платиновых препаратах. Настоящее исследование посвящено определению палладия в платине при содержании палладия 10—0.001%, платины в палладии при содержании платины 5—0.001% и родия в иридии при содержании родия 1—0.001%.

Задача определения иридия в родиевых препаратах осталась пока не решенной. При содержании иридия в родии ниже 0.3%, ни одна из аналитических линий иридия в применяемых нами условиях возбуждения не появлялась на спектрограмме с такой интенсивностью, чтобы возможно было провести фотометрирование с необходимой точностью.

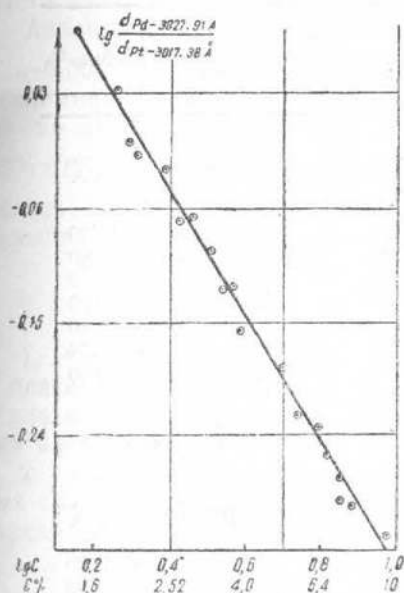
Как и в предыдущем исследовании, в качестве источника света применялась конденсированная искра. Колебательный контур был собран по той же схеме. Исследование производилось с помощью кварцевого спектрографа Хильгера (средняя модель). Применен был метод трех стандартов. Исследуемые пробы и стандарты составлялись из точно приготовленных растворов спектрально чистых солей. Смеси растворов выпаривались, и сухой остаток тщательно растирался и перемешивался. Проба наносилась на нижний угольный электрод так, как это указывалось в предыдущей статье. Угольные электроды очищались нагреванием их до 2650—2750° пропусканием через них мощного тока в течение нескольких секунд (15—20). Пробы на угле обыскривались предварительно в течение 10—15 сек. Экспозиция длилась от 1 до 3 мин. Как и прежде, фотометрирование производилось на фотометре с селеновым фотоэлементом. Линиями сравнения служили линии основного вещества.

При определении палладия в платине и платины в палладии исходными веществами являлись спектрально чистые хлоропалладит и хлороплатинит аммония.

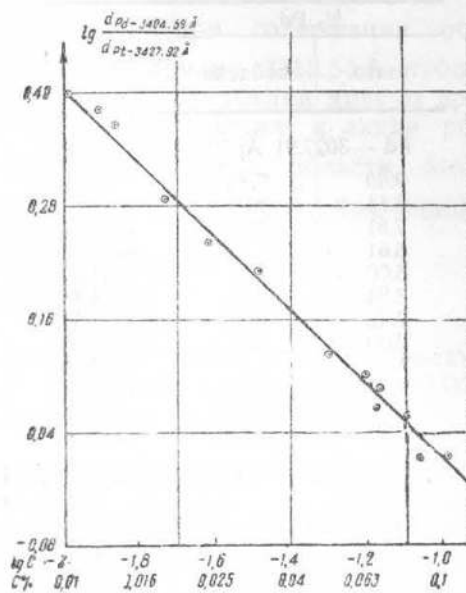
Из многих рассмотренных пар линий при определении палладия в интервалах концентраций последнего 5—0.7% наиболее приемлемыми оказались линия палладия 3027.91 Å и линия платины 3017.88 Å, а также пара линий Pd—3404.59 Å и Pt—3427.92 Å при содержании палладия 0.7—0.001%.

Калибровочные кривые с разбросом точек для синтетических смесей представлены на фиг. 1 и 2. Результаты анализов даны в табл. 1.

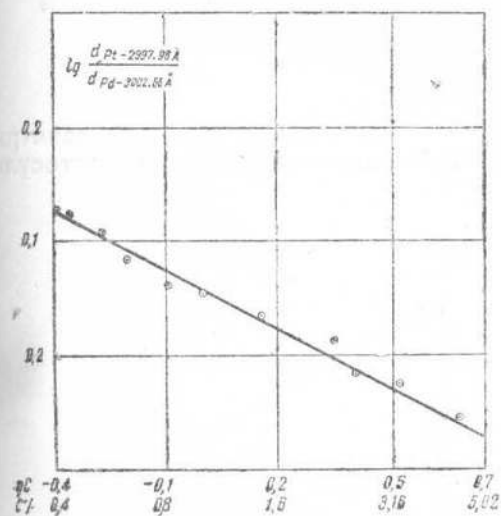
Ход калибровочных кривых, вычерченных на основании данных фотометрирования различных пар линий платины и палладия, показал, что



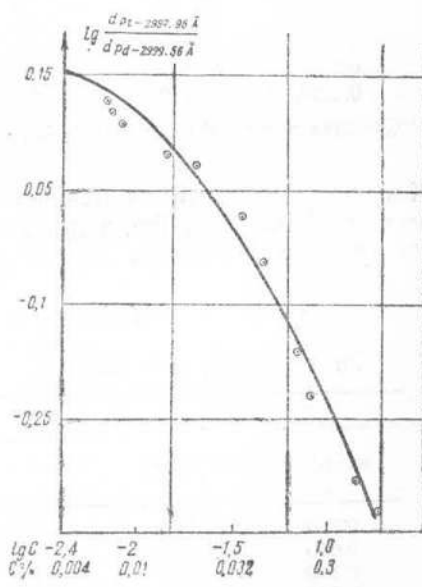
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

наиболее приемлемыми линиями при определении платины в палладии следует считать линию платины 2997.96 Å и линию палладия 3002.66 Å при содержании платины 5—0.2%. Ниже 0.2% хорошие результаты получаются при сравнении интенсивности пары линий Pt—2997.96 Å и Pd—2999.56 Å (фиг. 3 и 4).

При определении родия в иридии стандарты и исследуемые пробы готовились из спектрально чистых хлорородиата и хлороиридата аммония.

Таблица 1

‰ Pd		Ошибка, ‰
взято	найдено	
Pd — 3027.91 Å; Pt — 3017.88 Å		
9.40	8.85	— 6.92
8.51	9.06	+ 6.57
7.61	7.65	+ 0.53
6.61	6.33	— 6.20
5.00	5.55	+11.00
3.84	3.82	— 6.54
2.42	2.44	+ 0.83
2.00	2.08	+ 4.00
1.50	1.42	— 5.33
1.335	1.120	—16.05
0.750	0.835	+12.10
0.66	0.573	—13.90

Средняя вероятная ошибка $\pm 5.00\%$

Pd — 3404.59 Å; Pt — 3427.92 Å

0.60	0.590	— 1.67
0.483	0.490	+ 1.44
0.445	0.460	+ 3.33
0.200	0.191	— 4.50
0.085	0.0995	+17.10
0.079	0.077	— 2.53
0.060	0.0581	— 3.16
0.020	0.016	—20.00
0.0126	0.0112	—11.10

Средняя вероятная ошибка $\pm 4.8\%$

Таблица 2

‰ Pt		Ошибка, ‰
взято	получено	
Pt — 2997.96 Å; Pd — 3002.66 Å		
3.33	2.96	—11.40
2.86	2.71	— 5.60
2.22	1.70	—23.00
1.42	1.35	— 5.00
1.10	1.05	— 4.50
0.62	0.73	+17.74
0.55	0.50	0.00

Средняя вероятная ошибка $\pm 6.4\%$

Pt — 2997.96 Å; Pd — 2999.56 Å

0.080	0.091	+13.00
0.045	0.040	—11.20
0.020	0.017	—15.00
0.008	0.010	+25.00
0.004	0.0045	+12.50

Средняя вероятная ошибка $\pm 10.22\%$

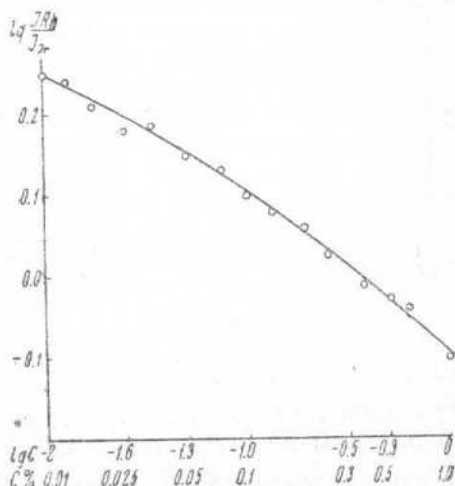
Хлорородиат аммония очищался путем перевода через гексанитрит по методу Лебединского, а хлороиридат по видоизмененному нитритосульфидному методу Гиббса.

Таблица 3

Rh — 3396.82 Å; Ir — 3310.54 Å

в ‰ Rh		Ошибка, ‰
взято	получено	
0.850	1.100	+28.00
0.650	0.620	— 4.80
0.400	0.380	— 5.20
0.300	0.220	—36.30
0.200	0.190	— 5.20
0.130	0.110	+18.20
0.054	0.060	+10.00
0.030	0.037	+23.30
0.010	0.012	+12.00
0.006	0.054	—11.11
0.003	0.0037	+23.30

Средняя вероятная ошибка $\pm 10.74\%$



Фиг. 5

При анализе проб с содержанием родия ниже 0.05% электрод дважды в течение опыта наполнялся порошком анализируемого вещества, а при содержании родия 0.025% и ниже требовалось тройное наполнение, чтобы получить линии достаточной для фотометрирования интенсивности.

Аналитическими парами линий выбраны (при содержании родия 1.0—0.001%) линия родия 3396.82 Å и линия иридия 3310.54 Å (табл. 3). Эти линии находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга, но по интенсивности выбранная линия иридия ближе к линии родия 3396.82 Å, чем какая-либо другая, лежащая в этой области. Можно пользоваться также парой Rh — 3434.90 Å и Ir — 3437.05 Å. Ход одной из калибровочных кривых показан на фиг. 5.

Выводы

1. Разработаны условия спектрального определения палладия в платине и платины в палладии при содержании палладия в платине 10—0.001% и платины в палладии 5—0.001%. Средняя вероятная ошибка определения не превышает 6.5%.

2. Разработаны условия спектрального определения родия в иридиевых солях при содержании родия 1—0.001%. Средняя вероятная ошибка определения родия в указанном интервале концентраций составляет 11%.

Поступило в редакцию 15 декабря 1942 г.