Методы и объекты химического анализа, 2008, т. 3, № 2, С. 163–166.

Определение массовой доли Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se в пробах материалов на основе меди и фосфора методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой

В. И. Маншилин, Е. К. Винокурова, А. И. Дорошенко

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов пр. Лагутенко, 14, 83086 г. Донецк; e-mail: ifhl@ikm.com.ua

Поступила: 09 августа 2007 / Принята к опубликованию: 16 января 2008

Предложена методика определения массовой доли (%) Pb (0,03–0,2), Sn (0,05–0,2), Fe (0,05–0,2), Bi (0,003 – 0,01), Sb (0,005–0,02), As (0,005–0,02), Al (0,01–0,03), Mn (0,05–0,2), Ni (0,08–0,3), Si (0,03–0,1), Te (0,003–0,01), Zn (0,05–0,2), Se (0,003–0,01) в пробах материалов на основе меди и фосфора (≤ 25%) атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом. Методика аттестована совместно с ГП "Донецкстандартметрология", приведены ее метрологические характеристики. Предложенная методика позволяет обеспечить аналитический контроль производства материалов на основе меди и фосфора в соответствии с требованиями EN 1981:2003 (E).

V.I. Manshilin, E.K. Vinokurova, A.I. Doroshenko. Determination of mass fraction of Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se in samples of material on the base of copper and phosphor using the ICP spectrometry *– The procedure of determination of mass fraction (%) of Pb (0,03–0,2), Sn (0,05–0,2), Fe (0,05–0,2), Bi (0,003–0,01), Sb (0,005–0,02), As (0,005–0,02), Al (0,01–0,03), Mn (0,05–0,2), Ni (0,08–0,3), Si (0,03–0,1), Te (0,003–0,01), Zn (0,05–0,2), Se (0,003–0,01) in the samples of copper- and phosphor- based materials (≤ 25%) using ICP-AES method is proposed. The procedure is certified jointly with a GP Donetskstandartmetrologiya. Its metrological performance is given. The procedure proposed allows providing analytical control of manufacturing of copper and phosphor based materials according to the requirements of EN 1981:2003 (E).*

Ключевые слова: *материалы на основе меди и фосфора · атомно-эмиссионный с индукционной плазмой метод · определение Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se*
Keywords: *Copper and phosphor based materials · ICP-AES method · determination of Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se*

Материалы на основе меди и фосфора широко используются в промышленности в качестве лигатуры для производства припоев, бронзы, а также как раскислители. В отличие от отечественной продукции, содержащей не более 9,5% фосфора [1], за рубежом производят материалы на основе меди и фосфора, содержащие до 15% фосфора, в которых регламентируется содержание примесей Al, Pb, Sn, Mn, Ni, Se, Si, Te и Zn [2]. При определении этих элементов атомно-эмиссионным с индукционной плазмой (АЭС с ИнП) методом отмечаются спектральные наложения линий висмута и меди, а также не обеспечиваются нижние границы определяемых концентраций гидридообразующих элементов (Sb, Se, As, Sn, Te, Bi). Решить задачу одновременного определения вышеуказанных элементов из одного раствора без использования гидридной приставки возможно с использованием методов предварительного разделения и концентрирования, выбор которых обусловлен наличием значительных количеств фосфора в пробе (до 25%). Для ускорения и оптимизации всего анализа в качестве метода разделения и концентрирования могут быть использованы электролитическое отделение меди (это позволит параллельно из той же навески пробы проводить и электрогравиметрическое определение меди), а также метод соосаждения для снижения предела обнаружения примесей методом АЭС с ИнП.

Целью данной работы являлось снижение пределов обнаружения АЭС с ИнП метода определения Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se в высокофосфористых медных сплавах, а также метрологическая аттестация разработанной методики. Методики определения Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn и Se в отечественном нормативном документе [3] отсутствуют. Работа проводилась сов-

© В.И. Маншилин, Е.К. Винокурова, А.И. Дорошенко

местно с ГП "Донецкстандартметрология" в соответствии с предварительно согласованной программой аттестации методики выполнения измерений (МВИ).

Материалы и методика исследования

В работе использовались реагенты квалификации не ниже "ч.д.а.". Контроль эффективности разделения микро- и макроэлементов электролизом и методом соосаждения проводили методом АЭС с ИнП на спектрометре "PS-4" фирмы "Baird" (США) со спектральной областью полихроматора 170–800 нм. Использовали резонансные линии исследуемых элементов соответственно (в нм): Pb – 220,3; Sn – 189,9; Fe – 238,2; Bi – 306,7; Sb – 217,5; As – 197,2; Al – 308,2; Mn – 293,3; Ni – 231,6; Si – 288,1; Te – 214,2; Zn – 206,2; Se –196,1. Рабочая частота генератора составляет 27,12 мГц при максимальной выходной мощности 2,5 кВт. Тип распылителя – уголковый. Оптимальные расходы аргона составили (дм^3/мин): охлаждающего – 14; плазмообразующего – 0,69; транспортирующего аэрозоль – 0,84 при расходе анализируемого раствора 1,4 см^3/мин. Автоматическая настройка полихроматора осуществлялась по излучению ртутной лампы ("центровка полихроматора"). Градуировочные растворы готовили путем разбавления стандартных образцов ионов металлов (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, г. Одесса).

Электролитическое отделение меди проводили на электролизной установке с сетчатыми платиновыми электродами при силе тока 2,0–2,5 А при перемешивании.

Результаты исследований и их обсуждение

Предварительными исследованиями было установлено наличие спектрального влияния макроколичеств меди (λ = 306,89 нм) на определение микроколичеств висмута (λ = 306,77 нм). Определению висмута с использованием других аналитических линий (223,06 нм; 222,83 нм; 206,17 нм) также мешает медь.

Так как прямое (без отделения меди) определение всех аналитов в диапазонах концентраций, отвечающих требованиям [2], невозможно, для снижения нижней границы определяемых концентраций методом АЭС с ИнП нами было исследовано соосаждение ионов Pb(II), Sn(IV), Fe(III), As(V), Sb(V), Bi(III) и Al (III) на подходящем коллекторе, в сочетании с электролитическим отделением меди.

Наиболее широко применяемые коллекторы (гидроксиды железа и алюминия, диоксид марганца) в данном случае не могли быть использованы, т.к. железо, алюминий и марганец входят в перечень 13 определяемых элементов. Нами в качестве коллектора для соосаждения исследуемых примесей был предложен гидроксид лантана(III). Предварительными опытами было показано, что на этом коллекторе практически полностью соосаждаются ионы Pb(II), Bi(III) Sn(IV), Sb(V), As(V) в присутствии значительных количеств Cu(II).

Однако при анализе материалов на основе меди и фосфора (5–25)% соосаждение Sb(V), As(V), и Al(III) не происходит, вероятно, вследствие образования фосфата лантана и растворимых фосфатов аналитов.

Сложная основа высокофосфористых медных сплавов также не позволила использовать в качестве коллектора для группового соосаждения всех определяемых элементов соли магния(II). В табл. 1 представлены результаты исследования степени соосаждения группы элементов с солями магния в качестве коллектора (в виде кристаллического осадка $MgNH_4PO_4$). В присутствии макроколичеств фосфат-ионов степень соосаждения Pb(II), Bi(III), Sn(IV), Fe(III), As(V), Al (III) составляет 70–97%, а Sb(V) в этих условиях практически не соосаждается.

Таким образом, известные стандартные методики соосаждения определяемых элементов с целью их отделения от основы и концентрирования для последующего АЭС с ИнП определения не могут быть применены в данных условиях. Более перспективным оказался способ отделения меди электролизом [4] и определение аналитов в электролите. Экспериментально было доказано, что присутствие в сплаве фосфора ($\leq$ 25%) не мешает количественному выделению меди(II) из растворов.

В электролите после отделения меди количественно остаются Sn(IV), Fe(III), Al(III), As(V), Sb(V), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Te(VI), Se(VI), Si(IV). Свинец

Таблица 1. Оценка эффективности соосаждения аналитов на коллекторе $Mg(NH_4)PO_4$ (n = 6, P = 0,95)

Элемент	Введено, мг	Найдено, (% отн. от введенного)
Pb	1,0	86
Bi	0,050	97
Sn	1,0	75
Fe	1,0	86
As	0,10	90
Al	0,20	71
Sb	0,10	0

частично осаждается на аноде в виде PbO_2, но легко растворяется в кислоте и присоединяется к электролиту. Висмут(III) количественно осаждается на катоде совместно с медью, но отделяется от нее соосаждением на гидроксиде лантана. В результате все 13 аналитов определяются из одного раствора (одной навески) методом АЭС с ИнП. Разработанная методика АЭС с ИнП определения Pb, Sn, Fe, Al, Bi, As, Sb, Mn, Ni, Zn, Te, Se, Si заключается в следующем.

Навеску пробы массой 2 г растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Полученный раствор разбавляют водой до 150 $см^3$, погружают сетчатые платиновые электроды и проводят электролиз при силе тока 2,5 А в течение двух часов. По окончании электролиза, не выключая тока, поднимают элетроды из раствора, промывают их водой, а затем выключают ток. Катод с осадком меди, содержащей висмут, помещают в пустой стакан вместимостью 250 $см^3$. Анод обрабатывают 10 $см^3$ горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, промывают водой, собирая раствор в стакан с раствором после электролиза.

В стакан с катодом приливают 50 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют медь при нагревании. Катод обмывают водой. К полученному раствору меди приливают 10 $см^3$ раствора лантана азотнокислого, добавляют водный раствор аммиака до образования синего аммиаката меди и выдерживают в теплом месте в течение 30 минут для коагуляции осадка. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой. Осадок на фильтре растворяют в 10 $см^3$ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1, присоединяют раствор к раствору после электролиза. Полученный раствор упаривают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, разбавляют водой до метки, перемешивают и распыляют в плазму. Градуировочные растворы содержат матричные элементы (медь и фосфор) и проводятся через весь ход анализа. Этот прием позволяет учесть (компенсировать) возможные влияния лантана на интенсивность эмиссии аналитов, фосфора – на вязкость анализируемых растворов и др.

Для расчета метрологических характеристик предложенной методики был проведен активный эксперимент с использованием синтетических смесей, приготовленных с применением одноэлементных СО (ДСЗУ) в виде растворов. Синтетические смеси содержали 80% меди и 20% фосфора.

В течение месяца было получено по 30 результатов анализа в двух параллельных определениях, каждое из которых было выполнено из отдельной навески. По результатам эксперимента методика была аттестована ГП “Донецкстандартметрология” (свидетельство об аттестации МВИ № 20-11-2007 от 01.03.07 г. и № 012 от 28.09.2007 г.). Проверка правильности результатов проводилась с применением синтетической смеси. Полученные данные представлены в табл. 2.

Метрологические характеристики разработанной методики обобщены в табл. 3 в сравнении с характеристиками точности стандартизованных методик (спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия). Как видно из табл. 3, метрологические характеристики разработанной нами методики не уступают стандартизованным методам. Разработанная методика позволяет одновременно определять содержание 13 элементов, в том числе, гидридообразующих Sb, Sn, As, Bi, Se, Te, из одной навески. При этом предложенный способ отделения основы (меди) электролизом не только способствует повышению селективности спектрального определения элементов-примесей, но и позволяет одновременно проводить электрогравиметрическое определение меди. Нижняя граница определяемых концентраций элементов-примесей составляет (в мкг/$см^3$): Zn, Fe, Mn, – 0,01; Sn, Sb, As, Se, Te, Ni, Si, Al – 0,1; Bi, Pb – 1,0.

Таблица 2. Результаты анализа синтетической смеси (Cu – 80%; P – 20%) (n = 30, P = 0,95)

Определяемый элемент	Введено, %	Найдено, %
Pb	0,0750	0,0751
Sn	0,100	0,100
Fe	0,100	0,100
Bi	0,00500	0,00499
Sb	0,0100	0,0100
As	0,100	0,100
Al	0,200	0,199
Mn	0,100	0,100
Ni	0,150	0,150
Si	0,0500	0,0501
Te	0,00500	0,00499
Zn	0,100	0,100
Se	0,00500	0,00499

Примечание: n – число результатов анализа, каждый из которых получен как среднее арифметическое из двух параллельных определений (навесок).

Таблица 3. Сравнительная оценка метрологических характеристик разработанной и стандартизованных методик анализа сплавов на медной основе (n = 30, P = 0,95)

Определяемый элемент	Диапазон измерений массовых долей определяемых элементов, %	Нормативы точности, массовая доля, %			
		d		D	
		1	2	1	2
Свинец	0,03–0,20	0,008	0,005–0,01	0,01	0,007–0,014
Олово	0,05–0,20	0,01	0,008	0,01	0,01
Железо	0,05–0,20	0,01	0,008–0,015	0,01	0,01–0,04
Висмут	0,003–0,010	0,0008	0,0006–0,001	0,001	0,0008–0,0014
Сурьма	0,005–0,020	0,001	0,001–0,002	0,002	0,001–0,003
Мышьяк	0,005–0,020	0,002	0,001–0,002	0,003	0,001–0,004
Алюминий	0,01–0,030	0,005	0,003–0,010	0,01	0,004–0,02
Марганец	0,05–0,20	0,01	0,01–0,015	0,01	0,01–0,02
Никель	0,08–0,30	0,01	0,01–0,012	0,01	0,01–0,03
Кремний	0,03–0,10	0,01	0,008–0,01	0,01	0,01–0,02
Теллур	0,003–0,010	0,001	отсутствует	0,001	отсутствует
Цинк	0,05–0,20	0,01	0,008–0,01	0,01	0,01–0,02
Селен	0,003–0,010	0,001	0,0008	0,001	0,001

Примечания:
d – абсолютное допускаемое расхождение результатов параллельных определений; D – абсолютное допускаемое расхождение результатов анализа; 1 – метрологические характеристики разработанной методики; 2 – метрологические характеристики станадартизованных методик для сплавов на медной основе: ГОСТ 1652.1-77 ÷ ГОСТ 1652.13-77; ГОСТ 1953.1-79 ÷ 1953.17-79; ГОСТ 15027.1-77 ÷ ГОСТ 15027.14-77; ГОСТ 27981.5-88; ДСТУ 3367-96 ÷ ДСТУ 3367.5-96 (ГОСТ 6674.1-96 ÷ ГОСТ 6674.5-96)

Заключение

Разработанная методика анализа позволяет определять (в %) Pb (0,03–0,2), Sn (0,05–0,2), Fe (0,05–0,2), Bi (0,003–0,01), Sb (0,005–0,02), As (0,005–0,02), Al (0,01–0,03), Mn (0,05–0,2), Ni (0,08–0,3), Si (0,03–0,1), Te (0,003–0,01), Zn (0,05–0,2), Se (0,003–0,01) в материалах на основе меди и фосфора (до 25%) с погрешностью, не уступающей стандартизованным методикам.

Авторы выражают благодарность М.В. Карпенко и И.Г. Якушевой за помощь в проведении эксперимента и участие в обсуждении результатов.

Литература

1. *ДСТУ 2530-94 (ГОСТ 4515-93*). Сплави мідно-фосфористі. Технічні умови. – Київ: Держстандарт України, 1994. – 6 с.
2. *EN 1981:2003E.* Copper and copper alloys Master alloys.
3. *ДСТУ 3367.096 ÷ ДСТУ 3367.5-96 (ГОСТ 6674.0-96÷ГОСТ 6674.5-96)* Сплави мідно-фосфористі. Методи аналізу. – Київ: Держстандарт України, 1996.–111 с.
4. *ГОСТ 27981.1-88.* Медь высокой чистоты. Методы атомно-спектрального анализа. – М: Изд-во стандартов, 1989. – 132 с.