Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т. 4, № 2, С. 127–129.

Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного действия

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

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов, пр. Лагутенко 14, 83086, г. Донецк, Украина

Поступила: 31 октября 2009 / Принята к опубликованию: 05 ноября 2009

Разработана и аттестована экспрессная методика определения массовой доли сурьмы и висмута (от 0,005 до 0,02%) в серебряных припоях на основе олова и свинца атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного действия. Методика включена в ТУ У 322-500-3-96 "Припои серебряные. Технические условия" и успешно применяется при контроле качества готовой продукции.

***Manshilin V.I., Vinokurova E.K., Doroshenko A.I. Determination of antimony and bismuth in silver solder samples using ICP atomic emission spectrometry method with application of continuous hydride generator** – It has been developed and assessed the express procedure for determination of the antimony and bismuth mass fraction (0,005% to 0,02%) in silver solder on the base of tin and lead by ICP method using continuous hydride generator. The procedure is included in ТУ У 322-500-3-96 "Silver solders. Specifications" and used successfully in quality control of finished products.*

Ключевые слова: *серебряные припои на основе олова и свинца, атомно-эмиссионный с индукционной плазмой метод, гидридный генератор, определение сурьмы и висмута*
Keywords: *silver solders on the base of tin and lead, ICP method, hydride generator, determination of antimony and bismuth*

Химический состав серебряных припоев нормируется в [1], но в нем отсутствуют методики выполнения измерений (МВИ) многих компонентов и примесей. В связи с этим в ДонНИПИЦМ был разработан, согласован и утвержден нормативный документ [2], содержащий в качестве обязательного приложения 12 МВИ содержания основных компонентов и примесей химическим, атомно-абсорбционным (АА) и атомно-эмиссионным с индукционной плазмой (АЭС с ИнП) методами. Разработка и аттестация МВИ для серебряных припоев особенно актуальна в настоящее время, когда основной объем серебряных припоев производится из вторичного сырья.

Серебряные припои на основе олова и свинца могут содержать от 1 до 10% серебра, от 15 до 97% олова и от 40 до 80% свинца. При определении сурьмы и висмута в такой матрице, как правило, требуется предварительное отделение аналитов от мешающих элементов тем или иным способом [3, 4].

Целью настоящей работы, выполненной по заказу ДонНИПИЦМ и финансируемой за счет собственных средств, была разработка и аттестация экспрессной МВИ массовой доли сурьмы и висмута (от 0,005% до 0,02%) методом АЭС с ИнП (без предварительного отделения мешающих элементов) с применением гидридного генератора непрерывного действия. Применение этого варианта МВИ позволяет отделять аналиты от матрицы в виде газообразных гидридов непосредственно в процессе подачи анализируемого раствора в гидридный генератор, присоединенный к спектрометру.

Оборудование и методы исследования

В данной работе использовали спектрометр "PS-4" фирмы "Baird" (США).

Состав смеси для восстановления (г/дм^3): $NaBH_4$ – 20; тиомочевина – 80; NaOH – 4; тиоглеколевая кислота – 10 [5].

Состав смеси кислот для растворения пробы: к 150 см^3 раствора винной кислоты (200г/дм^3) приливают 90 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 соляной кислоты и тщательно перемешивают.

Проведение анализа. Навеску серебряного при-

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

поя массой 0,1г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 15 см^3 смеси кислот для растворения, накрывают фарфоровой чашкой и умеренно нагревают до полного растворения солей. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 40 см^3 соляной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают. Анализируемый раствор с помощью перистальтического насоса подают в гидридный генератор. Оптимальные условия анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные условия атомно-эмиссионного определения висмута и сурьмы

Спектральная область полихроматора, нм	170–800
Висмут	306,8 нм
Сурьма	217,6 нм
Рабочая частота генератора, МГц	27,12
Максимальная выходная мощность генератора, кВт	2,5
Оптимальная мощность генератора, кВт	1,00
Гидридный генератор “Plasma therm LTD” (Англия)	
Оптимальный расход аргона (дм^3/мин):	
охлаждающего	14
плазмообразующего	0,7
транспортирующего гидриды аналитов	0,65
Расход растворов (см^3/мин):	
анализируемого	3,2
смеси для восстановления	1,6

Результаты и их обсуждение

Основными компонентами серебряных припоев (кроме серебра и меди) могут быть олово, свинец, цинк, кадмий, фосфор и др. В связи с отсутствием в Украине стандартных образцов (СО) серебряных припоев необходимого состава собственного производства, экспериментальные исследования по аттестации МВИ массовой доли сурьмы и висмута (от 0,005% до 0,02%) в серебряных припоях выполняли с применением синтетической смеси с известной погрешностью приготовления. В течение месяца было получено по 30 результатов анализа сурьмы и висмута. Каждый результат анализа – среднее арифметическое из двух параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

Метрологические характеристики разработанной МВИ представлены в таблице 2 и не уступают стандартизованным МВИ [3, 4].

Прямое определение сурьмы и висмута непосредственно после растворения навески пробы (без применения гидридного генератора) было невозможно из-за мешающего влияния олова (спектральное наложение линий висмута – 306,8 нм и олова – 306,8 нм) и свинца (спектральное наложение линий сурьмы – 217,6 нм и свинца – 217,6 нм). Для применения метода с генерацией гидридов аналитов состав смеси кислот для растворения был подобран таким образом, чтобы обеспечить полное растворение пробы и стабильность полученного раствора. Смесь азотной, винной и соляной кислот отвечает этим требованиям.

Применение генерации гидридов увеличивает чувствительность метода, как минимум, в 10 раз. Существует возможность генерации гидридов аналитов без отделения матричных элементов: он предусматривает комплексообразование матричных элементов для того, чтобы они не восстанавливались атомарным водородом в генераторе гидридов. Без применения комплексообразования (стабилизации) матричных элементов (серебра, олова, свинца, меди и др.) они восстанавливаются в реакционной камере и образующийся черный осадок закупоривает реакционную камеру, делая невозможным проведение анализа. Подобранная нами смесь кислот для растворения и смесь для восстановления позволили решить эту проблему.

Таблица 2. Метрологические характеристики МВИ

Элемент	Диапазон измерений, массовая доля, %	Нормативы точности, массовая доля, %		
		d_2	D	S
Висмут	0,005–0,020	0,0017	0,0024	0,0006
Сурьма	0,005–0,020	0,0017	0,0024	0,0006

Примечание: d_2 – абсолютное допускаемое расхождение результатов параллельных определений; D – абсолютное допускаемое расхождение результатов анализа; S – стандартное отклонение.

Разработанная МВИ включена в качестве обязательного приложения в ТУ У 322-500-3-96 “Припои серебряные. Технические условия” и в течение более десяти лет успешно используется при контроле качества готовой продукции. Метрологические характеристики предлагаемой МВИ, представленные в таблице 2, не уступают стандартизованным [3, 4]. Выбор в качестве метрологических характеристик приведенных в таблице 2 нормативов точности обусловлен требованиями стандарта [6], а также удобством их практического использования при проведении оперативного контроля точности результатов испытаний (анализа). Расчет метрологических характеристик МВИ при ее аттестации выполняется в соответствии с требованиями [7].

Выводы

Разработана и аттестована экспрессная методика одновременного определения сурьмы и висмута (от 0,005% до 0,020%) в пробах серебряных припоев на основе олова и свинца методом АЭС с ИнП с применением гидридного генератора непрерывного действия. МВИ может быть применена для контроля качества как серебряных так и оловянно-свинцовых припоев.

Литература

1. *ГОСТ* 19738-74 Припои серебряные. Марки.
2. *ТУ У* 322-500-3-96 Припои серебряные. Технические условия.
3. *ГОСТ* 1429.1-77 Припои оловянно-свинцовые. Методы определения содержания сурьмы.
4. *ГОСТ* 1429.5-77 Припои оловянно-свинцовые. Методы определения содержания висмута.
5. *Маншилин В.И., Кусельман И.И., Нетименко Л.И.* // Журн. аналит. химии. – 1990. – 45, № 8. – С. 1633–1639.
6. *ГОСТ* 22864-83 Благородные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа.
7. *МИ* 1317-86 ГСИ. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроля параметров.