



**М.М. Назимок,
Т.М. Артюх,
О.Я. Боровиков**

2010

СЕРІЯ „ТОВАРОЗНАВСТВО”

СЕРІЯ „ТОВАРОЗНАВСТВО”

**МЕТОДИ
АНАЛІЗУ
ДОРОГОЦІННИХ
МЕТАЛІВ**

**М.М. Назимок, Т.М. Артюх,
О.Я. Боровиков**

2010

ПІДРУЧНИК

**Міністерство освіти і науки України
Київський національний торговельно-економічний
університет
Пробірная служба України**

М.М. Назимок, Т.М. Артюх, О.Я. Боровиков

СЕРІЯ „ТОВАРОЗНАВСТВО”

**Пробірний контроль.
МЕТОДИ
АНАЛІЗУ
ДОРОГОЦІННИХ
МЕТАЛІВ**

ПІДРУЧНИК

Київ 2010

УДК 671.12:681.11

Рецензенти: *Тарасенко Ю.О., д.х.н.*, провідний науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, *Пугачевський Г.Ф., д.т.н.*, професор, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів КНТЕУ, *Андрійко О.О., д.х.н.*, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України (КПІ), *Карманов В.І. д.т.н.*, с. н. с., Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, завідувач випробувальної аналітичної лабораторії

Назимок М.М., Артюх Т.М., Боровиков О.Я.

Пробірний контроль. Методи аналізу дорогоцінних металів. Підручник. – К.: Воля, 2010. – 368 с.

ISBN 978-966-8569-52-4

У підручнику надано теоретичні основи та методологію випробувань матеріалів з вмістом дорогоцінних металів, наведено сферу застосування результатів випробувань, систематизовано методи дослідження матеріалів з вмістом дорогоцінних металів за різними ознаками, визначено переваги та недоліки фізичних та хімічних методів, методику відбору проб, обрахунок результатів вимірювань та вимоги до результатів вимірювань, наведено застосовування результатів в контролі якості матеріалів, ювелірних виробів, надані теоретичні посилання з кожної теми, контрольні питання і рекомендована література, наведено додатки для визначення вмісту дорогонних металів. Підручник підготовлено відповідно до магістерської програми «Експертиза та оцінка ювелірних виробів», бакалаврської підготовки для спеціальності «Експертиза товарів та послуг» з навчальної дисципліни «Методи аналізу та контролю сплавів дорогоцінних металів».

Видання призначене для студентів вищих навчальних закладів, експертів Державної пробірної служби, казенних підприємств пробірного контролю, незалежних експертів у галузі оцінки ювелірних виробів.

Видання призначене для студентів вищих навчальних закладів.

УДК 671.12:681.11

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів

(Лист №1/11-3034 від 13 квітня 2010 року)

ЗМІСТ

Вступ

Розділ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

- 1.1 Загальна класифікація методів аналізу
- 1.2 Порівняльна характеристика методів кількісного аналізу
- 1.3 Вимоги до аналітичних методів кількісного аналізу
- 1.4 Сутність гравіметричного аналізу
- 1.5 Сутність об'ємних методів аналізу
- 1.6 Класифікація та характеристика об'ємно-аналітичних методів

Розділ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

- 2.1. Класифікація спектральних методів аналізу
- 2.2. Колориметрія та спектрофотометрія
- 2.3. Способи вимірювання випромінювання
- 2.4. Основні складові оптичних приладів
- 2.5. Фотоелектричні вимірювання
- 2.6. Об'єктивні похибки фотометрії
- 2.7. Кількісні вимірювання в фотометричному аналізі
- 2.8. Атомно-абсорбційний аналіз
- 2.9. Випромінювання та поглинання світла
- 2.10. Сутність атомно-абсорбційного аналізу
- 2.11. Основні етапи атомно-абсорбційного аналізу
- 2.12. Спектриметрія з індуктивною плазмою
- 2.13. Фізичні основи генерування плазми
- 2.14. Атомізація та йонізація об'єкту аналізу
- 2.15. Принципи побудови спектрометрів з індуктивною плазмою
- 2.16. Надійність визначень концентрації елементів
- 2.17. Мас-спектриметрія з індуктивною плазмою
- 2.18. Потенціометричне титрування
- 2.19. Експериментальне визначення стандартного потенціалу електроду
- 2.20. Вимірювання електрорушійної сили системи
- 2.21. Визначення точки еквівалентності по потенціалу індикаторного електроду
- 2.22. Переваги методу потенціометричного титрування

Розділ 3. МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ ВИРОБІВ ЗА ВМІСТОМ СПЛАВІВ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ

- 3.1 Методи контролю виробів за вмістом сплавів дорогоцінних металів
- 3.2 Методи кількісного визначення масової частки дорогоцінних

- металів у сплавах і матеріалах в пробірному контролі
- 3.3. Методика випробування матеріалів на основі дорогоцінних металів на пробірному камені
- 3.4. Рентгенівська флуоресценція дорогоцінних металів
- 3.5. Характеристичні лінії рентгенівського спектру
- 3.6. Фізичні основи методу РФА
- 3.7. Галузь використання РФА
- 3.8. Вимоги до достовірності результатів на РФА
- 3.9. Інтенсивність вторинного випромінювання
- 3.10. Калібрування за стандартними зразками
- 3.11. Використання методу в пробірному контролі

РОЗДІЛ 4. МЕТОДОЛОГІЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ В МАТЕРІАЛАХ ТА СПЛАВАХ

- 4.1. Процедура відбіру проб матеріалів
- 4.2. Середній рівень якості продукції
- 4.3. Оцінка розміру проби, що відбирається. Методи відбору проб
- 4.4. Випробування золотих та срібних зливків
- 4.5. Методи визначення золота
- 4.6. Методи визначення срібла
- 4.7. Методи визначення рутенію
- 4.8. Методи визначення родію
- 4.9. Методи визначення паладію
- 4.10. Методи визначення осмію
- 4.11. Методи визначення іридію
- 4.12. Методи визначення платини

Література

Додатки

Температури прожарювання або висушування деяких сполук при проведенні гравіметричного аналізу

Сполуки, рекомендовані для приготування стандартних розчинів деяких елементів

Деякі стандартні електродні потенціали, В

Міжнародний стандарт ISO 9202 "Вироби ювелірні. – Проби дорогоцінних металів"

Міжнародний стандарт ISO 11210 "Визначення масової частки платини в ювелірних сплавах платини – Гравіметричний метод визначення осадженням діамоній гексахлороплатинату"

Міжнародний стандарт ISO 11426 "Визначення масової частки золота в ювелірних сплавах золота – Метод купелювання (пробірної плавки)"

Міжнародний стандарт ISO 11489 "Сплави платинові ювелірні.

Визначення платини. Метод гравіметричний з відновленням ртуті (I) хлоридом"

Міжнародний стандарт ISO 11490 "Сплави паладієві ювелірні –
Визначення паладію – Метод гравіметричний з
диметилгліоксимом"

Міжнародний стандарт ISO 11494 "Визначення платини в
платинових ювелірних сплавах – Метод аналізу розчину з ітрієм в
якості внутрішнього стандарту способом емісійної спектроскопії з
індуктивно зв'язаною плазмою"

Міжнародний стандарт ISO 13756 "Сплави срібні ювелірні –
Визначення срібла – Метод об'ємний (потенціометричний) з
використанням натрій хлориду або калій хлориду"

Комітет європейських стандартів. Технічний звіт CR 12471
"Скринінгові визначення рівня вилугування нікелю із сплавів та
покрить на виробках, що знаходяться в безпосередньому та
тривалому контакті із шкірою"

Європейський стандарт EN 1811 "Арбітражний метод визначення
ступеню вилугування нікелю з продуктів, призначених для
використання в тривалому контакті із шкірою"

ВСТУП

Метали здавна користувалися великим попитом в укладі побуту людини через їх відносну, порівняно з іншими оточуючими матеріалами, твердість, стійкість, здатність створення необхідної форми знарядь праці. Таке споконвічне прагнення людини до зручного та надійного матеріалу знайшло відображення і в історії його побутування: на зміну кам'яному віку прийшов вік бронзовий, а далі метали стали і зовсім незамінними в усіх сферах людської діяльності. Обробляти їх людина навчилася приблизно шість тисяч років тому.

З тієї чудової сімки металів, що відома була здавна – залізо, ртуть, олово, свинець, мідь, срібло та золото – останні два захоплювали майстрів привабливим кольором, легкістю видобутку та обробки, незмінністю в часі, можливістю надання будь-якої форми в найпростіших умовах. До того ж, в природі вони знаходяться переважно в самородній формі, тому з давніх часів були доступними в багатьох місцях. Археологічні та літературні дані свідчать, що золото, найперше всього стали видобувати в Африці ще в V тисячолітті до н.е., коли його у великих кількостях стали ввозити в Древній Єгипет з Нубії (назва цієї країни походить від давньоєгипетського “нуб” – золото).

Приблизно з того ж часу відома і професія ювеліра, що виготовляв виключно прикраси та декоративні витвори переважно із золота та срібла, проте задля істини слід зазначити, що до нас дійшла значна кількість виробів і з міді, бронзи, заліза. Перша золота прикраса, що до нас дійшла, була виготовлена в Шумері приблизно в 3000 році до н.е. і знайдена при розкопках царських могил в Урі (рис.1).



4500 років тому золото вже широко видобувалося в Малій та Середній Азії. Широкого розвитку ювелірна справа набула на Древньому Сході, в Єгипті. З сивої давнини почалися розробки розсипних родовищ на території Західної Африки у витоках ріки Сенегал. В епоху античної Римської імперії золото в значних кількостях видобувалося в Європі: в Греції, Південній Іспанії, Трансильванії, Західних Карпатах, по Рейну та Дунаю, у Франції, Північному П'ємонті, Австрії і в такому вигляді застосовувалося для виготовлення прикрас, предметів побуту тощо. Хімічний же склад природних золота та срібла до певного часу людей не цікавив.

Дорогоцінні метали тисячоліттями грали і продовжують відігравати значну роль в економіці кожної країни, їх громадян, тому що вони є не тільки матеріалом для виготовлення предметів розкоші, прикрас, ексклюзивних виробів, але й засобом задоволення естетичних вподобань. Визнаючи свою індивідуальність або переважну роль у створенні організації людства, людина бажала прикрасити себе, підкреслити прикрасою свою значущість. Згодом вони стають мірилом багатства та використовуються в обмінних економічних відносинах, слугують цінними подарунками, предметами причастя, засобом накопичення та збереження результатів праці, передачі у спадок. Свою роль відіграло, вірогідно, й те, що прикраси у вигляді драконів та тварин в ідеологічній системі давнини вважалися засобами захисту людини в зіткненні з непізнаним.

Суттєву долю в об'ємі переробки первинних дорогоцінних металів завжди відігравали та будуть відігравати вироби з дорогоцінних металів, перш за все, ювелірні вироби, які для переважної більшості споживачів є предметом задоволення естетичних потреб. Враховуючі їх високу вартість, суспільство ще з глибини віків почало піклуватися про захист інтересів власників таких виробів. Отже, поряд з розвитком мистецтва виготовлення ювелірних прикрас розвивається в світі система їх оцінки та контролю, яка гарантує дотримання вимог якості у відповідності з діючим в суспільстві законодавчими правилами та положеннями.

Основні положення пробірного контролю дорогоцінних металів в Україні регулюються Законом України від 18 листопада 1997 року № 637/97-ВР "Про державне регулювання видобутку, виробництва і використання дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за операціями з ними".

Згідно з положеннями цього закону, контроль здійснюється на державному рівні і реалізується з метою забезпечення в першу чергу дотримання законодавства з питань видобутку, виробництва, використання і реалізації дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та здійснення операцій з ними, а також раціонального використання природних ресурсів дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та стабільного забезпечення ними потреб національної економіки.

В Україні контроль за операціями з дорогоцінними металами та дорогоцінним камінням здійснюється у встановленому законодавством порядку. Розроблено ряд нормативно-правових актів, які регламентують порядок здійснення функції пробірного контролю. В цьому посібнику розглянуто один із напрямків такого контролю – державний пробірний контроль за якістю ювелірних та побутових виробів з дорогоцінних металів.

Коли мова йде про якість дорогоцінного металу, в першу чергу мається на увазі, скільки дорогоцінного металу міститься в тому чи іншому матеріалі. В термінах пробірного контролю це – проба виробу – "... державний стандарт, що визначає цінність сплаву, з якого виготовлено вироби з дорогоцінних металів і засвідчує вміст вагових одиниць основного дорогоцінного металу в одній тисячі вагових одиниць сплаву."

Таким чином для пробірного контролю постає проблема більш точного кількісного визначення проби дорогоцінного металу методами аналітичної хімії та фізико-хімічним аналізом. Більшість вимог стосовно порядку та методик їх проведення прийшли до нас з сивої давнини, але, враховуючи їх актуальність та високу точність, вони діють і сьогодні. Теоретичні напрацювання стосовно контролю якості виробів з дорогоцінних металів, ювелірних виробів, визначення в них вмісту дорогоцінних металів в системі пробірного контролю, а також їх систематизація та аналіз були зроблені в останнє в далекому 1953 році.

З того часу були розроблені нові технології та впроваджуються нові марки ювелірних сплавів, удосконалюється обладнання та устаткування, впроваджуються нові прогресивні методи аналізу, створено ряд нових ювелірних сплавів та матеріалів. Отже, виникає потреба теоретично обґрунтувати нові вимоги до методів випробування виробів, визначення в них вмісту дорогоцінних металів із застосуванням нових, більш сучасних матеріалів та обладнання. Проте, як і сторіччя тому, головна мета пробірного контролю залишається незмінною – споживач повинен отримати виріб, якість якого за ознакою вмісту та якості дорогоцінного металу гарантується державою.

Перед авторами стояла задача систематизувати існуючі методи з метою усвідомленого вибору прийнятних методів аналізу в контролі сплавів дорогоцінних металів, що й викликало потребу в написанні підручника. В підручнику розглянуто сучасні методи аналізу та контролю не лише золота і срібла, відомих з сивої давнини, а всі вісім металів, що згідно із законодавством визнано як дорогоцінні, і які в тій чи іншій комбінації використовуються у сплавах ювелірного та технічного призначення, а саме – методи визначення вмісту золота, срібла рутенію, родію, паладію, осмію, іридію і платини.

Предмет окремих розділів є результатом творчої колективної праці колективу фахівців в конкретній галузі. При написанні підручника використані матеріали численних статей, доповідей спеціалістів з основних напрямків діяльності в сфері державного пробірного контролю. Автори висловлюють

щиро подяку всім, хто вніс свою частку в створення підручника і надав матеріали для її написання, будуть вдячні за побажання та змістовні доповнення.

Розділ 1

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

1.1. Класифікація хімічних методів аналізу

Однією з основних задач пробірної справи є визначення масової частки дорогоцінних металів у виробках та матеріалах. Подальші дії з пробірного клеймування виробів здійснюються на підставі даних щодо вмісту дорогоцінного металу, визначених експериментальним шляхом в хімічній лабораторії. Отже роль хімічного аналізу полягає у визначенні відповідності виробів з вмістом дорогоцінних металів вимогам чинного законодавства і є визначальною.

В пробірній справі використовуються різні аналітичні методи, за допомогою яких встановлюється хімічний склад речовини, що вміщує дорогоцінні метали. Серед них виокремлюються методи якісного та кількісного аналізу.

Метою якісного аналізу є ідентифікація складових частин системи, кількісного - визначення співвідношень елементів, складових речовин, матеріалів. Кількісний аналіз тісно зв'язаний із загальною хімією, хімічною технологією, металургією, рядом інших наук.

Обидва методи в практичній сфері пробірного контролю набувають все більшого значення. Визначення елемента в чистому розчині чи іншому об'єкті, тобто в системі, що не містить інших речовин, здійснюється відносно просто. Проте коли цільовий компонент знаходиться в суміші чи у сполуках з іншими елементами, як це буває практично завжди, його визначення значно ускладнюється. Численні кількісні методи визначення масової частки різних хімічних елементів ведуть до помилкових результатів через викривлення результатів визначень інших компонентів. У таких випадках, попередній якісний аналіз, що встановлює вміст складових частин у пробі, є необхідною умовою. Сьогодні в роботі пробірної справи при аналізі чистих металів та їх сплавів проблему ідентифікації компонентного складу матеріалів вирішують за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Наукове обґрунтування кількісного визначення складу матеріалу стало можливим після встановлення закону збереження маси речовини при хімічних реакціях. Нині відомо близько п'ятдесяти різних хімічних та фізичних методів кількісного аналізу. Відмінність хімічних методів полягає в тому, що вони

основані на хімічних реакціях. У фізичних методах хімічні реакції або не використовуються взагалі, або мають другорядне значення (наприклад, хімічні взаємодії, що супроводжують існування йонізованих часток в полум'ї, високоіонізований плазмі). Найбільш розповсюдженими класичними методами кількісного аналізу є гравіметричний (ваговий), об'ємний та фотометричний (колориметричний). Найбільш розповсюдженим фізичним методом кількісного аналізу є спектральний. Наведемо загальну характеристику методів кількісного аналізу, що використовуються в практиці пробірного контролю дорогоцінних металів. За типом та технікою визначення, аналітичні методи поділяють на дві групи: класичні, основані на протіканні хімічних реакцій та інструментальні (фізико-хімічні), основані на властивостях об'єкту, що визначаються за допомогою спеціальних приладів (потенціали, сила струму, спектри поглинання та випромінювання та ін.).

1.2. Порівняльна характеристика методів кількісного аналізу

Для встановлення вмісту певної речовини, всі нецільові компоненти видаляють з неї тим чи іншим способом. В цих випадках метою методу є визначення головних компонентів. Класичним методом ідентифікації хімічного елементу, зокрема золота, срібла, платини та інших, є характерна для нього хіміко-аналітична реакція. Основними умовами вибору таких реакцій є їхня висока чутливість та специфічність, яка дозволяє визначити цей елемент в присутності інших. Ефективність реакції може бути підвищена застосуванням селективних розчинників, головним чином органічної природи, які вилучають (екстрагують) із складної суміші один чи кілька компонентів.

При виконанні *якісного аналізу* відокремлені компоненти обробляються реагентами, що утворюють продукти, які можна розпізнати за густиною, кольором, температурою кипіння чи кристалізації, розчинністю, запахом, оптичними властивостями або коефіцієнту заломлення.

В *кількісному аналізі* із застосуванням хімічних методів, основаних на хімічних реакціях, вміст елементу встановлюють за кількістю продукту реакції або за кількістю (об'єму) реактиву, витраченого на реакцію.

З цією метою для визначення компонента **X**, досліджувану речовину (найчастіше в розчині) обробляють реактивом **R**, в результаті чого утворюється продукт реакції **P**. Схему реакції, на якій оснований хімічний метод кількісного визначення, можна в загальному вигляді виразити рівнянням:



Для встановлення вмісту речовин проводять такі визначення:

- 1) визначення кількості продукту реакції **P**;

- 2) визначення кількості витраченого реактиву R;
- 3) вимірювання змін в системі, пов'язаних із зв'язуванням (переводом в інші сполуки або видаленням з системи) компоненту, що визначається.

Реакції, що проводять за класичними методами, повинні задовольняти наступним вимогам:

- проходити з достатньо високою швидкістю та бути необоротними;
- інші речовини розчину або ті, що утворюються в результаті побічних реакцій, не повинні заважати проходженню основних реакцій.

Найбільш загальними діями аналітичних визначень є:

- вимірювання кількості (маси чи об'єму розчину) речовини, що досліджується;
- проведення хімічної реакції (або системи реакцій);
- визначення вмісту продуктів реакції в одиницях маси чи об'єму.

Залежно від параметру, що визначається (маса, об'єм), хімічні методи поділяють на гравіметричні та об'ємні.

Гравіметричні методи оснований на переведенні речовини, що визначається в продукт реакції та точному визначенні його маси.

Основу об'ємних методів складає титрометричне визначення витраченого на проведення реакції об'єму розчину точно відомої концентрації. При цьому дуже важливо правильно встановити момент еквівалентності, тобто момент, коли кількість речовини у витраченому на визначення стандартному розчині (в процесі титрування) є еквівалентною кількості речовини, що визначається.

Точку еквівалентності знаходять: 1) за зміною забарвлення або самих речовин, що беруть участь в реакції, або індикаторів, які вводять в досліджуваній розчин попередньо чи в процесі визначення; 2) за зміною деяких фізико-хімічних властивостей досліджуваного розчину (електропровідності, потенціалу, оптичної густини та ін.), виміряних за допомогою спеціальних приладів. Момент титрування, коли відбувається різка зміна або кольору індикатора, або певної властивості системи, називають кінцем титрування. Він не завжди співпадає з досягненням точки еквівалентності, яка залежить від умов проведення експерименту. Тому для правильного вибору умов експерименту потрібно добре знати властивості індикаторів та реагентів, особливості реакцій між речовиною досліджуваною та вибраною для визначення. До переваг об'ємного аналізу варто віднести широку можливість використання різних типів хімічних реакцій: нейтралізації, осадження, окиснення-відновлення, комплексоутворення. Тип хімічної реакції,

що лежить в основі об'ємного аналізу, вимагає застосування певного виду титрування, що і передбачає набір певних методів (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

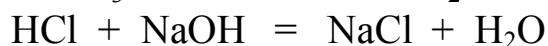
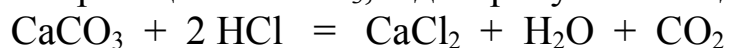
Методи об'ємного аналізу

Назва методу	Титранти	Речовини, що визначаються		
		прямим титруванням	зворотним титруванням	титруванням замісником
Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації): ацидиметрія алкаліметрія	HCl, H ₂ SO ₄ NaOH, KOH	Сильні та слабкі основи, солі слабких кислот, та сильних основ, їхні суміші Сильні та слабкі основи, соли слабких кислот, та сильних основ, їхні суміші	Солі слабких основ та сильних кислот, органічні сполуки	
Окиснювально-відновлювальне титрування (оксидиметрія, редоксиметрія): перманганатометрія йодометрія хроматометрія	KMnO ₄ Na ₂ S ₂ O ₃ , I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇	Відновлювані Відновлювані Відновлювані	Окисники, речовини, які реагують з відновниками Відновники Окисники	Речовини, що реагують з відновниками Окисники, кислоти Речовини, що взаємодіють з відновниками
Метод комплексоутворення: комплексометрія	Трилон Б	Катіони, що з Трилоном Б утворюють комплексні сполуки	Катіони в нерозчинних у воді осадах; катіони, для котрих нема підходящого індикатору	Катіони, що з Трилоном Б утворюють більш стійкі сполуки, ніж Mg ²⁺
Титрування методом осадження: аргентометрія	AgNO ₃	Аніони, які осаджуються катіоном Ag ⁺	Катіони, що утворюють малорозчинні сполуки з Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	

роданометрія	NH_4SCN	Катіони, що осаджуються аніоном SCN^-	Аніони, що утворюють малорозчинні сполуки з Ag^+	

В кожному з цих методів визначення вмісту речовини проводять як прямим, так і зворотним титруванням, а також титруванням замісника. Поширене пряме титрування, коли розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують стандартним розчином. За кількістю розчину, витраченого на реакцію, розраховують кількість досліджуваної речовини.

У випадках, коли складно підібрати індикатор для прямого титрування, або реакція між речовинами протікає повільно і не супроводжується різкою зміною концентрації в точці еквівалентності, застосовують метод зворотного титрування, тобто послідовне додавання двох стандартних розчинів. Спочатку до розчину, що досліджується приливають точно відмірений об'єм стандартного розчину, взятого в надлишку. Після завершення взаємодії, надлишок першої речовини титрують другим стандартним розчином, знаходячи за різницею кількість першого розчину, витраченого на реакцію з речовиною, яку визначають. Наприклад, наважку CaCO_3 оброблюють надлишком стандартного розчину HCl . Кількість гідрогенхлориду, який не пішов на реакцію з CaCO_3 , відтитровують стандартним розчином NaOH :



Часто визначають вміст речовини, яка безпосередньо не реагує з титрованим розчином або реагує не в еквівалентній кількості. В таких випадках застосовують опосередковані методи титрування, наприклад титрування замісника. Досліджувану речовину допоміжним розчином переводять в іншу хімічну сполуку, яка утворюється в еквівалентній досліджуваній речовини кількості, і цю нову сполуку відтитровують стандартним розчином. Наприклад, при титруванні $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реакція протікає не в еквівалентних кількостях: частина йонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окислюється до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, а частина – до SO_4^{2-} . Крім того, виникають складності при виборі індикатора. Тому калій дихромат спочатку оброблюють надлишком KI . При цьому виділяється йод в еквівалентній $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кількості. Йод, що виділився, титрують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності індикатора крохмалю.

До першої групи класичних методів кількісного визначення складу матеріалів відноситься, перш за все, гравіметричний аналіз. В методах цієї групи частину речовини, що підлягає вивченню, ізолюють та зважують або у чистому вигляді, або у вигляді сполуки певного складу. Відокремлення, що веде до ізолювання частини, яка підлягає вивченню, може бути здійсненим фізичними або хімічними методами.

Найчастіше вдаються до останніх методів, тому що проба може мати багато компонентів, або цільова речовина (матеріал) може входити до складу

тієї чи іншої сполуки в той час, як відокремлення частини матеріалу повинно бути специфічним для даного компоненту.

Якщо метою методу є визначення вмісту елементу, основане на вимірюванні кількості продукту реакції (найчастіше висадженням з розчину), головна увага приділяється більш повному переведенню цього компонента в форму, масу якої визначають – *вагову форму*. Найчастіше це – висадження з розчинів нерозчинних сполук додаванням надлишку відповідного реактиву. Утворений осад повинен бути практично нерозчинним. Його після виділення з реакційної маси та відповідної обробки зважують або спочатку переводять в іншу сполуку відомого складу.

При кількісному аналізі багатокомпонентних матеріалів (мінерали, гірські породи, сплави) з метою наступного визначення часто буває необхідним попередньо розділити їхні складові.

Крім гравіметричного аналізу, до групи методів, оснований на визначенні кількості продукту реакції, відносяться і деякі інші, наприклад, *колориметричний* аналіз. В цьому випадку компонент, що підлягає визначенню, зв'язують в забарвлену сполуку, після відомими способами вимірюють кількість забарвленого продукту реакції. Хоч метод і оснований на іншому принципі, проте основні положення хімічного аналізу є спільними для всієї групи методів. При колориметричному визначенні найбільшу увагу приділяють більш повному зв'язуванню цільового компонента в забарвлений продукт. Як і в інших методах першої групи, важливою умовою цього методу є відсутність інших компонентів, які утворюють продукт реакції з аналогічними фізичними властивостями. Навпаки, присутність речовин, які реагують з цим реактивом, але продуктів з аналогічними фізичними властивостями не дають, визначенню не заважають.

Друга група методів кількісного аналізу основана на вимірюванні кількості реактиву, витраченого на реакцію з речовиною, що визначається. Оскільки це здійснюють у розчинах, для вимірювання їх кількості користуються одиницями об'єму, тому другу групу методів називають **об'ємним аналізом**.

В об'ємному аналізі цільовий компонент, що визначається, приводять у взаємодію з розчином реактиву відомої концентрації. Для цього до невідомої кількості речовини X поступово додають реактив R , поки між ними не буде досягнуте еквівалентне співвідношення. Відомими методами визначається момент, коли реактив буде доданий в кількості еквівалентній вмісту цільової складової частини системи. Тоді за об'ємом витраченого реактиву R можна розрахувати кількість речовини, яку визначають. Для реалізації цього принципу найзручніше використовувати реактив у вигляді розчину з відомою

концентрацією. Застосовування твердого або газоподібного реактиву принципово можливо, але є складним в практичній реалізації.

Об'ємний аналіз об'єднує ряд методів. Їх класифікують за типами реакцій: методи кислотно-основні, окислювально-відновлювальні та ін.

На відміну від попередньої групи методів, в об'ємному аналізі потреби в переведенні цільового компонента на початку визначення в продукт реакції немає. Натомість головна увага приділяється точному встановленню "точки еквівалентності", тобто моменту, коли еквівалентна кількість доданого реактиву точно дорівнює кількості цільового компонента.

Поза всяким сумнівом, присутність інших речовин, які також реагують із застосованим реактивом, є недопустимо, незалежно від того, які фізичні властивості мають продукти побічних взаємодій. Наприклад, визначити кількість алюмінію в розчині ваговим методом можна незалежно від присутності в розчині хлоридної кислоти, в той час як титриметрично з застосуванням розчину лугу цього зробити неможливо.

Третя група методів кількісного аналізу базується на фіксації змін в системі внаслідок виведення з системи цільової речовини переводом її в ті чи інші продукти. Такі методи застосовуються лише у випадках, коли цільовий компонент має сильно виражені властивості, які зручно вимірювати. Наприклад, кількість диоксиду карбону в газових сумішах можна вимірювати по зменшенню об'єму після поглинання CO_2 розчинами лугів. При цьому кількість витраченого лугу не має значення. До них відносяться *фізико-хімічні методи аналізу*, в яких складові речовини, що аналізуються визначають вимірюванням фізико-хімічних характеристик системи, наприклад, оптичної густини, показника заломлення, кольору та ін. Найбільшого розповсюдження серед них набули оптичні методи аналізу – *колориметрії та нефелометрії*.

В колориметричних методах компоненти, що підлягають визначенню, переводять в забарвлену форму. Інтенсивність генерованого забарвлення вимірюють за допомогою спектрометра чи колориметра порівнюють із стандартом. В методах нефелометрії цільовий компонент перетворюють в малорозчинну сполуку, яка залишається зваженою в рідині у формі суспензії. Кількість компоненту знаходять за інтенсивністю світла, що розсіюється частинками цієї сполуки шляхом порівняння із стандартом. У методах класичного аналізу розрізняють *макро- та мікрометоди*. В перших оперують з відносно великими кількостями речовини (наважка проби зазвичай перевищує 0.1 г). В мікро- та напівмікрометодах використовують менші кількості (наважки проби зазвичай варіюються в межах 1 ÷ 50 мг).

В теоретичних основах аналізу, між мікро- та макрометодами різниці нема. Вона полягає лише в застосованих приладах та техніці роботи. Вагові,

об'ємні та фізико-хімічні методи можуть застосовуватися і в практиці роботи з мікронаважками матеріалів. В макром методах використовують більш чутливі оптичні методи аналізу, такі, як колориметрія, нефелометрія, спектрофотометрія.

Інструментальні методи аналізу основані на вимірюванні фізичних властивостей речовини: електропровідності, електродного потенціалу, реєстрації поглинання або випромінювання електромагнітної енергії, відношення маси до заряду, флуоресценції та ін. Сьогодні, перед початком кількісних та якісних визначень речовини використовують методи високоефективного хроматографічного розділення компонентів, що заміщують традиційні: дистиляції, екстракції та осадження. Інструментальні методи базуються на вивченні співвідношень між складом та відповідними фізико-хімічними та фізичними властивостями досліджуваної системи. Реєстрація змін тих чи інших властивостей ведеться за допомогою нових систем чутливих приладів для вимірювання сили струму, напруги, електропровідності, оптичної густини та ін. (табл. 1.2).

За допомогою фізичних методів аналізу вимірюється показники властивостей системи, а хімічні реакції або зовсім не використовуються, або мають другорядне значення. Розповсюдження фізико-хімічних методів аналізу пов'язано з тим, що вони характеризуються значно вищою чутливістю порівняно з чисто хімічними. Якщо звичайними хімічними методами можна визначити концентрацію речовини порядку 10^{-5} моль/л, при застосуванні чутливих інструментальних методів мінімум, який можна визначити, є меншим приблизно на п'ять порядків, тобто становить $10^{-9} \div 10^{-10}$ моль/л. У зв'язку з тим, що в аналітичній хімії все більшого значення набуває визначення мікрокількостей речовин, це достоїнство фізико-хімічних методів стає особливо актуальним. Іншою перевагою інструментальних методів є їхня селективність. Спектральний, мас-спектрометричний та деякі інші методи дозволяють одночасно визначати десятки компонентів, ці методи є незамінними при роботі з малими наважками. З перелічених методів аналізу речовин невідомого складу **в практиці пробірного аналізу** найбільш широко вживаються спектроскопічні методи кількісного аналізу: *традиційні фотометрія, спектрофотометрія, а також методи атомної абсорбції, рентгенівської флуоресценції, спектрометрії з індукційною плазмою.*

Спектроскопія є розділом оптики, що отримала розвиток наприкінці XIX сторіччя на базі класичних положень методів оптичного аналізу – фотометрії, спектрофотометрії. На сучасному етапі розвитку хімічної науки спектроскопія є окремим підрозділом аналітичної хімії, яку визначають як науку про взаємодію речовини із світлом. Оптичні явища, що досліджуються цими

методами, дозволяють зрозуміти природу перетворень в системах з використанням випроміненого, абсорбованого або розсіяного світла.

Таблиця 1.2

Класифікація основних інструментальних методів аналізу

Метод аналізу	Явище, покладене в основу методу	Властивість
<i>Електрохімічні методи:</i>	<i>Зміна електричних параметрів системи:</i>	
електрогравіметрія	осадження речовини на електроді при електролізі	маса виділеної речовини
кулонометрія	те ж саме	кількість електрики
потенціометрія	зміна електродних потенціалів системи при проходженні хімічної реакції	електродний потенціал
кондуктометрія	зміна електричної провідності розчину в процесі хімічної реакції	електрична провідність, електричний опір
<i>Оптичні методи:</i>	<i>Взаємодія речовини з електромагнітним випромінюванням:</i>	
емісійний спектральний аналіз	виникнення спектрів випромінювання під дією високої температури	положення та інтенсивність ліній спектру
люмінесцентний	випромінювання електромагнітної енергії речовиною під впливом ультрафіолетового опромінювання	інтенсивність випромінювання
рентгенівська спектроскопія	випромінювання атомами рентгенівського спектру під дією рентгенівського опромінювання	положення та інтенсивність ліній спектру
аналіз по спектрах комбінаційного розсіювання світла	поглинання речовиною монохроматичного опромінювання з послідовною генерацією нового випромінювання з відмінною довжиною хвилі	те ж саме
атомно-абсорбційна спектроскопія	поглинання атомами, що знаходяться в джерелі випромінювання, монохроматичного світла	інтенсивність поглинання
абсорбційна спектроскопія (фотометрія, колориметрія, фотоелектроколориметрія)	поглинання молекулами та йонами, що знаходяться в розчині, полі- та монохроматичного випромінювання	оптична густина розчину
турбідиметрія	поглинання та розсіювання світлового потоку неомогенними середовищами	оптична густина середовища
нефелометрія	розсіювання та відбивання світлового потоку неомогенними середовищами або колоїдними розчинами	оптична густина середовища
рефрактометрія	заломлення світла речовиною	коефіцієнт заломлення

Продовження таблиці 1.2

1	2	3
Радіометричні методи:		
радіоактиваційний	перевід стабільних ізотопів елементу в радіоактивні при опроміненні речовини ядерними частинками	радіоактивність
нейтронно-активаційний	зміна питомої активності молекул, йонів в результаті комбінованої дії електричного та магнітного поля та виникнення мас-спектрів	радіоактивність
Мас-спектральний	Йонізація атомів, молекул, йонів в результаті комбінованої дії електричного та магнітного поля та виникнення мас-спектрів	Положення та інтенсивність сигналів у мас-спектрі
Метод ядерного магнітного резонансу	Ядерний магнетизм (резонансне поглинання електромагнітного випромінювання речовиною в постійному магнітному полі)	Положення та інтенсивність ліній спектру ЯМР

Сучасні спектрометричні методи базуються на властивості молекул та атомів поглинати кванти електромагнітної енергії строго індивідуальної для цього сорту атомів частоти з переходом у так званий “збуджений” стан і навпаки випромінювати кванти характеристичної для атомів даного сорту енергії з енергією при поверненні в “базовий” стан. Таким чином, базовою задачею сучасної аналітичної спектрометрії є розпізнавання елементів та кількісна оцінка їх вмісту в досліджуваних об’єктах. Процедура складається з трьох основних етапів: атомізація проби, переведення атомів у збуджений стан та реєстрація генерованого випромінювання.

В сучасній практиці оцінювання методи спектрального аналізу об’єктів із вмістом дорогоцінних металів можуть бути умовно поділені на дві групи: перша група об’єднує методи, що засновані на аналізі інтенсивності випромінювання, що поглинається об’єктом дослідження, друга – на аналізі вторинного випромінювання, генерованого зовнішнім джерелом збудження. До першої належить метод атомно-абсорбційного аналізу, до другої – методи фотометрії (спектрофотометрії) та спектроскопії (спектрометрії) з індуктивною плазмою.

1.3. Вимоги до аналітичних методів кількісного аналізу

Кожний аналітичний метод залежно від його характеристик має свою галузь застосування. Методи характеризуються: *селективністю, часом виконання аналізу, порогом чутливості визначення, точністю та відтворюваністю результатів, а також правильністю результатів.*

Час, необхідний для виконання аналізу з урахуванням проведення паралельних визначень, повинен бути істотно меншим, ніж час самовільної зміни складу проби. Особливо важливо скоротити час виконання аналізу в тих випадках, коли об’єкт нестійкий, тобто змінюється із плином часу, наприклад, при аналізі комплексних сполук. В таких випадках час аналізу можна скоротити за рахунок зниження точності результатів або спрощення методу аналізу.

Поріг чутливості методу є кількісною мірою мінімуму речовини, що може бути визначеним. Вона може бути вираженою в розмірності мікрограмів (*мкг*), процентів (мінімальний вміст елементу, що визначається, в масових процентах по відношенню до сухої речовини), в *моль/дм³*. ***Чим меншу кількість речовини дозволяє визначити метод, тим більш чутливим він є.*** Особливо важливим є критерій чутливості для методів виявлення елементів. До найбільш чутливих відносяться мас-спектральний та радіоактиваційний методи аналізу.

Найменша кількість елементу, яку вдається визначити за допомогою даного методу, називається *мінімумом визначення (m)*, який зазвичай виражають в розмірності мільйонних долей граму – *мікрограмах* (гаммах, *γ*):

$1 \text{ } \gamma = 1 \text{ } \mu\text{кг} = 1 \times 10^{-5} \text{ г}$. Величина мінімуму визначення залежить від умов проведення реакції: *pH*, складу оточення елементу, температури, наявності речовин, що заважають визначенню.

Величина порогу чутливості деяких методів кількісного визначення наведена в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Поріг чутливості та точність деяких аналітичних методів

Метод аналізу	Поріг чутливості		Точність, відн. %
	моль/дм ³	%	
Гравіметрія	10^{-3}	10^{-1}	0.2
Об'ємний	10^{-3}	10^{-1}	0.5
Поляррографічний	10^{-4}	10^{-3}	5
Титриметричний:			
Потенціометричний	10^{-3}	10^{-1}	0.5
Амперметричний	10^{-6}	10^{-3}	5
кондуктометричний	10^{-4}	10^{-3}	5
(Фото)колориметричний	10^{-6}	10^{-5}	5
Спектральний	-	10^{-5}	2
Мас-спектральний	-	10^{-7}	2
Радіоактиваційний	-	10^{-9}	5

Примітка: наведені в таблиці значення відносяться до звичайних (макро-) методів, коли кількість речовини, що аналізується, є не меншою від 100 мг та об'єм розчину не менший за 100 см³. Для напівмікро- та ультрамікрометодів чутливість і точність зазвичай менші.

1.4. Сутність гравіметричного аналізу

Гравіметричний аналіз на сьогодні в більшості галузей техніки витіснений об'ємним аналізом та колориметрією. Його застосовують головним чином у випадках, коли необхідна максимально можлива точність визначення. Ваговий аналіз вимагає проведення дуже тривалих та трудомістких операцій, пов'язаних з необхідністю здійснення великого числа операцій. В той же час, вони часто бувають недосконалими і є джерелом похибок.

Проте, який би метод аналізу не використовувався, він завжди включає зважування, пов'язане з установкою титру розчину, побудовою калібрувальної кривої і т. ін., що робить гравіметрію обов'язковим і суттєвим розділом хімічного аналізу. Єдине виключення – кулонометрія де

це зважування при встановленні значення числа Фарадея було зроблене один раз і назавжди.

Пробірні справа, конкретно арбітражний метод визначення масової частки золота, паладію, платини у сплавах на їх основі, є прикладами однієї з небагатьох сфер, де гравіметричні визначення не втратили свого значення. Конкретне описання цих методів буде наведено в розділах, присвяченому аналітичній хімії цих металів, а самі методики гравіметричного визначення наведено в додатках. Розглянемо теоретичну сутність цього методу.

Гравіметричний (ваговий) аналіз є одним з найважливіших методів кількісного аналізу матеріалів. Його застосовують при визначенні хімічного складу різноманітних природних і технічних об'єктів, гірських порід, руд, мінералів, сплавів з вмістом дорогоцінних металів, та інших неорганічних і органічних речовин.

Гравіметричним методом аналізу називають метод кількісного хімічного аналізу, оснований на точному вимірюванні маси речовини, що визначається, або ж її складових частин, які виділяють в хімічно чистому стані або у вигляді відповідних сполук (точно відомого постійного складу).

Розрахунки у гравіметричному аналізі ґрунтуються на застосуванні закону постійності складу. Він стверджує, що вагове співвідношення реагентів, що утворюють хімічну сполуку, завжди однакове. Гравіметричний аналіз базується й на законі постійності вагових співвідношень, згідно з яким маси елементів, які беруть участь в тій чи іншій хімічній реакції, завжди зберігають постійне і незмінне співвідношення. У всіх методах гравіметричного аналізу (за винятком непрямих методів) складова частина проби, що визначається, або будь-яка її сполука постійного хімічного складу, відокремлюється від інших складових частин проби в чистому вигляді. Отриману речовину зважують та розраховують кількість компоненту в пробі. Розділення, яке передуює зважуванню виділеної сполуки, здійснюється різними способами.

Сьогодні, поряд з гравіметричними методами набули широкого використання титриметричні та інструментальні методи. Але розробка нових методів аналізу пов'язана з встановленням критерію відповідності найбільш точним методом аналітичної хімії – гравіметричним.

Безпосереднє виділення з продукту або з його складових частин в хімічно чистому стані речовини, що аналізується, в багатьох випадках становить дуже складну, а то й нездійсненну задачу. Тому дуже часто таку речовину виділяють у вигляді сполуки точно відомого складу в практично нерозчинний в даному розчиннику осад. Отриманий осад відділяють від розчину фільтруванням або центрифугуванням, промивають з метою видалення всіх розчинних домішок, висушують або прожарюють до постійної маси та зважують з необхідною точністю. Температури, при яких

рекомендовано прожарювати або висушувати осад деяких типових для сучасних гравіметричних визначень сполук наведені в додатках.

Зважування – одна з найбільш точних операцій аналізу. Різноманітним вимогам хімічного аналізу найбільше відповідають ваги, на яких зважування проводиться з точністю до 0.1 мг, та мікроваги, на яких зважують з точністю до 0.01 мг або навіть 0.001 мг. Відносна похибка зважування залежить від маси проби. Якщо зважування проводять з прийнятою у вітчизняній пробірній практиці точністю 0.01 мг, а зважують не менш, ніж 100 мг, похибка зважування є мізерною.

Всі численні гравіметричні визначення в більшості своїй можна розділити на три основні великі групи: *методи виділення, осадження та відгонки*.

В *методах виділення* необхідну компоненту, кількісно виділяють у вільному стані з речовини та зважують на аналітичних вагах. Так визначають масові частки золота та срібла в золото-срібно-мідних і золото-срібних сплавах.

При розчиненні, наприклад, наважки золото-мідного сплаву в царській горілці отримують розчин, що містить йони золота та міді. Додаванням до отриманого розчину водню пероксиду, який відновлює йони золота до металу і не впливає на стан йонів міді, все золото можна отримати в чистому вигляді. Виділене золото відфільтровують, промивають розведеним розчином хлоридної кислоти від сторонніх домішок, поміщають разом з фільтром в попередньо зважений порцеляновий тигель, висушують, прожарюють для видалення летких домішок та після охолодження зважують. По масі отриманого золота судять про його вміст у сплаві.

Якщо через промивні води та фільтрат, що лишилися після виділення золота, пропустити в певних умовах постійний електричний струм, то на попередньо зваженому інертному по відношенню до розчину платиновому катоді кількісно виділяється металева мідь. По зростанню маси катоду судять про вміст міді у сплаві. Описаний метод визначення золота у сплаві називають гравіметричним, а міді – електрогравіметричним.

В *методах осадження* компонент, що підлягає визначенню, виділяють в осад у вигляді малорозчинної сполуки (іноді у вигляді простої речовини) та визначають масу його масу. Методи осадження мають найбільше значення, тому що вони частіше є специфічними для компонентів, що визначають, тобто дозволяють проводити визначення в присутності багатьох інших речовин, і крім того можуть бути застосованими до широкого кола об'єктів.

Як правило, осаджену сполуку перед зважуванням переводять в сполуку іншого складу для зручності зважування. Наприклад, при визначенні хлорид-йону розчин досліджуваної речовини оброблюють

надлишком срібло нітрату для висадження Cl^- у вигляді AgCl . Осад відфільтровують, відмивають від розчинних речовин та зважують. За визначеною масою розраховують кількість хлорид-йону в розчині та процентний вміст хлору в досліджуваній речовині.

Компонент, що визначають, часто зважують у вигляді іншої сполуки, ніж та, в якій він був висаджений. Так, кальцій можна висаджувати у вигляді кальцій оксалату моногідрату $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, але ця сполука не може бути використана як вагова форма, тому її переводять в форму кальцій оксиду CaO або кальцій карбонату CaCO_3 .

До цієї групи визначень належать також *електролітичні методи*. Сутність цього методу є у виділенні на катоді металу або осадженні на аноді малорозчинних солей деяких аніонів, наприклад, галогенід-йони у вигляді галогенідів срібла на срібному аноді.

В *методах відгонки* визначають складову частину, що відгоняється. Для цього потрібно, щоб вона була леткою або могла бути переведена в летку сполуку.

В *прямих методах* відгонки леткий компонент суміші поглинається підходящою речовиною. Зростання загальної маси дозволяє визначити масу сполуки, що поглинається. Метод є специфічним лише у випадках, коли відсутні інші леткі сполуки, які також можуть бути поглинутими обраним агентом. Розділення летких компонентів часто здійснюють фізичними методами, наприклад фракційною конденсацією. Так, при елементарному аналізі органічних речовин можна одночасно визначати і вологу, і диоксид карбону.

В *непрямих методах* визначають масу залишку після відгонки або випарювання компоненту, що визначається. Різниця в масі випробуваної речовини до і після відгонки показує кількість леткої сполуки. Ці методи дуже прості, але застосовуються вони не часто, тому що при відгонці можуть випаровуватися декілька різних сполук, а сама речовина під час нагрівання може зазнавати хімічних перетворень, що впливають на масу залишку (наприклад окислення, розкладання та ін.).

У ваговому аналізі інколи застосовуються прийоми, які не можна віднести ні до методів осадження, ні до методів відгонки. При визначенні, наприклад, компонентів гетерогенної суміші, часто можна застосувати прості *методи фізичного розділення*. Так, для визначення каламуті в природній воді, наважку осаду відфільтровують та зважують на фільтрі після висушування. Для визначення відносних кількостей різних сумішей в рідині, якщо одна складова частина в ній не тоне, її можна певним чином відокремити від суміші та зважити. Для розділення крім густини також можна використовувати інші фізичні властивості компонентів, наприклад, речовину можна відокремити від іншої, притягуючи її магнітом. Навіть

відмінності в зовнішньому вигляді іноді дають можливість здійснити розділення (наприклад, за кольором). Всі ці методи застосовуються рідко, але в окремих випадках вони бувають дуже корисними.

Є велика кількість методів гравіметричного аналізу, в яких використовуються різні розчинності компонентів в розчинниках, наприклад, визначення калію в присутності натрію селективним розчиненням органічним розчинником. Їх частіше використовуються при аналізі органічних речовин, рідше – неорганічних. Відомі й і інші методи, наприклад, екстракції з метою селективного вилучення досліджуваного, із зважуванням розчину, що залишився.

Процес формування *твердої фази в розчині* дуже складний, він проходить через стадії утворення первинних (або зародкових) кристалів, їхню агрегацію та орієнтацію, стадію визрівання (або старіння) осадів. Крім того, при утворенні поєднанням декількох йонів, наприклад, йонів Ag^+ та Cl^- осадів руйнуються гідратні оболонки реагуючих йонів. Осадження починається з появи кристалічних зародків, які в процесі росту кристалу збільшуються в розмірах, приєднуючи до себе нові йони Ag^+ та Cl^- .

Відомо, що утворення осаду може відбутися за умови, якщо йонний добуток розчинності (ДР) для даної реакції перевищить поріг розчинності. Однак, для початку виділення осаду цього недостатньо, потрібна ще деяка ступінь пересичення розчину, яку характеризують зазвичай *відносним пересиченням* та виражають приблизною емпіричною формулою (справедливою для випадків змішування рівних об'ємів розчинів з однаковою концентрацією реагентів):

$$(P - P_0) / P_0$$

де $P = C/2$ (C – початкова концентрація кожного з реагентів);

P_0 – розчинність малорозчинної сполуки в тих же умовах.

Очевидно, що чим вищим є відносне пересичення, тобто чим нижчою є розчинність утвореного осаду та чим вищою є концентрація осаджуваної речовини, тим більше утворюється первинних (зародкових) кристалів і тим дрібнішим виходить осад. Навпаки, чим нижчим є відносне пересичення, тобто чим вища розчинність утвореного осаду і чим нижчою є концентрація осаджуваної речовини, тим первинних кристалів утворюється менше.

На рості кристалів відображається дія наступних двох факторів:

- частота, з якою нові йони підходять до поверхні вже утвореного кристалу. Вона є тим більшою, чим більшою є концентрація йонів, що осаджуються. Якщо розчин перемішують, зародки кристалів контактують з великим об'ємом рідини, що також приводить до прискорення росту кристалів та їхньому укрупненню.
- швидкість, з якою йони орієнтуються, тобто розташовуються в кристалічну ґратку. Ця є великою при утворенні простих полярних сполук,

наприклад срібло хлориду, сульфату, та мала при утворенні торій та титан гідроксидів.

Якщо переважає дія першого фактору, зерна осаду ростуть без орієнтації, утворюються кристали неправильної форми, з пустотами всередині (пористі кристали) і внаслідок цього з дуже великою поверхнею. Якщо, навпаки, переважає дія другого фактору, утворюються кристали правильної форми. Прикладами сполук, які легко утворюють кристали, є срібло хлорид, магній гідроксид.

Процеси, що відбуваються в подальшому – *агрегація та орієнтація первинних кристалів* – можуть проходити по різному. *Агрегацією* називають з'єднання первинних кристалів в більш крупні частинки (агрегати), що складаються з десятків, сотень молекул. Ця стадія формування осаду відповідає колоїдним системам. В подальшому розмір частинок збільшується за рахунок дрібних. Крупні агрегати під дією сили тяжіння випадають в осад. Швидкість процесу агрегації залежить як від хімічної природи осаду, так і в значній мірі від умов осадження, в першу чергу від ступеню пересичення. В процесі осадження вона поступово падає внаслідок зниження ступеню пересичення і в кінці осадження практично припиняється. *Орієнтацією* називають процеси, що приводять до утворення досконалих кристалів: правильному розташуванню йонів в кристалічній ґратці, зменшенню кількості дефектів, зменшенню загальної поверхні осаду.

Таким чином процеси орієнтації сприяють утворенню добре сформованих кристалів. Швидкість процесу орієнтації залежить головним чином від відносно крупних чином від хімічної природи осаду. Процес орієнтації продовжує йти і в кінці осадження і після його завершення. Співвідношення швидкостей агрегації та орієнтації обумовлює загальну структуру осаду. При переважанні швидкості агрегації (швидкому охолодженні з концентрованих розчинів) утворюються аморфні осади з хаотичним розташуванням дрібних кристалів. Кристалічна структура аморфних осадів не виявляється навіть під мікроскопом та при рентгеноструктурному аналізі. Чим менш розчинна речовина, тим швидше утворюється осад і тим дрібніші кристали. Типово аморфні осади утворює багато гідроксидів та сульфідів металів.

При переважанні швидкості орієнтації (повільному осадженні з розведених розчинів) утворюються добре сформовані кристалічні осади, наприклад, прості полярні сполуки (BaSO_4 , AgCl , MgNH_4PO_4 та ін.). Різкої грані між кристалічними та аморфними осадами не існує. Одні й ті ж малорозчинні сполуки залежно від умов осадження можуть бути виділені як в кристалічному, так і в аморфному стані. Наприклад, типово кристалічні у водному середовищі осади BaSO_4 , PbSO_4 , деякі інші, в суміші води з $30 \div 60$

% етанолу, який сильно знижує їхню розчинність, утворюють аморфні осадки або колоїдні розчини.

Процесом *дозрівання* (або старіння) осадів називають необоротні структурні зміни (укрупнення та ущільнення) свіжеосаджених осадів, залишених на деякий час в маточному розчині. Поверхня кристалів та навіть внутрішні їх частини – місця, де відбувається безперервний процес обміну йонів кристалу з йонами в розчині. Якщо рівновага не досягнута, кількість йонів, що осідають на кристалі є більшою кількості йонів, що його покидають. Зрештою це приводить до утворення рівноважної системи “*досконалий кристал – насичений розчин*”. До цього стану кожний йон, недосконало розташований в ґратці, має більшу схильність переходити в розчин в процесі обміну, ніж інші йони. У випадку виділення кристалічних осадів, зміни зводяться до рекристалізації первинних кристалів, тобто розчиненню під дією сил поверхневого натягу дрібних та росту більш крупних кристалів, а також дифузії розчиненої речовини від дрібних кристалів до крупних. Прискоренню дифузії сприяє нагрівання розчину та перемішування. Дрібні кристали мають на своїй поверхні більше активних місць (грані, кути), їх активність більша. Відповідно, порівняно з великими кристалами є більшою і їхня розчинність. Дослідження показують, що розчинність кристалів, розміри яких перевищують $1 \div 2$ мкм в діаметрі, не змінюється, а розчинність більш дрібних кристалів зростає дуже швидко. Удосконалення форми кристалів пояснюється станом динамічної рівноваги між йонами осаду та насиченого розчину над ним: з “недосконалих місць” кристалічної ґратки йони легко відриваються, переходять в розчин і осаджуються на менш активних місцях, утворюючи зрештою кристали досконалої структури, що призводить до зменшення розчинності речовини.

При рекристалізації відбувається часткове самоочищення кристалів – перехід в розчин сторонніх йонів, захоплених осадом під час осадження. Для повного визрівання кристалічних осадів потрібен деякий час (від 30 хвилин до 24 годин і більше), і тільки після цього рекомендується їх відділення від маточного розчину.

Через недосконалу структуру, поверхня кристалів характеризується високою схильністю до адсорбції інших присутніх в розчині йонів. Деякі із забруднень на структуру кристалу можуть не впливати. Наприклад, при осадженні з метою подальшого прожарювання присутність в осаді сторонніх летких сполук: хлоридної кислоти, нітратної кислоти, амоній хлориду та ін. не має значення. В іншому разі від співосаджених йонів треба позбутися.

Припустимо, що осад срібло хлориду був отриманий в присутності калій хлориду. Такий осад адсорбує хлорид-йони, і, внаслідок цього, йони K^+ . Останні можна видалити тривалим промиванням осаду розведеною нітратною кислотою з поступовим вимиванням йонів K^+ та їхньою заміною

на H^+ . При подальшому висушуванні гідрогенхлорид випаровується і утворюється чистий срібло хлорид.

У випадку аморфних осадів старіння приводить до утворення сильно ущільнених, желеподібних та сильно забруднених структур, що значно ускладнює їхню подальшу обробку (фільтрування, відмивання домішок). Аморфні осади при тривалому зберіганні в маточному розчині можуть переходити у прихованокристалічні або інші, менш розчинні модифікації. Наприклад, свіжеосаждені гідроксиди трьох- та чотирьохвалентних металів, характеризуються спершу аморфною структурою, але при старінні поступово розпадаються на більш дрібні кристалічні частинки, які в подальшому зростаються в ланцюжкові та сітчасті структури, через що аморфні осади відфільтровують відразу ж після осадження та короткочасного відстоювання в маточному розчині.

Послідовність виконання гравіметричних вимірювань складається із взяття наважки, її розчинення, вибору форми осадження та умов її отримання, виконання осадження, наступної обробки осаду (фільтрування, промивання, озолення) та отримання вагової форми.

Наважкою називають кількість речовини, необхідної для виконання аналізу. Вибір наважки визначається методом аналізу (макро-, напівмікро- або мікроаналіз), характером осаду (кристалічний або аморфний), іноді – втратами внаслідок помітної розчинності осаду. Практикою встановлено, що при гравіметричному аналізі найбільш зручними в роботі є кристалічні осади з масою близько 0.5 г, а також та об'ємні аморфні осади з масою близько 0.1 ÷ 0.3 грама. Величину наважки m розраховують з пропорції, складеної з урахуванням рівняння реакції, по формулах:

➤ для осадження кристалічних осадів

$$m = (aM_a \times 0.5) / (b \times M_B)$$

➤ для осадження аморфних осадів

$$m = (aM_a \times 0.1) / (b \times M_B)$$

де M_a молекулярна маса речовини, що визначається,

M_B молекулярна маса вагової форми

a, b коефіцієнти з рівняння реакції.

Наважку беруть на аналітичних вагах, зважуючи з точністю, як правило, до десятих долей міліграма.

Для розчинення наважки речовини, що аналізується підбирають попередньо підходящий розчинник, для чого роблять проби з окремими порціями речовини.

Якщо речовина у воді нерозчинна, використовують кислоти, суміші кислот з окислювачами, та ін., нагрівають розчин. Процеси розчинення при цьому часто супроводжуються розкладенням речовини внаслідок

окиснення-відновлення, утворенням комплексів та перетворенням їх на розчинні сполуки.

Дуже важливо, щоб осад, що осаджується, мав безваріантно постійний, точно відомий хімічний склад, який відповідав би певній формулі. Справа в тому, що виділені осади при прожарюванні ведуть себе по різному: одні не змінюють, інші, навпаки, змінюють свій хімічний склад. У зв'язку з цим в гравіметрії прийнято розрізняти *форму осадження від форми вагової*.

Формою, що осаджують, називають сполуку, яка осаджується з розчину під дією реагенту-осаджувача, а *ваговою формою* - сполуку, яку зважують для отримання кінцевого результату. Для деяких сполук, які не змінюють свій склад при прожарюванні, форма осадження співпадає з формою ваговою (BaSO_4 , SrSO_4 , AgCl , багато сульфідів металів); але в більшості випадків вагова форма відрізняється від осаджуваної. Наприклад, формою осадження може бути водний оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [який умовно позначають $\text{Fe}(\text{OH})_3$], якому відповідає вагова форма – безводний оксид Fe_2O_3 . При визначенні Mg^{2+} (Zn^{2+} , Cd^{2+}) формою осадження може бути фосфат, наприклад NH_4MgPO_4 , а ваговою – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і т. ін.

Форма осадження повинна відповідати ряду вимог:

1. Характеризуватися достатньо малою розчинністю (не вище $10^{-4} \div 10^{-5}$ моль/дм³).

2. Виділятися у вигляді крупних кристалів з слабозвиненою поверхнею, що сприятиме малому забрудненню компонентами розчину, легкому відмиванню від сторонніх йонів. Крупнокристалічні осади добре фільтруються і не забивають пори фільтру, не проходять через фільтр.

3. Достатньо легко та повністю перетворюватися у вагову форму при висушуванні чи прожарюванні.

Вибір реагента-осаджувача визначається вимогами до форми осадження. З можливих осаджувачів слід обирати той, що забезпечує найбільш повне осадження елемента, що визначається. Наприклад, йон Ba^{2+} утворює кілька однотипних малорозчинних сполук: BaSO_4 (ДР = 1.1×10^{-10}), BaCrO_4 (ДР = 1.2×10^{-10}), BaMnO_4 (ДР = 2.5×10^{-10}), BaCO_3 (ДР = 8.1×10^{-9}), BaMoO_4 (ДР = 4×10^{-8}), BaC_2O_4 (ДР = 1.6×10^{-7}). Як очевидно, при виборі вагової форми йон слід осаджувати у вигляді BaSO_4 , що має найменше значення ДР.

Бажано, щоб осаджувач був речовиною леткою, через що захоплена осадом і не видалена при промиванні частина осаджувача легко видалялася б при прожарюванні. Наприклад, для осадження сульфатів використовують звичайно сульфатну кислоту, а не її солі, для осадження гідроксидів – NH_4OH , а не NaOH або KOH (NH_4OH не можна використовувати для осадження Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} та інших йонів, які утворюють з надлишком NH_3 розчинні аміакати складу, наприклад, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$).

Реагент-осаджувач повинен бути достатньо специфічним, тобто дозволяти осаджувати цільовий елемент (йон) в присутності інших. Якщо підібрати підходящий реагент неможливо, специфічність підвищують шляхом попереднього видалення або маскування йонів, що заважають, створенням певного значення рН розчину та ін.

В сучасному аналізі, особливо в аналізі кольорових та важких металів, в якості реагентів-осаджувачів використовують органічні речовини. Наприклад, для осадження йонів нікелю та паладію використовують диметилгліоксим, йонів кобальту – α -нітрозо- β -нафтол, рідкісних елементів (танталу, ніобію, титану та ін.) – танін, пірогалол та ін.

Перевагами органічних осаджувачів є:

- дуже мала розчинність багатьох осадів внаслідок міцного зв'язку між йоном металу та реагентом;
- підвищення чутливості реакції через малу розчинність, часто – інтенсивного забарвлення, більшої молекулярної маси утворених сполук;
- розширення можливостей підбору нових реакцій виділення елементів із складних сумішей;
- можливість отримання вагової форми без прожарювання осаду.

Реагент-осаджувач повинен бути взятим в кількості, що забезпечувала б практично повне її осадження. В гравіметричному аналізі осадження речовини вважають практично повним, якщо в розчині її залишається не більш, ніж 2×10^{-4} грами на дециметр кубічний. В гравіметрії цього досягають для зменшення розчинності осаду взяттям 50 %-ного надлишку осаджувача. Більшого надлишку осаджувача брати не слід, тому що це може привести до часткового або повного розчинення осаду внаслідок утворення комплексів, утворення більш розчинних кислих солей, тощо.

Повнота осадження перевіряється пробою на "повноту осадження". Для цього до повністю прозорого розчину над осадом додають обережно по скляній паличці або стінці стакану 2 – 3 краплі розчину осаджувача. Якщо при цьому в місці змішування з'явиться хоч найменша каламуть, вважають, що повнота осадження не досягнута і проводять доосадження з повторною пробою на повноту осадження.

Розрахунок об'єму розчину осаджувача (см^3) проводять по формулі:

$$V_B = (a \times M_B \times m \times 100 \times 1.5) / (b \times M_A \times C \times \rho)$$

де m - наважка зразку речовини, що аналізується, г;

M_A - молекулярна маса речовини, що визначається;

M_B - молекулярна маса осаджувача;

V_B - об'єм розчину осаджувача, см^3 ;

ρ - густина розчину осаджувача $\text{г}/\text{см}^3$;

C - концентрація розчину осаджувача, %;

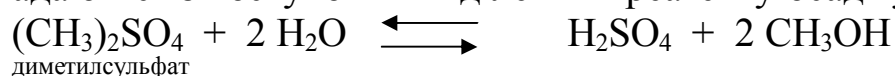
1.5 експериментально знайдений коефіцієнт.

Більша чи менша повнота осадження речовини значною мірою залежить від рН розчину, температури, присутності сторонніх речовин. Залежно від умов експерименту, виділені осадки можуть бути крупнокристалічними (розмір кристалів >0.1 мм) та дрібнокристалічними (до 0.01 мм). Виділення дрібнокристалічних осадків небажане, тому що вони можуть проходити крізь пори фільтру, що приводить до втрат осаду, забивати пори фільтру. Дрібні кристали з розвиненою поверхнею легко забруднюються внаслідок великої питомої поверхні та недосконалості кристалів, в той час, як крупнокристалічні осадки цих недоліків позбавлені.

Найважливішою з умов отримання крупнокристалічних добре сформованих осадків є осадження із слабо пересичених розчинів та підвищення розчинності дрібних первинних кристалів. Для виділення крупнокристалічних осадків необхідно:

- вести осадження розведеним розчином осаджувача з достатньо розведених розчинів;
- додавати осаджувач повільно, по краплях, особливо на початку осадження. При швидкому осадженні відразу з'являється багато центрів кристалізації і, відповідно, дрібних кристалів. Крім того, повільне додавання осаджувача зменшує оклюзію розчинів та сторонніх речовин;
- перемішувати розчин скляною паличкою, не торкаючись при цьому стінок стакану. Це запобігає виникненню місцевих пересичень при додаванні осаджувача та сприяє росту крупних кристалів;
- вести осадження при підвищених температурах. Нагрівання сприяє розчиненню дрібних кристалів та росту за їхній рахунок крупних кристалів;
- в деяких випадках вести осадження в присутності речовин, які збільшують розчинність первинних кристалів, наприклад, кислот;
- після закінчення осадження основної кількості речовини додавати до 50 % надлишку осаджувача;
- для завершення процесу визрівання осаду після висадження осаду витримувати систему протягом $1 \div 24$ годин.

Іноді для зниження концентрації йону, що осаджують, або реагенту-осаджувача застосовують спеціальні прийоми. Наприклад, йон, що осаджують, попередньо зв'язують в комплекс, який повільно йонізує з поступовим виділенням цільового йону. Для зниження концентрації осаджувача використовують речовини, що повільно гідролізують або розкладаються з поступовим виділенням реагенту-осаджувача. Наприклад:



Подібний прийом відомий як "метод використання реактивів, що виникають".

Аморфні осади утворюються при швидкому виникненні в розчині великої кількості дрібних первинних кристалів та їхній наступній коагуляції. Агрегати, утворені за рахунок відносно слабого зв'язку між скоагульованими первинними частинками, можуть розпадатися та знову переходити в колоїдний стан (явище *пептизації*). Такі властивості аморфних осадів, як густина, величина поверхні, швидкість осадження, залежать від концентрації розчинів при осадженні. З розведених розчинів повільно висаджуються пухкі, об'ємисті, драглеподібні осади які мають сильно розвинену поверхню і внаслідок цього легко забруднюються. З концентрованих розчинів виділяються осади більш щільні, вони швидше осідають, мають меншу питому поверхню, менше забруднені домішками і легше від них відмиваються.

При осадженні аморфних осадів створюють умови, що: а) сприяють коагуляції колоїдних розчинів; б) запобігають явищу пептизації, в) сприяють виділенню більш щільних осадів; г) зменшують адсорбцію сторонніх йонів. Останнього добиваються наприклад додаванням до розчину з осадом після закінчення осадження великого об'єму гарячої води та перемішуванням. При цьому зменшується концентрація частинок, що залишилася в розчиненому стані, порушується адсорбційна рівновага та частина адсорбованих йонів переходить в розчин.

Таким чином, для отримання осадів, придатних для використання в якості вагових форм, необхідно:

- осадження вести з достатньо концентрованих розчинів із швидким додаванням концентрованого розчину осаджувача;
- осадження вести гарячим розчином осаджувача з нагрітого розчину досліджуваної речовини, що запобігатиме пептизації та сприятиме виділенню більш щільних осадів;
- осадження вести в присутності електроліта-коагулятора (солей амонію, кислот, тощо);
- після закінчення осадження додати великий об'єм гарячої дистильованої води, перемішати розчин;
- швидко відфільтрувати утворений осад від маточного розчину, промити його, висушити та прожарити.

Співосадження – одне з основних джерел погрішностей в гравіметрії, тому що вагова форма забруднюється сторонніми речовинами, і набуває невизначеного складу, що робить неможливим визначення з великою точністю вмісту цільового компонента в осаді. Це викликає необхідність попередження співосадження. Основними способами цього є: раціональний вибір ходу аналізу, раціональний вибір осаджувача (часто перевагу віддають органічним агентам, осади котрих забруднюються меншою мірою); створення оптимальних умов осадження (порядок змішування розчинів,

регулювання температури, рН, швидкості додавання осаджувача, тощо); уповільнення процесу кристалізації; видалення у вигляді міцних комплексів або стабільних сполук йонів, що можуть співосаджуватися; швидке відділення осадів від розчину при переосажденні; розведення розчину для зниження концентрації співосаджуваних домішок та ін.

Велике значення надається відмиванню осадів від адсорбованих домішок та маточного розчину, що просочує осад. При відмиванні необхідно виключити втрати висадженої речовини. Вибір промивної рідини визначається властивостями осаду (таб. 1.4).

Таблиця 1.4

Критерії вибору промивної рідини

Властивості осаду	Добавка до промивної рідини	Призначення добавки
Велика розчинність	Електроліт, що має однойменні йони, органічні розчинники	Зменшення розчинності осаду
Схильність до утворення колоїдних систем	Сильні електроліти	Зменшення пептизації
Схильність до гідролізу	Кислоти, основи	Припинення або зменшення ступеню гідролізу

З метою очистки осаду від оклюдованих та сумісно осаджених домішок, а також домішок, що можуть осаджуватися в подальшому, здійснюють *переосадження*. Явище полягає в тому, що відокремлений від розчину та промитий осад розчиняють в підходящому розчиннику, розчин якщо це потрібно нейтралізують та тим же, або іншим осаджувачем проводять повторне осадження йону, що визначається. Оскільки вміст співосадженої домішки в отриманому розчині буде значно меншим, ніж у початковому, повторно виділений осад отримують майже чистим. Якщо зменшити співосадження чи видалити домішку не вдається, в отриманому осаді визначають її вміст та вносять поправку в результат аналізу.

Тверду фазу (осад) від маточного розчину відділяють фільтруванням. Вибір фільтру залежить від структури осаду, величини його частинок. Фільтри відрізняються по матеріалу виготовлення та по щільності, тобто за розміром пор (таблиця 1.5).

Таблиця 1.5

Матеріали для фільтрації

Вид матеріалу	Маркування	Розмір пор, мкм	Застосування

Фільтрувальний папір	“Червона (чорна) стрічка”	1,5 – 50	Аморфні осади
	“Біла стрічка”		Універсальна
	“Синя стрічка”		Кристалічні дрібні осади
Скло	№1 – №2	15 – 40	Дрібні та дрібнозернисті осади
Порцеляна	№3	8 – 15	Дрібні осади
	№4	4 – 8	
	№ 5	2 – 4	Найдрібніші осади

Щільні фільтри застосовуються для більш дрібних осадів. Швидкість фільтрування залежить від ряду факторів. Її можна збільшити зменшенням тиску в приймальній ємності (фільтрування під вакуумом), або навпаки фільтрацією при підвищеному тиску ззовні фільтру, зменшенням в'язкості розчину за рахунок підвищення температури, збільшенням поверхні фільтру.

Для видалення решток маточного розчину осад на фільтрі промивають. Вибір промивної рідини залежить від властивостей осаду. Зазвичай використовують дистильовану воду, яка за необхідності містить певні добавки. Призначення добавок наведено в таблиці 1.5. У промивних водах, що витікають з фільтру, проводять пробу на повноту відмивання.

Вагова форма повинна відповідати таким вимогам:

1. строго визначений склад. Утримувана осадом вода, не відмиті леткі домішки (NH_3 , CO , CO_2 та ін.), повинні бути повністю видалені при прожарюванні; повним повинно бути озолення фільтру.

2. достатньо стійка в хімічному відношенні. Вкрай небажані процеси поглинання нею з повітря H_2O або CO_2 , розкладення, окислення, відновлення і т. ін. Щоб запобігти подібним процесам, або удаються до певного роду пересторог, або переводять малостійкий осад в більш стабільний. Наприклад, кальцій оксид CaO , який легко поглинає H_2O та CO_2 з повітря, дією H_2SO_4 переводять в більш стійку форму CaSO_4 , а рештки H_2SO_4 видаляють прожарюванням.

3. мала можливо більшу молекулярну масу, а вміст елементу, що визначається, в молекулі був можливо меншим. В цьому разі неточність аналізу при цьому (похибки зважування, втрати від розчинності, втрати при перенесенні осаду на фільтр, тощо) менше впливають на кінцевий результат.

4. осад, що зважують, повинен бути достатньо чистим.

Фінішними операціями обробки осадів при отриманні вагових форм є:
а) висушування без суттєвого нагрівання (обробка спиртом, а після цього – ефіром); б) висушування при слабкому нагріванні (до 100°C); в)

прожарювання в звичайній атмосфері при $600 \div 1100$ °C; г) прожарювання у струмені інертного газу та ін.

До переваг методів гравіметричного аналізу відносять:

- високу точність визначення в пробі кількісного вмісту окремих компонентів або (якщо йдеться про розчин) їх концентрацію в розчині;
- придатність для визначення дуже багатьох металів (катионів) та неметалів (аніонів), складових частин руд, силікатів, органічних сполук і т. ін.
- отримання результатів з точністю до $0.01 \div 0.005$ %, що значно перевищує точність всіх інших методів аналізу.

До недоліків гравіметричного методу відносять:

- тривалий час визначення, що значно перевищує тривалість титриметричних та оптичних методів визначення. З цієї причини доля гравіметричних методів в кількісному аналізі суттєво зменшилася і там де вимоги до високої точності вимірювань не є визначальними, їх заміняють сучасними експресними хімічними та фізико-хімічними методами.

Гравіметричні методи повністю зберігають своє значення при арбітражних визначеннях і широко застосовуються при виконання науково-дослідних робіт для порівняння аналітичних даних, отриманих різними методами.

Розрахунки в гравіметричному аналізі дуже прості. Зазвичай необхідно визначити процентний вміст даної складової речовини в суміші за формулою:

$$P = (w / W) \times 100,$$

де P - процентний вміст речовини, що визначається,

w - маса компонента в наважці проби,

W - наважка проби.

Якщо компонент, що визначається, зважується в тій самій формі, в якій слід виразити його процентний вміст в досліджуваній речовині, замість w підставляють масу висушеного чи прожареного осаду.

Найчастіше компонент визначається в хімічній сполуці, до складу якої він входить в постійному співвідношенні. В цьому випадку для знаходження величини w по масі висушеного або прожареного осаду w' користуються формулою: $w = F \times w'$, де коефіцієнт F (фактор перерахунку, хімічний фактор та ін.) показує частку компонента, що визначається, в ваговій формі.

Отже, фактор F є відношенням молекулярної (атомної) маси частинки, що визначається, до молекулярної маси зваженої сполуки. Так, при визначенні хлорид-йону зважуванням його у вигляді AgCl, отриманого обробкою проби сріблом нітратом, застосовують наступний фактор:

$$F(\text{Cl} / \text{AgCl}) = M_{\text{Cl}} / M_{\text{AgCl}} = 35.46 / 143.34 = 0.2434$$

Слід пам'ятати, що у відношенні, що називають хімічним фактором, формула речовини, яку визначають, знаходиться в чисельнику, а формула сполуки з її вмістом (вагової форми) – в знаменнику. Через те, що хімічний фактор виражає співвідношення двох еквівалентних одна одній речовин, чисельник та знаменник повинні містити однакову кількість атомів елементу, що визначається. Наприклад, при розрахунку маси заліза за масою прожареного залізо (III) оксиду, фактор перерахунку такий: $(2\text{Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Цільова складова може і не входити до складу речовини, що зважується, якщо тільки відомі стехіометричні співвідношення. Так, можна визначити вміст калію за масою AgCl , виділеного з розчину KCl , тому що масове відношення йону калію до срібло хлориду відоме. Фактор перерахунку в цьому випадку дорівнює K / AgCl . Не має також значення, скільки проміжних речовин використано в серії стехіометричних співвідношень; фактор перерахунку враховує тільки першу та останню речовину.

Існує декілька методів *непрямого визначення компонентів речовини*. Компонент, що визначається, в чистій формі не ізолюється та не зважується. Можна наприклад отримати масу n суми компонентів, після чого виділити та визначити $(n-1)$ компонентів. В цьому разі маса останнього компоненту дорівнюватиме різниці. Іноді всі компоненти (зазвичай в цьому випадку їх два) визначаються непрямым шляхом. Можна, наприклад, визначити кількості двох речовин в суміші, яка не містить інших речовин по тій зміні маси, яку ця суміш проявляє, якщо ці речовини перетворити в дві нових речовини, які відрізняються за молекулярною масою як одна від одної, так і від вихідних речовин. наприклад можна визначити вміст натрій хлориду та калій хлориду в чистій суміші цих двох солей за масою цієї суміші та масі срібло хлориду, виділеного з розчину суміші при додаванні до неї срібло нітрату. Наприклад, a - маса суміші обох хлоридів, b - маса срібло хлориду, x - маса натрій хлориду, y - маса калій хлориду.

Тоді, $x + y = a$

та $(\text{AgCl} / \text{NaCl}) \times x + (\text{AgCl} / \text{KCl}) \times y = b$

Вирішуючи ці два рівняння з двома невідомими, отримуємо

$$2.452 x + 1.923 (a-x) = b$$

$$x = 1.890 b - 3.635 a$$

Знаючи a та b , легко розрахувати x та y .

Непрямі методи слід застосовувати з обережністю. Невелика похибка у зважуванні може привести до значних розходжень з істинним результатом.

1.5. Сутність об'ємних методів аналізу

В об'ємному аналізі процес визначення (*титрування*) зводиться до додавання до розчину досліджуваної речовини А розчину речовини В (*титранту*), яка відомим способом кількісно взаємодіє з А, наприклад: $a A + b B = c C + d D$

Реактив зручніше всього застосовувати у вигляді розчину точно відомої концентрації, а потім виміряти об'єм розчину точно відомої концентрації, витраченого на взаємодію з цільовим компонентом. Титрований розчин додають до розчину проби з *бюретки* до моменту, коли еквівалентна кількість доданої речовини буде рівною кількості компоненту розчину, що визначається. Надлишок реактиву зазвичай не додають.

Концентрацію розчинів в об'ємному аналізі виражають зазвичай кількістю *грам-еквівалентів* речовини в 1 кубічному дециметрі розчину. Розчин реактиву точно відомої концентрації називають *титрованим* (або *стандартним*). Ще одним способом визначення концентрації речовини було вираження концентрації в розмірності вагових одиниць – грамів в 1 см³ розчину. Це число називають *титром*. Вираження концентрації через титр зараз здійснюють рідко, але різні терміни, що є прохідними від цього слова, своє значення зберегли.

Для того, щоб візуально можна було зареєструвати помітити досягнення еквівалентної точки, в розчин додають допоміжний реактив, який називають *індикатором*. Коли реакція між титрованим розчином реактиву та речовиною, що титрується, дійде до кінця, індикатор в розчині зазнає помітні на око зміни (змінюється колір індикатора або утворюється каламуть). Момент, при котрому відбувається така зміна індикатора, називають *точкою кінця титрування*. Ця точка не обов'язково співпадає з еквівалентною точкою, яка тільки *теоретично* є точкою кінця титрування. Індикатор слід завжди вибирати таким чином, щоб різниця між еквівалентною точкою та точкою кінця титрування була можливо меншою. Якщо властивості індикатора та розчину, що титрують, добре відомі, вказану різницю можна вирахувати в процентах до вмісту певної речовини. Цю різницю називають *похибкою титрування*. Її іноді визначають експериментально, титруючи розчин індикатора. В цьому випадку її називають *поправкою на холостий (глухий) дослід* з розчином індикатора.

Зазвичай індикатор вводять безпосередньо в розчин, що титрують, і в кінці титрування спостерігають зміну забарвлення розчину. Такі індикатори називають *внутрішніми*. В ряді випадків при додаванні індикатора в розчин, що титрується, момент зміни кольору індикатора не співпадає з моментом завершення взаємодії титранту з досліджуваною речовиною.

Наприклад, при титруванні фосфатів розчином уранілацетату можна в якості індикатора користуватися розчином калій гексаціаноферату (III) $K_3Fe(CN)_6$. Але при введенні в розчин індикатора $K_3Fe(CN)_6$ вступає у

реакцію з $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ раніше досягнення еквівалентної точки реакції між йонами уранілу та фосфат-йонами внаслідок того, що ураніл ціаноферат (III) – дуже мало розчинна сполука. Хороші результати можна, однак, отримати, якщо через певні проміжки часу поміщати краплю рідини, що титрується (беруть прозору рідину над осілим на дно осадом фосфату), на білу пластинку або фільтрувальний папір та додати до неї краплю індикатора. У цьому разі $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5$ діє як *зовнішній індикатор*. Де тільки можливо, слід користуватися більш зручними внутрішніми індикаторами.

Основна відмінність об'ємного аналізу від гравіметричного полягає в тому, що реактив додають до досліджуваної речовини в еквівалентній кількості без надлишку. Тут точно визначають кількість доданого реактиву. На відміну від гравіметричного аналізу, обмеженого реакціями утворення малорозчинних осадів, при виконанні об'ємних визначень можна використовувати більшість реакцій, які протікають кількісно.

Принцип методу титрування полягає у такому. До розчину, що містить речовину А, яка підлягає визначенню, додають реактив В, що реагує з речовиною А згідно з наведеним вище рівнянням. В *об'ємному* аналізі кількість реактиву В, що вступив у взаємодію, розраховують за об'ємом доданого його розчину відомої концентрації. В *кулонометрії* реактив В отримують електролізом, а витрачену його кількість визначають через кількість електрики, що пройшла через розчин. *Точкою еквівалентності*, або *теоретичною точкою кінця титрування* називають момент, коли в розчин речовини А додано рівно стільки сполуки В, скільки її необхідно теоретично для кількісної взаємодії з речовиною А.

Якщо реакція проходить кількісно, в точці еквівалентності вільної речовини А залишатися не повинно. Але на практиці реакції зазвичай проходять неповністю і деяка кількість речовини А залишається незмінною навіть після проходження точки еквівалентності. В таких випадках говорять, що якщо в точці еквівалентності в реакцію не вступив 1 % речовини А, в даних експериментальних умовах реакція проходить кількісно до 1 %. Коли точка еквівалентності знайдена, по витраченій кількості реактиву В можна розрахувати, скільки речовини А було в досліджуваному розчині.

Зворотне титрування. Поблизу точки еквівалентності покладена в основу визначення реакція може проходити повільно, тому що в цей час концентрації реагентів А та В малі. В таких випадках можна додати точно відмірену надлишкову кількість реактиву В, а після цього відтитрувати надлишок якимсь іншим реактивом. Зворотнім титруванням можна визначати, наприклад, тверді речовини А, які повільно реагують з речовиною В внаслідок своєї низької розчинності.

Титрування методом заміщення.

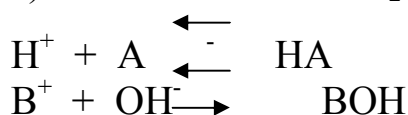
Проводять реакцію: $\text{M} + \text{NA} \rightleftharpoons \text{MA} + \text{N}$

і замість речовини М титрують речовину N іншим реактивом.

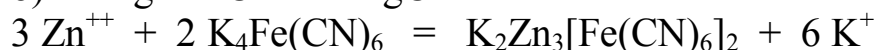
1.6. Класифікація та характеристика об'ємно-аналітичних методів

В об'ємному аналізі можуть застосовуватися реакції будь-якого типу. Основними групами об'ємно-аналітичних методів є:

Методи, що базуються на взаємодії йонів



Реакції, показані в цих рівняннях, в об'ємному аналізі використовують для визначення речовин, які реагують по типу кислот та основ. Кислоти та солі дуже слабих основ можна титрувати розчином лугу відомої концентрації, для титрування основ та солей дуже слабих кислот можна використовувати титровані розчини сильних кислот. В першому випадку ми маємо методи *алкаліметрії*, в другому - *ацидиметрії*.



Методи, в яких додавання титрованого розчину приводить до утворення осаду, називають *методами осадження*. З-поміж речовин, які використовують в аналітичній хімії для осадження, найчастіше користуються срібло нітратом. Методи, основані на дії цього реактиву, називають *аргентометричними*.



В об'ємному аналізі користуються іноді і тим, що компонент, що визначається, можна кількісно перевести в нерозчинну комплексну або малодисоційовану сполуку: $2 \text{Cl}^- + \text{Hg}^{++} = \text{HgCl}_2$

Методи, що базуються на переносі електронів

На застосуванні *окиснювально-відновлювальних реакцій* основані важливі методи об'ємного аналізу. В якості окиснювачів найчастіше застосовують титровані розчини калій манганату (VII), церій сульфату (IV), калій хромату (VI), йоду, калій йодату, бром та калій бромату. З відновників в об'ємному аналізі застосовують титровані розчини натрію тіосульфату, залізо (II) сульфату, арсенової кислоти (III), титану (III) хлориду та хрому (II) хлориду.

Криві, які характеризують зміну концентрацій речовин в процесі проходження хімічних та електрохімічних реакцій титрування, мають дуже важливе значення. По-перше, вони дають можливість визначити, якою мірою та чи інша реакція проходить кількісно і чи її можна використовувати для титрування. По-друге, по них судять про точність відповідних

аналітичних визначень та розділень. По-третє, вони дають можливість встановити, за зміною якої саме величини краще слідкувати в кінці титрування, як ця величина змінюється і як можна визначити кінець титрування. Існують певні обмеження щодо використання об'ємно-аналітичних методів. Це пов'язано з тим, що для титрування може бути використана не будь-яка реакція, а лише така, що задовольняє наступним умовам:

1. *Реакція між речовиною, що визначається та реактивом повинна проходити з великою швидкістю.* Цій умові задовольняють всі реакції, що застосовуються в ацидиметрії, та алкаліметрії, а також реакції утворення малодисоційованих та комплексних сполук. В реакціях осадження осад миттєво утворюються не завжди. Срібло галогеніди, наприклад, після додавання реактиву утворюються миттєво; мікрокристалічні осад на кшталт барій сульфату та свинець (II) сульфату виділяються повільніше, особливо з розведених розчинів. В таких випадках позитивний вплив може здійснити додавання етанолу, тому що в більшості випадків він зменшує розчинність малорозчинних солей та, відповідно, збільшує швидкість осадження. Дуже багато реакцій окиснення-відновлення для повного проходження потребують деякого часу. В таких випадках швидкість реакції можна збільшити додаванням підходящого каталізатора, або додаванням надлишку титранту по відношенню до кількості, необхідної за стехіометрією, після чого по закінченню реакції зворотно відтитрують надлишок.

2. *Реакція, що визначається, повинна реагувати з реактивом стехіометрично, згідно з рівнянням реакції за відсутності побічних взаємодій.* Іноді в системах, де реакції можуть проходити, залежно від умов проведення, в різних напрямках, все ж вдається виробити підходящий *емпіричний* метод аналізу. В цьому випадку умови, в яких необхідно проводити взаємодію, повинні бути чітко окресленими і при виконанні визначення слід завжди дуже строго слідувати рекомендаціям. До таких випадків відноситься, наприклад, визначення кількості інвертованого цукру додаванням надлишку лужного розчину солі купруму. Але все ж таки такі *емпіричні* методи до широкого вжитку не рекомендовані.

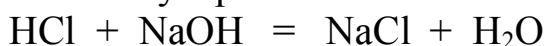
3. *Присутні в розчині сторонні речовини не повинні заважати основній реакції титрування.* Розчинені речовини можуть повільно реагувати з киснем повітря, через що їхні розчини є в принципі нестійкими. Але якщо реакція проходить достатньо повільно, їх вважають стійкими протягом певного визначеного проміжку часу. Тим не менше, можливо, що під час їхнього визначення головна реакція титрування стимулюватиме реакцію між відновленою речовиною з киснем. Наприклад, сульфат- (IV)

або гідросульфат- (IV) йони в розчині окислюються досить повільно, але ця реакція сильно прискорюється в присутності йоду.

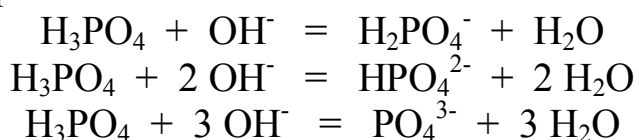
4. Для визначення кінця титрування повинен існувати підходящий індикатор. Якщо такий індикатор відсутній, кінцеву точку титрування можна визначити фізико-хімічними методами, наприклад, за зміною під час титрування потенціалу певного електрода (потенціометричне титрування) або електропровідності розчину (кондуктометричне титрування).

Еквівалентною масою, або грам-еквівалентом речовини називається маса цієї речовини в грамах, яка в даній реакції є еквівалентною одному грам-атому гідроген- або гідроксил-йону, або половині грам-атому оксигену, або одному грам-атому одновалентного йону. Еквівалентна маса, на відміну від маси молекулярної, не є постійною величиною, вона залежить від тієї реакції, де застосовується реактив.

При титруванні кислоти лугом і навпаки, визначити еквівалентну масу дуже легко при титруванні одноосновних кислот та однокислотних основ, де еквівалентна маса дорівнює молекулярній:



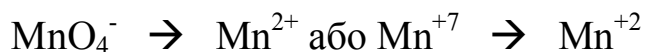
При титруванні багатоосновних кислот та багатокислотних основ еквівалентна маса може мати різні значення. Сульфатна та оксалатна кислоти, наприклад, завжди титруються як двоосновні тому їхні грам-еквіваленти дорівнюють половині молекулярної маси. У той же час, при титруванні випадку фосфатної кислоти грам-еквівалент не завжди однаковий. H_3PO_4 може титруватися як одноосновна, як двоосновна, а в деяких випадках і як триосновна кислота:



При титруванні фосфатної кислоти згідно з першим рівнянням еквівалентна маса дорівнює одному молю, при титруванні по другому рівнянню – його половині, а по третьому – третині.

Еквівалентну масу легко розрахувати у випадках, коли взаємодія йде без зміни ступеню окиснення. В іншому випадку для визначення еквівалентної маси слід визначити на скільки одиниць змінюється ця характеристика. Наприклад, при переході металевого золота в одновалентний стан еквівалентна маса золота дорівнює його атомній масі, при переході $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ еквівалент дорівнюватиме половині атомної маси, а у випадку окиснення металевого золота до Au^{3+} – лише її третині.

Для знаходження еквівалентної маси не обов'язково виписувати рівняння реакції, достатньо знати зміну ступеню окиснення. Якщо, наприклад, манганат (VII) застосовується як окиснювач в кислому середовищі, він відновлюється до марганцю (II):



Ступінь окиснення мангану змінюється на п'ять одиниць і, відповідно, грам-еквівалент мангану в кислому середовищі рівний 1/5 його моля.

Число грам-еквівалентів якоїсь речовини, що міститься в одному кубічному дециметрі розчину, показує *нормальну концентрацію, або нормальність* (N) цього розчину. Якщо 1 кубічний дециметр розчину містить 1 грам-еквівалент речовини, такий розчин є *однонормальним* і т. ін.

Як і у випадку еквівалентної маси, вираження концентрації розчину у вигляді його нормальності іноді може привести до непорозуміння. Якщо йдеться про нормальні розчини хлоридної, сульфатної або оксалатної кислоти, срібло нітрату, йоду, нормальна концентрація відноситься до тих реакцій, в яких ці речовини найчастіше беруть участь.

Якщо, наприклад, дана нормальність розчину ферум (III) хлориду, без знання реакції, в якій ця речовина бере участь, то ця обставина не дозволяє стверджувати, чому дорівнює його нормальність. Так, однонормальним розчинам може відповідати концентрації або 1 M в реакціях:



В таких випадках на етикетці на склянці з розчином вказують і нормальну, і молярну концентрації розчину.

Розчини певної нормальності дуже легко *приготувати* в тих випадках, коли речовину для розчинення можливо отримати в абсолютно чистому вигляді. Лишається тільки відважити на точних вагах її необхідну кількість та розвести її до розрахованого об'єму.

Однак такий прямий метод приготування титрованих розчинів не завжди можливий. Якщо чисту речовину (наприклад, їдкі луги, більшість неорганічних кислот) отримати не можна, готують розчин такої її концентрації, яка була б близькою до необхідної нормальності, після чого встановлюють точний титр. У випадках, коли з будь-яких причин необхідно приготувати точно 0.1 N, 0.5 N розчин, і т. ін., готують розчин дещо більшої концентрації, встановлюють його титр та додають розраховану кількість розчинника.

Всі *розрахунки в об'ємному аналізі* дуже прості, тому що на кінець титрування кількість еквівалентів витраченого титранту дорівнює кількості еквівалентів речовини, що визначається. Наприклад, один кубічний дециметр титрованого розчину містить N грам-еквівалентів речовини. Відповідно, у $V_1 \text{ см}^3$ цього розчину міститься $[V_1 \times (N/1000)]$ грам-еквівалентів. Якщо грам-еквівалент речовини, що визначається дорівнює E грамам, то в a грамах проби повинно міститися $[(V_1 \times N \times E) / 1000]$ грамів цієї речовини, що в процентах до наважки складає:

$$[(V_1 \times N \times E) / 1000] \times 100/a = [(V_1 \times N \times E) / 10a] \%$$

В об'ємному аналізі часто після розчинення наважки проби (а грамів) отриманий розчин переносять в мірну колбу, розводять водою до мітки, після чого на титрування беруть піпеткою аліквотну частину цього розчину. Якщо, наприклад, об'єм мірної колби дорівнює 500 см^3 , а на титрування було взято 25 см^3 , то % вміст визначається таким чином:

$$[(V_1 \times N \times E) / 10a] \times [500/25] = [(V_1 \times N \times E) / 10a] \times 20.$$

При встановленні титру розчину точно визначену кількість, наприклад, b грамів вихідної речовини з еквівалентною масою E_s розчиняють та титрують тим розчином, титр якого бажають встановити. Припустимо, на титрування пішло $V_1 \text{ см}^3$. b грамів вихідної речовини відповідають $[b / E_s]$ грам-еквівалентам. Відповідно:

$$[(V_1 \times N) / 1000] = b / E_s \text{ та } N = (1000 b) / (V_1 E_s)$$

Якщо нормальність N_1 одного розчину визначається титруванням $V_1 \text{ см}^3$ цього розчину іншим розчином, нормальність якого N_2 відома, причому на титрування витрачається $V_2 \text{ см}^3$ другого розчину, то

$$V_2 N_2 = V_1 N_1 \text{ та } N_1 = N_2 \times (V_2 / V_1)$$

Встановлення титру розчинів вимагає значно більшої точності, ніж виконання звичайних об'ємно-аналітичних визначень. Похибка при встановленні титру будь-якого розчину відіб'ється на подальших визначеннях, зроблених за його допомогою та збільшить усі похибки.

Для звичайних визначень можна задовольнитися точністю встановлення титру в 0.1 %, проте її досягнення вимагає великої акуратності. При визначенні титру слід дотримуватися таких вимог.

1. *Потрібно знайти придатну основну (вихідну) речовину для встановлення титру, яка повинна відповідати ряду вимог.* По-перше, вона повинна бути чистою, сухою та зберегатись в чистому стані. По-друге, вона не повинна бути гігроскопічною (щоб її маса не збільшувалася під час зважування). По-третє, домішки повинні бути такими, щоб їх можна було легко визначити якісними реакціями відомої чутливості. Загальна кількість домішок в основній речовині не повинна перевищувати $0.01 \div 0.02 \%$.

Бажано, щоб вихідна речовина мала велику еквівалентну масу та похибка зважування внаслідок цього була б незначною. Реакція між основною речовиною та титрованим розчином повинна проходити точно за рівнянням (стехіометрично). Похибка у визначенні кінцевої точки титрування (похибка титрування або поправка на холостий дослід з індикатором) повинна бути неістотно малою або такою, яку можна легко та точно визначити експериментально.

2. *Наважка основної речовини не повинна бути дуже малою.* При кожному визначенні виконуються два зважування. Якщо похибку звичайного зважування на аналітичних вагах прийняти рівною 0.1 мг, то для того, щоб похибка зважування не перевищила 0.1 %, слід при кожному

встановленні титру брати наважку основної речовини не меншу, ніж 200 мг. Тому намагаються по можливості застосовувати основні речовини з великою еквівалентною масою.

3. *Об'єм титрованого розчину, що використовується на титрування, не повинен бути занадто малим, щоб похибка титрування при відрахуванні показів бюретки та похибка від неповного стікання рідини по стінках бюретки не відбивалася в помітній мірі на отриманих результатах. Якщо при кожному з двох спостережень показань бюретки буде зроблена похибка в 0.01 см^3 , а похибка від неповного стікання дорівнюватиме 0.02 см^3 , (всі похибки з одним знаком), загальна похибка визначення складе 0.04 см^3 . При 40 см^3 витраченого на титрування розчину це дасть точність в $\pm 0.1 \%$. Відповідно, слід брати таку наважку, основної речовини, щоб на титрування йшло близько 40 см^3 розчину. При значно меншій витраті титрованого розчину похибка визначення буде дуже великою.*

4. *По, можливості, необхідно використовувати пряме титрування і визначення проводити до кінцевої точки. Додавання надлишку титрованого розчину та його зворотне титрування веде до збільшення похибок.*

4. *Необхідно уникати встановлення титру одного розчину за виміряним об'ємом іншого титрованого розчину тому, що при встановленні титрів обох розчинів можуть виникнути похибки одного знаку та скластися одна з іншою. Не слід, наприклад, встановлювати титр розчину їдкого натру по титрованому розчину хлоридної кислоти; для встановлення титру слід взяти відповідну основну речовину. Встановивши, однак, титри, наприклад, 0.1 N розчинів HCl та NaOH по основних речовинах, слід для перевірки порівняти ці розчини один з іншим.*

5. *Кожне встановлення титру повинно базуватися як мінімум на трьох паралельних визначеннях. Результати цих визначень повинні сходитися з точністю $0.1 \div 0.2 \%$.*

Контрольні запитання до 1 розділу

1. В чому полягає сутність якісного та кількісного хімічного аналізу?
2. Наведіть класифікацію та характеристику класичних методів хімічного аналізу.
3. Охарактеризуйте переваги та недоліки класичних методів хімічного аналізу.
4. Наведіть класифікацію методів гравіметричного аналізу.
5. Сформулюйте головні терміни, вживані при проведенні гравіметричних визначень.
6. Основні операції гравіметрії.
7. Явища, що супроводжують утворення та старіння осадів.

8. Умови отримання крупнокристалічних та дрібнокристалічних осадів.
9. Вагова форма. Визначення та приклади вагових форм сполук.
10. Розрахунки при виконанні гравіметричних визначень.
11. Об'ємні методи аналізу. Основні поняття.
12. Класифікація об'ємно-аналітичних методів.
13. Обмеження об'ємно-аналітичних методів.
14. Еквівалентна маса. Способи вираження концентрації.
15. Розрахунки при виконанні об'ємних визначень.
16. Порівняльні характеристики класичних методів хімічного аналізу.

Розділ 2

Теоретичні основи фізико-хімічних методів аналізу

2.1. Спектральні методи аналізу

Електромагнітне випромінювання – тип енергії, що розповсюджується в просторі з величезною швидкістю. Найбільш відомими її формами є світло та промениста енергія. Не видимими його проявами є гамма- (рентгенівські) промені, ультрафіолетове, мікрохвильове та радіочастотне випромінювання.

Такі властивості електромагнітного випромінювання, як параметри довжини хвилі, частоти, швидкості розповсюдження та амплітуди описані термінами класичної синусоїдальної хвильової моделі. На відміну від такого явища хвильової природи, як звук, електромагнітне випромінювання розповсюджується у вакуумі і для передачі в просторі матеріального середовища не потребує.

Хвильова модель, не повною мірою описує явища, пов'язані з поглинанням та випромінюванням променистої енергії. Для розуміння цих процесів удаються до корпускулярної моделі, що розглядає електромагнітне випромінювання як потік дискретних частинок (або хвильових пакетів

енергії), що отримали назву *фотонів* з енергією пропорційною частоті випромінювання. Подібна дуалістична природа випромінювання як частинок та хвиль не виключає, а швидше доповнює одне одного. В підтвердження можна навести дуалістичність поведінки електронів та інших елементарних частинок, таких, як протони, властивості потоку котрих повністю вписуються в постулати хвильової механіки. Як показано на рисунку 1.1, електромагнітний спектр охоплює величезний діапазон довжин хвиль, починаючи з долей ангстрема (Å) і до багатьох-багатьох кілометрів:

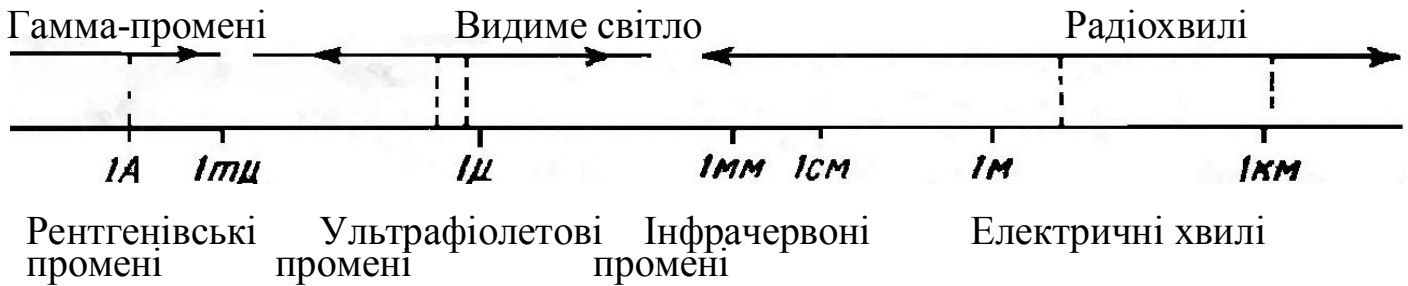


Рис. 1.1 Діапазони спектру електромагнітного випромінювання

Діапазон є настільки широким, що для його уявлення необхідно використовувати логарифмічну шкалу. Розподіл базується на методах, необхідних для генерування та детектування різновидів випромінювання. На рисунку 1.1. з очевидністю представлено деяке перекривання діапазонів, а також той факт, що людське око є чутливим лише до крихітної частини всього діапазону випромінювання.

Історично термін *спектроскопія* відноситься до розділу науки, в якому світло, або випромінювання за ознакою довжини хвилі розкладається на компоненти, з яких складається видимий спектр. Спектроскопічні дослідження мають на меті проведення теоретичних, якісних та кількісних досліджень природи матерії. З часом, поняття спектроскопії розширилося і включає розділи, що вивчають не тільки світлові явища, але й інші типи електромагнітного випромінювання.

В таблиці 1.6. наведено діапазони довжин хвиль та частот тих діапазонів спектру, які використовуються в аналітичних цілях, а також наведено назви спектроскопічних методів, пов'язаних з ними. В останній колонці таблиці 1.6 вказані типи ядерних, атомних або молекулярних квантових переходів, покладених в основу зазначених методів.

Таблиця 1.6

Спектроскопічні методи, основу яких складає електромагнітне випромінювання

Тип спектроскопічних досліджень	Звичайний діапазон довжин хвиль	Тип квантових переходів

Емісія гамма-променів	$0.005 \div 1.4 \text{ \AA}$	Ядерні явища
Рентгенівська емісія, флуоресценція та дифракція	$0.1 \div 100 \text{ \AA}$	Електрони внутрішніх оболонок
Вакуумна ультрафіолетова абсорбція	$10 \div 180 \text{ нм}$	Валентні електрони
Ультрафіолетова абсорбція, емісія та флуоресценція (включає видимий та частково інфрачервоний діапазони спектру)	$180 \div 780 \text{ нм}$	Валентні електрони
Інфрачервона спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіювання світла	$0.78 \div 300 \mu$	Обертання/вібрація молекул
Мікрохвильова абсорбція	$0.75 \div 3.75 \text{ мм}$	Обертання молекул
Електронний парамагнітний резонанс	3 см	Обертання електронів в магнітному полі
Ядерний магнітний резонанс	$0.6 \div 10 \text{ м}$	Обертання ядер в магнітному полі

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$$

$$1 \text{ }\mu\text{м} = 10^{-6} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см}$$

Сучасне вживання терміну “спектроскопія” поширюється на вивчення явищ, що виникають як наслідок дії і інших типів випромінювання, зокрема на йонні явища (мас-спектрометрія), електронні явища (електронна спектроскопія), розповсюдження звукових хвиль (акустична спектроскопія).

В даному посібнику будуть розглянуті лише ті спектроскопічні методи, що знайшли використання в практиці пробірного аналізу.

У випадках, коли випромінювання проходить крізь шар твердого тіла, рідину або газ, енергія електромагнітних хвиль певних частот може селективно вилучатися із спектру за рахунок процесу абсорбції і передаватися атомам, йонам або молекулам, що входять до складу зразка. Внаслідок абсорбції, ці частинки переходять із свого нормального в умовах дослідження, так званого основного стану, в більш високий збуджений енергетичний стан.

Згідно з квантовою теорією, атоми, молекули та йони мають обмежену кількість дискретних енергетичних рівнів. Для проходження акту абсорбції випромінювання енергія відповідного фотону повинна точно відповідати енергетичній різниці між основним станом та одним із збуджених станів частинок, що випромінювання поглинають, тобто мати так звану резонансну енергію (частоту). Оскільки ці енергетичні переходи для кожної частинки строго індивідуальні, визначення частоти (довжини хвилі) поглинутого випромінювання є потужним засобом ідентифікації складових компонентів речовини. З цією метою будують графіки залежності інтенсивності

поглинання як функції довжини хвилі або частоти випромінювання. Типові спектри поглинання на прикладі довжин хвиль ближнього ультрафіолетового діапазону показано на рисунку 1.2. Вигляд спектрів суттєво варіюється залежно від таких змінних, як хімічний склад сполуки, фізичний стан речовини, середовище, в якому воно знаходиться, інших факторів. Електромагнітне випромінювання генерується, коли збуджені частинки (йони, атоми, молекули) переходять на більш низькі енергетичні рівні, вивільняючи надлишкову енергію у вигляді фотонів. Збудження може статися внаслідок дії ряду факторів, наприклад, бомбардування мішені електронами або іншими елементарними частинками, експонування

Поглинання

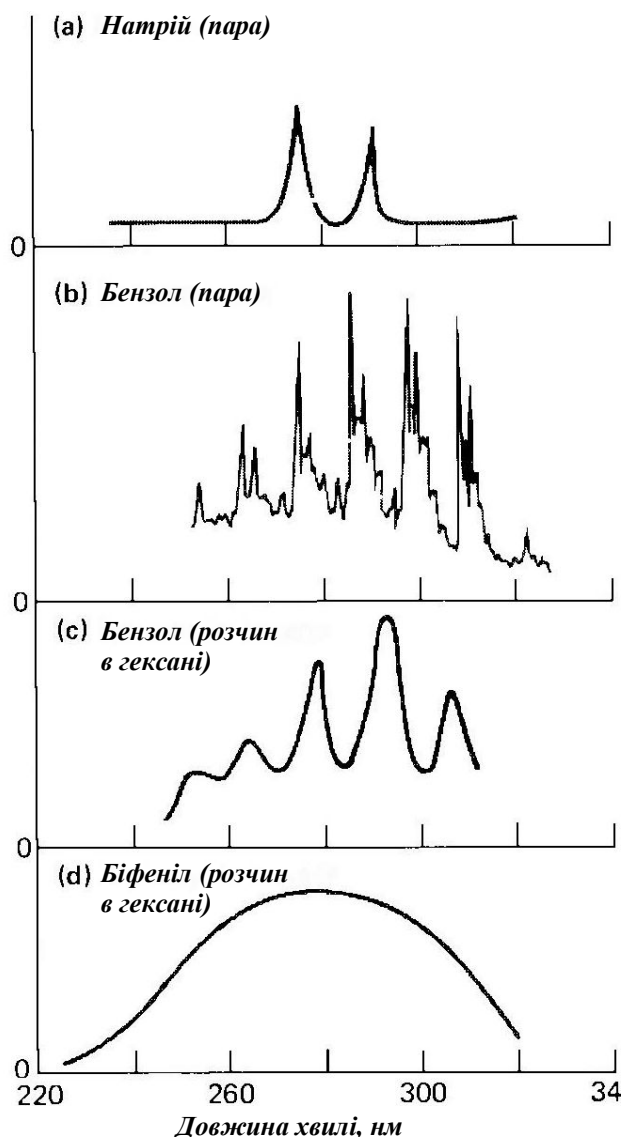


Рис. 1.2. Деякі типові ультрафіолетові спектри поглинання

матеріалу високовольтною іскрою змінного струму, нагріву в електричній дузі або полум'ї, або внаслідок поглинання резонансного електромагнітного випромінювання. Індивідуальні елементарні частинки (атоми або йони), наприклад такі, що знаходяться в паровій фазі, ведуть себе незалежно одна від одної та завжди при переході в основний енергетичний стан генерують випромінювання однієї або декількох характеристичних частот. Результуючий спектр внаслідок цього має лінійчатий характер та отримав назву лінійчатого спектру.

З іншого боку, *безперервний* спектр складається із випромінювання всіх довжин хвиль досліджуваного діапазону, або ж з індивідуальних хвиль, які так тісно прилягають одна до іншої, що не можуть бути розрізненими за допомогою звичайних технічних засобів. Безперервні спектри є результатом збудження: 1) твердих речовин або рідин, в яких атоми розташовані так

тісно, що є нездатними до індивідуальної поведінки, або 2) складних молекул, які характеризуються багатьма близькими енергетичними станами.

Як лінійчаті, так і безперервні спектри, знайшли застосування в аналітичній хімії. Останні, наприклад, широко використовуються в спектрофотометрії як засоби вивчення процесів взаємодії випромінювання з матерією. Лінійчаті спектри також є важливим інструментом дослідження, тому що вони дозволяють ідентифікувати та визначити кількість випромінюючих частинок.

2.2. Колориметрія та спектрофотометрія

Абсорбційною спектрофотометрією або абсорбціометрією називають метод кількісного аналізу, оснований на визначенні концентрації речовини за спектром поглинання. Аналіз виконують наступним чином. Через поглинаючий шар речовини, прозорої для хвиль певної довжини (зазвичай це – розчин, іноді газ або навіть тверде тіло), пропускають пучок електромагнітного випромінювання. По тому, яка саме і наскільки інтенсивно ця частина випромінювання поглинається, судять про концентрацію поглинаючої речовини.

Наведемо довжини хвиль (λ) різних випромінювань.

10 км	радіохвилі наддовгі		
10 ÷ 1 км	радіохвилі довгі		
1 км ÷ 100 м	радіохвилі середні		
100 м ÷ 10 м	радіохвилі короткі		
10 м ÷ 1 мм	радіохвилі ультракороткі		
1 мм ÷ 760 нм	інфрачервоне випромінювання		
760 нм ÷ 400 нм	видиме світло		
400 нм ÷ 320 нм	ультрафіолетове випромінювання	ближнього	
діапазону			
320 нм ÷ 275 нм	ультрафіолетове випромінювання	середнього	
діапазону			
275 нм ÷ 185 нм	ультрафіолетове випромінювання	дальнього	
діапазону			
185 нм ÷ 2 нм	ультрафіолетове вакуумне випромінювання		
2 нм ÷ 6×10^{-3} нм	рентгенівські промені		
6×10^{-3} нм ÷ 1×10^{-5} нм	гамма-промені		

Часто для характеристики випромінювання користуються оберненою по відношенню до довжини хвилі ознакою – частотою ν , яку в спектроскопії виражають в розмірності см^{-1} :

$$\nu = 1 / \lambda,$$

Оскільки електромагнітне випромінювання розповсюджується у формі квантів з енергією: $E = h \times \nu$, де h - постійна Планка (6.626×10^{-34} Дж×с), частина з них характеризується енергією, резонансною з енергією зв'язку електрону з ядром атому, енергією зв'язку атомів в молекулі, тощо. Поглинання світла атомами якогось елементу можна спостерігати, пропускаючи через однорідний шар прозорої речовини пучок монохроматичного світла від джерела із безперервним спектром через середовище, в якому знаходяться атоми цього елемента. В процесі його проходження відбувається резонансне поглинання частини енергії, що й фіксується чутливим елементом використаного для аналізу пристрою.

При виконанні спектрофотометричного аналізу неорганічних сполук практичний інтерес становить поглинання хвиль, розташованих в діапазоні від 185 нм до 1000 нм, тобто від дальнього ультрафіолету до ближньої інфрачервоної області. Однак ті ж принципи визначень (іноді з невеликими змінами) застосовують і до всієї інфрачервоної області.

При описанні методу в літературі поширені назви *абсорбціометрія*, *фотометрія*, *спектрофотометрія*, і найчастіше, хоч і не зовсім правильно, колориметрія (термін “колориметрія” в дійсності означає описання різних кольорів, їх точне позначення та розкладення складних кольорів на складові). В подальшому ми користуватимемося терміном “колориметричні методи аналізу”, тому що зміст його ясний всім.

Колориметричні методи отримали в наш час дуже великий розвиток. При правильному виборі умов їх можна з достатньою точністю використовувати для дуже великої кількості визначень.

Фотометричним називають метод аналізу, оснований на переведенні досліджуваного компоненту у форму, що поглинає випромінювання, з наступним визначенням кількості цього компоненту шляхом вимірювання поглинання світла розчином отриманої сполуки.

Визначення оптичної густини зводиться завжди до порівняння інтенсивності світла, яке пройшло через шар поглинаючої речовини, з тим, що падає на нього. Методи, що застосовуються при визначеннях, можна поділити на дві групи за ознакою того, що використовується для сприйняття інтенсивності світла – людське око чи фотоелектричний елемент. Відповідно, за інтенсивністю забарвлення отриманих розчинів можна визначати концентрацію того чи іншого компоненту або візуально, або за допомогою приладів із фотоелементами – пристроями, що перетворюють світлову енергію в електричну. Відповідно до цього розрізняють фотометричний візуальний метод аналізу, який називають чисто колориметричним, та метод аналізу з використанням фотоелектричної енергії – власне фотометричний метод. Останній є об'єктивним, оскільки результати його, на відміну від результатів

колориметричного – суб'єктивного методу, не залежать від здібностей спостерігача.

Фотометричний метод – один із найстаріших та розповсюджених методів фізико-хімічного аналізу. Його розповсюдженню сприяли відносна простота обладнання, особливо для візуальних методів, висока чутливість та можливість використання для визначення майже всіх елементів періодичної системи та великої кількості забарвлених сполук.

Метод як складові включає колориметрію, спектрофотометрію, нефелометрію та турбідиметрію. Цей вид хімічного аналізу може бути визначений як аналіз, оснований на вимірюваннях зменшення інтенсивності світла, що пройшло через поглинаючий розчин (колориметрія, спектрофотометрія), суспензію (турбідиметрія), або було розсіяним зваженими в рідині колоїдними частинками (нефелометрія). Якщо речовина забарвлена, її концентрацію в розчині можна визначити колориметричним або спектрофотометричним методом безпосередньо.

В колориметрії джерелом світла служить біле сонячне або штучне світло (безперервний спектр, який займає весь діапазон від інфрачервоного до ультрафіолетового). Вимірювання проводять з використанням простого приладу – колориметра.

В спектрофотометрії розчин, що аналізується, освітлюється монохроматичним світлом з певною довжиною хвилі та вимірювання здійснюються у значно складнішому, ніж колориметр, приладі – спектрофотометрі. Більшість їх дозволяє проводити вимірювання як у видимій, так і в ультрафіолетовій та ближній інфрачервоній частинах спектру, недоступних для звичайних колориметричних вимірювань.

Фотометричний метод аналізу може застосовуватися в широкому діапазоні концентрацій поглинаючої речовини. Його використовують як для визначення основних компонентів із вмістом $20 \div 30 \%$, так і для визначення мікродомішок в об'єктах при вмісті їх до $10^{-3} \div 10^{-4} \%$.

Основна перевага колориметричних методів порівняно з іншими методами класичної аналітичної хімії полягає в простоті визначення дуже малих кількостей різних речовин. Вагові та об'ємні методи в таких випадках приводять до відносно великих похибок. Перевагою фотометричного аналізу, крім того, є його простота та економія часу на визначення.

В будь-якій колориметричній або фотометричній апаратурі існують такі основні вузли:

- 1) джерело світла,
- 2) монохроматор світла,
- 3) кювети,

4) пристрій визначення інтенсивності світла (детектор) в широкому діапазоні.

Розчин речовини, що аналізується, поміщають в кювету, прозору для випромінювання аналітичної частоти. Необхідна для вимірювання лінія спектру від джерела світла виділяється із за допомогою монохроматора, а інтенсивність її реєструється фотоелектрично.

Аналогічні принципи реєстрації поглинання чи випромінювання електромагнітної енергії характерні і для інших методів спектрального аналізу, зокрема розглянутих в цьому підручнику методів рентгенофлуоресцентної, атомно-абсорбційної спектрометрії та спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Тому розглянуті нижче положення притаманні і цим методам аналізу.

Спектральний аналіз був вперше застосований в 1859 – 1881 р.р. німецькими вченими Кірхгофом та Бунзенем. Спочатку колориметрію через невисоку точність використовували лише для визначення вмісту домішок різних речовин, але набув широкого розповсюдження в 20-х роках ХХ сторіччя, коли були розроблені теоретичні основи походження атомних спектрів та запропоновано для кількісних вимірювань користуватися відносною інтенсивністю спектральних ліній.

В наш час удосконалення приладів та застосування “диференційного” способу вимірювань дає можливість досягати точності, яка іноді не поступається або навіть перевищує точність об’ємних методів аналізу ($0.2 \div 0.5 \%$), завдяки чому фотометрія набула більшого значення, ніж об’ємний аналіз і стала найбільш широко вживаним методом аналітичної хімії.

Основними перевагами фотометричних методів аналізу є:

1) Дуже широка область застосування. Якщо речовина, що визначається, слабо поглинає світло, його можна додаванням підходящого реактиву перетворити на речовину, що поглинати значно інтенсивніше.

2) Досягнення дуже високої чутливості завдяки використанню органічних реактивів. Саме цей метод використовується при визначенні слідових кількостей різних речовин.

3) Висока швидкість визначення, оскільки воно здійснюється без додавання реагентів в процесі виконання аналізу, а вимірювання інтенсивності світла як таке – операція дуже проста. Крім того, тут можна скоротити кількість попередніх розділень або зовсім їх уникнути, тому що для усунення впливу сторонніх йонів можуть бути застосовані всі засоби, що використовуються в аналітичній хімії (вибір підходящого реактиву, застосування процесів окиснення-відновлення, фіксування величини рН, утворення комплексів, застосування органічних розчинників) і крім того можливістю вибору для аналізу оптимальної довжини хвилі.

4) Можливість виконання вимірювань в присутності сторонніх речовин з використанням відповідним чином підібраних розчинів порівняння, які за винятком цільового компоненту містять всі інші розчинені речовини і в тих же кількостях, що й у досліджуваному розчині.

Колориметрія також дає можливість слідкувати за ходом реакції та знаходити точку еквівалентності.

Лінії поглинання (як і лінії випромінювання), представляють собою не монохроматичні нескінченно тонкі лінії, а мають певну кінцеву ширину. В практичній спектроскопії та при описанні спектрів поглинання для характеристики лінії користуються поняттям напівширини лінії, під якою розуміють ширину контуру лінії в тому місці, де коефіцієнт поглинання k_v зменшується вдвічі (рис. 1.3).

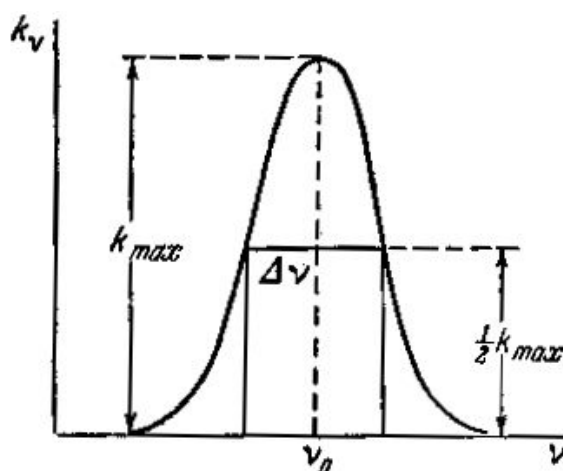


Рис. 1.3. Форма та напівширина лінії поглинання

Напівширину лінії зручно виражати не в одиницях довжини хвилі, а в розмірності частоти (см^{-1} або сек^{-1}), оскільки напівширина, виражена в цих одиницях, описує властивості лінії поглинання незалежно від її довжини. Легко встановити залежність між напівшириною, вираженою в одиницях довжини хвилі, та напівшириною, вираженою в одиницях частоти. Після диференціювання відомих співвідношень

$$\nu (\text{сек}^{-1}) = c / \lambda, \text{ та}$$

$$\nu (\text{см}^{-1}) = 1 / \lambda,$$

отримуємо:

$$|\Delta \nu (\text{сек}^{-1})| = (c/\lambda^2) \times \Delta \lambda$$

$$|\Delta \nu (\text{см}^{-1})| = (1/\lambda^2) \times \Delta \lambda$$

Якщо початкова інтенсивність світла дорівнюватиме I_0 , інтенсивність відбитого світла – I_r , інтенсивність поглинутого світла – I_a і інтенсивність

світла, що пройшло крізь шар, – I_t , між ними існуватиме наступне співвідношення:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

В багатьох випадках величиною I_r можна знехтувати, тоді

$$I_0 = I_a + I_t$$

Співвідношення інтенсивності падаючого світла та того, що пройшло через шар речовини, було вперше досліджено Ламбертом (1760 р.). В подальшому Бер (1852 р.) виконав аналогічні дослідження для розчинів. Колориметрія та спектрофотометрія основані на основаному на їх розробках об'єднаному законі Ламберта-Бера.

Оптичні визначення поглинання зазвичай здійснюють в прилягаючих до максимуму поглинання областях спектру. Мотивами таких дій є те, що в цьому діапазоні інтенсивність поглинання змінюється найшвидше, а найвища чутливість реалізується в максимумі. Крім того, крива поглинання часто в області максимуму є відносно плоскою, що збільшує вірогідність дотримання закону Ламберта-Бера. Атоми різних елементів, забарвлені йони, сполуки поглинають випромінювання із хвилями характеристичної довжини. Коли фотон досягає поглинаючої частинки, миттєво відбувається його абсорбція, причому чим вища концентрація таких частинок, тим більша частина світла шаром поглинаючої речовини абсорбується. Як результат, коли пучок паралельного монохроматичного випромінювання світла з довжиною хвилі, що відповідає максимальній інтенсивності поглинання, проходить шар поглинаючої речовини, його інтенсивність зменшується, що й ілюструється рисунком 1.4, де зліва охарактеризовані параметри інтенсивності випромінювання за відсутності поглинаючих речовин, а справа – в їх присутності.

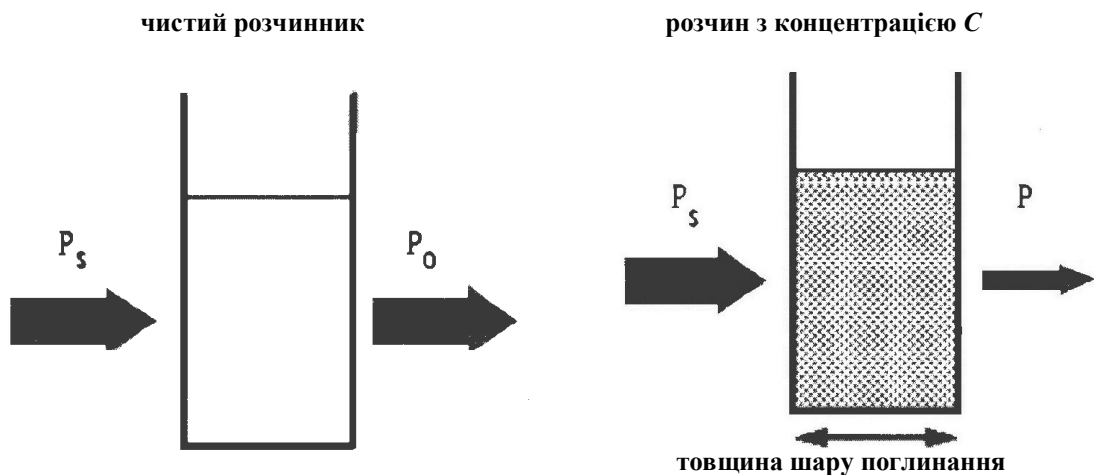


Рис. 1.4. Проходження світла через шар прозорої та поглинаючої рідини

Залежність ступеню поглинання світла з концентрацією речовини є в більшості випадків лінійною і визначається законом Ламберта-Бера.

На основі багатьох експериментів було встановлено, що шари поглинання однакового складу і однакової товщини в однакових умовах завжди поглинають одну й ту ж частину світлового потоку. Якщо припустити, що при проходженні через шар певної товщини, наприклад, в один сантиметр, інтенсивність світлового потоку зменшується вдвічі, можна побудувати графічну залежність інтенсивності результуючого світлового потоку від товщини поглинаючого шару (рисунк 1.5):

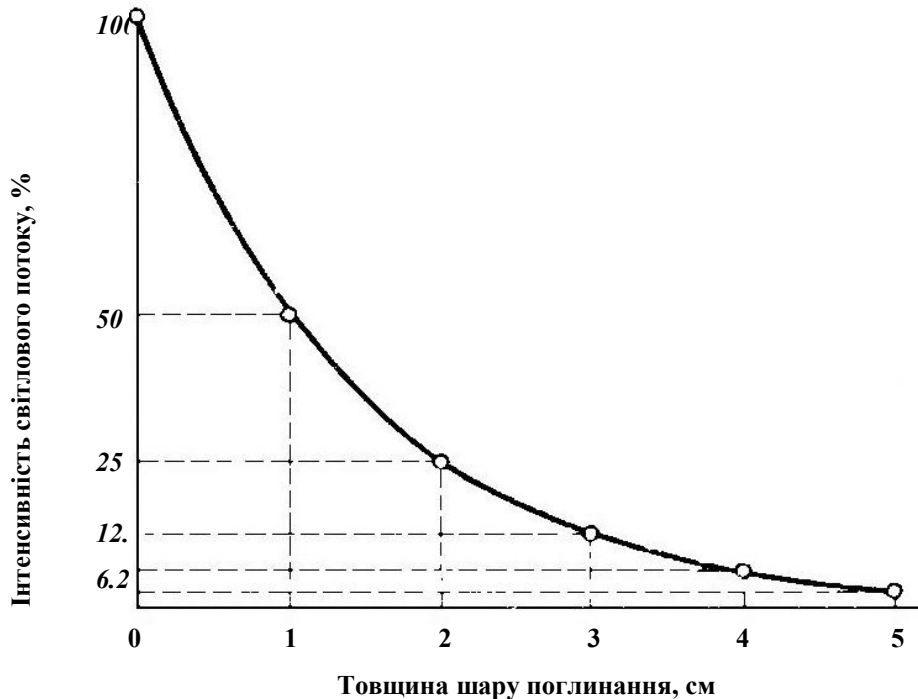


Рис. 1.5. Крива залежності інтенсивності світлового потоку після проходження шару поглинаючої речовини

В загальному випадку закон Ламберта-Бера записується у вигляді:

$$D = a_{\lambda} \times l \times C,$$

де D – поглинання (визначається експериментально),

a_{λ} – коефіцієнт поглинання, величина якого залежить від природи поглинаючої речовини та довжини хвилі,

l – товщина шару поглинання

C – концентрація речовини, що визначається.

Якщо концентрацію виражають в розмірності молей на кубічний дециметр, закон Ламберта-Бера записується у вигляді:

$$D = \varepsilon_{\lambda} \times l \times C$$

де ε_{λ} – коефіцієнт, що не залежить від концентрації.

Пропусканням (T) називають відношення інтенсивності світла, що пройшов через поглинаюче середовище, до його початкової інтенсивності. $T = (I_0 / I)$. Цю величину часто виражають в процентах:

$$T = (I_0/I) \times 100 \%$$

Величина T , віднесена до товщини шару 1 см, називається *коефіцієнтом пропускання*.

Оптична густина (D або A) – логарифм величини, зворотної до T :

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon \times C \times l$$

Коефіцієнт пропорційності ε називають *коефіцієнтом погашення* (*коефіцієнтом екстинкції*). Величину l завжди виражають в сантиметрах.

Якщо концентрація розчину виражена в грамах на 1 дм^3 , то відповідне значення ε називають *питомим коефіцієнтом погашення*; якщо C виражена в грам-йонах або грам-молях – *молярним коефіцієнтом погашення*.

Величина ε залежить від довжини хвилі електромагнітного випромінювання, природи поглинаючої речовини, температури і в принципі не залежить від розчинника. Індекс при цьому коефіцієнті завжди приводиться для розуміння, що інтенсивність поглинання відноситься до певної довжини хвилі λ .

Істинна величина оптичної густини та пропускання в лабораторії вимірюною бути не може, оскільки при експерименті розчин має бути поміщеним в свого роду абсолютно прозорий контейнер - *кювету* – з оберненими до джерела світла плоскопаралельними поверхнями. Насправді ж частина падаючого світла відбивається від стінок кювети і розсіюється поглинаючою речовиною (рис. 1.6).

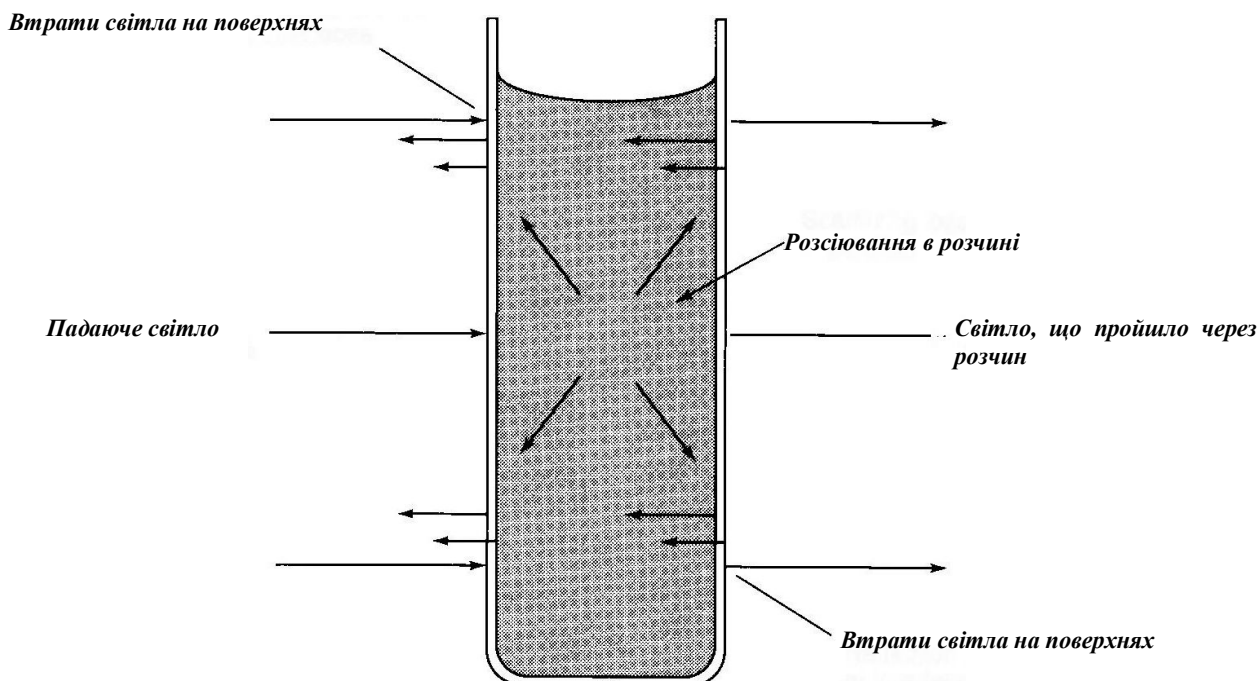


Рис. 1.6. Втрати світлового потоку внаслідок відбивання та розсіювання світла

Послаблення світла – досить суттєва величина. Експериментально показано, що при проходженні жовтого світла через кварцову кювету з бідистильованою водою, втрати світлового потоку через лише відбивання від стінок становлять близько 8.5 %. Крім того, деяка частина світла втрачається внаслідок розсіювання на молекулах великого розміру та, іноді, через поглинання світла матеріалом кювети. Для компенсації цих ефектів, інтенсивність світлового потоку, що пройшов через досліджуваний розчин, зазвичай порівнюють з інтенсивністю потоку, що пройшов через таку ж само кювету з розчином, в якому містяться ті ж компоненти і в тій же кількості, що й у досліджуваному розчині, за винятком того, що в ньому відсутня речовина, оптичні властивості котрої визначається (вимірювання за так званим компенсаційним методом).

Існують обмеження у користуванні законом Ламберта-Бера. В принципі лінійної залежності інтенсивності поглинання світла від товщини шару поглинання існує декілька обмежень. Деякі з них носять фундаментальний характер, інші виникають як наслідок недосконалості методів вимірювання, або хімічних взаємодій в системі. Ці обмеження інколи називають відхиленнями інструментальної та хімічної природи.

Закон Ламберта-Бера строго додержується тільки в наступних ідеальних умовах:

1. Світло, що проходить через поглинаюче середовище, повинен бути монохроматичним. Якщо це не так, для двох близьких довжин хвиль λ та λ_1 отримуємо:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon_\lambda \times l \times C \quad \text{та} \quad \lg(I_0'/I') = \varepsilon_{\lambda'} \times l \times C$$

Закон Ламберта-Бера не може бути застосованим до поліхроматичного випромінювання, тому що величини ε_λ та $\varepsilon_{\lambda'}$ в абсолютній більшості випадків не дорівнюють одна одній. Звідси слідує, що до ідеальних умов можна наблизитися, обираючи такий пучок світла, щоб інтервал його довжин хвиль знаходився поблизу максимуму лінії поглинання, де зміни ε мінімальні, а інтенсивність випромінювання максимальна.

2. Концентрація C забарвленої речовини не повинна бути занадто високою.

3. В розчинах слід по можливості мінімізувати концентрації незабарвлених речовин, які навіть за відсутності хімічних реакцій можуть помітно впливати на величину поглинання світла.

4. В розчинах не повинно бути флуорескуючих речовин та суспензій, за присутності котрих закон Ламберта-Бера не виконується.

5. Положення рівноваги в системах із взаємодією (дисоціацією забарвлених речовин) не повинно істотно зміщуватися з розведенням розчину.

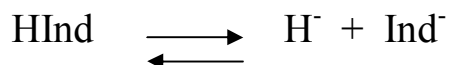
Якщо структура розчинів забарвлених йонів чи неелектролітів з розведенням істотно не змінюється, закон Ламберта-Бера залишається справедливим в широких межах концентрацій. Це можна спостерігати, наприклад в розчинах перманганатів, хроматів, багатьох інших речовин. В розчинах цих солей поглинають йони, а самі солі є сильними електролітами.

Наявність в розчині електролітів, які хімічно взаємодіють із забарвленою сполукою, викликає зміни в характері її поглинання. Присутність малих кількостей електролітів, які з забарвленими сполуками не реагують на поглинання ними світла як правило не впливає. Однак зростання їхньої концентрації, приводить до змін в структурі розчину внаслідок посилення електростатичної взаємодії йонів електроліту з молекулами або йонами забарвленої сполуки, зв'язуванню значної кількості молекул розчинника в сольватні оболонки, тощо. Це може викликати зміни в спектрах як в якісному плані (зсув максимуму поглинання), так і в кількісному (зміна коефіцієнту екстинкції). Якщо ступінь дисоціації забарвленої сполуки змінюється із зміною концентрації, вона також закону Ламберта-Бера не підкорятиметься.

Відповідно, інтенсивність поглинання строго підкоряється законові Ламберта-Бера тільки при описанні поведінки систем без взаємодій, причому у відносно розведених розчинах, і в цьому розумінні є граничним законом. При високих концентраціях (в більшості випадків більших 0.01 М), середня відстань між частинками, відповідальними за поглинання світла, зменшується до границі, при якій на їхню поведінку може впливати найближче оточення. Такі взаємодії, в свою чергу, можуть приводити до змін у здатності часток абсорбувати поглинення певної конкретної частоти. Оскільки інтенсивність взаємодії залежить від концентрації, проявлення цього ефекту призводять до відхилень від лінійності залежності інтенсивності поглинання від концентрації.

В той час, як вплив молекулярних взаємодій при низьких концентраціях неорганічних речовин практичного впливу не має, певні відхилення можуть спостерігатися при вивченні поведінки деяких органічних йонів або молекул великого розміру. Наприклад, коефіцієнт молярного поглинання катіону метиленового синього при 436 нм зростає на 88 % при збільшенні концентрації індикатора від 10^{-5} до 10^{-2} моль/л.

Нарешті, помітні відхилення від закону Ламберта-Бера спостерігаються у випадках дисоціації, асоціації або взаємодії з розчинником з утворенням сполук, форма спектру котрих відрізняється від характерної для досліджуваної речовини. Типовим прикладом служить зміна форми спектру поглинання індикатора кислотно-основної взаємодії HInd із зміною в процесі титрування положення рівноваги



Відхилення від закону Ламберта-Бера можуть виникати також тому, що є типowo залежить від коефіцієнту заломлення розчину. Тому в практичній спектроскопії першим етапом робіт завжди є перевірка дотримання системою закону лінійності поглинання. В іншому разі для отримання коректних результатів обов'язковим стає етап побудови калібрувальної залежності інтенсивності поглинання від концентрації поглинача в системі, максимально близькій до тієї, де виконуватимуться вимірювання. Побудова залежності здійснюється в три етапи: 1) перевірка і корекція (за необхідності) нульової точки, 2) настроювання точки 100 %-ного поглинання, 3) побудова калібрувальної залежності у всьому діапазоні передбачуваних концентрацій поглинача.

Розглянемо речовину А, яка утворює поглинаючий комплекс АВ, що дисоціює в розчині:



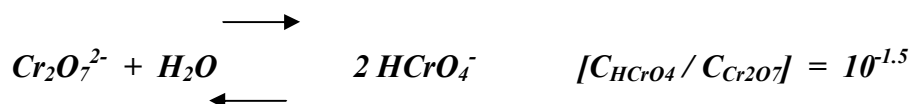
Позначимо сумарну концентрацію комплексу C_0 , а дисоційовану його частину α . Тоді

$$[(\alpha^2 \times C_0^2) / C_0(1 - \alpha)] = K \quad \text{та} \quad \alpha^2 / (1 - \alpha) = K / C_0$$

Очевидно, що із зменшенням C_0 (розведенням розчину) дисоціація комплексу зростатиме. Відповідно, зменшення оптичної густини відбуватиметься непропорційно швидше зменшення концентрації в розчині цільового компоненту А.

Це тією ж мірою відноситься і до дисоціації кислот. Якщо комплекс стійкий або кислота дуже слабка, концентрація дисоційованих йонів із зміною загальної концентрації змінюватиметься дуже мало. Якщо ж комплекс нестійкий, закон Ламберта-Бера у відношенні *сумарної концентрації* (дисоційованої та недисоційованої частин) не дотримуватиметься.

Розглянемо ще розчини дихромат-йону різних концентрацій. В розчині існує рівновага:



Якщо символом C_0 позначити загальну концентрацію (моль/дм³) введеного в розчин $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ то:

C_0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
C_{Cr207}	0.76×10^{-1}	0.45×10^{-2}	0.1×10^{-3}

Таким чином, при розведенні розчину дихромату відбувається **уявне** недотримання закону Ламберта-Бера.

Закон адитивності оптичних густин. Помістимо в кювети товщиною l розчини двох речовин, які підкорюються закону Ламберта-Бера. Нехай D_1 – оптична густина розчину в першій кюветі при довжині хвилі λ , а D_2 – оптична густина розчину при тій же довжині хвилі в другій. Якщо тепер в третю кювету тієї ж товщини ввести розчин, що містить одночасно обидві ці речовини у відповідних концентраціях, виявиться, що при тій же довжині хвилі оптична густина розчину дорівнюватиме арифметичній сумі оптичних густин розчинів в перших двох кюветах:

$$D = D_1 + D_2 = l \times (\varepsilon_1 \times C_1 + \varepsilon_2 \times C_2)$$

Така властивість має дуже важливе значення в фотометричному аналізі: вона лежить в основі більшості методів аналізу і дає можливість, зокрема, проводити визначення одних забарвлених речовин в присутності інших.

При використанні монохроматичного світла закон справедливий, якщо змішування двох розчинів не приводить до зміни сил міжмолекулярної взаємодії, не викликає хімічних реакцій та не зсуває положення рівноваги в системі. Перед практичним використанням в кожному випадку дотримання принципу рекомендується перевірити в реальному експерименті.

При використанні монохроматичного світла необхідно, щоб як мінімум одна з двох наявних в системі речовин підпорядковувалася закону Ламберта-Бера. Якщо ж в розчині присутні n речовин, підпорядковуватися цьому закону повинна $n-1$ речовина.

2.3. Способи вимірювання випромінювання

Око може оцінити лише співвідношення, але не кількісне значення інтенсивності випромінювання. Його чутливість до інтенсивності забарвлення залежить від довжини хвилі і є максимальною у відношенні жовтого світла (розчини сині) та зеленого світла (розчини червоні).

Крім того, для ефективного порівняння необхідно, щоб око одночасно сприймало обидва світлових пучки, що порівнюються. **Візуальні методи** спрямовані на визначення рівності або відмінності інтенсивності забарвлення двох розчинів: одного – що аналізується, та другого з точно відомою концентрацією поглинаючої речовини.

Спосіб порівняння із серією стандартних розчинів. Дослідний розчин порівнюють із серією розчинів однієї й тієї ж речовини різної концентрації, приготованих в одних і тих же умовах. Зокрема, якщо в розчині, що аналізується, забарвлена сполука отримана додаванням реактиву до

речовини, що визначається, то й кожен із стандартних розчинів повинен містити таку ж кількість реактиву.

Рівні об'єми кожного розчину вносять в однакові ємності, наприклад, в градуйовані пробірки або циліндри (рис. 1.7). Пробірки з різною відомою концентрацією поглинаючої речовини розміщують на білому фоні в порядку наростання оптичної густини. Візуально визначають розчин, що за забарвленням є найбільш близьким до експериментального, визначаючи таким чином невідому концентрацію.

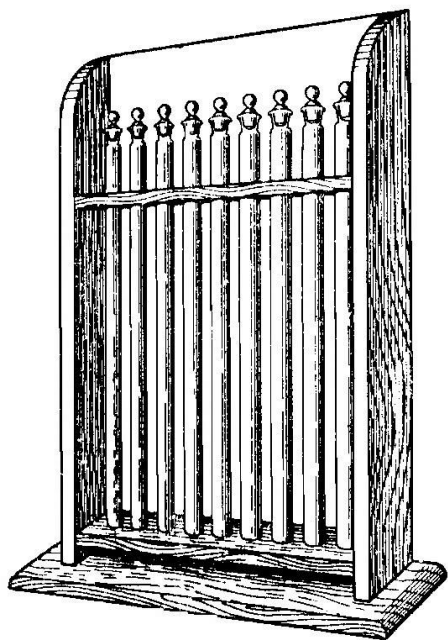


Рис. 1.7. Штатив для колориметричних пробірок

Якщо оптична густина досліджуваного розчину не співпадає з показником жодного з розчинів, її розраховують як середнє арифметичне з концентрацій двох розчинів, між котрими розташований той, що підлягає визначенню.

Як би не велося спостереження (збоку, зверху), відхилення від закону Ламберта-Бера не заважають отриманню правильних результатів, бо умови отримання забарвлення в стандартних та дослідному розчинах

однакові. Єдине джерело помилок – недостатня чутливість ока до невеликих відмінностей в інтенсивності забарвлення. При приготуванні стандартної шкали це слід враховувати та інтервали між двома сусідніми забарвленими розчинами не робити дуже малими.

Метод розведення. Для визначення беруть дві однакові градуйовані пробірки. В одну з них вносять відомий об'єм досліджуваного забарвленого розчину, в другу – наливають розчинник і всі реактиви, котрі були введені в першу пробірку. Після цього по краплях в другу пробірку додають титрований розчин речовини, що визначається, поки забарвлення в обох пробірках не зрівняється. Співвідношення об'ємів розчинів дозволяє розрахувати відповідне співвідношення кількостей досліджуваної речовини в розчинах досліджуваного та синтетичного. Концентрація розчину досліджуваної речовини в останньому розраховується за даними експерименту.

Метод розведення та метод порівняння із шкалою стандартів цікаві тим, що не потребують спеціальних приладів, але точність їх невелика: відносна похибка наближується до 5 %. В деяких несприятливих випадках

вона може доходити до 10 і навіть до 20 %. Візуальні способи вимірювання застосовуються головним чином для визначення малих кількостей; велика точність в таких випадках не обов'язкова.

На відміну від візуальних, фотоелектричні методи дають можливість порівнювати неоднакові інтенсивності світла і проводити їхні вимірювання не одночасно. Крім того, використання фотоелементів не обмежено можливостями видимого світла. Застосовуючи прилади цього виду, можна досягти точності визначення концентрації навіть порядку $\pm 0.1 \%$, тобто колориметрія є дуже точним методом аналізу.

На сучасному етапі розвитку спектральної техніки, розроблені десятки моделей та модифікацій приладів. Їх вибір може становити складності навіть для досвідченого спектроскопіста. Деяка частина складностей виникає від визначення принципів функціонування оптичних приладів, незалежно від того, на який вид оптичних вимірювань вони націлені: абсорбцію, емісію, або флуоресценцію світла. Між тим, всі вони можуть бути класифіковані в обмежену кількість типів конструкцій, кожна з яких має свої переваги та недоліки. Нижче наведені короткі відомості про принципи побудови та основні відмінності таких оптичних приладів. Слід зазначити, що класифікація має умовний характер і різними спеціалістами трактується по-різному.

2.4. Основні складові оптичних приладів

Фотоелектричні елементи. Фотоелектричні елементи перетворюють світло, яке на них падає, в електричний струм. Між інтенсивністю світла та силою струму, що генерується фотоелементом, існує залежність: $I = k_{\lambda} \cdot i$. Коефіцієнт k_{λ} залежить від довжини хвилі світла.

Застосовують фотоелементи двох типів: фотогальванічні, наприклад, селенові, та фотоемісійні (вакуумні). Селеновий фотоелектричний елемент легко монтується в схемі приладу, це його перевага, але його можна використовувати тільки при значній інтенсивності світла, коли смуга довжин хвиль падаючого світла відносно широка – більше $15 \div 20$ нм (забарвлені світлофільтри). Селеновий елемент чутливий до змін температури і з часом “старіє”, внаслідок чого його показання стають невідтворюваними. Фотоелектричні елементи такого типу використовують головним чином в недорогих і відносно менш точних приладах.

Монтаж фотоелектричних емісійних елементів більш складний, але струм збудження в них можна підсилювати і тому вони використовуються при малій інтенсивності світла, що пройшло через монохроматор). Чутливість такого фотоелектричного елемента змінюється із зміною довжини хвилі падаючого світла і залежить від того, який метал в ньому

використаний. В найкращих умовах деякі фотоємисійні елементи дають можливість досягнути відтворюваності порядку 0.03 %.

В більшості сучасних приладів з метою підвищення чутливості використовують фотоелектропримножувачі електронів, що містять фотоелектричний елемент та спеціальний пристрій для підсилення фотоструму.

Джерела випромінювання. Джерела випромінювання вибираються відповідно до того, якої довжини хвилі світло бажають отримати. Для отримання хвиль довжиною від 350 до 1300 нм застосовують лампи розжарювання з вольфрамовою ниткою.

Основною проблемою тут є досягнення стабільності джерела випромінювання. Якщо змінюється напруга струму, що живить лампу, змінюється і температура вольфрамової нитки. Це приводить до двох наслідків: змінюються сумарна ефективність випромінювання та його спектральний склад, тобто змінюється геометрія ліній поглинання.

➤ Зміна загальної інтенсивності випромінювання є одним з джерел виникнення похибок, тому що вимірювання зрештою зводяться до знаходження оптичної густини. В деяких приладах похибки, що виникають з цієї причини, зменшуються (метод приведення до нуля) або зовсім ліквідуються (приведення до нуля спеціальним електричним пристроєм).

➤ Зміна в спектральній характеристиці випромінювання не має значення, якщо користуються монохроматичним світлом. Але при використанні поліхроматичного світла це є одним з найважливіших джерел похибок, оскільки побудова калібрувальної залежності та вимірювання рознесені у часі, а тому в деяких випадках необхідна повна стабілізація напруги електромережі.

Світлофільтри. Найчастіше використовують світлофільтри із забарвленого скла або наклеєних на скло желатинових плівок. Ширина смуги пропускання світла в них зазвичай перевищує 20 нм. Криві поглинання світла світлофільтрами зсуваються і змінюють свій вигляд, тому спектральний склад випромінювання, що проходить крізь світлофільтр, залежить від температури.

Монохроматори. При реалізації ряду спектроскопічних методів необхідно плавно варіювати широкому діапазоні аналітичну довжину хвилі випромінювання. Цей процес називають скануванням спектру. Для забезпечення плавного регулювання довжини хвилі розроблені пристрої, що носять назву монохроматорів. Конструкція монохроматора не залежить від того, чи вимірювання здійснюються в ультрафіолетовому, видимому чи інфрачервоному діапазоні в тому сенсі, що до їхнього складу входять щілини, лінзи, дзеркала та дифракційні ґратки або призми.

На рисунку 1.8 показані дві принципові конструкції монохроматорів, які складаються з наступних компонентів:

- Вхідної щілини, яка забезпечує надходження прямокутного оптичного зображення.
- Коліматорної лінзи або дзеркала, що створюють паралельний пучок випромінювання.
- Дифракційної ґратки (а) або призми (б), які розкладають випромінювання на складові з певною довжиною хвилі.
- Фокусуючого елементу, яке формує зображення щілини та фокусує його на плоскій поверхні, яка називається фокальна плоскість.
- Вихідної щілини, яка виділяє обрану аналітичну лінію.

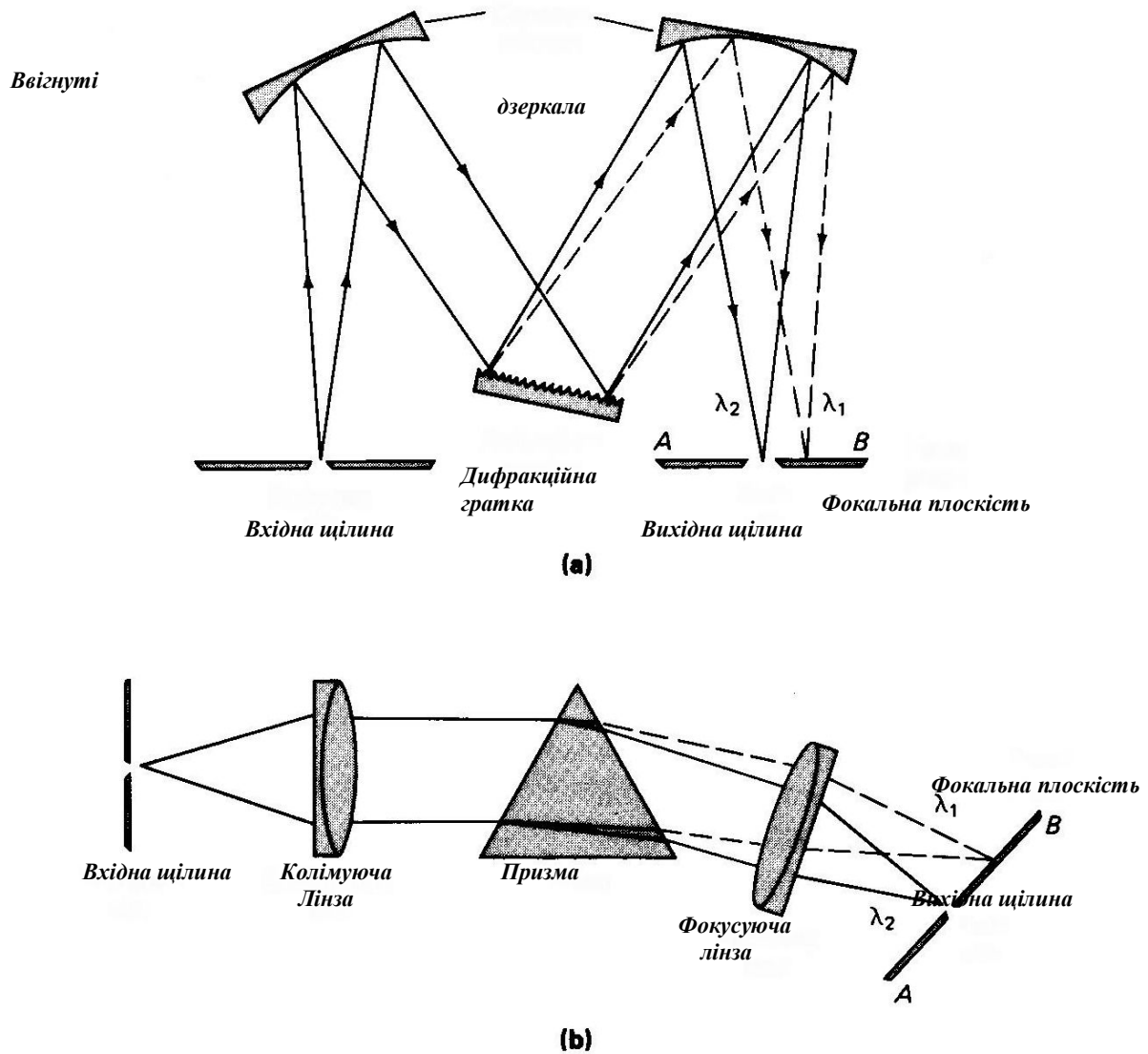


Рис. 1.8. Два типи монохроматорів: а) – з дифракційною ґраткою, б) – з призмою

Для наочності, падаючий пучок світла показаний двома променями з різною довжиною хвилі, λ_1 та λ_2 ($\lambda_1 > \lambda_2$). Випромінювання поступає в монохроматор через вузьке прямокутне віконце щілини, колімується та під певним кутом падає на поверхню диспергуючого елемента. У випадку монохроматора з дифракційною ґраткою, дисперсія випромінювання відбувається за рахунок дифракції світла на відбиваючій поверхні. У випадку призми рефракція на двох поверхнях проявляється як наслідок різниці в показниках заломлення. В обох випадках дисперговане світло фокусується на фокальній площині АВ у вигляді двох прямокутних зображень вхідної щілини (одне для випромінювання з довжиною хвилі λ_1 , інше - для λ_2). Повертаючи дисперсійний елемент, на вихідній щілині фокусують те чи інше зображення.

Історично більшість монохроматорів мали призмий диспергуючий елемент. Однак на сучасному рівні розвитку оптичної техніки практично всі

монохроматори обладнані дифракційною ґраткою через те, що вони дешевші у виробництві, для елемента того ж розміру, забезпечують кращу диференціацію випромінювання за ознакою довжини хвилі, характеризуються лінійністю дисперсії. Під останньою розуміють, що проекції певних рівних відрізків спектру випромінювання на фокальну площину мають однакову ширину незалежно від виділеної довжини хвилі, на відміну від призми, де коротші хвилі диспергуються в більшій мірі, ніж довгі.

2.5. Фотоелектричні вимірювання

Фотометр – прилад, який складається із джерела світла, світлофільтру, фотоелектричного детектора та індикаторного пристрою. Паралельно ця група приладів отримала назву *фотоколориметрів* або *фотоелектроколориметрів*, один з яких показаний на рисунку 1.9.



Рис. 1.9. Фотоелектроколориметр

Пробірні лабораторії обладнані, як правило, приладами, призначеними для виконання вимірювань у видимій області спектру, але окремі модифікації фотоелектроколориметрів дозволяють виконувати вимірювання в ближньому ультрафіолетовому, видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах. Фотометри, призначені для вимірювань інтенсивності флуоресценції, називають також *флуорометрами*.

Принципова оптична схема приладу наведена на наступному рис.1.10.

Спектрограф за конструкцією аналогічний монохроматору за винятком того, що фокальна площина являє собою стіл, на якому утримують фотоплівку або фотоплатівку. В приладах такої конструкції всі елементи дисперсії випромінювання записуються одночасно.

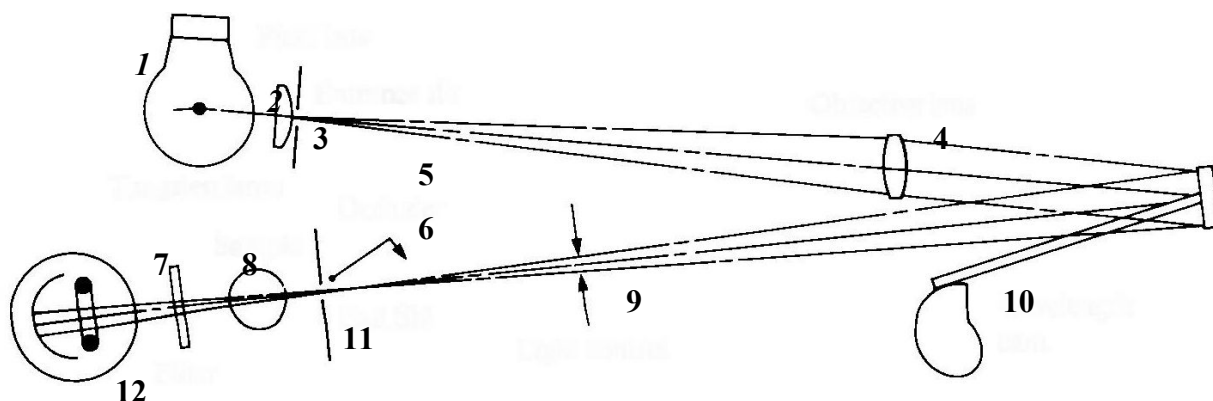


Рис. 1.10. Принципова оптична схема фотоколориметра.

Умовні позначення: 1. Лампа з вольфрамовою ниткою розжарювання, 2. Конденсорна лінза, 3. Вхідна щілина, 4. Об'єктив, 5. Дифракційна ґратка, 6. Шторка, 7. Фільтр, 8. Зразок, 9. Діафрагма, 10. Кулачок регулювання довжини хвилі, 11. Вихідна щілина, 12. Фотоелемент

Монохроматори з щілиною фіксованої ширини в фокальній площині називають *спектрометрами*. Спектрометри з фотоелектричним детектором називаються *спектрофотометрами*. На відміну від спектрографів, спектрометри та спектрофотометри – одноканальні прилади, в яких конкретні елементи спектру визначаються по чергово, а не одночасно. Призначені для вимірювань інтенсивності флуоресценції модифікації спектрофотометрів інколи називають *спектрофлуорометрами*. Спектрофотометри використовують в ультрафіолетовому, видимому та інфрачервоному областях спектру, спектрофлуорометри – в ультрафіолетовому та видимому.

Порядок виконання вимірювань. Умова утворення сполук, що поглинають у видимій області спектру, є необхідною тільки для візуальних методів колориметричного аналізу. При визначеннях інструментальними методами можуть бути використані лінії та смуги поглинання, які розташовані як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній областях спектру.

Найбільш поширеним в повсякденній роботі пробірних лабораторій є, як правило, фотоелектроколориметри – найпростіші фотоелектричні прилади з цифровою фіксацією результатів вимірювань, що виключає суб'єктивність в оцінці результатів вимірювань. При роботі на фотоелектроколориметрі та більш складному за конструкцією спектрофотометрі ще до початку експерименту готують розчин-фон, який містить в тих же концентраціях всі присутні в робочому розчині речовини крім тої, що визначається ("холостий" розчин). Всі вимірювання виконують в порівнянні з цим "холостим" розчином, по чергово вимірюючи оптичну

густину фону та робочого розчину у випадку однопроменевого приладу, або одночасно – в двопроменевих приладах.

Сучасні оптичні прилади здатні видавати результати як в розмірності пропускання (%), так і оптичної густини. На рисунку 1.11 показана шкала приладів оптичної реєстрації інтенсивності поглинутого світла.

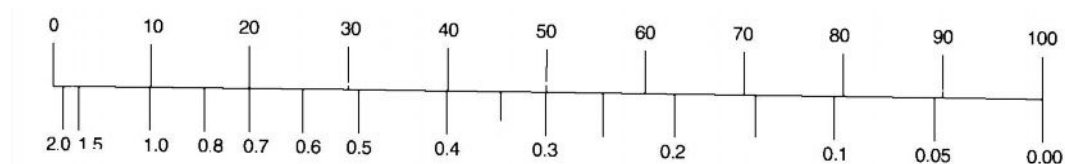


Рис. 1.11. Шкала приладу реєстрації інтенсивності поглинутого випромінювання

Інтенсивність освітлення розчинів перед початком вимірювань регулюють так, щоб стрілка гальванометра стала на визначену поділку. Після настроювання приладу в умовах, в яких здійснюватиметься аналіз, будують калібрувальну залежність. Для проведення визначення, готують кілька зразків з відомими концентраціями елементу, що визначається, причому невідома концентрація повинна знаходитися всередині інтервалу концентрацій розчинів порівняння. В кювету послідовно наливають калібрувальні розчини в порядку наростання концентрації.

За результатами вимірювань будують калібрувальну залежність (рис.1.12).

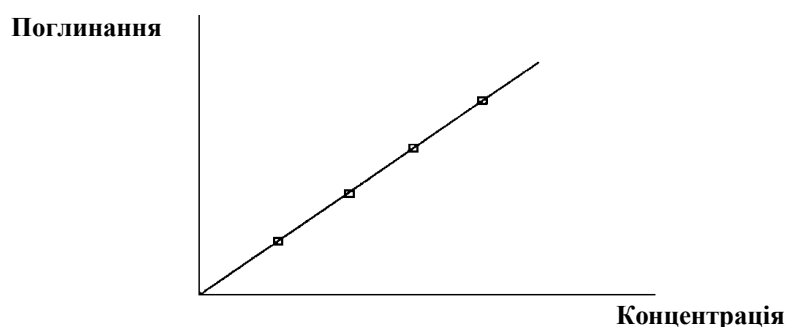


Рис. 1.12. Побудова калібрувальної кривої

Невідому концентрацію речовини знаходять з побудованого графіка (рис.1.13).

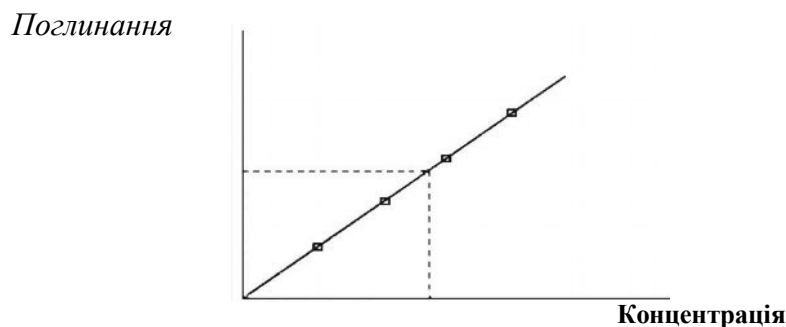


Рис. 1.13. Визначення невідомої концентрації за калібрувальною кривою

Для проведення визначення, готують кілька зразків з відомими концентраціями елементу, що визначається, причому невідома концентрація повинна знаходитися в межах діапазону концентрацій розчинів порівняння.

Закон Ламберта-Бера може бути застосованим також до розчинів, які містять більш, ніж одну поглинаючу речовину за умови, що між ними нема взаємодії. В цьому випадку об'єднане поглинання випромінювання багатокомпонентною системою описується рівнянням

$$A_{\text{сум}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

За відомої форми спектру кожної індивідуальної речовини, можливо обрати ті діапазони спектру, де поглинання конкретного компонента не перекривається іншими компонентами та з використанням одного й того ж робочого розчину проводити визначення концентрації кожного з них в своєму діапазоні.

Для зведення до мінімуму впливу різних компонентів зразка на результати оптичних визначень, калібрувальні стандарти в ідеалі повинні бути близькими за складом до досліджуваних зразків не тільки з точки зору вмісту цільової речовини, але і з інших присутніх в матриці компонентів. Наприклад, поглинання багатьох забарвлених комплексів йонів металів в тій чи іншій мірі зменшується в присутності сульфат- та фосфат-йонів як наслідок їхньої здатності утворювати з йонами металів конкурентні незабарвлені комплекси. Рівновага кольорових реакцій комплексоутворення в більшості випадків залежить від складу розчину, що призводить до варіацій оптичної густини і отримання непевних результатів.

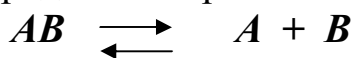
Нажаль, при роботі з багатокомпонентними матеріалами, такими, як ґрунти, мінерали, зола рослин, приготування стандартів або неможливе, або дуже складне. В таких випадках з метою протидії матричним ефектам використовують *метод стандартних добавок*.

Метод реалізується декількома способами. Найбільш часто при виконанні фотометричного або спектрофотометричного аналізу в фіксовані аліквоти робочих розчинів вводять одну або більшу кількість порцій стандартного розчину. Після цього їх перед проведенням вимірювань розводять до фіксованого об'єму. У випадках же, коли кількість проби обмежена, стандартні добавки вводять послідовно в одну й ту ж аліквоту розчину невідомої концентрації. Вимірювання здійснюють до і після введення добавки.

2.6. Об'єктивні похибки фотометрії

Джерелом утворення похибок при фотометричному аналізі можуть бути як відхилення від закон Ламберта-Бера, так і особливості забарвлення.

1. Реакцію утворення забарвленої сполуки, до складу котрої входить йон, що визначається, можна представити рівнянням



де A – йон, що визначається (в більшості випадків незабарвлений або забарвлений слабо),

B – реагент, забарвлений інакше, ніж сполука,

AB – забарвлена сполука

Характер поглинання світла, залежно від умов визначення, може сильно відрізнятися. Наприклад, йон феруму (III) має слабо-жовтий колір, йон роданіду безколірний, а роданідний комплекс феруму має ярко-червоний колір. Реакція утворення комплексу є оборотною. Стан рівноваги за законом діючих мас виражається рівнянням:

$$K_{\text{рівн.}} = (C_A \times C_B) / C_{AB} = C \times [\alpha^2 / (1 - \alpha)]$$

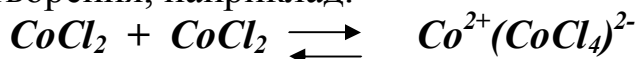
де C – концентрація забарвленої сполуки AB ,

α – ступінь дисоціації сполуки AB

Інтенсивність забарвлення розчинів, яка крім коефіцієнту екстинкції залежить від співвідношення концентрацій забарвлених та незабарвлених частинок, змінюється і із зміною загальної концентрації розчину через те, що при цьому відбувається одночасна зміна ступеню дисоціації асоціату. В результаті, при розведенні або концентруванні розчинів спостерігаються відхилення від основного закону фотометрії.

2. Більшість забарвлених сполук чутлива до концентрації йонів водню (кислотності розчину). При зміні pH розчину часто відбувається зміна і коефіцієнту екстинкції, і самої форми кривої поглинання світла. В більшості випадків із зростанням pH середовища оптична густина D спочатку зростає, що пов'язано із зростанням ступіні асоціації індивідуальних частинок в комплекс, стабілізується в певному інтервалі концентрацій H^+ , а потім починає зменшуватися внаслідок розкладання комплексу та утворенню гідроксидів.

3. Дуже часто відхилення від основного закону фотометрії викликано процесом комплексоутворення, наприклад:



Розчин $CoCl_2$, синій при високій концентрації, набуває рожевого відтінку при розведенні внаслідок дисоціації комплексу $Co(CoCl_4)$.

Подібні зміни можуть відбуватися і при утворенні комплексів за участю молекул розчинника, наприклад:



Зміна оптичної густини може відбуватися також внаслідок введення в розчин сторонніх йонів. Наприклад, розчин $Fe(NCS)_3$ при додаванні NaF знебарвлюється через утворення незабарвленого комплексу $[FeF_6]^{3-}$.

4. В багатьох випадках інтенсивність забарвлення сполук змінюється з часом. В загальному випадку спочатку відбувається поступове зростання оптичної густини, тому що реакції утворення забарвлених сполук потребують часу. Після цього на певний час забарвлення стабілізується і саме цей період і має використовуватися при фотометричному аналізі. Після цього настає явище "вицвітання" забарвлення – зменшення оптичної густини, пов'язане з дією розчиненого кисню, сонячного світла та інших факторів. Тому при фотометричних вимірюваннях завжди попередньо встановлюють інтервал часу стабільності досліджуваної забарвленої сполуки.

5. Інтенсивність забарвлення, відповідно і поглинання, залежать від температури. Інтенсивність поглинання деяких сполук, наприклад, роданідного комплексу вольфраму, зростає з підвищенням температури, а для роданідного комплексу молібдену спостерігається зворотна залежність.

Відповідно при фотометруванні необхідно підтримувати постійну температуру. В більшості випадків вплив температури, однак, незначний і тому достатньо дотримання температурного режиму в рамках $\pm 3^\circ C$.

6. Відхилення від закону Ламберта-Бера можуть бути викликаними і присутніми в розчині сторонніми речовинами. Наведемо декілька типових випадків.

Стороння речовина забарвлена. Забарвлення сторонньої речовини може накладатися на забарвлення досліджуваної речовини. Якщо його інтенсивність при даній довжині хвилі незмінна, калібрувальний графік не проходить через начало координат, але може бути використаним для визначення цільової речовини. Якщо забарвлення сторонньої речовини не постійне, визначення можна проводити в діапазоні, де стороння речовина не поглинає.

Стороння речовина взаємодіє з реагентом. В цьому випадку утворюється змішане забарвлення досліджуваної та сторонньої речовини, а також утвореним ними продуктом реакції. Якщо концентрація сторонньої речовини постійна та забарвлення не дуже інтенсивне, фотометричний аналіз вести можна, але калібрувальний графік не виходить з начала координат. Як і в попередньому випадку, можна використовувати фотометрування при підходящій довжині хвилі. В деяких випадках можна вести фотометричний аналіз, визначивши спочатку сумарну оптичну густину, а після цього розкласти тим чи іншим способом одну із сполук і визначити оптичну густину сполуки, що залишилася. Поглинання розкладеної сполуки розраховується за різницею.

7. Утворення забарвленої сполуки та інтенсивність її забарвлення дуже часто залежать від таких умов, як кількість доданого реактиву, порядок його додавання, концентрація реагенту та ін. Відповідно, щоб запобігти можливих відхилень від основного закону фотометрії, необхідно суворо контролювати кількість доданих реактивів, порядок їхнього введення та інші регламентовані умови визначення.

2.7. Кількісні вимірювання в фотометричному аналізі

Фотометричні вимірювання є одними з найбільш корисних та широко вживаних інструментів дослідження, доступних хіміку при виконанні кількісних вимірювань. До важливих характеристик спектрофотометричних та фотометричних методів належать:

- можливість застосування методу до речовин як неорганічного, так і органічного походження;
- висока чутливість методу, що дозволяє визначати речовини в концентраціях $10^{-4} \div 10^{-5}$ моль/дм³ (за деяких модифікацій, чутливість може бути підвищеною до $10^{-6} \div 10^{-7}$ моль/дм³);
- достатньо висока селективність;
- висока точність (відносна невизначеність становить типово $1 \div 3$ % (за деяких попереджувальних заходів може бути зниженою до десятих долей процента);
- простота та доступність отримання даних.

Оптичні кількісні вимірювання в ультрафіолетовій, видимій та ближній інфрачервоній ділянках електромагнітного випромінювання дозволяють проводити визначення в численних галузях господарства. Щодення кількість вимірювань в лабораторіях світу становить мільйони; тільки в галузі охорони здоров'я вони складають близько 95 % всіх кількісних вимірювань.

На випадок, коли сама речовина в доступній області спектру не поглинає, розроблена велика кількість реагентних методик аналізу, оснований на утворенні сполук, забарвлених у видимій чи ультрафіолетовій області. Застосування хромофорних реагентів виправдане також у випадках, коли їхнє введення приводить до утворення сполук чи комплексів, що поглинають світло хоч і в тій же області спектру, але значно інтенсивніше, що дозволяє проводити визначення значно менших кількостей речовин.

Так, при визначенні неорганічних сполук використовують такі комплексоутворюючі неорганічні реагенти, як йони тіоціанату при визначенні феруму, кобальту та молібдену, водню пероксид для визначення титану, ванадію, та хрому; йодид-йон при визначеннях вісмуту, паладію та телуру. Ще більше значення мають органічні хелатні сполуки, які утворюють з катіонами стабільні в часі забарвлені комплекси. Прикладами

можуть служити о-фенантролін при визначенні феруму, диметилгліоксим при визначеннях паладію та нікелю, диетилтіокарбамат при визначеннях купруму, дифенілдитіокарбазон при визначеннях плюмбуму.

2.8. Атомно-абсорбційний аналіз

Атомна спектроскопія базується на принципі поглинання, випромінювання або флуоресценції атомів або йонізованих атомів. Визначення проводять в одній з двох областей спектру – ультрафіолетовій/видимій або в рентгенівській. Принципи рентгенофлуоресцентних визначень розглядалися раніше, в цьому ж та в наступних розділах описані принципи аналізу матеріалів в ультрафіолетовому та видимому діапазоні. В цьому розділі розглядаються основні принципи аналізу спектрів, отриманих методом *поглинання* (абсорбції) електромагнітного випромінювання, в наступних двох – навпаки, його емісії.

В сучасних спектральних лабораторіях через простоту, ефективність та відносно малу вартість обладнання та витратних матеріалів найбільш широкого використання набув атомно-абсорбційний метод аналізу. Принцип методу, як і впливає з його назви, полягає в поглинанні світла, що падає на шар поглинаючої фотони речовини. Його відкриття та дослідження нерозривно пов'язані з усією історією спектроскопії та спектрального аналізу. В 1802 році першовідкривач паладію та родію Волластон, повторюючи досліди Ньютона по розкладенню сонячного спектру, вперше встановив, що якщо пучок світла пропускати не через круглий отвір, а через щілину, спектр виявляється перетнутим кількома темними лініями. Однак роботи Волластона лишилися непоміченими і лише через 15 років німецький вчений Фраунгофер в незалежних дослідженнях повторно помітив та вивчив природу темних ліній в спектрі Сонця, які (лінії) й отримали на його честь назву фраунгоферових.

Невдовзі було встановлено їх природу, зроблено висновок про можливість визначення хімічного складу речовини за спектрами і отримано багато прикладів застосування спектрів для визначення за допомогою спектрів поглинання вмісту лужних металів в об'єктах дослідження.

Застосування атомної абсорбції в аналітичній хімії починається в сорокових роках ХХ сторіччя та стосується виключно визначення вмісту парів ртуті в повітрі. З середини 50-х років метод атомної абсорбції поширюється на визначення все більшої кількості елементів та входить в практику роботи хімічних лабораторій.

2.9. Випромінювання та поглинання світла

Випромінювання та поглинання електромагнітної енергії (світла) пов'язані з процесами переходу атомів з одного стаціонарного стану в

інший. Стан всіх атомів та їх складових характеризується певним запасом енергії. За звичайних умов атоми існують в найбільш стабільному стані, що отримав назву *основного*, з якого він за певних умов, наприклад, додаванні термічної енергії (теплоти) може переходити в збуджений стан. Хоч величина енергії основного стану i є невідомою, експериментально можна визначати її зміни – ΔE .

Для стаціонарних станів атомів, позначених i та k з відповідними енергіями E_i та E_k у тих випадках, коли $E_k > E_i$, перехід $i \rightarrow k$ веде до поглинання світла, а перехід $k \rightarrow i$ - до його випромінювання з частотою

$$\nu_{ki} = (E_k - E_i) / h$$

де h – постійна Планка.

Згідно з квантовою теорією випромінювання Ейнштейна, між рівнями i та k можуть відбуватися переходи трьох типів:

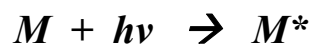
1. Супроводжувані спонтанним випромінюванням переходи атома із збудженого в більш низький енергетичний стан ($k \rightarrow i$).

2. Супроводжувані поглинанням світла переходи ($i \rightarrow k$), що відбуваються з більш низького в більш високий енергетичний стан під дією зовнішнього опромінення з частотою ν_{ki} .

3. Супроводжувані випромінюванням переходи ($k \rightarrow i$) із збудженого в більш низький енергетичний стан під дією зовнішнього опромінення тієї ж частоти, що й частота випромінювання ν_{ki} .

Таким чином, переходи із випромінюванням включають два види: спонтанні, що відбуваються без будь-якого зовнішнього впливу, та вимушені, що відбуваються під дією зовнішнього опромінювання, на чому зокрема базується принцип методу атомно-абсорбційного спектрального аналізу.

Поява поглинання електромагнітного випромінювання може розглядатися як двостадійний процес. Першим етапом є дуже швидке (порядку $10^{-14} \div 10^{-15}$ секунди) обумовлене поглинанням кванта енергії збудження електронних оболонок:



Продуктом взаємодії частинки M з фотоном $h\nu$ є електронно збуджена частинка M^* . Генеровані атомами лінії абсорбції, мають симетричну форму характеристичної для атомів даного сорту частоти з максимумом, що відповідає енергії відповідного електронного переходу. Час існування збудженої частинки (йону) складає $10^{-8} \div 10^{-9}$ секунди, після чого його існування припиняється внаслідок *релаксації* – повернення частинки в стаціонарний стан з випромінюванням поглинутого кванта. Найбільш часто релаксація проявляється у формі виділення теплової енергії:



Важливо зазначити, що через зневажливо малий час існування активних часток M^* , їхня концентрація в стаціонарному процесі є зникаючо малою. Відповідно, кількість вивільненої внаслідок релаксації енергії практичного впливу на стан системи не має, а в умовах інтенсивного нагрівання проби до реалізованих за даним методом температур більш ніж $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, теплові ефекти релаксації лишаються непоміченими.

2. 10. Сутність атомно-абсорбційного аналізу

Атомні спектри ультрафіолетового та видимого діапазонів спектру отримують при опроміненні проби, в якій структура досліджуваного матеріалу зруйнована і його складові переведені в атомарний або йонний стан. Звідси прийшов і термін – *атомізація*. Цього за даним методом досягають розігрівом матеріалу проби вприскуванням її розчину у високотемпературне полум'я (залежно від типу полум'я, температура в гарячій зоні становить $2000 \div 4600\text{ }^{\circ}\text{C}$). За цих умов контури характеристичних ліній поглинання не залежать або практично не залежать від присутності в пробі атомів іншого сорту. Метод характеризується простотою, а склад сполук для визначення не має істотного значення, оскільки при атомізації він переводиться у форму окремих атомів незалежно від початкового складу проби.

В полум'ї речовина нагрівається до температур значно менших, ніж в електричній дузі або в електричній іскрі. Відповідно, їх йонізація відбувається в незначній мірі і в спектроскопії полум'я отримують відносно мало спектральних ліній, що спрощує визначення і дозволяє проводити визначення на досить нескладних приладах. Поглинання світла атомами проби спостерігають, пропускаючи пучок світла від джерела із безперервним спектром випромінювання через поглинаюче середовище. Застосовуючи прилад з високою роздільною здатністю, легко виявити провали інтенсивності в певних ділянках спектру, які відповідають резонансним енергіям переходу атомів з нижчого на вищий енергетичний рівень.

На відміну від класичних спектрометричних методів, для атомно-абсорбційної спектроскопії характерна висока вибірковість завдяки тому, що аналітичні лінії дуже вузькі (шириною від 0.002 до 0.005 нм), а енергії переходу електронів строго характеристичні для кожного елемента. Тому атомне поглинання проявляється на спектрограмах джерела безперервного спектру у вигляді тонких окремих ліній в умовах, коли практично виключені випадки перекривання ліній поглинання.

Кількісна оцінка вмісту елемента в пробі полягає в безпосередньому вимірюванні коефіцієнта поглинання досліджуваного матеріалу. Для цього полум'я, в якому містяться пари атомів, просвічують монохроматичним

пучком світла з довжиною хвилі, що точно відповідає центру лінії поглинання елементу, що визначається. Масову частку елементу в пробі визначають з калібрувальної залежності.

Аналітичні методи, що базуються на принципі атомної абсорбції, потенційно високоспецифічні через виключно вузькі унікальні для кожного елементу діапазони переходу енергії. З іншого боку обмежена ширина ліній при практичній реалізації створює специфічну для атомної абсорбції проблему, яка зазвичай в молекулярній спектроскопії не зустрічається.

Для того, щоб в процесі вимірювань реалізувалася умова дотримання закону Ламберта-Бера, ширина щілини монохроматора повинна бути вужчою від ширини смуги. Однак монохроматори, навіть найкращі з них, характеризуються ефективною шириною смуги пропускання, що значно перевищує ширину піку поглинання атома того чи іншого сорту. В разі близького розташування ліній поглинання різних елементів це може стати джерелом суттєвих завад і отримання нелінійних залежностей оптичної густини від концентрації. При практичному визначенні, це вимагає побудови калібрувальної залежності з використанням проб максимально близьких за складом до таких, що досліджуються.

2.11. Основні етапи атомно-абсорбційного аналізу

Атомізація проби і отримання газової проби, коли атоми елементів, що визначаються, знаходилися б у вигляді здатних до абсорбції світла вільних атомів, в атомно-абсорбційній спектроскопії є першим кроком в процедурі аналізу. Процес включає декілька незалежних стадій: введення проби в атомізатор, її випаровування, локалізацію парів, дисоціацію молекул.

Випаровування та дисоціація будь-яких сполук можливі лише при температурах вище 2000⁰С. При вказаних умовах утримування стовпу парів в певному об'ємі є неможливим через відсутність прозорих для світлового пучка матеріалів, стійких до таких температур. Тому доводиться відмовлятися від утримування парів всередині чарунки поглинання і вимірювати поглинання нестійкої в об'ємі хмари пари атомізованого матеріалу. Відомі два способи отримання газової проби: короткочасним імпульсним впорскуванням проби в зону високих температур, де вона і випаровується, та постійною компенсацією витоку пару із зони вимірювань (полум'я) за рахунок безперервного стаціонарного введення в зону визначень все нових порцій розчину проби.

Для практичної реалізації цих методів розроблені атомізатори двох основних типів – *безперервної дії* та *дискретні*. Принципова відмінність між ними полягає в характері введення проби в чарунку поглинання. В разі рівноважних методів, введення проби в полум'я здійснюється поступово та рівномірно протягом певного проміжку часу, який значно перевищує час

перебування в ній парів. Спектральний сигнал за цих умов характеризується стабільністю в часі. В разі імпульсних методів, введення всього об'єму проби в полум'я здійснюється одноразово, імпульсом, за час, менший від необхідного для вимірювання концентрації атомів. В цьому разі спектральний сигнал стрибкоподібно зростає до максимуму і досить швидко спадає до нуля внаслідок витоку атомної пари із зони нагрівання.

До найбільш вживаних груп рівноважних методів належать визначення в полум'ї, або в зоні високотемпературного розряду в полуму катоді, імпульсних – методи випаровування проби в графітовій кюветі, імпульсній лампою, або під дією лазерного випромінювання. Нижче наведені принципові способи атомізації проб зазначеними методами.

Полум'я. При виконанні визначень у полум'ї, проби подаються в зону горіння у вигляді розчинів. Їх розпилення з метою отримання туману здійснюється за допомогою розпилювальних систем, які складаються із власне розпилювача та розпилювальної камери.

Конструктивно пневматичні розпилювачі являють собою два капіляри, встановлені один по відношенню до одного або під прямим кутом (кутові, або *перехресні* розпилювачі), або концентрично (*концентричні* розпилювачі –рис. 1.14).

Рисунок 1.14. Концентричний розпилювач



Рідкий зразок всмоктується в розпилювальну головку через капілярну трубку за рахунок розрядження, створеного внаслідок швидкого проходження потоку стисненого газу (*ефект Бернуллі*). Такий процес називається *аспірацією*.

В більшості атомізаторів газ високого тиску одночасно є і окисником, який в подальшому змішується з палим і в такому вигляді поступає в зону визначення. Розчин, що аналізується, внаслідок створеного вакууму засмоктується в трубку і через форсунку потрапляє в камеру розпилювача. Газ, що поступає в атомізатор з високою швидкістю, розбиває рідину на дрібні краплі. Рівноважна концентрація конкретного елементу в тумані аерозолі досягається за рахунок безперервного рівномірного вводу в полум'я розпиленого розчину речовини.

Великі краплі падають на дно та стінки розпилювача та виводяться, малі – подаються в полум'я і там випаровуються. Природно, чим більша ступінь подрібнення проби, тим вища ефективність - чутливість та точність атомно-абсорбційних вимірювань. Стандартні системи розпилювання дозволяють ввести у полум'я лише близько 1 % проби. Більш високої ступіні дисперсності аерозолі дозволяють досягти концентричні розпилювачі.

Осаджені краплі виводяться з камери через стічний отвір та або викидаються, або приєднуються до розчину, що аналізується. В деяких випадках для зменшення конденсації здійснюється підігрів стінок камери або використовується інтенсивна циркуляція повітря вздовж стінок.

В камері розпилювача горючий газ (зазвичай ацетилен) ретельно змішується з окисником [повітрям або нітрогену (I) оксидом). Розпилюючий газ може подаватися як центральне, так і у зовнішнє сопло концентричного розпилювача. Утворений аерозоль поступає у полум'я або графітову піч.

Розряд в полуму катоді. Проба досліджуваного матеріалу подається в зону визначення у пароподібному стані. Випаровування проби здійснюється розпиленням або самої маси катоду, або речовини, нанесеної на його внутрішню поверхню. Постійна концентрація атомів всередині катоду визначається рівновагою між процесом катодного розпилення, з одного боку, та конденсацією парів на стінках катоду та виносом парів з катоду – з іншої. Кількість елементу, що розпиляється, залежить не тільки від його вмісту на поверхні катоду, але й від особливостей катодного розпилення, різного для різних речовин.

Графітова кювета. Графітова піч являє собою графітову трубку, нагрів якої здійснюється електрикою. Речовина, нанесена на торець вугільного електроду, вводиться в розігріту кювету через поперечний отвір в центрі трубки. Випаровування здійснюється протягом короткого проміжку часу (долей секунди) в результаті розігріву електроду ззовні потужною дугою постійного струму, запаленою між введеним електродом та розташованим під кюветою додатковим електродом. Для зменшення швидкості дифузійного переносу парів, кювета розміщується в камері, заповненій інертним газом під більшим або рівним атмосферному тиском. Відповідність складу проби складу пару забезпечується імпульсним характером випаровування всієї проби. Концентрація парів спадає від максимально можливої (в момент повного випаровування проби) до нуля протягом декількох секунд.

Імпульсна лампа. Метод застосовується для переведення в пароподібний стан деяких тугоплавких елементів. Речовину, що аналізується, наносять на вольфрамову сітку та вносять в кварцову трубку, заповнену аргоном до атмосферного тиску. Трубка встановлюється всередину спіралеподібної ємностної розрядної лампи. Потужний світловий імпульс лампи тривалістю 20 *мксек* дозволяє нагріти поверхню до декількох тисяч градусів та випарити нанесену на неї речовину. Дослідження характеристик цього способу випаровування з метою застосування для кількісного аналізу не здійснювалося і спосіб носить чисто теоретичний характер.

Лазер. Техніка випаровування речовини за допомогою імпульсного лазера полягає у фокусуванні генерованого лазером паралельного пучка світла на поверхні досліджуваного зразку. Енергія імпульсів регулюється на рівні від декількох одиниць до десятків джоулів. Спостереження випромінювання або абсорбції здійснюється у факелі, що викидається з поверхні зразка в результаті імпульсного нагрівання до $5000 \div 10000^{\circ}\text{C}$ невеликої ділянки поверхні діаметром близько 0.1 міліметра.

Найбільш зручними для практичних визначень, як впливає з короткого розгляду існуючих методів, є методи атомізації речовини у полум'ї. Їх перевагою є стаціонарність спектру досліджуваної речовини та швидкість виконання аналізу. В масових аналізах час виконання вимірювань не перевищує однієї хвилини.



Рис. 1.15. Атомно-абсорбційний спектрометр з атомізацією у полум'ї



Рисунок 1.16. Атомно-абсорбційний спектрометр з атомізацією в графітовій печі

Точність визначення становить зазвичай 2 %. Метод особливо цікавий тим, що його застосовують для визначення лужноземельних і, особливо, лужних металів, для котрих хімічні методи визначення трудомісткі та перед проведенням визначень часто потребують попередніх розділень.

Пальники. Як горючі гази в атомно-абсорбційному спектральному аналізі застосовують світильний газ, пропан, бутан, водень, ацетилен та диціан. Окисниками служать повітря, кисень та нітрогену (I) оксид.

Подача горючого газу та окисника до сопла пальника здійснюється або через окремі канали з наступним змішуванням компонентів в результаті дифузії, або попереднім приготуванням горючої суміші в камері змішування. Відповідно до вказаного розподілу, розрізняють два типи пальників. До пальників для сумішей газів відносять, наприклад, звичайний лабораторний пальник Бунзера, де змішування газів відбувається на виході горючого газу з невеликого сопла всередині труби. Повітря в трубу засмоктується з атмосфери через зовнішні отвори струменем газу.

Однак в практиці приладобудування перевагу віддають пальникам, які працюють на сумішах, приготованих попередньо. Оскільки, згідно з законом Ламберта-Бера, інтенсивність поглинання пропорційна товщині шару поглинання, остання для збільшення чутливості повинна бути максимально більшою. Тому пламена, що використовуються при цьому виді аналізу, мають специфічну тонку плоску витягнуту форму. Цього досягають спалюванням сумішей газів у пальниках щілинної форми. Конструкція подібного пальника показана на рисунку 1.17.

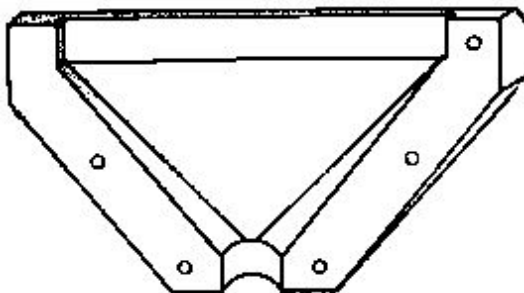


Рис. 1.17. Щілинний пальник

Пальник складається з двох ідентичних відливок. При суміщенні їх верхні частини утворюють прямокутну щілину довжиною 120 *мм*, шириною 0.7 *мм* та висотою 10 *мм*, в якій течія газу має ламінарний характер. Обидві частини пальника стягуються гвинтами. Пальник може повертатися навкруги вісі, так що ефективна довжина шару поглинання, відповідно до концентрації елементу у полум'ї, може змінюватися в межах 0.7 ÷ 12 сантиметрів.

Температура та газовий склад полум'я. Температура та газовий склад є основними характеристиками полум'я, що визначають дисоціацію речовин, які вводяться у полум'я або утворюються в ньому. Обидві ці характеристики залежать від типу палива (горючого газу і окисника) та кількості розчину, що дозується на визначення.

В таблиці наведені звичайні типи палив та окислювачів, що використовуються в атомно-абсорбційному аналізі та приблизний рівень

температур, що реалізується при їх згорянні. Слід однак зазначити, що при використанні більшості горючих сумішей, де окислення досягається за рахунок кисню повітря, реалізуються температури до 2400°C , чого достатньо для збудження в необхідній мірі тільки лужних і лужноземельних металів, а також металів, сполуки яких при цих температурах не є стійкими, наприклад, сполуки дорогоцінних металів.

Розподіл температур в полум'ї носить складний характер. На рисунку 1.18 показаний температурний профіль типового для методу атомної абсорбції полум'я.

Для кількісного визначення більш важких атомів, які для збудження потребують більш високих енергій. Як окисник бажано використовувати чистий кисень або нітрогену (I) оксид.

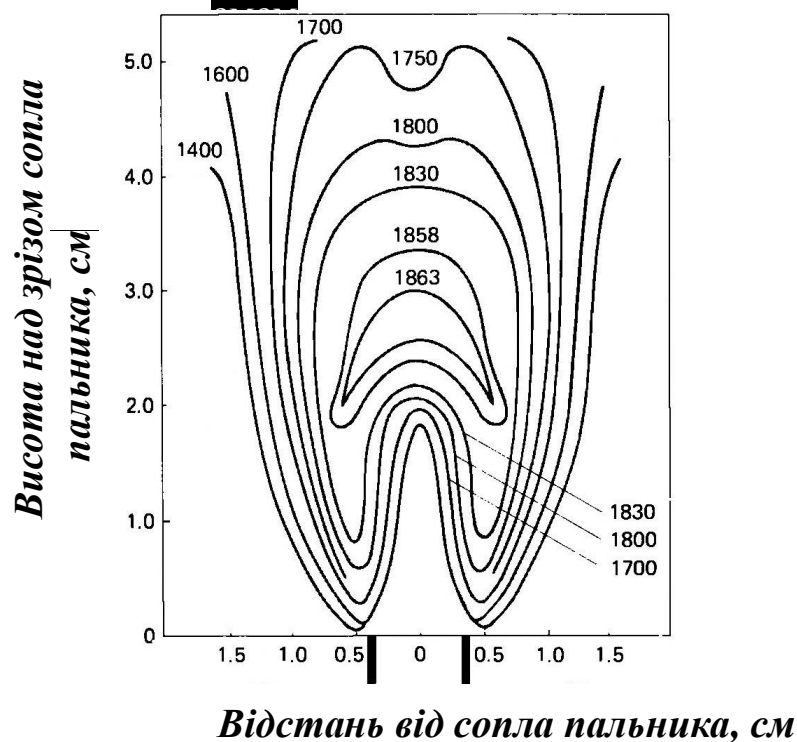


Рис. 1.18. Температурний профіль ($^{\circ}\text{C}$) полум'я "природний газ – повітря"

При використанні зазначених окиснювачів температура згорання горючих сумішей вища, інколи істотно (таб.1.7).

Таблиця 1.7

Властивості полум'я

Тип палива	Окиснювач	Температура, $^{\circ}\text{C}$
Природний газ	Повітря	1700 1900
Природний газ	Оксиген	2700 – 2800

Гідроген	Повітря	2000 – 2100
Гідроген	Оксиген	2550 – 2700
Ацетилен	Повітря	2100 – 2400
Ацетилен	Оксиген	3050 – 3150
Ацетилен	Нітрогену оксид (I)	2600 - 2800

Як свідчать наведені дані, всі типи полум'я задовольняють вимогам аналізу розчинів дорогоцінних металів, сполуки котрих за цих умов повністю розкладаються на атоми.

При виборі типу полум'я при розробці методів їх визначення враховують й інші фактори: зручність користування, пожежовибухобезпечність, токсичність палива, тощо. Крім того, до уваги приймають відновлювальну властивість полум'я, яка сприяє більш повній атомізації сполук, в тому числі наявних в системі них домішок за умови практичної відсутності кисню. Сполучення всіх цих факторів дозволяє при аналізі більшості матеріалів із вмістом дорогоцінних металів рекомендувати повітряно-ацетиленове полум'я.

При атомізації в полум'ї після внесення в нього розчину проби внаслідок взаємодії компонентів палива, окислювача та зразка відбувається комплекс процесів, кінцевим результатом чого є утворення суміші атомів, йонів, молекул, оксидів а також великої кількості інших атомних та молекулярних утворень.

В таблиці 1.8. наведено дані термодинамічних розрахунків складу найбільш розповсюджених в практиці спектрального аналізу типів полум'я.

Таблиця 1.8

Температура та масова частка домішок в деяких типах полум'я

Атомарні утворення	$H + 0.5 O_2$	$H_2 + \text{повітря (стехіометр.)}$	$C_2H_2 + 2.5 O_2$	$C_2H_2 + \text{повітря (стехіометр.)}$	$C_2N_2 + O_2$
	$2810^\circ C$	$2100^\circ C$	$3030^\circ C$	$2250^\circ C$	$4577^\circ C$
Склад атмосфери					
CO_2	-	-	0.14	0.12	0.00
CO	-	-	0.32	0.04	0.696
H_2O	0.57	0.32	0.11	0.07	-
O_2	0.05	0.00	0.12	0.02	0.00
O	0.04	5×10^{-4}	0.10	2.2×10^{-3}	8×10^{-3}
H_2	0.16	0.02	0.03	0.00	-
H^+	0.08	0.00	0.06	0.00	-

<i>OH</i>	0.10	0.01	0.11	0.01	-
<i>NO</i>	-	-	-	0.01	3×10^{-4}
<i>N₂</i>	-	0.65	-	0.73	0.32

Дані експериментів показали близьку відповідність заміряних температур горіння їхнім розрахунковим значенням.

За наявності такого комплексу процесів, найбільш критичним етапом даного методу є атомізація проби, якість проведення якого і визначає точність отриманих результатів, що ставить вимогу розуміння характеристик полум'я та перемінних, що на них впливають.

Джерело світла. Зазвичай для генерування світла з фіксованою довжиною хвилі використовують лампу з пустотілим катодом, конструкція котрої схематично показана на рисунку 1.19:

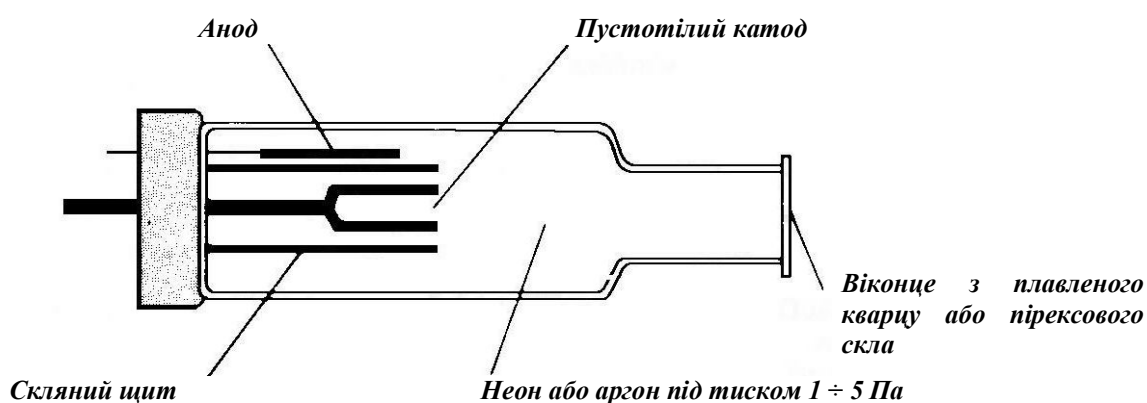


Рис. 1.19. Схематичний перетин лампи з пустотілим катодом

Лампа складається з вольфрамового аноду та пустотілого катода, виготовленого з елемента, що визначається. Збірка поміщена в скляну трубку, заповнену інертним газом, наприклад, неоном або аргоном під тиском від 1 до 5 Н/м^3 .

Іонізацію інертного газу струмом $5 \div 20 \text{ мА}$ здійснюють при різниці потенціалів між електродами від 300 до 400 В . Якщо потенціал достатньо великий, катіони в газовій фазі отримують достатню енергію для вибивання з поверхні катода деякої кількості атомів металу. Частина вибитих атомів збуджується і при поверненні у нормальний стан випромінює світло строго характеристичної частоти, наприклад



Схематично механізм генерування світла в лампі з пустотілим катодом показаний на рисунку 1.20:

1. Йонізація

2. Випаровування

3. Збудження

4. Випромінювання

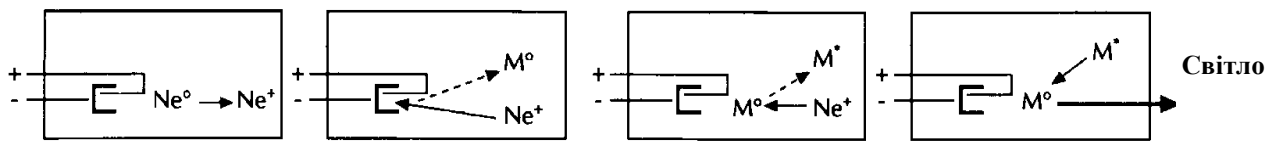


Рис. 1.20. Механізм генерування монохроматичного випромінювання лампою з пустотілим катодом

Форма катоду сприяє концентруванню світла в направлений пучок, який проходить через кварцове віконце лампи. Конструкція лампи розроблена таким чином, що більшість випаруваних атомів металу висадиться на катоді, а не на скляних стінках лампи.

Для визначення металів, які мають низьку температуру плавлення та легко руйнуються (цинк, кадмій), в якості матеріалу підложки катода використовують більш тугоплавкий метал, а на його внутрішню частину наносять тонкий шар металу, що визначається. Один з варіантів дизайну ламп оснований на використанні графітових катодів, оброблених солями досліджуваних металів. Слід, однак, мати на увазі, що випромінювання таких ламп, крім ліній цільового елемента, одночасно емітує лінії металу, з якого виготовлений каркас катоду.

Типовий атомно-абсорбційний спектрометр містить декілька ламп, кожна з яких призначена для визначень конкретного елемента. Лампи змонтовані на обертовій турелі, що дозволяє швидко встановити необхідну для визначення. Крім того, налагоджений випуск ламп, катоди котрих складаються з декількох металів, що робить можливим одночасне визначення кількох елементів.

Принципова ж схема спектрометра показана на рисунку 1.21.

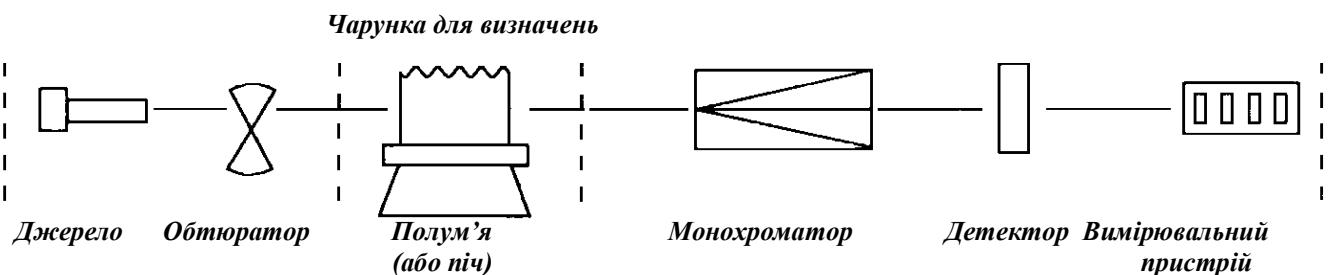


Рис. 1.21. Принципова схема приладу для визначення елементів атомно-абсорбційним методом

Підготовка зразка до аналізу. Недоліком методу є умова введення зразка в джерело збудження у вигляді розчину, зазвичай водного. Нажаль, багато досліджуваних матеріалів, таких, як ґрунти, біологічні тканини, рослини, нафта, продукти та мінерали, ті ж дорогоцінні метали, в розчинниках, що зазвичай використовуються в аналізі, не розчиняються, і це

вимагає складного і тривалого переведення матеріалу в форму, придатну до атомізації.

Розкладення вогнестійких матеріалів зазвичай вимагає жорстких умов обробки зразка при високій температурі з відповідним ризиком втрати частини матеріалу внаслідок випаровування або винесення з реактора у вигляді аерозолю. Крім того, сорт атомів, що аналізується, може бути присутнім в цих реагентах в якості домішки, а компоненти, що використовуються при розкладенні проби, можуть вносити в систему хімічні або спектральні збурення. Все це може привести до викривлення результатів аналізу, навіть якщо визначення проводяться на фоні холостої проби.

Деякі із загальноживаних методів розкладення та розчинення проб для аналізу методом атомної абсорбції включають стадії обробки мінеральними кислотами, окиснення рідкими реагентами, наприклад, сульфатною, нітратною або хлоратною (VII) кислотою (*мокре озолення*), спалення в кисневій бомбі або закритому контейнері (для запобігання втрати матеріалу проби), озолення при високій температурі, високотемпературної плавки з такими реагентами, як бору оксид, натрій карбонат, натрій пероксид, дикалій октаоксодисульфат.

В цьому розумінні однією з переваг методу електротермічної атомізації є можливість безпосереднього випаровування матеріалу, оминаючи стадію розчинення. Наприклад, рідкі зразки, такі, як кров, нафтопродукти, органічні розчинники, можуть бути дозованими безпосередньо в піч для озолення та атомізації. Тверді зразки, такі, як листя, біологічні тканини або деякі неорганічні речовини можуть бути зваженими безпосередньо в чашках атомізаторів або в танталових човниках і в такому вигляді внесені у трубчасту піч.

Однак, з іншого боку такі методи потребують складного в технічному відношенні калібрування, а також використання стандартів, які б за складом були максимально близькими до зразків, що аналізуються. В ідеалі стандарти для атомно-абсорбційного аналізу повинні містити тільки той елемент, що визначається, і в точно відомій концентрації. Стандарти також повинні за складом бути максимально близькими до проби. Зрідка такі умови витримують, але зазвичай для мінімізування матричних ефектів використовують описані вище процедури.

В теорії атомно-абсорбційні вимірювання повинні підкорятися закону Ламберта-Бера і отримані параметри поглинання бути пропорційними концентрації. Фактично ж, часто спостерігаються відхилення від лінійності (див. вище), що ставить умову попереднього встановлення факту дотримання цього закону. В іншому разі обов'язковим етапом вимірювань є побудова калібрувальної залежності з використанням розчинів максимально

близького до досліджуваних розчинів складу, що перекривала б діапазон можливих концентрацій матеріалу, що визначається.

Завади. При реалізації методів атомної абсорбції, незалежно від використаного способу атомізації, на точність результатів впливають завади двох типів. *Спектральні завади* виникають у випадках, коли лінії абсорбції якогось сорту присутніх в пробі атомів перекриваються або розташовані в настільки близькому сусідстві із лініями атомів елементу, що визначається, що розрізнявальної здатності монохроматора виявляється недостатньо для отримання чистої лінії поглинання. *Хімічні завади* є результатом впливу різноманітних хімічних взаємодій, що супроводжують процес атомізації, на показники поглинання речовини.

Спектральні завади. Внаслідок того, що генеровані лампами з пустотілими катодами емісійні лінії дуже вузькі, пов'язані з перекриванням ліній явища інтерференції зустрічаються зрідка. Таке явище трапляється, коли лінії елементів розташовані одна від одної ближче, ніж на 0.1 ангстрема, як наприклад у випадку часткового перекривання ліній ванадію при 3082.11 Å та алюмінію при 3082.15 Å. Якщо такий ризик є, аналітики використовують іншу аналітичну лінію, наприклад для того ж алюмінію це – 3092.7 Å.

Спектральні завади внаслідок розсіювання світла продуктами атомізації найбільш часто зустрічаються у випадку аспірації у полум'я концентрованих розчинів титану, цирконію та вольфраму, які утворюють термостійкі оксиди. Інтерференція у цьому випадку відбувається на сформованих частинках оксидів, що мають діаметр, більший за довжину хвилі світла.

Інтерференція внаслідок розсіювання світла відбувається також у випадках аспірації розчинів органічних сполук, або у випадках застосування розчинів речовин в органічних розчинниках з неповним згорянням органіки.

На щастя, при проведенні визначень методом атомізації в полум'ї спектральні завади внаслідок утворення матричних продуктів зустрічаються відносно рідко і їх в більшості випадків можна оминати варіацією аналітичних параметрів, таких як температура горіння або зміною співвідношення пального/окисник. В деяких випадках, коли відоме джерело утворення завад, в робочі розчини можна додати велику кількість речовини, що їх створює – *буферу випромінювання*. В цьому випадку додаткове надходження джерела виникнення завад з пробою буде відносно незначним і на форму спектру поглинання це практично не вплине.

Хімічні завади:

- утворення сполук з низькою леткістю.

Цей тип хімічних завад виникає найчастіше. Виникає він внаслідок взаємодій присутніх в полум'ї аніонів з досліджуваними речовинами з

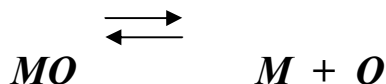
утворенням нелетких сполук, як слідство зменшує швидкість атомізації і призводить до заниження результатів визначень. Прикладом може бути зниження інтенсивності поглинання кальцію в присутності аніонів сульфату або фосфату на 30 % та 50 %, відповідно. Відомі приклади негативного впливу і катіонів, як, наприклад присутність алюмінію призводить до зменшення інтенсивності поглинання магнію, вірогідно, внаслідок утворення термостабільного змішаного магній-алюміній оксиду. Вплив завад, пов'язаних з утворенням нелетких сполук, часто можна елімінувати або суттєво зменшити проведенням визначень при більш високих температурах.

Також відомі методи введення в пробу агентів, що послаблюють дію компонентів, присутність котрих веде до виникнення завад. В тому ж випадку визначення кальцію, для зменшення негативного впливу фосфат-йонів в пробу вводять надлишок стронцію або лантану.

Захисні агенти запобігають завадам за рахунок утворення стабільних але летких сполук з речовиною, що аналізується. Так, негативний вплив фосфатів на визначення кальцію суттєво зменшується, якщо в пробу ввести динатрієву соль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Трилон Б).

- *Рівноважна дисоціація*

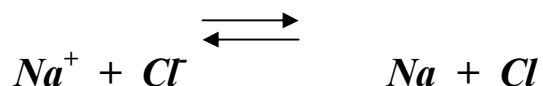
В гарячому газоподібному оточенні полум'я або графітової печі проходять численні реакції асоціації та дисоціації, що ведуть до переводу сполук металів в елементарний стан. Більш, ніж вірогідно, що меншою як мінімум частина цих реакцій є оборотними, наприклад,



де *M* – сорт атомів, що визначаються.

При визначенні природи поглинання в спектрах елементів, безсумнівно велику роль відіграють процеси термічної дисоціації їхніх оксидів. Наприклад, оксиди лужних металів характеризуються високою стійкістю. Відповідно, і лінії поглинання присутніх в полум'ї молекулярних утворень оксидів або гідроксидів цих металів є вельми інтенсивними. При помірних температурах полум'я, відповідні лінії є більш інтенсивними порівняно з лініями власне атомів та йонів.

Вельми вірогідно, що рівновага дисоціації сполук, що не є оксидами, також може впливати на інтенсивність абсорбції, як, наприклад, інтенсивність ліній поглинання натрію суттєво зменшується в присутності *HCl*, що найшвидше пояснюється ефектом рівноваги:



Атоми хлору, що утворюються при введенні **HCl**, зменшують концентрацію атомарного натрію, що призводить до зменшення інтенсивності ліній.

• *Йонізація в полум'ї*

В горючих сумішах, де окислювальним агентом служить кисень повітря, атоми та молекули йонізуються в незначній мірі і цим ефектом, як правило, можна знехтувати. При більш високих температурах полум'я, коли окислення здійснюють чистим киснем або азоту (І) оксидом, цей процес стає помітним, внаслідок чого в полум'ї в значних концентраціях з'являються вільні електрони:



де M – нейтральний атом або молекула, а M^+ - його (її) йон.

Тоді константа рівноваги такої реакції має вигляд:

$$K = [M^+] \times [e^-] / [M]$$

Якщо в системі відсутні інші джерела надходження електронів, останнє рівняння може бути записаним у вигляді

$$K = [x^2 / (1-x)] \times p$$

де x – доля йонізованих атомів M ,

p – парціальний тиск атомів металу в газовому середовищі перед йонізацією.

В таблиці наведені розраховані долі дисоційованих атомів деяких металів в умовах, які приблизно відповідають атомно-абсорбційному аналізу в повітряно/ацетиленовому та кисневому/ацетиленовому полум'ї.

Таблиця 1.9

Розрахункова ступінь йонізації металів при температурі полум'я

Елемент	Потенціал йонізації, еВ	Доля йонізованих атомів при 10^{-4} атм	
		2000 К	3500 К
Цезій	3.893	0.01	0.86
Рубідій	4.176	0.004	0.74
Калій	4.339	0.003	0.66
Натрій	5.138	0.0003	0.26
Літій	5.390	0.0001	0.18
Барій	5.210	0.0006	0.41
Стронцій	5.692	0.0001	0.21
Кальцій	6.111	3×10^{-5}	0.11
Магній	7.644	4×10^{-7}	0.01

Існування в полум'ї рівноваги атом/йон в застосуванні до атомно-абсорбційній спектроскопії має ряд важливих наслідків. Наприклад, інтенсивність ліній поглинання атомів лужних металів, особливо калію, рубідію та цезію, залежно від температури змінюється складним чином. Підвищення температури призводить до збільшення кількості збуджених атомів. Наростанню дії цього фактору протидіє зменшення концентрації атомів внаслідок їхньої йонізації. Як наслідок, в більш гарячому полум'ї цілком ймовірно зменшення інтенсивності поглинання.

В теорії результати вимірювань методом атомної абсорбції повинні слідувати закону Ламберта-Бера, коли інтенсивність поглинання прямо пропорційна концентрації конкретного елементу. Однак, на практиці часто спостерігаються відхилення від лінійності внаслідок множинного впливу завад, який не може бути врахованим на підставі теоретичних положень. Тому у всіх випадках при лабораторних визначеннях першою і обов'язковою стадією аналізу є побудова калібрувальної кривої.

В Додатку А наведено перелік матеріалів, рекомендованих для приготування стандартних розчинів ряду елементів, що зазвичай визначають методом атомної абсорбції. В ідеалі калібрувальні суміші для виконання атомно-абсорбційних визначень повинні не тільки містити точно визначені кількості елементу, що визначається, але й мати той же хімічний склад, що й досліджувана матриця. Зрідка такий ідеал реалізується, але часто цього досягти не вдається і приходиться виконувати дії, направлені на зменшення матричних ефектів.

Чутливість. Атомно-абсорбційна спектроскопія є чутливим методом кількісного визначення масової частки більш ніж 60 металів та неметалів. При оцінці чутливості методу були використані критерії абсолютної та відносної чутливості.

Під абсолютною чутливістю розуміють мінімальну кількість елементу, яке необхідне для реєстрації аналітичного сигналу, що підтверджував би його присутність. Визначають її добутком швидкості подачі елемента, що визначається в полум'я, на мінімальний час вимірювання, який залежить в свою чергу від тривалості встановлення рівноважної концентрації елементу в полум'ї та інерційності системи реєстрації. Зазвичай мінімальний час вимірювання в атомно-абсорбційній спектроскопії з атомізацією в полум'ї приймають рівним 10 секундам.

Під відотною чутливістю розуміють мінімальну концентрацію елементу в пробі, за якої забезпечується необхідний для реєстрації аналітичний сигнал, що підтверджував би його присутність в пробі. Кількість речовини при цьому не обмежується, хоч при цьому розуміється, що розмір проби не перевищує розумних меж, визначених конкретними умовами аналізу.

При атомно-абсорбційних дослідженнях в полум'ї найбільше розповсюдження набуло поняття мінімальної концентрації елементу в розчиннику, фактично його концентрації в розчині. Метод є настільки чутливим, що дозволяє визначати мікрокількості речовин (порядку мікрограмів на дм^3). Відносна чутливість по розчину дозволяє оцінити й відносну чутливість визначення якогось конкретного елементу у розчиненій речовині. Проведені дослідження дозволили збудувати наступну таблицю, де величини чутливості виражені в одиницях від'ємних логарифмів концентрації p (%) по аналогії з величинами pH , які вказують на концентрацію йонів H^+ в розчині. Наприклад, концентрація 0.01 % відповідає p (%) = 2.0, а концентрація 0.0005 % - p = 3.3.

Таблиця 1.10

Чутливість знайдення елементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії у полум'ї

<i>Елемент</i>	<i>Довжина хвилі, нм</i>	<i>Чутливість, p, %</i>
<i>Ag</i>	328.1	5.3
<i>Al</i>	396.2	4.1
<i>As</i>	189.0	4.0
<i>Au</i>	242.8	4.5
<i>Ba</i>	553.5	3.1
<i>Be</i>	234.9	5.0
<i>Bi</i>	306.8	4.3
<i>Ca</i>	422.7	5.1
<i>Cd</i>	228.8	5.6
<i>Co</i>	240.7	4.7
<i>Cr</i>	357.9	5.3
<i>Cs</i>	852.1	4.8
<i>Cu</i>	324.8	6.0
<i>Eu</i>	459.4	2.7
<i>Fe</i>	248.3	5.5
<i>Ga</i>	287.4	3.7
<i>Hg</i>	253.7	3.3
<i>In</i>	303.9	4.7
<i>K</i>	766.5	5.7
<i>Li</i>	670.8	5.5
<i>Mg</i>	285.2	6.7
<i>Mn</i>	279.5	5.3
<i>Mo</i>	313.3	4.3
<i>Na</i>	589.0	6.1
<i>Nb</i>	405.9	2.2
<i>Ni</i>	232.0	6.0
<i>Pb</i>	283.3	4.5
<i>Pd</i>	247.6	4.3
<i>Pt</i>	265.9	4.2

<i>Rb</i>	780.0	5.0
<i>Re</i>	346.0	3.2
<i>Rh</i>	343.5	4.5
<i>Ru</i>	372.8	4.6
<i>Sb</i>	231.1	4.3
<i>Sc</i>	390.7	5.0
<i>Se</i>	196.0	4.3
<i>Sn</i>	286.3	3.3
<i>Sr</i>	460.7	5.3
<i>Te</i>	214.3	4.3
<i>Ti</i>	365.4	3.0
<i>Tl</i>	276.8	5.5
<i>Tu</i>	409.4	2.2
<i>V</i>	318.4	3.2
<i>Y</i>	407.7	3.0
<i>Yb</i>	398.8	2.7
<i>Zn</i>	213.9	6.3

Чутливість визначення елементів в пробі (зокрема по відношенню до твердого зразка) залежить від чутливості визначення елементу в чистому розчиннику, граничної концентрації проби (зазвичай не більше 5 %) та ступеню впливу сторонніх елементів на чутливість визначення даного елементу. Найбільш висока чутливість визначення реалізується для магнію – 2×10^{-9} г/см³. Для більшості елементів чутливість визначення в розчині складає $n \times 10^{-5}$ %. На практиці, в результаті деякого зменшення чутливості вимірювань в присутності сторонніх речовин, граничні чутливості визначення по вихідній пробі є дещо меншими. Але й цієї точності визначення виявляється достатньо для більшості задач аналітичної хімії, зокрема в галузі визначення масової частки домішок в дорогоцінних металах та сплавах на їх основі.

2.12. Спектротрія з індуктивною плазмою

Одним з можливих методів, що задовольняє вимогам, які ставляться при аналізі об'єктів із вмістом дорогоцінних металів є відомий з початку 1960-х років метод атомно-емісійної спектроскопії з індуктивною плазмою. Спочатку він використовувався для визначення мікрокількостей елементів, але згодом був поширений і на визначення основних компонентів. Як слідчить сама назва, цей спектральний метод як джерело збудження використовує високотемпературну плазму – йонізовану газоподібну суміш йонів, електронів та атомів.

Перевагою методу спектотрії з індуктивною плазмою порівняно з методом атомно-абсорбційної спектотрії у полум'ї є нижчий рівень міжелементних завад, що є прямим наслідком більш високих температур проведення визначень. По-друге, метод придатний для визначення всього

діапазону концентрацій елементів матриці – від слідових кількостей ($10^{-4} \div 10^{-7} \%$) до основних компонентів.

Головною ж його перевагою є можливість швидкого, протягом не більш, ніж 30 секунд, багатеlementного визначення більшості елементів в ході одного єдиного акту плазмового збудження з використанням проби об'ємом не більш, ніж 0.5 см^3 . Як наслідок, спектри десятків елементів проби можуть бути отримані *одночасно*. Ця властивість набуває особливого значення при багатеlementному аналізі дуже малих проб.

Методи аналізу з атомізацією проби в полум'ї для цього придатні менше, оскільки оптимальні умови збудження варіюються від елементу до елементу в широких межах: одні з них для збудження потребують високих температур, інші – відносно низьких. Нарешті, в атомно-абсорбційному аналізі температурна зона, в яку слід подавати зразок, варіюється від елементу до елементу.

Ще однією перевагою спектрометрії з індуктивною плазмою є можливість визначення низьких концентрації елементів, які мають схильність до формування сполук, стійких до термічного розкладу при температурах, що розвиває більшість типів полум'я – Бору, Вольфраму, Ніобію, Урану, Фосфору, Цирконію, деяких інших. Плазма крім того дозволяє визначати масові частки неметалів, таких, як Хлор, Бром, Йод та Сульфур.

Недоліком методу є неможливість визначати ступінь окиснення елементу в матриці. Наприклад, якщо вивченню підлягає матеріал із вмістом як нейтральних атомів феруму, так і йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , визначеною може лише сумарна концентрація атомів феруму.

Нарешті, незважаючи на зазначені переваги, навряд чи що емісійні методи повністю витіснять полум'я навіть за достатнього рівня оснащення вимірювальної лабораторії. Метод атомної абсорбції потребує менших витрат, не потребує роботи персоналу найвищої кваліфікації і може розглядатися як додатковий, що розширює область вимірювань.

2.13. Фізичні основи генерування плазми



В практиці лабораторних вимірювань плазма генерується в спектрометрах – приладах, які поєднують функції генерування плазми, атомізації в ній проб досліджуваних матеріалів, розкладення на компоненти отриманого при введенні

атомізованої проби в плазму спектру електромагнітного випромінювання, аналізу та обрахуванню результатів вимірювань оптичної густини „полум’я” в заданій області спектру (рис. 1.22).

При запуску спектрометра в роботу, в нього через так званий "пальник" подається потік робочого газу – аргону. Коли енергія рентгенівської частоти вперше подається на пристрій, аргон є холодним та електрики не проводить. Після стабілізації потоку, через газ пропускається короткотермінова електрична іскра, що приводить до генерування у стволі іскри вільних електронів. В результаті суміш стає електропровідною і внесені електрони взаємодіють із створеним індуктивною котушкою змінним радіочастотним (27.12 МГц, 40.0 МГц) магнітним полем та під його дією по чергову з високою частотою прискорюються спочатку в один, а після в інший бік. Прискорені електрони з великою швидкістю зіштовхуються з атомами робочого газу, що в свою чергу призводить до вибивання електронів з його атомів. За рахунок лавиноподібного наростання концентрації електронів утворюється високійонізована газова суміш, що приводить до „запалення” плазми. Процес розвивається, поки швидкість рекомбінації новоутворених йонів не зрівняється із швидкістю їх утворення. За рахунок електронів, „вибитих” з атомів аргону і присутніх в матриці атомних та молекулярних утворень, плазмою генерується континуум фонового випромінювання в діапазоні від ультрафіолету і до ближнього інфрачервоного випромінювання і результуючу плазму можна побачити неозброєним оком.

Сформована "вогняна куля" складається з атомів аргону з концентрацією електронів близько 10^{15} см^{-3} . Індуковане магнітне поле генерує в плазмі високочастотний циркулярний електричний струм, під дією котрого плазмова куля внаслідок омичного опору остаточно розігрівається до робочої температури.

Оскільки температура плазми в спектрометрах є дуже високою ($5000 \div 10000 \text{ K}$), практично всі молекули зразку розкладаються на складові елементи. за якої відбувається йонізація елементів досліджуваної проби. Завершальною стадією стає введення в робочу зону матеріалів, що підлягають визначенню хімічного складу. Більшість атомів в плазмі існує у вигляді часток E^+ , хоч при йонізації формуються також певні кількості часток E^{++} . Деякі із заряджених атомів рекомбінують вже в плазмі з частками іншої природи з утворенням як стабільних, так і метастабільних молекулярних груп, таких, як MAr^+ , M_2^+ , MO^+ , C_2 , N_2 , N_2^+ , тощо.

На рисунку 1.23 показані основні етапи переводу речовини у стан плазми та генерування останньою аналітичного сигналу.

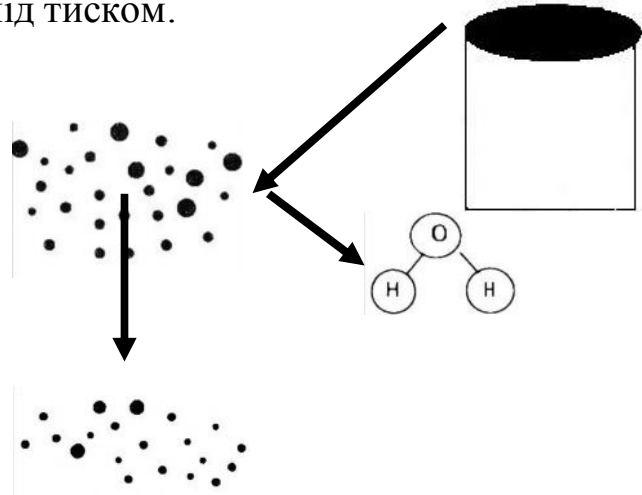
Джерело утворення плазми. Плазмовий "пальник"

Конструкції сучасних плазмових пальників відпрацьовувалися десятиріччями. Типова конструкція показана на рисунку 1.24.

1. Підготовка зразка: деякі з матеріалів потребують спеціальної підготовки, в тому числі операцій обробки кислотою, нагрівання, розчинення у мікрохвильовій печі під тиском.

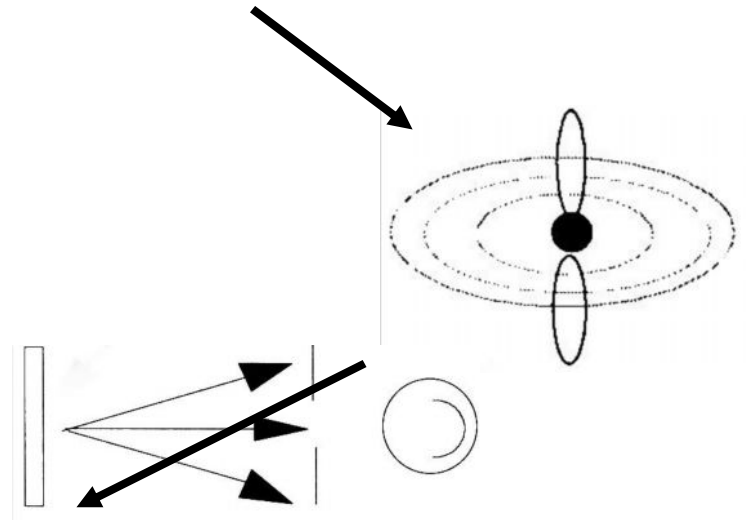
2. Розпилення: рідина перетворюється на аерозоль

3. Десольватизація: вода (розчинник) випаровуються, залишаючи тверді чи рідкі частинки, що переводяться в газоподібний стан



4. Атомізація: зв'язки між атомами в газовій фазі руйнуються і в системі присутні лише атоми. Суттєвими факторами на цій стадії є температура плазми та інертність середовища.

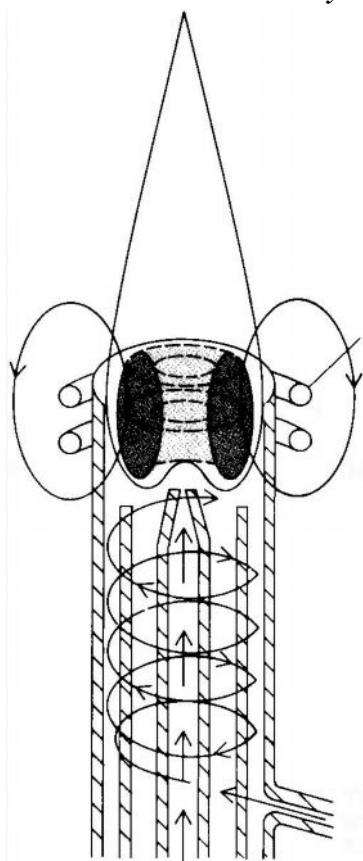
5. Збудження/випромінювання: атом отримує енергію від зіткнень та випромінює світло характеристичної частоти.



6. Сепарація/детектування: дифракційна ґратка вилучає світло, що кількісно реєструється детектором.

Рис. 1.22. Механізм утворення аналітичного сигналу при виконанні аналізу методом спектрометрії з індуктивною плазмою

Радіочастотна індукційна котушка



H

H

Тангенціальний ввід аргону для підтримання плазми

Введення аерозолі або пари з потоком аргону

Рис. 1.23. Плазмовий пальник

„Запалення” та підтримання в стабільному стані плазми здійснюється індукційною котушкою, оберненою два – три рази навколо плазмового пальника і обладнаною для його охолодження оболонкою для циркуляції води. Для зменшення опору розповсюдженню плазми по тілу котушки, поверхня останньої вкрита золотом або сріблом, що з одного боку створює максимально сприятливі умови для відбиття енергії від стінки, з другого - запобігає окисненню матеріалу поверхні стінок.

Циркуляційна кварцова трубка діаметром $12 \div 30$ мм обладнана трьома окремими газовими входами. Робочим газом є, як правило, доступний та дешевий аргон. Замість нього можна використовувати нітроген,

але головним його недоліком є непрозорість в ближньому ультрафіолетовому діапазоні (при довжині хвилі менш, ніж 186 нм), що може маскувати деякі аналітичні лінії поглинання та викривляти результати вимірювань. Ще однією перевагою аргону є більш високий порівняно з іншими елементами (за винятком гелію, фтору та неону) потенціал йонізації, що дозволяє зменшити в плазмі концентрацію йонів газу-носія і тим самим підвищити відносну долю йонів матеріалу проби.

Аргон із швидкістю $8-20$ л/хв для утворення плазми вводиться в зовнішній канал пальника. Другий потік аргону (приблизно 1 л/хв.) вводять тангенціально в середній канал для запобігання контакту плазми з центральною трубкою. Третій потік газу (також з об'ємною швидкістю близько 1 л/хв.) тече ламінарно і вносить у плазму аерозоль, утворений при проходженні розчину проби через розпилювач.

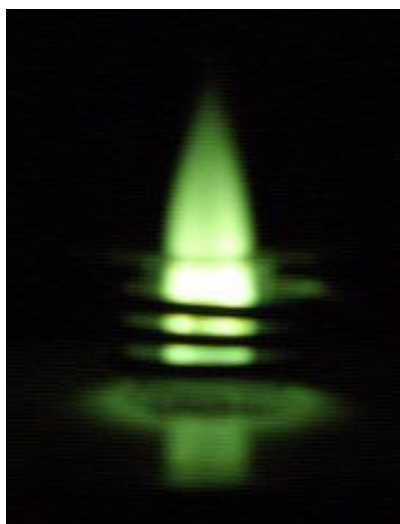


Рис. 1.24. Зовнішній вигляд плазмового пальника

Плазма не є продуктом горіння. Енергію, що підтримує її в метастабільному стані, отримують від електричного або магнітного поля. Позитивно

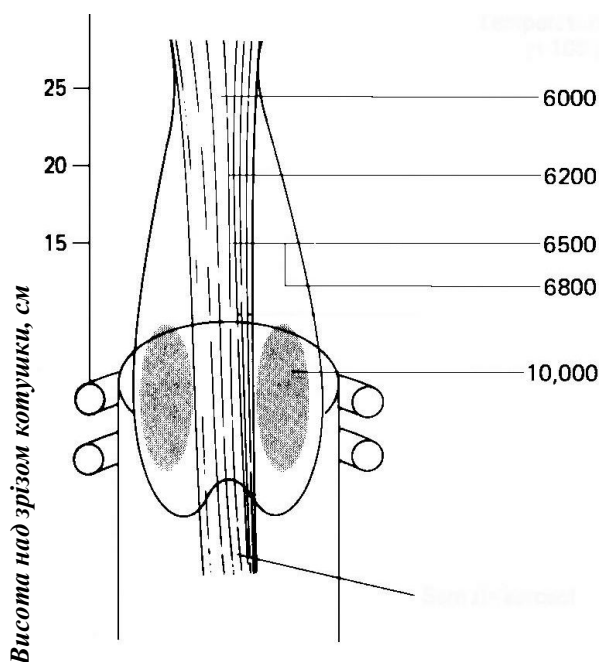
заряджені йони в плазмі є, як правило, однозарядними, а сама плазма електронейтральною внаслідок того, що кількості йонів та електронів в кожному одиничному об'ємі однакові.

Типова плазма (рисунок 1.24) характеризується дуже інтенсивною блискучо-білою непрозорою серцевиною, схожу на хвіст, що починається за кілька міліметрів над вихідною трубкою “пальника”. Джерелом континууму випромінювання є рекомбінація аргону та інших йонів з електронами. В області $10 \div 30$ мм над вихідним отвором “пальника” інтенсивність світіння спадає та плазма стає оптично прозорою.

Спектральні визначення зазвичай здійснюють в області, розташованій на висоті $15 \div 20$ мм над індукційною котушкою, де базове випромінювання значною мірою вільне від ліній аргону.

2.14. Атомізація та йонізація об'єкту аналізу

На рисунку 1.25 показаний профіль розподілу температури в різних зонах плазми.



*Температурний профіль типового
плазмового пальника*

Рис. 1.25. Температурний профіль типового джерела індуктивно зв'язаної плазми

На шляху проходження в плазмі до точки спостереження, протягом приблизно двох мілісекунд відбувається його розігрів від приблизно 4000 К до 8000 К. Така температура в 2 – 3 рази перевищує максимальну

температуру полум'я, застосованого в практиці атомно-абсорбційної спектроскопії. Як наслідок, атомізація відбувається більш повно та рівень завад, пов'язаних з хімічною природою речовини при аналізі є значно нижчим. Притому рівень взаємного впливу йонізованих часток в плазмі на диво низький, вірогідно через те, що концентрація електронів від йонізації аргону значно перевищує кількість, утворену при йонізації атомів проби.

Перевагою методу спектрометричних визначень з індуктивною плазмою є відносна відсутність в зоні реакції забруднень, оскільки реакційна зона за рахунок обдування аргонном повністю відокремлена від стінок і матеріалу реакційної камери. Метод аналізу з індуктивною плазмою має ще ряд переваг над іншими методами аналізу, перш за все через хімічну інертність середовища та суттєве збільшення часу існування заряджених часток, що сприяє значному зростанню їх концентрації в зоні визначення. Як наслідок, чутливість цього методу зазвичай на декілька порядків вища, ніж у класичних методів аналізу, а також більшості інструментальних, таких, як наприклад методу атомно-абсорбційної спектроскопії з атомізацією у полум'ї.

Можливості спектрометричного методу з індукційною плазмою ілюструються таблицею 1.11, де показаний діапазон одночасного визначення в оптичному діапазоні домішок металів в пробі чистої платини.

Таблиця 1.11

Інтервали визначення масової частки домішок в афінованій платині

Елемент, що визначається	Інтервал визначення, %	Довжина хвилі, нм
Алюміній,	0.0008 – 0.0100	396.152
Бісмут	0.0015 – 0.0200	306.772
Ферум	0.0005 – 0.0500	259.940
Золото	0.0005 – 0.0200	267.595
Іридій	0.0010 – 0.0300	224.268
Кадмій	0.0005 – 0.0100	226.502
Кальцій	0.0008 – 0.0500	393.367
Силіцій	0.0007 – 0.0200	251.611
Магній	0.0005 – 0.0100	279.553
Манган	0.0005 – 0.0200	257.610
Купрум	0.0005 – 0.0200	324.754
Молібден	0.0005 – 0.0200	281.615
Арсен	0.0010 – 0.0200	234.984
Нікель	0.0005 – 0.0100	231.607
Станум	0.0010 – 0.0100	283.999
Паладій	0.0005 – 0.0400	340.458
Родій	0.0007 – 0.0500	343.489

Рутеній	0.0005 – 0.0200	349.894
Плюмбум	0.0010 – 0.0100	283.306
Срібло	0.0005 – 0.0200	328.068
Стибій	0.0010 – 0.0200	217.581
Телур	0.0025 – 0.0200	214.281
Хром	0.0005 – 0.0200	357.869
Цинк	0.0005 – 0.0100	213.856
Цирконій	0.0005 – 0.0400	339.198

2.15. Принципи побудови спектрометрів з індуктивною плазмою

Основними складовими спектрометрів з індуктивною плазмою є, як правило:

- Плазмовий пальник
- Система введення проби (розпилювач).
- Високочастотний генератор.
- Оптична система.
- Комп'ютеризована система фіксації та обрахування результатів.

Детальне описання плазмового пальника наведене вище. Тут ми зупинимося на розгляді інших принципово важливих систем спектрометра.

Розпилювачі. Методи введення проби.

Для виконання аналізу використовують, як правило, розчини. Визначенню в більшості випадків підлягають катіони, а в якості розчинників використовуються речовини як неорганічної, так і органічної природи.

При роботі з розчинами для перетворення рідини на аерозоль з діаметром краплі $1\div 10\mu$ використовують спеціальні розпилювачі. Для реалізації функції розпилення запропоновано п'ять основних типів пристроїв: пневматичні, мембранні, ультразвукові, електротермічні та гідридні. На сьогодні найбільш вживаними є розпилювачі пневматичні. При його роботі рідку пробу перистальтичним насосом через платиново-іридієвий перехресний капілярний розпилювач подають в зону розпилення. Впоперек рідини подають струмінь аргону. Утворений туман аерозолію поступає в камеру розпилювача, де краплі, що перевищують деяку критичну величину для переносу в потоку газу-носія (переважна фракція аерозолію), стикаються із звивистими стінками камери, зливаються в одне ціле та виводяться через зливний патрубок. Краплі, достатньо малі для того, щоб лишитися в газі у зваженому стані, поступають в центральну зону пальника, і з газовим потоком надходять в плазму (рис. 1.26).

Одночасно в плазму поступають тверді речовини, що були розчинені в пробі. За високої температури в зоні “горіння” атоми втрачають по одному найслабше зв'язаному електрону, утворюючи однозарядні йони.

Принцип дії мембранних розпилювачів полягає в прокачуванні розчину зразку через спечену мембрану (типово скляну).

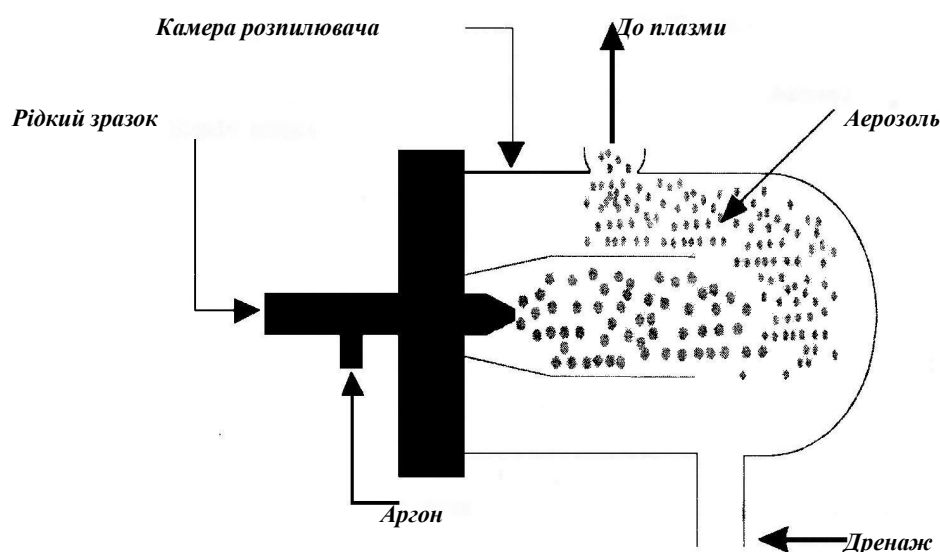


Рис. 1.26. Пневматичний розпилювач

Аргон, проходячи через мембрану, утворює потік аерозолю. Система обладнується системою зрошення мембрани з метою її очищення та елімінації ефекту пам'яті.

Ультразвукові розпилювачі обладнані п'єзокристалом, що вібрує з ультразвуковою частотою (від 50 кГц до 4 МГц). Досліджуваний розчин через тонку пластикову трубку подається на вібруючий кристал, де розбивається на малі краплі, які потоком газу транспортуються в плазму. Краплі більшого розміру зливаються з системи.

Електротермічні випаровувачі. Електротермічне випаровування може бути застосованим як до твердих, так і до рідких зразків. Певна кількість рідини (5÷50 $\mu\text{л}$) вводиться в графітову піч, де нагрівається та випаровується. Випарений зразок подається в плазму для визначення. Температура випаровування в процесі аналізу піднімається з відносно низького рівня (наприклад, 110 $^{\circ}\text{C}$), коли випаровується розчинник, до приблизно 2000 $^{\circ}\text{C}$, коли в парову фазу переводять твердий залишок.

Гідридний генератор. Неметали та магнітом'які метали, такі як арсен, селен, стибій, станум, можуть бути введені в плазму у формі летких гідридів, утворених взаємодією цільового елементу з борогідридом натрію (NaBH_4).

Поряд із системами спектрометрів, що базуються на методі вводу проби у плазму в рідкому стані, швидкого розвитку набувають спектрометри, що дозволяють аналізувати тверді проби без їх попереднього розчинення. В цьому випадку агрегатний стан проби може варіюватися від кондиції в'язкого тіста до твердого сплаву. При випаровуванні в дузі

постійного струму невелика кількість твердої речовини поміщається на електрод та розігрівається до переходу в пароподібний стан електричним струмом, після чого транспортується в індуктивну плазму. Тверда речовина або безпосередньо вдувається в плазму, або вводиться в неї після електротермічного випаровування, випаровування в дузі постійного струму, лазерного випромінювання, тощо.

Випадок випаровування проби під дією пульсуючого лазерного випромінювання. показаний на рисунку 1.27.

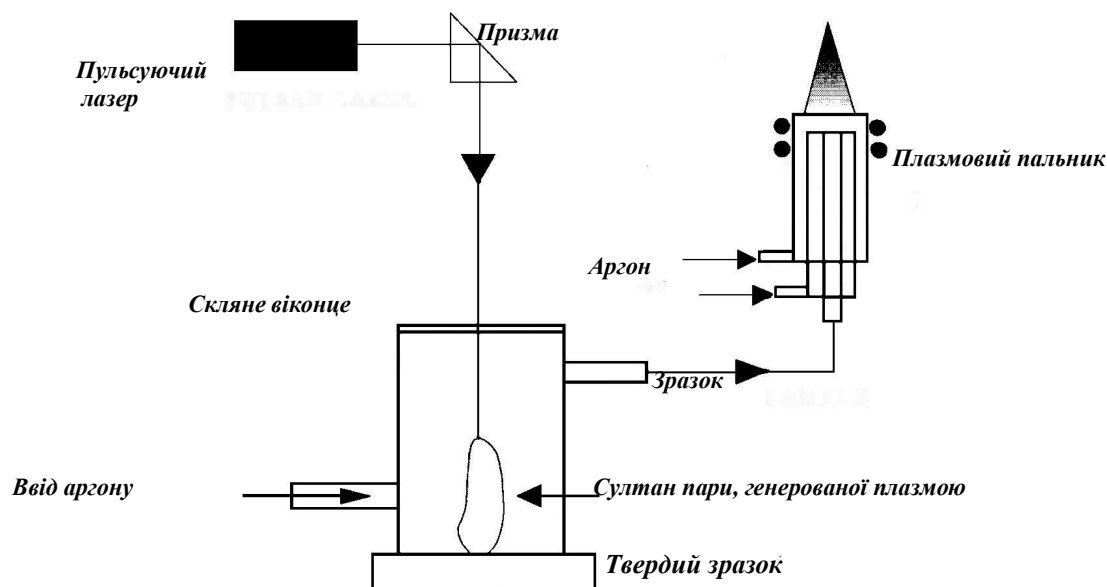


Рис. 1.27. Внесення зразка в плазму за допомогою лазера

Султан парів генерується в умовах запобігання спалаху речовини та утворенню оксидів металів, і аргонем транспортується в плазмовий пальник.

Оптичні системи. Розроблено декілька видів пристроїв розрізнення (дисперсії) та детектування аналітичних ліній, які типово об'єднують в чотири базові конфігурації, що за складністю класифікуються наступним чином:

- пристрої послідовної реєстрації,
- пристрої одночасної реєстрації з детектуванням в одній точці,
- пристрої одночасної реєстрації з детектуванням в одному вимірі,
- пристрої одночасної реєстрації з реєстрацією в двох вимірах.

Пристрої послідовної реєстрації функціонують з використанням призми та фотопримножувальних трубок. Конфігурація системи, що також часто називають монохроматором, показана на рисунку 1.28.

*Детектор
Дифракційна ґратка*

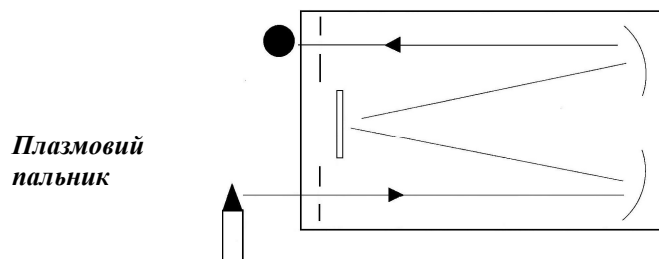


Рис. 1.28. Принципова конструкція монохроматора для послідовного аналізу випромінювання

Системи послідовної реєстрації для визначення вимагають певного часу і дозволяють здійснювати визначення лише однієї аналітичної лінії. Для сканування заданої області спектру, детектор встановлюють у фіксоване положення, а дифракційну ґратку обертають, послідовно виводячи на індикацію випромінювання заданої області спектру.

Більш ефективними є системи, які дозволяють вимірювати інтенсивність декількох специфічних для речовини довжин хвиль, як це показано на рисунку 1.29.

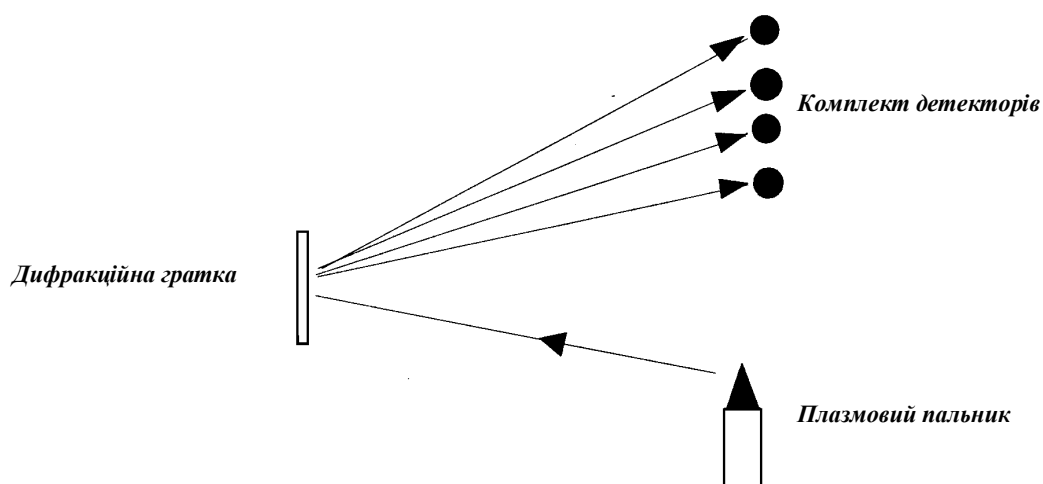


Рис. 1.29. Принципова конструкція поліхроматора для одночасної реєстрації кількох ліній випромінювання

Спроможність цих систем, так званих поліхроматорів, здійснювати одночасні вимірювання більш, ніж на одній довжині хвилі, є суттєвою перевагою над системами з монохроматором, однак, вони характеризуються складністю налагодження.

Наступне покоління приладів в якості детектора використовує одномірний твердотільний детекторний блок, принципова схема дії котрого показана на рисунку 1.30.

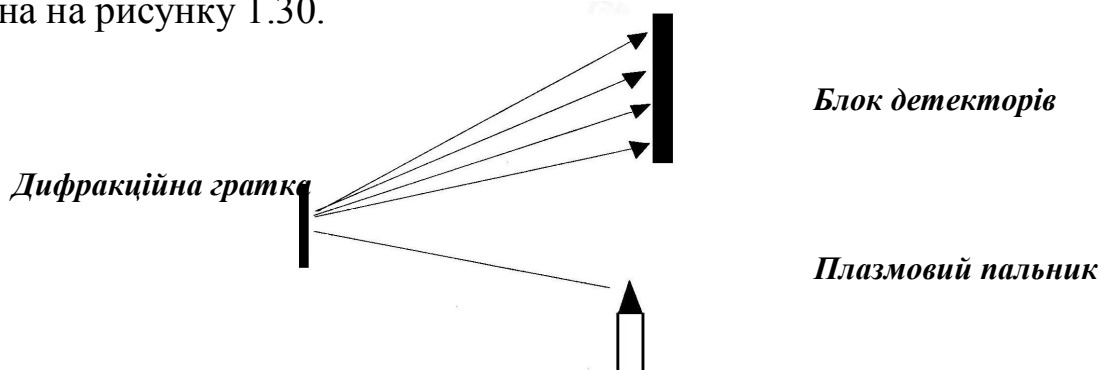


Рис. 1.30. Одночасна реєстрація випромінювання з використанням блоку детекторів.

Його відмінністю є серійне розташування в одному блоці великої кількості детекторів, причому останні характеризуються меншими розмірами і є дешевшими від одиничних пристроїв. Типовий блок має довжину 5 – 8 сантиметрів і містить 1024 мініатюрних детектори. Система дозволяє проводити одночасні вимірювання в діапазоні 50÷100 нм.

Зазначена схема дозволяє, однак, здійснювати індикацію поглинання лише в одному вимірі і відповідно характеризується відносно низькою розрізнявальною здатністю. Для її підвищення розроблений двомірний блок індикації, що з метою диспергування спектру випромінювання як функції енергії поєднує в одному пристрої і призму і дифракційну ґратку. Метод характеризується високою точністю, дозволяє аналізувати одночасно велику кількість ліній поглинання і набув широкого застосування в точному оптичному приладобудуванні. Більш детально схема колімації випромінювання показана на рисунку 1.31.

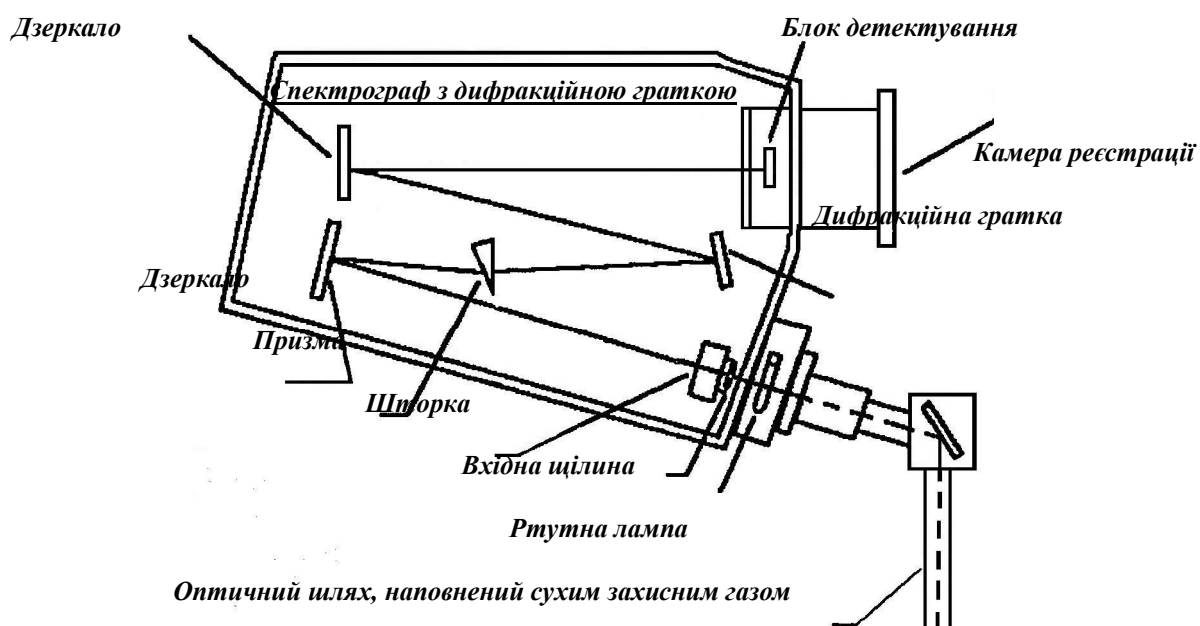


Рис. 1.31. Схема двомірної дисперсії та реєстрації випромінювання з використанням комбінованої системи диспергування світла

Аналіз спектру ведуть в атмосфері сухого аргону (що особливо важливо при аналізі ультрафіолетової частини спектру при довжині хвилі менш, ніж 200 нм, коли суттєвим стає поглинання випромінювання молекулами води). Після проходження світла через щілину на вході в систему, воно минає регульовану механічну шторку, яка виконує функцію контролю часу експозиції при кожному з визначень.

Після цього світло направляють на колімуюче дзеркало (яке перетворює пучок світла на паралельний) та розкладають світловий потік на складові за ознакою довжини хвилі – спершу призмою по осі Х, а після цього дифракційної ґраткою по осі Y. Фокусуюче дзеркало направляє отриманий пучок світла на двомірну поверхню блоку детектування. Кожна лінія поглинання кожного з елементів зразка реєструється як світлова точка на блоку детектування, який складається із збірки 512×512 кремнієвих елементів детектування розміром 28 мікронів кожен (рисунк 1.32). Незалежність роботи детекторів один від одного дозволяє зафіксувати тонку структуру випромінювання.

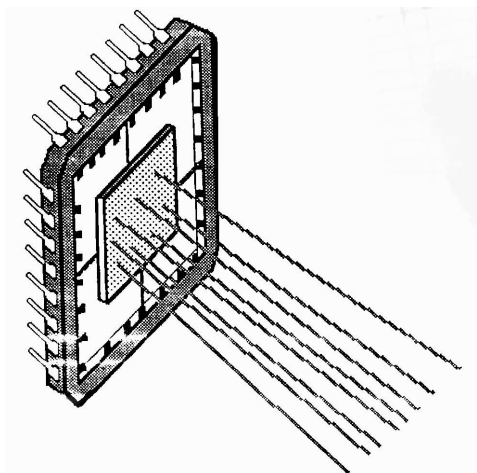


Рис.1.32. Схема реєстрації спектру випромінювання блоком детекторів

В процесі аналізу спектру випромінювання, можливі випадки перекривання ліній різних елементів. Однак, оскільки пристрій аналізує кожен ліній кожного з них, комп'ютерна програма дає змогу проігнорувати відповідні частоти і використовувати для аналізу лише вільні від завад лінії поглинання.

Застосування в оптичній системі ртутної лампи із строго фіксованими лініями випромінювання дозволяє „прив'язати” спектр до певних стандартів, зафіксувати і автоматично компенсувати можливий незначний дрейф довжини хвиль поглинання, пов'язані з механічними деформаціями елементів оптичної системи внаслідок варіації температури. Поява завад від випромінювання ртутної лампи та варіацій плазми виключена впровадженням автоматичної системи його маскування. Оптичний блок для зменшення впливу завад, крім того, термостатують на рівні близько 35 0C – температури, вищої від будь-якої вірогідної температури в лабораторії.

2.16. Надійність визначень концентрації елементів

Оскільки інтенсивність поглинання при виконанні аналізу прямо пропорційна концентрації конкретного елементу, система може відносно просто бути відкаліброваною з використанням серії стандартних розчинів. Для побудови як правило лінійної калібрувальної залежності по кожному з присутніх елементів, всі зразки повинні вводитися у зону визначення в строго однакових умовах.

На надійність визначень може впливати багато факторів, що посилює умову ідентифікації і врахування кожного з них. Серед можливих факторів

впливу на умови відбору проб зокрема є наступні, якими, однак, не вичерпуються всі можливі варіанти:

- варіації ефективності йонізації плазми.
- можливе забруднення або корозія конусу пальника (варіювання умов транспортування проби).
- відмінні склади матриці, або співвідношення компонентів в стандартному зразку і в матеріалі проби, що викликає варіації коефіцієнту екстинкції елементу, що визначається.
- варіації температури та вологості в лабораторії, що впливають на швидкість рекомбінації елементів проби.

Елімінування або зменшення впливу цих факторів на точність визначення досягають варіюванням методу вводу або складу проби, зокрема:

- приготуванням серії калібрувальних стандартних розчинів, які містять кожен з елементів, що визначаються. Серію готують таким чином, щоб вона перекривала весь можливий діапазон концентрацій речовини в пробі.

➤введенням в робочі та калібрувальні розчини внутрішнього стандарту. Під внутрішнім стандартом розуміють один або кілька елементів, які, як наперед відомо, відсутні у зразку. Внутрішні стандарти вводять у заданій відомій кількості у всі без винятку робочі розчини, так що будь-які варіації інтенсивності сигналу можуть бути скоригованими пропорційно зміні інтенсивності сигналу стандарту відомої концентрації.

➤методом добавки: при аналізі матриць з потенційно важким для визначення складом готують пари з двох зразків, в один з котрих вводять відомі добавки кожного з елементів, що визначаються. Розрахунок концентрації конкретних елементів здійснюють з урахуванням зростання інтенсивності поглинання, викликаним введеною добавкою.

Завади. Будь-який хімічний або фізичний процес, що негативно впливає на точність індикації конкретної хвилі поглинання, може бути класифікованим як завада. Виникати такі негативні явища можуть починаючи від стадії приготування проби аж до стадії індикації інтенсивності поглинання.

Першим типом завад, що зазвичай виникають в процесі визначень, є практичне співпадіння довжини хвилі різних елементів (наприклад, мідь поглинає при 515.323 нм, аргон – при 515.139 нм). Вплив подібного роду завад мінімізують використанням для ідентифікації декількох довжин хвиль кожного з елементів, що визначаються.

Другим поширеним випадком формування завад є утворення небажаних часток (таких, як складні йони, оксиди, карбіди металів). Наприклад, деякі з металів є дуже чутливими до малих флуктуацій

параметрів плазми в термінах співвідношення в ній нейтральних атомів та йонів. Крім того, атоми деяких елементів (наприклад, заліза), залежно від ступіні окиснення (Fe^+ , Fe^{2+}), характеризуються відмінними спектрами поглинання. При аналізі спектрів слід також враховувати можливість формування оксидів, карбідів металів, тощо.

2.17. Мас-спектрометрія з індуктивною плазмою

Ефективність індуктивно зв'язаної плазми у генеруванні однозарядних позитивних йонів робить її ефективним засобом виконання мас-спектрометричних визначень. Метод характеризується високою чутливістю і дозволяє проводити визначення масових часток багатьох металів та деяких неметалів з точністю до $1 \times 10^{-12} \%$. Це, на відміну від інших методів аналізу, дозволяє розрізняти навіть ізотопи елементів і здійснювати кількісне визначення кожного з них окремо.

Принципова схема мас-спектрометра показана на рисунку 1.33.

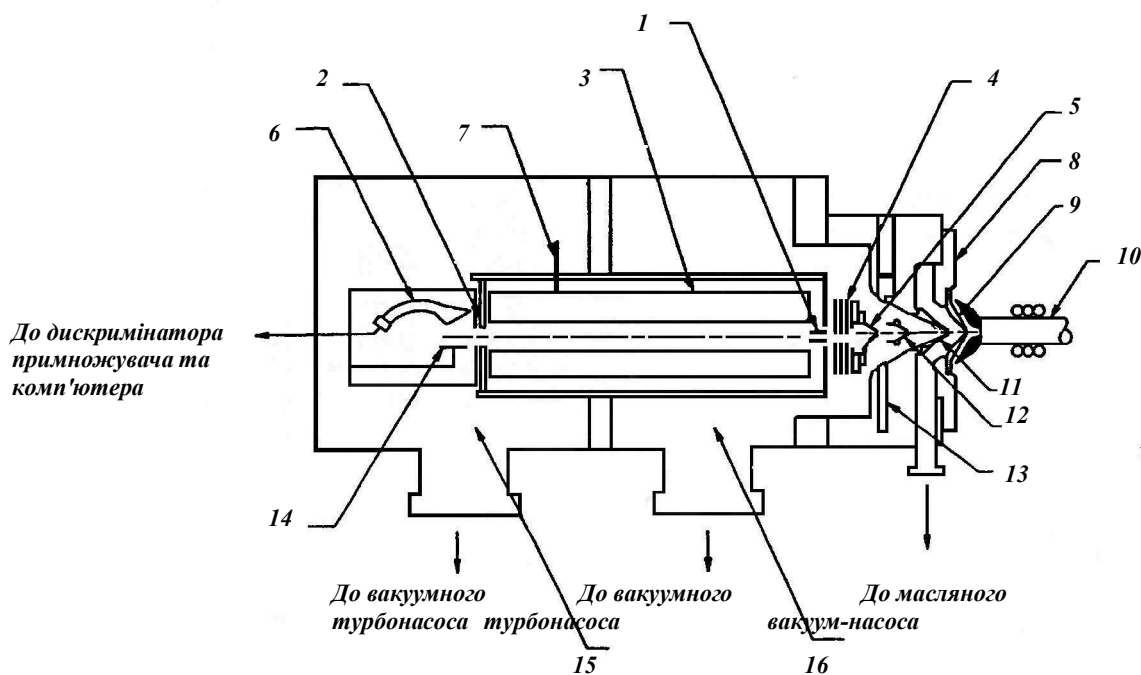


Рис. 1.33. Принципова схема побудови мас-спектрометра з індуктивною плазмою

Умовні позначення: 1. Вхідний круглий отвір, 2. Лінза на виході з оптичної системи, 3. Квадрупольний мас-фільтр, 4. Електростатична лінза, 5. Конус йонної лінзи, 6. Канал детектора електронного примножувача, 7. Вхід постійної/змінної напруги, 8. Охолоджувана водою плата, 9. Конус вводу зразка, 10. Пальник, 11. Конус пристрою відбору центрального потоку плазми, 12. Лінза колектора, 13. Вхідний клапан, 14. Дефлектор (відхиляючий пристрій), 15. Третя стадія вакуумування, 16. Друга стадія вакуумування.

Пробу, як і у випадку інших спектрометрів з індуктивною плазмою, розпилюють в аргоні автоматично. Плазмова суміш дозується через отвір в охолоджуваному водою конусі, розташованому в плазмі. За конусом відбору проби змонтовано другий конус, призначений для відокремлення частини потоку плазми на подальшу обробку. Оскільки, на відміну від звичайного

спектрометра з індуктивною плазмою, індикація здійснюється на значній відстані від зони „горіння”, в системі для запобігання швидкій рекомбінації і забезпечення транспорту йонів підтримується глибокий вакуум, створений тандемом вакуум-насосів. На першій стадії стандартним масляним насосом встановлюється попередній вакуум порядку 1 Па. В подальшому більш глибокий вакуум (1×10^{-4} - 1×10^{-6} Па) створює потужний, зазвичай турбомолекулярний, насос.

Тиск газу між конусами на вході в зону детектування (перша стадія вакуумування), для створення різкого градієнту тиску з метою більш ефективного відбору проб через отвір першого конусу, становить $1 \div 3$ Па при включеній плазмі. Другий конус відбирає центральну частину потоку проби і пропускає її на другу стадію вакуумування з тиском порядку 5×10^{-4} Па. Розташована тут електростатична лінза відокремлює йони від електронів і нейтральних атомів та часток.

Йони фокусуються на круглому отворі входу на третю стадію вакуумування, де підтримується тиск порядку $(1 - 2) \times 10^{-6}$ Па. Тут йони потрапляють в квадрупольний мас-фільтр, конструкція котрого показана на рисунку 1.34.

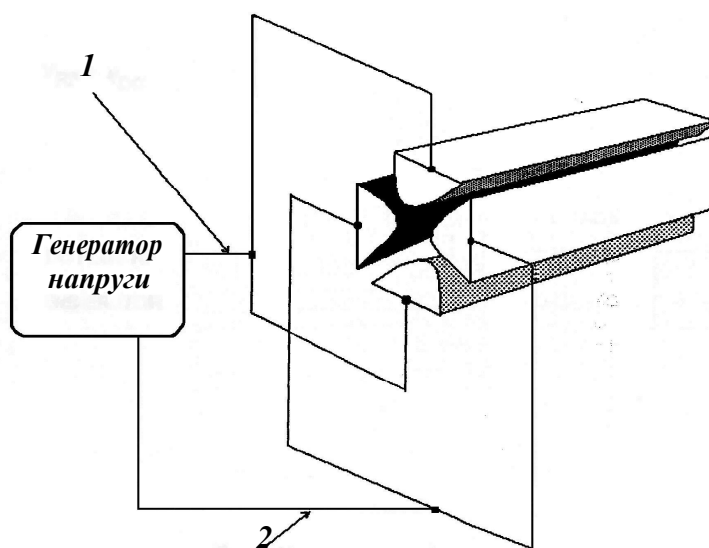


Рис. 1.34. Квадрупольний мас-фільтр

1. Напруга постійної частоти плюс змінна напруга рентгенівської частоти
2. Напруга постійної частоти мінус змінна напруга рентгенівської частоти

Квадруполь являє собою чотири оброблених з високою точністю гіперболічних в перетині стрижні, виготовлених з інвару — сплаву з нульовим коефіцієнтом термічного розширення.

За відсутності стороннього впливу йони, що потрапляють в квадруполь, рухаючись з постійною швидкістю, проходять вздовж його осі

та виходять з іншого боку. При одночасному накладанні на стрижні регульованих напруг постійного струму та змінного струму рентгенівської частоти, між ними генерується електростатичне поле.

Якщо накладені на квадруполь напруги постійного струму дорівнюватимуть нулю, траєкторія руху всіх йонів буде стабільною, оскільки накладена на систему змінна напруга примушуватиме йони при русі вздовж квадруполя закручуватися по спіралі в центральній зоні без відхилення до будь-якого із стрижнів. Якщо ж нулю дорівнюватиме змінна напруга рентгенівської частоти, стабільним не буде жоден з йонів і ні один з них не вийде з квадруполя. Регулюючи співвідношення однієї й іншої складової напруги, можна досягти становища, коли через квадруполь проходять та детектуються йони з атомною масою від 1 до 300 одиниць із розрізненням, кращим від однієї одиниці атомної маси.

Деякі атомні маси, як наприклад 40, для визначення заборонені, що пов'язано з присутністю в зразку значних кількостей аргону, але головним недоліком методу є можливість виникнення ізобаричних завад внаслідок існування молекулярних часток з масою, співпадаючою з масою ізотопу елемента, що визначається.

На рисунку 1.35 графічно показано принцип дії квадрупольного фільтру. Для простоти перетин стрижнів показано круглим.

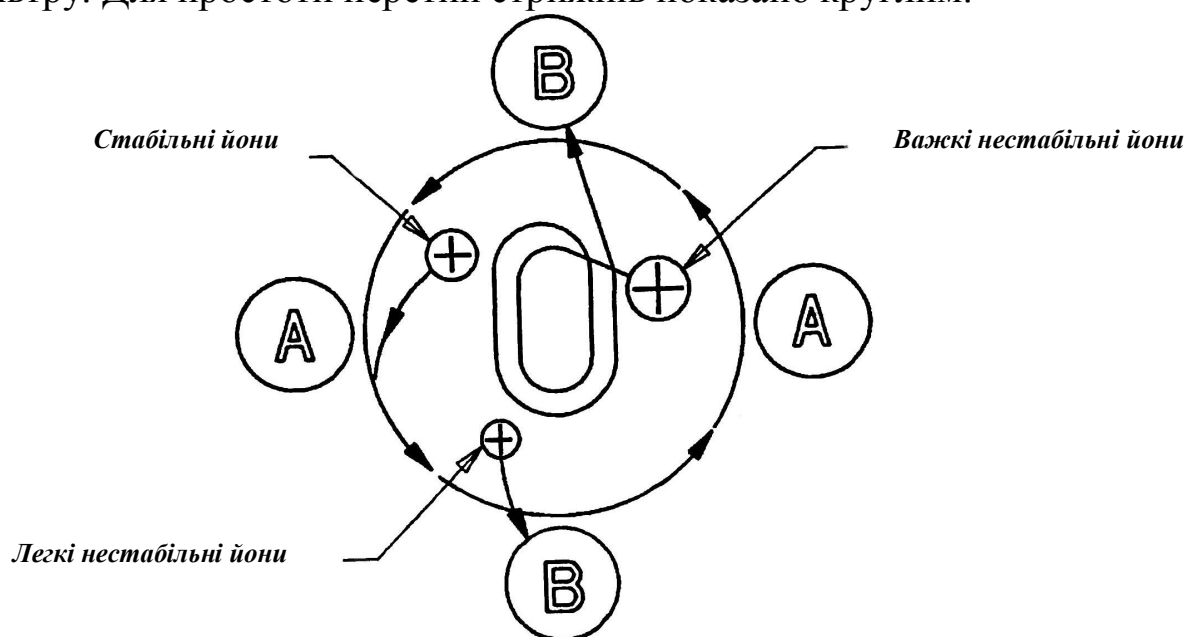


Рис. 1.35. Принцип роботи квадрупольного мас-фільтру

На стрижні А накладається фіксована позитивна напруга. Рівна їй за величиною, але протилежна за знаком негативна напруга накладається на стрижні В. Одночасно на обидві пари стрижнів накладається змінна і більша за модулем від постійної напруга рентгенівської частоти. Таким чином, стрижні А та В по чергово отримують позитивний та негативний потенціали.

Позитивний йон з низьким відношенням маси до заряду (на рисунку показаний колом малого діаметру), що рухається вздовж осі в просторі між стрижнями, притягуватиметься до стрижнів, коли вони набувають негативного потенціалу, та відштовхується від них, коли вони заряджені позитивно. Внаслідок малого співвідношення m/z , йон наблизатиметься до негативно зарядженого стрижня і досить швидко, найвірогідніше, протягом одного циклу зміни потенціалу, з ним зіштовхнеться.

Позитивний йон з великим співвідношенням m/z при русі вздовж осі квадруполя також притягуватиметься негативно зарядженими стрижнями і відштовхуватися ними при зміні знаку заряду. Однак, внаслідок великої маси, відстань його переміщення до негативно зарядженого стрижня протягом одного циклу не буде значною. При зміні полярності він продовжить рух в тому ж напрямі, але тепер буде відштовхнутим стрижнем, що набув позитивного заряду. Таким чином, рух його набуде еліпсоїдальної форми і він кінець-кінцем зіштовхнеться із стрижнем В, але відбудеться це значно пізніше, тому він встигне пройти деяку відстань вздовж осі квадруполя.

Якщо ж співвідношення постійної та змінної напруги буде підібране певним чином, сили притягування і відштовхування примусять йон рухатися вздовж осі циркулярно, він вийде із квадруполя і буде зареєстрованим каналним електронним примножувачем. Сигнал про надходження йону і передається на обробку в комп'ютер, що входить в комплект оснастки мас-спектрометра.

Скануючи заданий діапазон, можна таким чином побудувати ізотопний мас-спектр атомів певного сорту, який матиме, наприклад, вигляд, показаний на рисунку 1.36.

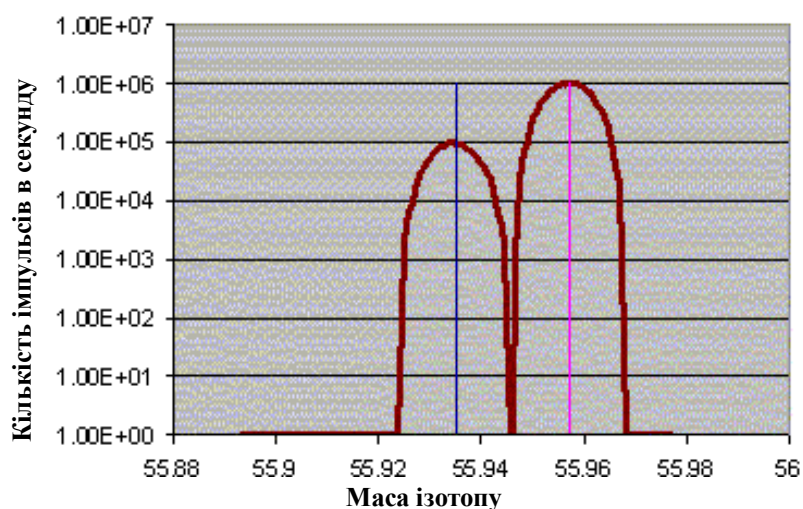


Рис. 1.36. Мас-спектр суміші ізотопів феруму-56

Зазначений метод достатньо широко використовується в ядерній фізиці, геології, наукових дослідженнях, але практичного застосування в

практиці пробірної справи поки не знайшов. Тим не менше, з вичерпанням ресурсів дорогоцінних металів, зокрема, металів платинової групи, він може знайти застосування при визначенні рівня безпеки вилученого з відпрацьованого ядерного палива металу, як це описано, наприклад, в розділі „Родій”.

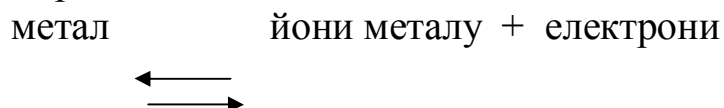
2.18. Потенціометричне титрування

В сучасній літературі термін “потенціометрія” використовується для позначення методів аналізу та визначення різноманітних фізико-хімічних характеристик електролітів та хімічних реакцій, основаних на вимірюванні електродних потенціалів та електрорушійних сил (е.р.с.) гальванічних елементів різних типів.

Потенціометричні методи аналізу основані на вимірюванні потенціалу електрохімічної чарунки у відсутності помітного струму і з початку ХХ сторіччя використовуються для визначення кількості речовини індикацією точок еквівалентності за зміною її потенціалу в процесі титрування. Дещо пізніше в практику ввійшли методи, які дозволяють безпосередньо визначати концентрацію йонів за допомогою йон-селективних електродів. Подібні електроди порівняно вільні від завад і забезпечують реалізацію швидкого та зручного способу визначення багатьох важливих в практиці кількісного аналізу аніонів та катіонів.

Потенціометрія, як і слідує з її назви, є електрохімічним методом аналізу, що широко використовується при проведенні наукових досліджень та при виробничому контролі технологічних процесів. Рівноважний потенціал, який приймає той чи інший електрод (остання величина може інколи дорівнювати нулю), є функцією концентрації речовини, що піддаються електролізу. Вимірюючи потенціал електроду, можна узнати концентрацію речовини у розчині, а також слідкувати за зміною її концентрації в ході хімічної реакції.

Принцип дії. Електродний потенціал. Найбільш проста теорія виникнення електродних потенціалів у водних розчинах була висунута німецьким фізико-хіміком Нернстом на початку ХХ ст., згідно з якою виникнення електродного потенціалу пояснюється наступним чином. Якщо занурити будь-який метал у воду, його йони починають переходити в розчин за рахунок сил електростатичного притягання з боку полярних молекул води. Внаслідок цього в металі утворюється надлишок електронів і він заряджається негативно, а розчин – позитивно. З переходом йонів в розчин, негативний заряд металу починає притягувати позитивно заряджені йони в розчині і починається зворотній процес, наслідком чого є встановлення в системі рівноваги:



(в розчині)

(в кристалічній ґратці)

Між металом та розчином виникає стаціонарна для даних умов напруга, *потенціал електрода* у розчині. За відсутності проходження в системі хімічних процесів, після встановлення в системі рівноваги потенціал набуває стаціонарного значення тобто є *рівноважним*. За так званих "стандартних" умов (концентрації відповідних йонів 1 г-екв/дм³, температурі 25 °С, відсутності йонів що змінюють йонну силу розчину та/або впливають на проходження електродного процесу, тиску над розчином в 1.031×10^5 Па якщо йдеться про потенціал газового, наприклад, гідрогенового, електрода), мова йде про *стандартний електродний потенціал*.

У всіх випадках, при зануренні металу в розчин його солі кількість йонів, що переходить в рідку фазу або осаджується в зворотному процесі на поверхню електрода, є настільки малою, що не може бути визначеною хімічними методами. Але їхній кумулятивний заряд є достатньо великим, щоб створити достатній для вимірювання потенціал. Оскільки характеристики взаємодії кожного з металів з розчином є строго індивідуальними, то й кожен з них набуває свого характерного для нього потенціалу.

Якщо у воду, в яку занурений метал, додати однойменних йонів, за принципом Ле-Шательє частина з них перейде в тверду фазу і в системі встановиться нова рівновага. Нарешті, якщо концентрація йонів буде достатньо велика, а активність металу відносно мала, метал не тільки не буде посилати йони в розчин, а навпаки отримуватиме їх і електрод зарядиться позитивно. Таким чином, потенціал електрода залежить від концентрації однойменних йонів, і знаючи характер такої залежності, можна легко визначити концентрацію йонів в розчині.

Оборотність електрода. Як видно, потенціал електрода напряму залежить. Оборотними називають такі, у котрих стрибки потенціалу на границі розділу "розчин – метал" залежать від активності учасників електродних процесів у відповідності до термодинамічних рівнянь. На оборотних електродах, що не знаходяться в замкненому ланцюгу, швидко встановлюється рівновага прямої та зворотної реакції. При незмінних у часі зовнішніх умовах (постійних температурі та тиску) стрибки електричних потенціалів на границях контактуючих фаз залишаються незмінними в часі. При проходженні електричного струму через оборотний електрод відбувається деяка зміна величини стрибка потенціалу за рахунок певної витрати реагентів при проходженні реакції. Після вимкнення струму в системі швидко поновлюється рівновага, що характеризується відповідним термодинамічним рівнянням і, звідси, новим значенням потенціалу. При поверненні системи в початковий стан, значення потенціалу відновлюється на попередньому рівні. Такі електроди називають **оборотними** і

відповідні реакції можуть бути використаними з метою кількісного визначення компоненту розчину. Електроди ж, що не зазначеним умовам задовольняють, називають **необоротними** і в практиці потенціометричних визначень не використовують.

Рівняння Нернста. При реалізації методу вимірюють зміну електрорушійної сили електролітичної чарунки при додаванні до розчину невідомого складу титранту відомої концентрації. Метод використовується до всіх типів титрометричних реакцій – нейтралізації, осадження, окиснення-відновлення, комплексоутворення у водних, неводних та змішаних розчинах – за умови, що кількість меншою мірою одного з компонентів взаємодії може бути визначеною за допомогою специфічного для даного роду реакції електроду. В процесі взаємодії вимірюють не концентрацію певного сорту йонів, а іншу специфічну властивість – їхню вираховану на основі експериментальних даних активність в розчині (концентрацію йонів з поправкою на відхилення властивостей розчину від властивостей ідеального розчину).

На практиці коефіцієнт активності приймають рівним одиниці і при розрахунку електродного потенціалу користуються параметром концентрації йонів у розчині. В такому разі залежність електродного потенціалу від концентрації описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 - [RT / zF] \times (\ln c_0/c),$$

де E потенціал вимірювального електроду, В;

E^0 потенціал електроду в “стандартних умовах” ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.013×10^5 Па, концентрація йонів – 1 г-екв/дм³), В;

R універсальна газова постійна, Дж/моль•К;

T температура, К;

z кількість електронів, що приймають участь в процесі;

F число Фарадея, к;

c_0 концентрація вимірюваного йону в “стандартних умовах” (1 г-екв/дм³);

c поточна концентрація йону, що вимірюється г-екв/дм³.

З останнього рівняння слідує, що потенціал електроду складається з двох членів, один з котрих (стандартний електродний потенціал) є незмінним і визначається природою електрохімічної системи, а другий, концентраційний, показує величину зміни потенціалу електрода при зміні концентрації (активності) досліджуваного йону вдесятеро. Підставлення чисельних значень констант показує, що при титруванні однозарядних йонів (наприклад, Ag^+) потенціал при зміні їх концентрації в десять разів змінюється на 59 мілівольт, двозарядних на – 29 мВ, тризарядних (наприклад, Au^{3+}) на – 19 мВ.

Поєднання вимірювального електроду з електродом, потенціал котрого не залежить або змінюється відомим чином із зміною концентрації вимірюваного йону (*стандартним електродом порівняння*), дає простий та точний метод визначення концентрації речовини в розчині.

Як очевидно, найвища швидкість зміни потенціалу реалізується поблизу точки еквівалентності, коли концентрація йонів змінюється десятикратно при все меншій кількості доданого титранту, що й знаходить відображення в різкій зміні потенціалу системи. Крива потенціометричного титрування симетрична відносно точки еквівалентності та потенціалу в точці еквівалентності. Тому при переході через неї швидкість зміни потенціалу знов зменшується, тому на кривій титрування утворюється перегин, який і фіксується програмами, закладеними в комп'ютерну базу сучасних титраторів.

Для потенціометричних визначень використовується просте та недороге обладнання, в комплект котрого входять *електрод порівняння, індикаторний електрод та пристрій для вимірювання потенціалу*.

Електроди. Вимоги до електродів, які використовуються при реалізації методу, не є жорсткими. Вони повинні лише забезпечувати закономірну зміну потенціалу з концентрацією йонів, що визначаються, або вводяться. Електродом порівняння (таким, потенціал котрого практично не залежить від температури і складу розчину, з яким він знаходиться в контакті) може бути як зовнішній, так і внутрішній електрод, занурений разом із індикаторним електродом в розчин, що титрується. Необхідно лише, щоб його потенціал залишався постійним в ході титрування, або змінювався інакше, ніж потенціал індикаторного електроду.

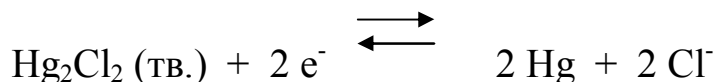
Електрод порівняння. В більшості електроаналітичних застосувань бажано, щоб електродний потенціал одного з електродів був відомим, постійним та не залежав від складу досліджуваного розчину. Визначений таким чином електрод порівняння використовують в парі з *індикаторним, або робочим електродом*, потенціал котрого залежить від концентрації досліджуваної речовини.

До ідеального електроду порівняння висувуються наступні вимоги:

- електрод повинен бути оборотним та підкорятися рівнянню Нернста,
- потенціал електроду не повинен змінюватися в часі,
- потенціал електроду після завершення вимірювань під малим струмом повинен повертатися до початкового значення,
- електрод повинен проявляти малий гістерезис при температурному циклюванні.

Хоч цим вимогам повною мірою не відповідає ні один з реальних електродів, деякі з них, зокрема, є показаний на рисунку 1.37 каломельний електрод, наближуються до ідеального.

В цьому електроді, так званому “напівелементі”, реалізується оборотна реакція



Як слідує з електродної реакції, потенціал залежить від концентрації хлорид-йону, тому при описанні системи зазвичай вказують, який саме каломельний електрод був використаним. Характеристики каломельних електродів, що застосовуються в практиці, наведені в таблиці. 1.12 Тут також наведені електрорушійні сили хлоросрібних електродів, які також часто використовуються в практиці електрохімічних досліджень.

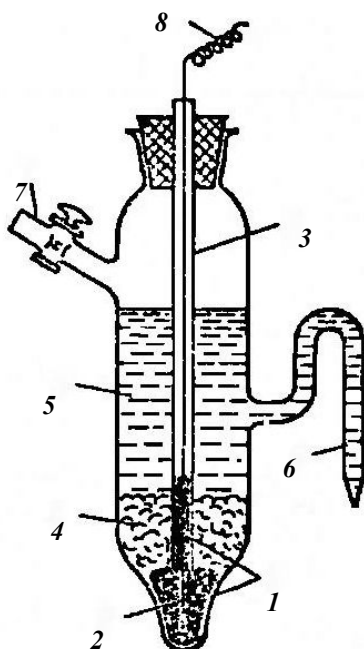


Рис. 1.37. Каломельний електрод

1 – шар ртуті, 2 – платиновий дріт, 3 – скляна трубка, 4 – паста з каломелі (Hg_2Cl_2), 5 – насичений розчин хлориду калію, 6 – сифон, 7 – бокова трубка, 8 – мідний дріт для включення в електричний ланцюг

Таблиця 1.12

Потенціали стандартних електродів у водних розчинах

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Електродний потенціал по відношенню до стандартного водневого електрода, V				
	0.1 M* каломельний	3.5 M* каломельний	Насичений каломельний	3.5 M* хлоросрібний	Насичений хлоросрібний

10	-	0,256	-	0.215	0.214
12	0.3362	-	0.2528	-	-
15	0.3362	0.254	0.2511	0.212	0.209
20	0.3359	0.252	0.2479	0.208	0.204
25	0.3356	0.250	0.2444	0.205	0.199
30	0.3351	0.248	0.2411	0.201	0.194
35	0.3344	0.246	0.2376	0.197	0.189
38	0.3338	-	0.2355	-	-
40	-	0.244	-	0.193	0.184

* Дані про концентрацію відносяться до розчину електроліту – хлориду калію

Слід приймати до уваги, що по йону ртуті (I), у відношенні котрого реалізується рівноважна реакція, насичені всі три типи наведених електродів, а відрізняються вони лише концентрацією хлориду калію. З них хіміками-аналітиками найбільш часто використовується найпростіший у виготовленні насичений каломельний електрод. Однак, порівняно з іншими двома він характеризується і значно більшим температурним коефіцієнтом. Ще одним недоліком є те, що при зміні температури потенціал електроду набуває рівноважного значення повільно через необхідність встановлення нової рівноваги і малу швидкість дифузії йонів в насиченому розчині.

Ще одним електродом, який задовольняє більшості вимог до стандартного електроду порівняння, є показаний на рисунку 1.38 хлоросрібний електрод, який в практиці потенціометричного титрування, зокрема при аналізі ювелірних та побутових виробів із срібла, використовують найчастіше. Зовні він мало схожий на лабораторні електроди, що використовувалися з самого початку досліджень, але принципи, закладені в його функціонування лишилися все тими ж.

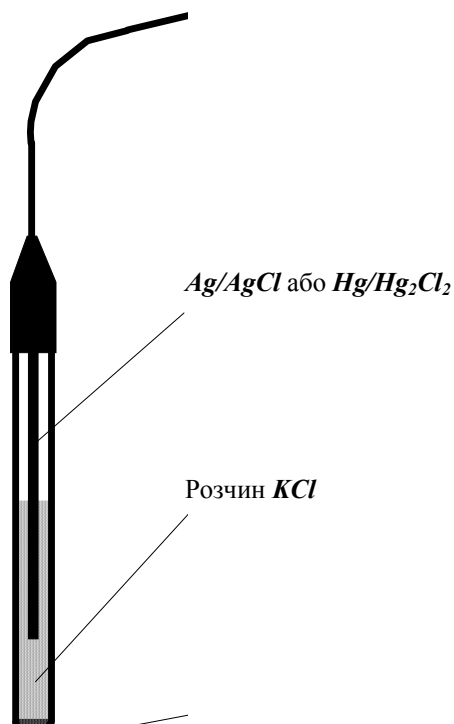


Рис. 1.38. Хлоросрібний електрод порівняння

Конструктивно електрод являє собою занурений в розчин калій хлориду срібний дріт, вкритий шаром срібла хлориду. Електролітичний контакт здійснюється через мембрану або впаяну у скло азбестову нитку. Рівноважний потенціал електроду базується на наступному рівнянні:



Потенціал електроду визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Ag,AgCl|Cl}^-} = 0.2224 - 0.0591 \lg a(\text{Cl}^-) \text{ при } 298 \text{ K}$$

Електрод характеризується тривалим строком придатності, надійністю та низькою вартістю.

З сім'ї хлоросрібних електродів найчастіше використовують такий, що складається із срібного дроту, зануреного в насичений йонами срібла розчин калій хлориду. Перевагою електроду є те, що його можна використовувати при температурах, вищих від 60 °С, в той час, як каломельний такого не допускає. З іншого боку, йони ртуті реагують з меншою кількістю компонентів, ніж йони срібла (які можуть, наприклад, реагувати з протеїнами) із порушенням електричного контакту електроду з розчином, що аналізується.

Попереджувальні заходи при користуванні електродом порівняння.

При користування електродами порівняння подібної до показаної на рисунку конструкції з пористою мембраною, необхідно слідкувати, щоб рівень рідини всередині електроду завжди знаходився над рівнем розчину, що аналізується. Необхідністю такого заходу є попередження забруднення розчину в електроді компонентами зовнішнього розчину та можливості забивання мембрани нерозчинними продуктами їх взаємодії з йонами ртуті (I) або срібла, що найчастіше приводить до одержання помилкових даних.

Якщо ж рівень рідини в електроді є вищим, ніж в аналізованому розчині, напроти, йонами хлориду, калію, ртуті (I), срібла, відбувається часткове, хоч і незначне, забруднення розчину досліджуваного. Однак в більшості випадків вплив цього фактору на результати визначення є зневажливо малим і до уваги не приймається. Тим не менше, при потенціометричному визначенні вмісту в досліджуваних розчинах зазначених йонів, необхідно дотримуватися запобіжних заходів по елімінуванню пов'язаною з цим похибки.

Звичайним шляхом для цього є введення в схему вимірювань *сольового містка* між досліджуваним розчином та електродом порівняння, як це буде

показано, наприклад, в розділі, присвяченому техніці потенціометричних вимірювань. Сольовий місток (електролітичний ключ) являє собою трубку, наповнену концентрованим розчином електроліту, загущеного желатиною, агар-агаром чи іншим агентом, і занурену своїми кінцями в два інших електроліти, які є основними частинами електрохімічної чарунки. За електроліт сольового містка беруть не схильні до гідролізу солі, чий катіон та аніон мають близькі значення абсолютного значення та температурних коефіцієнтів рухливості, наприклад, калій нітрату або натрій сульфату.

Індикаторні електроди. Ідеальний індикаторний електрод повинен швидко відповідати на зміни активності досліджуваної речовини, видаючи при цьому відтворювані результати. І хоч жодний індикаторний електрод не видає абсолютно специфічних для йонів якогось конкретного сорту результатів, існує декілька з них, які відзначаються достатньо високою селективністю.

Відомі два типи таких електродів: *металеві та мембранні.*

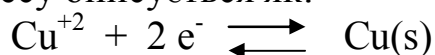
Металеві, можуть бути класифікованими, як електроди першого роду, електроди другого роду, електроди третього роду та редокс-електроди.

Мембранні електроди дозволяють здійснювати швидке та селективне визначення численних катіонів та аніонів прямим потенціометричним визначенням. Часто мембранні електроди завдяки їх високій вибірковій дії називають *йон-селективними*.

Детальне описання та перелік індикаторних електродів виходять за рамки цього курсу, тому тут ми наведемо про них лише короткі відомості про кожен з їх типів. За більш детальними відомостями зацікавлені можуть звернутися до спеціальної літератури.

Металеві індикаторні електроди.

Електроди першого роду. Використовуються для визначення активності відповідних електродному металу катіонів. В процесі титрування реалізується єдина реакція. Наприклад, мідний індикаторний електрод може бути використаним при визначеннях йонів купруму (II). Електродна реакція процесу описується як:



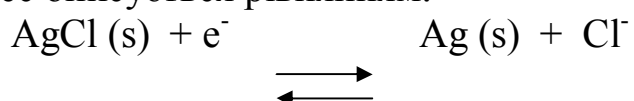
Потенціал електроду може бути вирахований з рівняння:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Cu}}^0 - (0.059 / 2) \lg a_{\text{Cu}^{+2}}$$

Таким чином, мідний електрод дозволяє здійснювати прямі вимірювання концентрації міді в розчині. До металів, які дозволяють проводити оборотні вимірювання потенціалу, відносяться срібло, ртуть, кадмій, цинк та свинець. Напроти, багато інших металів не проявляє оборотних властивостей в окиснювально-відновлювальних перетвореннях внаслідок дії багатьох факторів, таких, як механічні навантаження,

деформація кристалічної ґратки, стан поверхні, наявність поверхневих покриттів. Тому методи потенціометричного титрування при визначенні їхньої концентрації достатньою точністю не характеризуються. Прикладами металів, які проявляють необоротні властивості, є залізо, вольфрам, нікель, кобальт, хром.

Електроди другого роду – металеві електроди, оборотні до аніонів, які їх йон формує з осадом. Наприклад, срібло може бути використаним як **електрод другого роду** по відношенню до галоїдних та галогеноподібних аніонів. При виготовленні електроду для визначення хлорид-йонів достатньо наситити прилягаючий до срібного електроду шар аналізованого розчину срібла хлоридом. У цьому випадку електродний процес описується рівнянням:

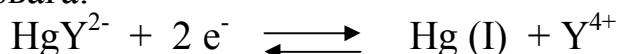


Згідно з рівнянням Нернста, електродний потенціал, залежно від концентрації йонів хлориду, становить (В):

$$E_{\text{ind}} = 0.222 - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Зазвичай електрод готують зануренням срібного дроту в розчин калію хлориду. За рахунок взаємодії з хлорид-йоном, дріт вкривається шаром налиплого осаду AgCl. Внаслідок дуже малої розчинності срібла хлориду, сформований таким чином електрод швидко приходить в рівновагу з розчином і може бути використаним в численних застосуваннях, зокрема як стандартний електрод порівняння.

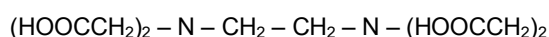
Електроди третього роду. В певних умовах металеві електроди стають чутливими до катіонів інших металів. В таких випадках вони служать за *електроди третього роду*. Прикладом може служити ртутний електрод, що використовують для визначення активності йонів кальцію в розчині. Для цього в розчин вводять невелику концентрацію комплексу йонів ртуті (II) з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (Трилоном Б)¹. В системі утворюється аніон HgY^{2-} і встановлюється рівновага:



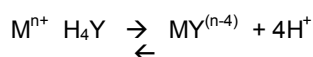
Рівноважний потенціал ртутного електрода в цьому разі може бути вираженим як

$$E_{\text{ind}} = K - (0.059 / 2) \lg a_{\text{Y}^{4-}}$$

¹ Динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, яка часто записується як EDTA – комплексоутворюючий агент, який часто використовують при визначенні численних катіонів. Сполука відповідає формулі:



Чотири карбоксильні групи, як і дві аміногрупи утворюють зв'язки з усіма катіонами. Незалежно від заряду катіону, реакція комплексоутворення записується рівнянням:



При додаванні в розчин невеликих кількостей кальцію, в системі встановлюється нова рівновага:



з константою рівноваги

$$1/K_f = (a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{Y}^{4-}}) / a_{\text{CaY}^{2-}}$$

Зауважимо, що константа рівноваги цієї реакції зворотно пропорційна константі утворення сполуки CaY^{2-} . Комбінування останнього рівняння з рівнянням для електродного потенціалу дає:

$$E_{\text{ind}} = K - (0.059/2) \lg(a_{\text{CaY}^{2-}}/K_f \times a_{\text{Ca}^{2+}})$$

Таким чином, ртутний електрод набуває функції електроду третього роду по відношенню до йонів кальцію.

Металеві редокс-електроди. Електроди з платини, золота, паладію або іншого інертного у відношенні компонентів електродної реакції металу часто використовують при вивченні окиснювально-відновлювальних (редокс-) систем. Наприклад, потенціал платинового електроду в розчині, що містить йони церію (III) та (IV), дорівнює:

$$E_{\text{ind}} = E^0 - 0.059 \lg(a_{\text{Ce}^{3+}}/a_{\text{Ce}^{4+}}),$$

і платиновий електрод може бути використаним за індикаторний при титруванні в системах з використанням розчину Ce^{4+} як стандартного реагенту.

Мембранні індикаторні електроди. Існує велика кількість мембранних електродів, які дозволяють здійснювати в розчині визначення того чи іншого сорту йонів. Розглянемо тільки індикаторні електроди мембранної конструкції, які дозволяють здійснювати швидко та селективне визначення катіонів та аніонів при виконанні простих потенціометричних визначень. Часто такі електроди називають *йон-селективними* через високу селективність переважної більшості подібних пристроїв до йонів певного виду.

Потенціал йон-селективного електроду не залежить від матеріалу мембрани і виникає внаслідок різниці потенціалів з обох боків мембрани, яка розділяє залитий в електрод розчин порівняння і досліджуваний розчин. Найбільш відомим представником такого роду електродів є розроблений ще на початку 1930-х років скляний індикаторний електрод, потенціал котрого змінюється із зміною кислотності (лужності) середовища, і який широко використовується для визначення рН розчинів.

Основним елементом скляного електроду служить спеціальним чином вироблена тонка скляна мембрана, яка має електричний опір порядку 100 МОм і здатна обмінюватися з розчином йонами гідроксонію H_3O^+ . Зовні мембрана знаходиться в контакті з розчином, що містить невідому кількість $[\text{H}_3\text{O}^+]$, а всередині контактує з розчином хлоридної кислоти або калій хлориду відомої концентрації. В розчин занурений срібний дріт, вкритий

внаслідок взаємодії йонів срібла та хлорид-йонів нашаруванням AgCl . Інший кінець дроту з'єднаний з вимірювальним пристроєм.

Подальша розробка конструкції індикаторних електродів дозволила поєднати в одному пристрої і індикаторний електрод, і електрод порівняння, як це показано на рисунку 1.39.

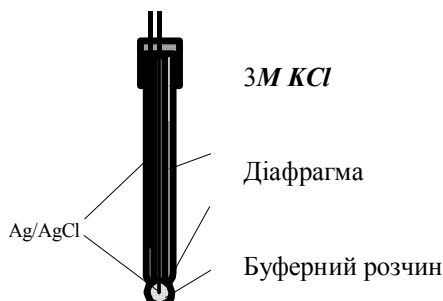


Рис. 1.39. Комбінований скляний та порівняльний електрод

2.19. Експериментальне визначення стандартного потенціалу електроду

Основною проблемою потенціометрії є неможливість безпосереднього вимірювання потенціалу індивідуального електроду, що ясно вже з того, що гальванометр неможливо приєднати до розчину, не зануривши в нього металевий провідник (який при цьому сам набуває певного потенціалу), внаслідок чого вимірювана напруга залежатиме від різниці потенціалів цих двох електродів. Тому на практиці завжди вдаються до вимірювань різниці потенціалів електродів, потенціал одного з яких залежить від концентрації йонів даного сорту, а потенціал другого, стандартного електроду, не залежить від зовнішніх умов і лишається постійним в широкому діапазоні температур.

Таким чином постає питання вибору стандартного електроду порівняння, потенціал котрого за певних умов дорівнював би нулю. За стандартний електрод, потенціал котрого за міжнародною конвенцією був прийнятим рівним нулю, став запропонований Нернстом гідрогеновий електрод, потенціал якого він набуває при температурі 25°C та концентрації йонів H^+ , яка відповідає одинормальному розчину кислоти при тиску гіdroгену над ним в 1 атм.

Електрод складається із зануреної в двонормальний розчин сульфатної кислоти пластини так званої “платинованої платини” – платинової пластинки, вкритою пухким дрібнодисперсним осадом платини (“платиновою черню”), Через розчин при атмосферному тиску постійно пропускають потік чистого гіdroгену, який контактуючи з платиною, нею абсорбується в достатньо великих кількостях і іонізується з утворенням

йонів H^+ . Насичена гідрогеном пластинка веде себе як би вона була виготовлена з чистого гідрогену і при контакті з розчином кислоти набуває свого характерного потенціалу. Конструкція стандартного водневого електроду порівняння, а також схема лабораторної установки для вимірювання електродного потенціалу, показана на рисунку 1.40.

Комбінування досліджуваного електроду із стандартним водневим електродом дозволяє таким чином визначити його стандартний потенціал за так званою "водневою шкалою".

За сутністю своєю такий прилад являє гальванічний елемент, одним з електродів котрого є досліджуваний метал, а другим – стандартний гідрогеновий електрод. Внаслідок того, що потенціал водневого електроду прийнятий рівним нулю, вимірювання різниці потенціалів (*електрорушійної сили*) елементу з електролітом – одонормальним розчином солі досліджуваного металу в стандартних умовах дає його *стандартний* потенціал за прийнятою в наш час для описання електрохімічних процесів у розчинах водневою шкалою. Зазвичай стандартний потенціал знаходять в умовах, коли термодинамічні активності всіх компонентів реакції, що визначає потенціал, дорівнюють одиниці, а тиск гідрогену дорівнює 1.013×10^5 Па (1 атм.).

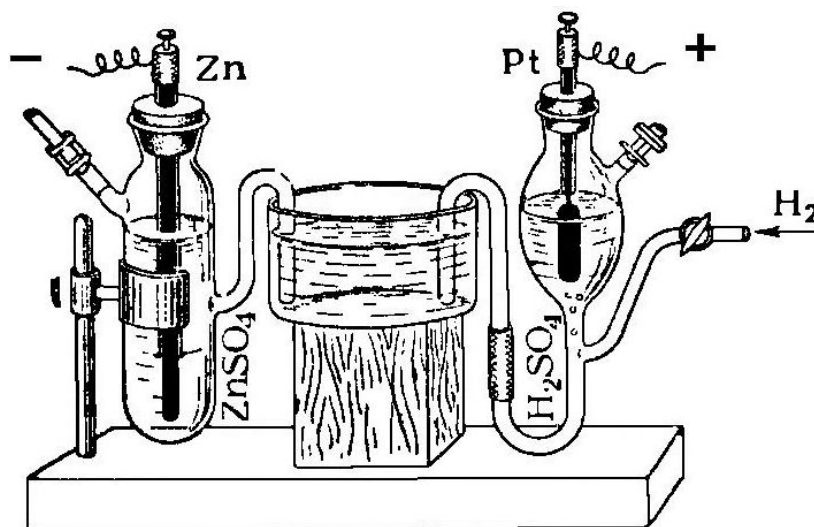


Рис. 1.40. Прилад для вимірювання стандартного потенціалу металу

Згідно з рекомендаціями Міжнародного союзу з чистої та прикладної хімії, ІЮПАК (IUPAC), при схематичному зображенні ланцюга (гальванічної чарунки) гідрогеновий електрод завжди записується зліва, досліджуваний електрод – справа. Потенціал досліджуваного електроду вважається позитивним, якщо в режимі "джерело струму" зліва направо у

зовнішньому ланцюгу рухаються електрони, а в розчині – позитивно заряджені частинки.

В таблиці 1.13 наведені нормальні потенціали найважливіших металів.

Таблиця 1.13

Стандартні потенціали деяких металів у водних розчинах

Метал	Електрохімічна система	Потенціал, В
Літій	Li^+/Li	- 3.05
Калій	K^+/K	- 2.93
Кальцій	Ca^{++}/Ca	- 2.86
Натрій	Na^+/Na	- 2.71
Магній	Mg^{++}/Mg	- 2.37
Алюміній	$\text{Al}^{+++}/\text{Al}$	- 1.70
Манган	Mn^{++}/Mn	- 1.18
Цинк	Zn^{++}/Zn	- 0.76
Ферум	$\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$	+ 0.77
Ферум	Fe^{++}/Fe	- 0.44
Нікель	Ni^{++}/Ni	- 0.23
Станум	Sn^{++}/Sn	- 0.14
Плюмбум	Pb^{++}/Pb	- 0.13
Гідроген	H^+/H	± 0.00
Купрум	Cu^{++}/Cu	+ 0.44
Меркурій	$\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$	+ 0.66
Меркурій	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-$	+ 0.27
Меркурій	$\text{Hg}_2^{++}/\text{Hg}_2$	+ 0.85
Срібло	Ag^+/Ag	+ 0.80
Золото	$\text{Au}^{+++}/\text{Au}$	+ 1.50

Знаючи стандартні потенціали металів, можна легко розрахувати е.р.с. будь-якої пари електродів. Для цього достатньо написати згідно з рекомендаціями ІЮПАК схему електрохімічного елементу і вирахувати різницю стандартних потенціалів обраних електродів.

Ще одною умовою проведення потенціометричного титрування є так звана “оборотність” електроду до іонів відповідного сорту в електрохімічній системі з хімічним перетворенням



V_A, V_B, V_L, V_M — стехіометричні коефіцієнти часток, які беруть участь у взаємодії.

Потенціометричне титрування використовують для аналізу в наступних випадках:

- коли методику кислотно-лужного титрування важко реалізувати з використанням кольорових індикаторів,
- коли кольоровий перехід відсутній через власне забарвлення самого розчину або розчин непрозорий або мутний.

Потенціометричне титрування застосовують також при необхідності визначити два й більше компонентів суміші. Так, для звичайного методу аналізу суміші натрій йодиду та хлориду потрібно досить багато часу, тоді як потенціометрично внаслідок існування двох стрибків потенціалу аналіз такої суміші легко здійснити однократним титруванням розчином AgNO_3 . Таким же чином аналізують суміш декількох окисників чи декількох відновників.

2.20. Вимірювання електрорушійної сили системи

До хімічних реакцій, що застосовують при проведенні процесу потенціометричного титрування висуваються наступні вимоги:

- реакції повинні проходити строго стехіометрично та кількісно;
- рівновага основної хімічної та індикаторної реакцій повинна встановлюватися швидко;
- для досліджуваної реакції повинен бути підібраний електрод, який реагує на зміну концентрації речовини, що визначається, або використовується в якості титранту;
- в розчині не повинні проходити побічні реакції.

Сама техніка вимірювання електрорушійної сили системи характеризується простотою. Електрод, потенціал якого потрібно визначити (наприклад, срібний), з'єднують з електродом порівняння (каломельним, водневим та ін.) та отриману чарунку включають в схему, яка дозволяє визначити напругу отриманого гальванічного елементу. На рисунку 1.41 показана типова лабораторна установка, що використовується з цією метою.

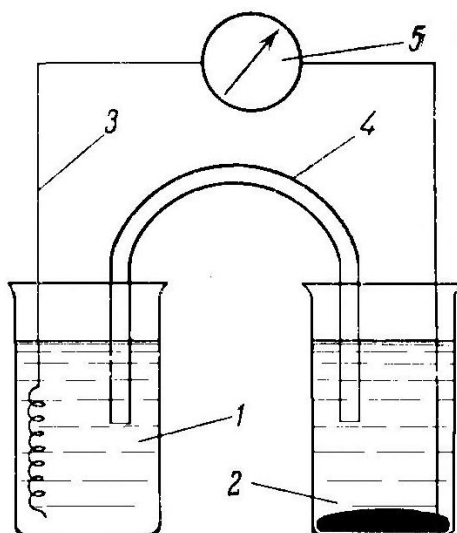


Рис. 1.41. Схема приладу для потенціометричного титрування

1 – Стакан з досліджуваним розчином, 2 – стандартний електрод, 3 – індикаторний електрод, 4 – з'єднувальна трубка, 5 – потенціометр.

В стакан 1 з досліджуваним розчином (рисунок) опускають дріт 3 з відповідного металу (індикаторний електрод), наприклад, при титруванні солей срібла застосовують срібний дріт, платину при окиснювально-відновлювальному титруванні. Ємність з досліджуваним розчином за допомогою напівпроникної перегородки або трубки 4 з'єднують з другим стаканом 2, де знаходиться розчин іншої речовини, концентрація котрої під час роботи не змінюється. Найчастіше застосовують важкорозчинні солі ртуті (I), наприклад, Hg_2Cl_2 (каломельний електрод). На дно стакану наливають ртуть яка і є електродом. Стакани 1 та 2 з електродами та розчинами, з'єднаними сольовим містком, утворюють гальванічний елемент. Його робоча напруга вимірюється за допомогою потенціометра 5. В стакані 2 концентрація електроліту не змінюється; тому зміна напруги гальванічного елемента обумовлена процесами що проходять в стакані 1.

Якщо в розчин опустити срібний дріт та налити розчин AgNO_3 , дріт в цій системі набуває позитивного заряду, обумовленого наявністю в розчині йонів Ag^+ , які притягують електрони, перетворюючись на металеве срібло:



Потенціал срібного електрода є функцією активності йонів срібла і може бути вираженим рівнянням (фактор RT/zF в рівнянні Нернста для одновалентного йону срібла дорівнює 0.059 В):

$$E = E^0 + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

де $E^0 = 0.7995 \text{ В}$ – стандартний електродний потенціал срібного електрода.

Зважаючи на те, що активність йонів з концентрацією не співпадає, особливо в концентрованих розчинах (більш, ніж 0.1 моль/л), при використанні потенціометрії для визначення близької до істинної концентрації йонів доцільно користуватися методикою калібрувальної кривої. Для цього вимірюють е.р.с. кількох чарунок з розчинами електролітів відомої концентрації. Після цього дані відображають у вигляді залежності електрорушійної сили від концентрації.

Під час вимірювань напруги, силу струму в чарунці підтримують достатньо низькою (від 1×10^{-6} до $1 \times 10^{-14} \text{ А}$). Однак цей метод не дає коректних результатів, тому що, незважаючи на величезний електричний опір електричного ланцюга, через систему все ж проходить незначний струм, що викликає проходження відповідного хімічного перетворення із супроводжуваною зміною складу системи (оточення електродів) порівняно з

початковим станом розчину. Іншими словами, процес супроводжується *поляризацією* електродів і викривленням істинних значень е.р.с. системи.

При виконанні прецизійних вимірювань електрорушійної сили, щоб запобігти поляризації, е.р.с. досліджуваного гальванічного елементу врівноважують регульованою е.р.с. протилежної направленості. В такому разі в ланцюгу електричний струм практично відсутній. Якщо стрілка включеного в ланцюг гальванометра (так званого *нуль-інструменту*) не відхиляється, обидві е.р.с. рівні по модулю та протилежні за знаком. Такий метод визначення називається *компенсаційним методом* Поггендорфа-Дюбуа-Роймонда.

Найпростіша лабораторна установка, що дає наочне уявлення про принцип вимірювання компенсаційним способом, зображена на рисунку 1.42.

Джерело постійного струму товстим мідним дротом з мінімально можливим опором приєднано до кінців регульованого резистора АВ, який являє собою однаковий по діаметру по всій довжині тонкий дріт з великим опором із повзунком С. До дроту прикладена шкала, поділена на 1000 поділок. Позитивний полюс невідомого гальванічного елементу (на рисунку – індикаторний електрод) з'єднаний з повзунком С, а негативний – з точкою В, нульовою точкою шкали.

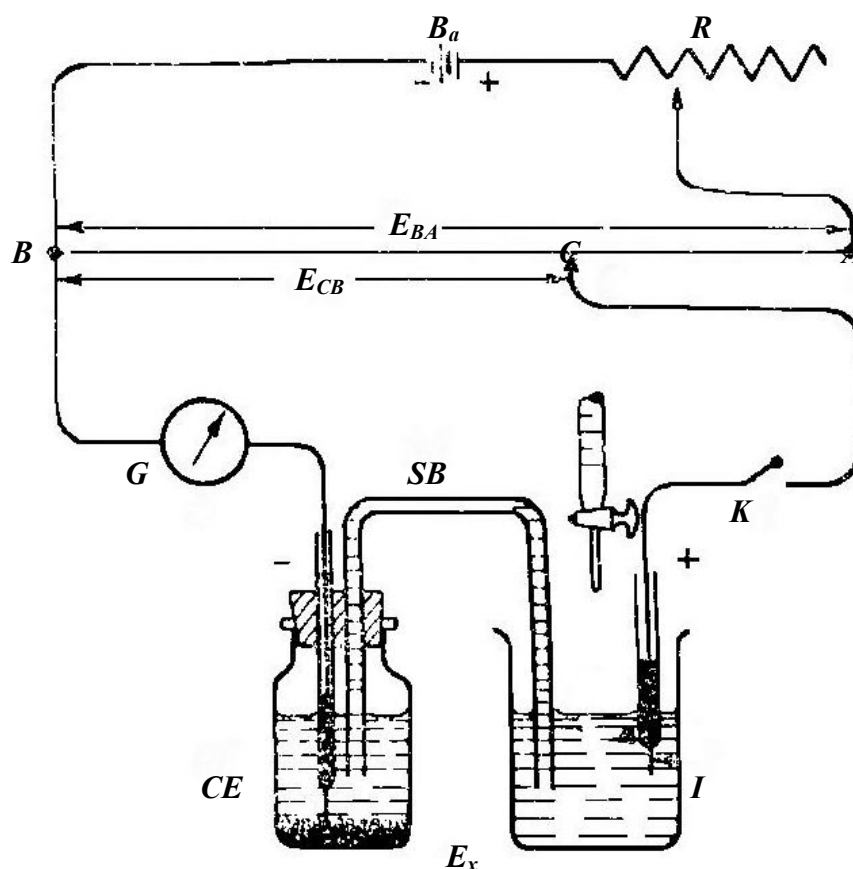


Рис. 1.42. Прилад для визначення електрорушійної сили

B_a – батарея (2 В), R – регульований резистор, AB – дріт з рухомим повзунком C , G – гальванометр, K – ключ, SB – сольовий місток, CE – каломельний електрод, I – індикаторний електрод

З рисунку ясно, що струм, який посиляє “невідомий” гальванічний елемент, протилежний за направленістю до струму, що виходить від батареї. Рухаючи повзунок C , вздовж дроту між A та B , зупиняються на тій точці, при якій струм через ланцюг проходити не буде (стрілка гальванометра G приходить в середнє, нульове, положення. В цій точці е.р.с. невідомого елементу E_x (в нашому випадку електроду, е.р.с. котрого визначають) дорівнює е.р.с. між точками C та B .

Різниця потенціалів (напруга) між точками A та B дорівнює е.р.с. батареї (E_{BA}). Завдяки тому, що дріт AB має рівномірну товщину, величина напруги зменшується рівномірно по всій довжині дроту. Якщо позначити через BC довжину шкали від нульової точки до повзунка, в момент, коли система врівноважена, то по закону Ома:

$$E_x = E_{CB} = (R_{CB}/R_{BA}) \times E_{BA} = (CB/1000) \times E_{BA}$$

2.21. Визначення точки еквівалентності по потенціалу індикаторного електроду

Залежність потенціалу індикаторного електроду від складу електрохімічної системи може бути використаною для визначення точки еквівалентності при титруванні. Поблизу точки еквівалентності коли концентрація йону, що визначається, стає мінімальною, внаслідок чого співмножник $\lg(C_0/C)$ при коефіцієнті RT/zF в рівнянні Нернста змінюється дуже швидко при додаванні навіть найменших порцій титранту. Відбувається швидка зміна е.р.с., тим більша, чим ближчою є система до стану еквівалентності. В практиці аналітичної хімії використовують термін “стрибок потенціалу”, що відноситься до зміни потенціалу індикаторного електроду при зміні ступеню відтитрованості розчину від 99.9 % до 100.1 %. Після переходу через точку еквівалентності темп зміни логарифму концентрації йонів поступово зменшується, і на кривій залежності зміни потенціалу від кількості доданого титранту (кривій титрування) утворюється перегин. Додавання титранту в практиці лабораторних визначень ведуть до отримання значень потенціалу індикаторного електроду, що при подальшому титруванні змінюються незначною мірою.

Положення точки перегину на кривій титрування відповідає стану еквівалентності і дозволяє визначити кількість досліджуваної речовини у розчині, а сам метод, за яким точку еквівалентності при титруванні знаходять за стрибком потенціалу електроду, зануреного в розчин, називають потенціометричним титруванням. Величина стрибка титрування зв'язана з константою відповідної хімічної рівноваги та з умовами визначення (концентрація дослідного розчину та розчину титранту,

температура, присутність сторонніх речовин та ін.). Характерна крива потенціометричного титрування срібла хлорид-йоном показана на наступному рисунку 1.43, де по осі ординат відкладені значення потенціалу індикаторного електрода, а по осі абсцис – об'єм доданого розчину хлориду.

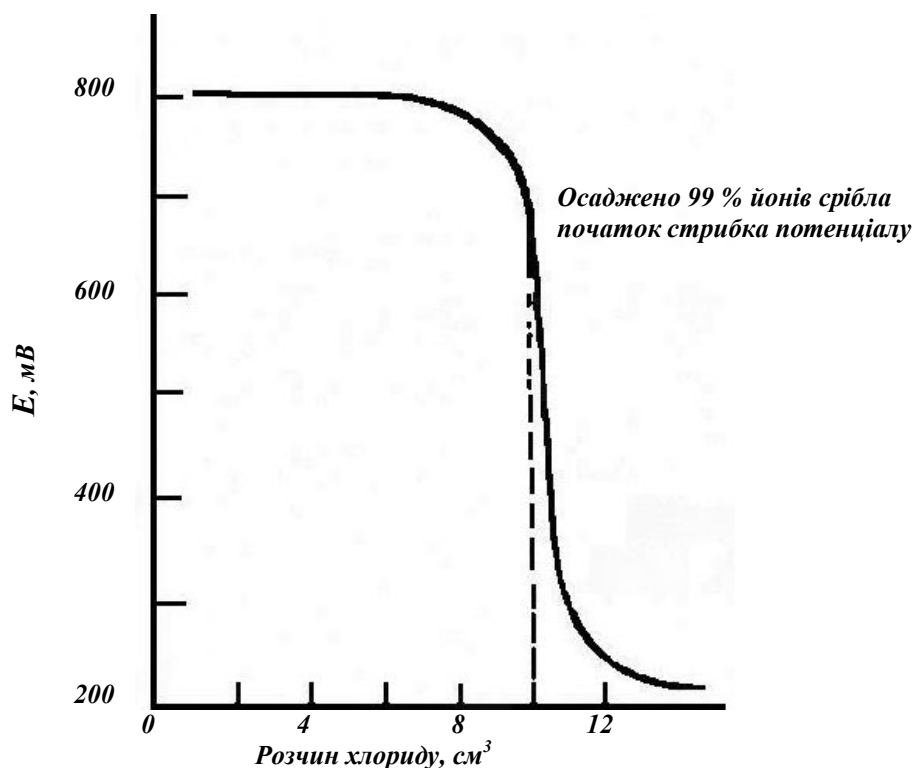


Рис. 1.43. Типова крива потенціометричного титрування розчину AgNO_3 розчином NaCl

Графік має характерну S-подібну форму і називається *інтегральною кривою* потенціометричного титрування. Якщо на осі ординат відкладати не значення потенціалу, а величину його зміни при додаванні фіксованої кількості розчину титранту, отримують криву, на якій більш чітко видно положення точки еквівалентності (рис. 1.44).

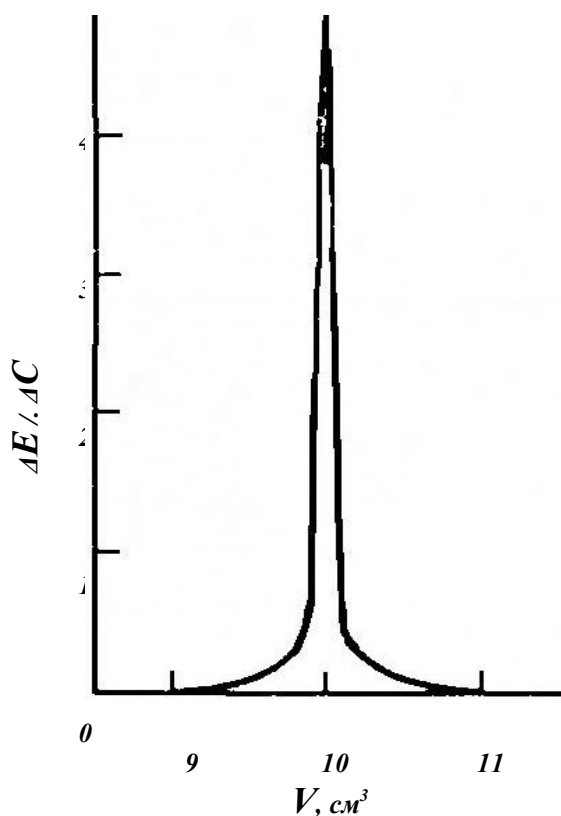


Рис. 1.44. Типова диференціальна крива потенціометричного титрування AgNO_3 розчином NaCl

Основною умовою реалізації процесу є стабільність потенціалу електроду порівняння. Якщо він в ході титрування не змінюється, крива 1 відповідає зміні електрорушійної сили пари “індикаторний електрод – електрод порівняння”. Якщо ж потенціал в ході титрування постійним не залишається, а змінюється, наприклад, у відповідності до кривої 2 (рис. 1.45), е.р.с. подібної пари змінюється по кривій 3. Поблизу точки еквівалентності е.р.с. буде найбільшою і на кривій 3 з’явиться максимум, що вказує на кінець титрування. Диференційне титрування суміші катіонів (аніонів) одним й тим же титрантом можливо, якщо розчинності утворюваних сполук сильно відрізняються. При цьому на кривій титрування утворюється декілька перегинів, кількість яких відповідає кількості речовин, що титруються (рис. 1.46). Для потенціометричного визначення декількох електролітів необхідно, щоб вони значно відрізнялися за силою (3÷4 одиниці рК). При титруванні з точністю $\pm 0.1\%$, утворення більш розчинного осаду має починатися не раніше, ніж попередній йон буде відтитрованим на 99.9 %, наприклад на рисунку представлені криві потенціометричного титрування розчином срібла нітрату суміші хлорид- та йодид-йонів.

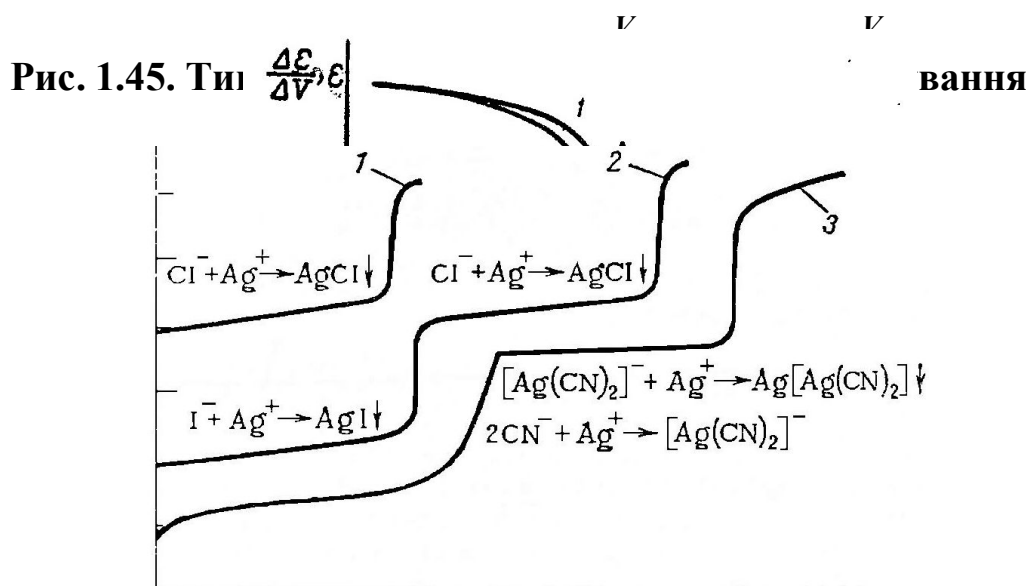


Рис. 1.46. Криві потенціометричного титрування із срібним і хлоросрібним електродами хлорид-йонів (1), суміші хлорид- та йодид йонів (2) та двоступеневого титрування ціанід-йонів

Першим відтитровують менш розчинний AgI із добутком розчинності (ДР) 8.1×10^{-17} , після цього – AgCl (ДР = 1.7×10^{-10}). Ті ж принципи покладені в основу визначень в суміші йонів I⁻ та CN⁻.

Якщо у водних розчинах такого досягти не можна, титрування можна проводити в диференціюючих неводних розчинниках: ацетоні, нітрометані, льодяній ацетатній кислоті та ін.

Точність визначення. Розглянемо питання відносної точності при титруванні з утворенням нерозчинного осаду, характерного при реалізації методу потенціометричного визначення срібла в ювелірних та побутових виробках. Потенціал E_1 до точки еквівалентності, коли в розчині початкової концентрації C_x залишається Δ % срібла, розраховують за рівнянням:

$$E_1 = E^0 + (0.059/z) \times \lg (C_x \times \Delta/100)$$

Для $\Delta = 0.1$ % формула набуде вигляду:

$$E_1 = E^0 + (0.059/z) \times \lg (C_x \times 10^{-4})$$

Після точки еквівалентності, коли надлишок титранту дорівнюватиме Δ %, концентрацію йону, що титрується C_x^1 , можна визначити за здобутком розчинності:

$$(C_x^1) \times (C_T \times \Delta/100) = \text{ДР}$$

де C_T – концентрація титранту

Звідси

$$C_x^1 = \text{ДР} \times (100 / C_T \times \Delta)$$

Відповідно, потенціал E_2 після точки еквівалентності буде

$$E_2 = E^0 + 0.059z \times \lg (\text{ДР} \times 100 / C_T \times \Delta)$$

При $\Delta = 0.1$ % отримаємо:

$$E_2 = E^0 + 0.059z \times [\lg(\text{ДР} \times 10^{-4}) - \lg C_T]$$

Величину стрибка потенціалу, який відповідає зміні потенціалу електроду між двома моментами титрування (в діапазоні від мінус 0.1 % та плюс 0.1 % еквівалентної кількості титранту), розраховують за формулою:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0.059z \times [\lg C_x + \lg C_T - \lg(\text{ДР}-6)]$$

Відповідно, стрибок потенціалу при титруванні методом осадження буде тим більшим, чим більше концентрації титранту та розчину, що титрується (рисунок 1.47), а також чим менший ДР утвореного осаду, що видно з кривої 2 рисунку 1.46, де показані криві потенціометричного титрування йону срібла йодидом ($\text{ДР} = 10^{-16}$) та хлоридом ($\text{ДР} = 10^{-10}$).

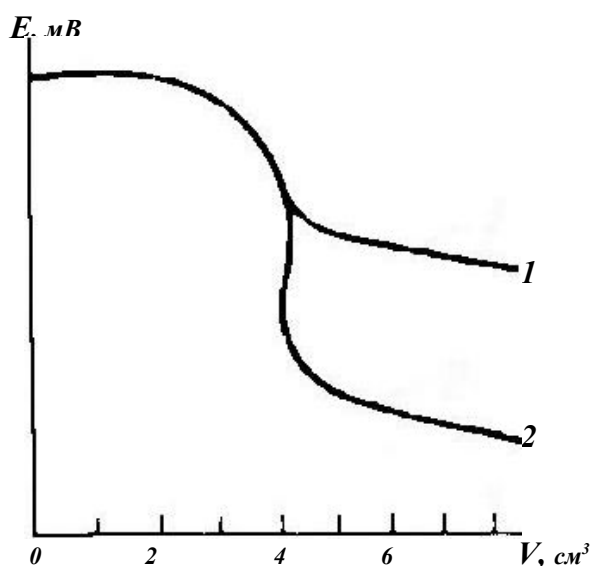


Рис. 1.47. Криві титрування розчину нітрату срібло хлоридом (1), йодидом (2)

Величина стрибка потенціалу залежить також від початкової концентрації досліджуваного розчину (рис. 1.48).

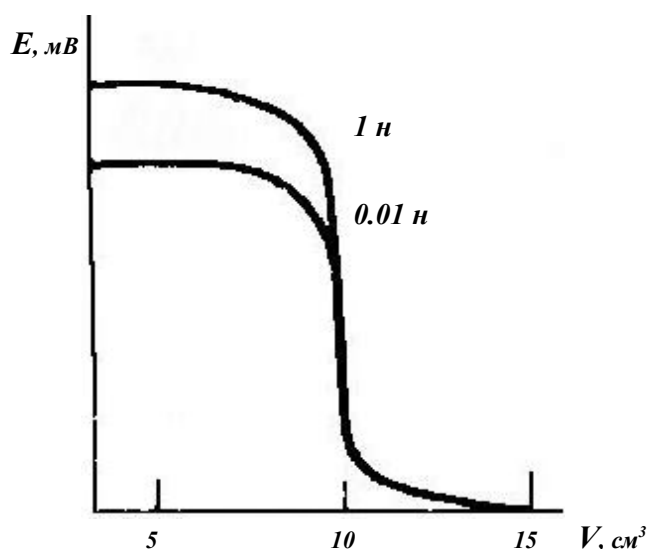
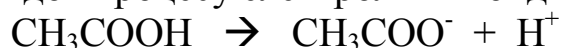


Рис. 1.48. Криві титрування розчину срібла нітрату однонормальною хлоридною кислотою при різних концентраціях AgNO_3

2.22. Переваги методу потенціометричного титрування

Метод потенціометричного титрування має при рівних умовах ряд переваг порівняно з методами візуального титрометричного аналізу: він більш чутливий, при його використанні виключається суб'єктивна похибка визначення точки еквівалентності. Метод дає можливість проводити визначення в каламутних та забарвлених розчинах і навіть у в'язких пастах, де індикатори використовувати неможливо. Метод дозволяє диференційно титрувати багатокомпонентні суміші без попереднього їхнього розділення на компоненти. Потенціометричне титрування значно легше піддається автоматизації при значно нижчому рівні залучення людської праці, особливо у випадках проведення серії однотипних визначень. Потенціометричні вимірювання проводяться дуже швидко: час встановлення електродної рівноваги дуже малий, що також корисно для вивчення кінетики реакцій та контролю технологічних процесів без відбору проб сумішей, що аналізуються. Зрештою, прилади для потенціометричних визначень прості за конструкцією та дешеві.

Потенціометрично можна визначити не тільки активність йонів, присутніх в даних умовах в розчині, але й їхню загальну кількість, незалежно від того, чи знаходяться вони у вільному стані, чи входять у склад відповідних сполук. Наприклад, у водному розчині оцтової кислоти внаслідок процесу електролітичної дисоціації



яка йде не до кінця, частина кислоти присутня в йонізованому стані, а частина – у вигляді молекул. При потенціометричному методі визначення (яке проводиться за тими ж принципами, що й звичайне об'ємне титрування) йони гідрогену зв'язуються у воду йонами гідроксилу, що додаються, і рівновага реакції дисоціації здвигається вправо доки не буде відтитрованою вся кислота.

Перевагою потенціометричного титрування порівняно із звичайним об'ємним є його об'єктивність та можливість застосування для титрування забарвлених розчинів. Крім того, воно дозволяє за змінами електродного потенціалу слідкувати за ходом титрування та можливими при цьому перетвореннями. В застосуванні до виробничого контролю та автоматичного управління технологічними процесами, потенціометрія дозволяє проводити постійний контроль, тому що індикаторний електрод може бути введеним безпосередньо в реакційну зону. Крім того, сигналом зміни стану або напряду розвитку системи, яка контролюється або регулюється, є різниця потенціалів (напряду зв'язана з нею сила струму), що зручно для передачі сигналу контролюючим та виконавчим механізмам.

Контрольні запитання до розділу 2

1. Інструментальні методи аналізу.
2. Електромагнітний спектр випромінювання. Поглинання та емісія світла.
3. Лінія поглинання світла. Закон Ламберта-Бера, обмеження в його використанні.
4. Основні типи фотометричного аналізу.
5. Візуальні та фотоелектричні методи вимірювання.
6. Кількісні методи вимірювання в фотометричному аналізі.
7. Застосування спектральних методів при аналізі сплавів дорогоцінних металів.
8. Рентгенівське випромінювання. Способи генерування.
9. Фізичні основи методу рентгенофлуоресцентного аналізу.
10. Структура атома. Електронні переходи.
11. Електродний потенціал. Рівняння Нернста.
12. Електроди, що використовуються при проведенні вимірювань потенціалів.
13. Стандартний потенціал. Методи визначення.
14. Принципи, покладені в метод потенціометричного визначення концентрації.
15. Переваги потенціометричного методу аналізу.

РОЗДІЛ 3

МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ ВИРОБІВ ЗА ВМІСТОМ СПЛАВІВ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ

3.1. Методи контролю дорогоцінних металів і матеріалів

Маючи справу із виробами з дорогоцінних металів в побуті, мало хто замислюється над тим, що крім титульного металу сплави там є ще щось інше. Між тим, лише одні ювелірні сплави золота, з якими пробірер має справу в повсякденній роботі, можуть містити в числі основних компонентів в тій чи іншій комбінації такі компоненти, як срібло, мідь, платину, паладій, нікель, цинк, індій, кадмій, галій, силіцій, навіть рубідій, інші інгредієнти. Якщо ж йдеться і про інші ювелірні метали – срібло, платину і паладій, кількість компонентів зростає ще більше.

Між тим, основним завданням органів пробірного контролю є достовірне визначення масової частки основного металу виробу з дорогоцінних металів, встановлення відповідності його одному із стандартів проби і на завершальній стадії – його пробірне клеймування.

Проблема визначення масової частки дорогоцінного металу у природних чи штучних сплавах дорогоцінних металів виникла як тільки вони набули монетарних функцій. Найяскравішим свідченням цього є назва грошової одиниці Сполученого Королівства – фунту стерлінгів, яка на початку існування дорівнювала одному фунту срібла стерлінгової проби (925 ‰).

Із виникненням же потреби у визначенні проби виникли і способи її визначення. географічна віддаленість та особливості національного укладу життя привели, що на сьогодні таких способів існує досить багато. Але ж розвиток процесу глобалізації вимагає або повного усунення бар'єрів на шляху безперешкодного руху товарів, або істотного спрощення процедурна шляху їхнього взаємного визнання.

Описання існуючої в Україні системи випробування виробів з дорогоцінних металів виходить за межі даного курсу і зацікавлені можуть звернутися до спеціалізованої літератури. Ми ж наведемо тільки правила, які із розвитком пробірної справи в Європі діють у все більшій кількості країн світу.

Визначеними міжнародною Конвенцією з контролю та клеймування виробів з дорогоцінних металів (Віденською конвенцією від 15 листопада

1972 р.) першим кроком на шляху виробу до клеймувального станку є вхідний контроль, який включає стадії:

➤ візуального огляду з метою упевненні відповідності виробу діючим вимогам (в даному випадку Додатків, що регламентують відповідність виробу статтям Конвенції);

➤ сортування на партії:

- за ознакою однаковості стандарту проби,
- за ознакою однаковості хімічного складу. З цією метою особливу увагу звертають на колір, дизайн, результати попередніх випробувань на пробірному камені або іншими прийнятними методами.

➤ візуальний огляд з метою виявлення будь-яких проявів використання надлишкового або субстандартного припою;

➤ візуальний огляд з метою виявлення деталей з кольорових металів² або використання неналежного наповнення;

➤ тестування на наявність покриттів та визначення їхньої природи хімічними або іншими методами;

➤ відбір всіх підозрілих виробів з метою виконання спеціалізованих випробувань.

Зазначені операції об'єднані під назвою **скринінг** і передують завершальній стадії випробувань виробів з дорогоцінних металів з метою їхнього пробірного клеймування. Метою скринінгу є встановлення гомогенності поставленої партії виробів і результати випробувань вважаються за попередні і ні в якому разі не впливають на результати їхнього клеймування.

Аналіз наведених положень показує, що на попередній стадії приймання виробів випробування рекомендовано здійснювати одним з двох наступних способів:

➤ методом натиру на пробірному камені;

➤ неруйнівним рентгенофлуоресцентним методом.

Після того, як партія буде визнана гомогенною, лабораторія переходить до остаточного визначення проби виробів з дорогоцінних металів. За такі визнаються вироби, виготовлені із сплавів платини пробою мінімум 850 ‰, золота – 375 ‰, паладію – 500 ‰, срібла – 800 ‰.

Визначення проби дорогоцінних металів в країнах-членах Конвенції повинні здійснюватися лише руйнівними методами, а саме:

➤ **виробів з платини:**

- гравіметричним методом з осадженням у формі діамонію гексахлороплатинату за методикою стандарту ISO 11210;

- гравіметричним методом з відновленням за допомогою меркурій (I) хлориду за методикою стандарту ISO 11489.

² Кольоровими за міжнародними угодами визнають всі метали крім дорогоцінних

➤ **виробів із золота:** методом пробірної плавки (купелювання) за стандартом ISO 11426,

➤ **виробів з паладію:** гравіметричним методом з осадженням з диметилглюксимом за методикою стандарту ISO 11490,

➤ **виробів із срібла:** волюмометричним (потенціометричним) методом з використанням натрій хлориду або калій хлориду.

Відповідні методи визначення коротко подані в розділах, присвячених описанню методів визначення дорогоцінних металів і повністю наведені в додатках.

В той же час основною проблемою визначення є відбір представничої проби матеріалу на випробування. Це питання й досі не урегульоване на рівні нормативних документів в жодній країні світу і повинне вирішуватися кожною лабораторією самостійно.

Відповідно міжнародній методології випробувань побудований третій розділ підручника. Описанню кількісних методів визначення масової частки дорогоцінних матеріалів передуює глава, присвячена методам визначення гомогенності партії, оцінки вмісту в них дорогоцінних металів і встановлення орієнтовного елементного складу. Після цього наведений порядок відбору проб від основних типів матеріалів, що містять/можуть містити дорогоцінні метали. Завершальна глава підручника присвячена описанню конкретних методів визначення масової частки дорогоцінних металів незалежно від хімічного стану та типу матеріалів, в яких вони містяться.

3.2. Методи кількісного визначення масової частки дорогоцінних металів у сплавах і матеріалах в пробірному контролі.

Метод випробування ювелірних та побутових виробів з дорогоцінних металів на пробірному камені відомий більш, ніж два тисячоліття. Метод органолептичний і точність отриманих даних значною мірою залежить від використаного інструментарію та досвіду експерта. За думкою провідних пробірних служб європейських країн, метод може бути використаним головним чином для орієнтовного визначення проби виробів та встановлення однорідності представленої партії виробів (див. розділ “Відбір проб”). Довідники свідчать, що метод дозволяє визначити пробу з точністю двох – п’яти проб.

За матеріалами Всесвітньої ради по золоту, точність методів випробувань золота може бути визначено за даними таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Порівняння точності методів визначення масової частки золота

Метод	Розмір наважки	Точність, %	Обмеження
Пробірна плавка	125÷250 мг	0.02 ÷ 0.05	За присутності нікелю та металів платинової групи потребує модифікації
Спектрометрія з індуктивною плазмою	20 мг	0.1	Без обмежень
Рентгенофлуоресцентна спектрометрія	Неруйнівний	0.2 ÷ 0.5 за найкращих умов	Обмежується головним чином використанням плоских зразків, дозволяє визначити склад матеріалу тільки в приповерхневому шарі
Пробірний камінь	Неруйнівний	До 1.5	Без обмежень за наявності еталонних сплавів
Вимірювання густини	Неруйнівний	Низька	Орієнтовне визначення проби

Головними перевагами методу випробування на пробірному камені є низька вартість, мінімальна шкода виробу, швидке визначення орієнтовного вмісту дорогоцінних металів, простота користування та збереження в основному зовнішнього вигляду наданих на випробування виробів. Зважаючи на широке застосування методу випробування сплавів ювелірних дорогоцінних металів на пробірному камені, в Україні розроблено відповідний стандарт³.

Знаряддя, що використовується при визначеннях, відзначається простотою. Основним інструментарієм, що використовується при виконанні визначень, є:

пробірні голки – еталонні сплави дорогоцінних металів певної проби та точно визначеного складу, що застосовуються при проведенні випробувань як еталони порівняння складу голки із складом досліджуваного сплаву дорогоцінного металу;

пробірні реактиви – реактиви, які застосовуються в процесі випробувань сплавів дорогоцінних металів;

пробірний камінь – за своїм мінералогічним складом належить до кременистих сланців, має характерний чорний колір, рівномірну

³ Галузевий стандарт України ГСТУ 47-083-02.8-2002 "Методи випробування на пробірному камені ювелірних та побутових виробів та матеріалів, що містять дорогоцінні метали.

дрібнозернисту структуру, стійкий до дії мінеральних кислот, застосовується при випробуванні виробів з дорогоцінних металів.

Основною умовою отримання точних результатів при випробуванні виробів на пробірному камені є досвід пробіра та правильний вибір об'єкта порівняння, тобто максимально можлива відповідність обраного для випробувань матеріалу пробірної голки складу досліджуваного сплаву.

Пробірний камінь. Камінь, що використовується при випробуванні виробів з дорогоцінних металів повинен відповідати наступним вимогам:

- мати рівномірну дрібнозернисту будову без прошарків кварцу, не мати тріщин;
- мати достатню твердість, щоб при нанесенні на нього рисунок досліджуваного сплавами не утворювалися подряпини, а риси (смужки) були суцільними і мали рівномірну щільність;
- характеризуватися великою хімічною стійкістю та не піддаватися дії мінеральних кислот (нітратної, сульфатної, хлоридної) та їх сумішей.

Густина пробірного каменю близька до 2.5 г/см^3 . матеріал каменю складається, в середньому, з кремнезему (SiO_2) – від 50 до 85 %, глинозему (Al_2O_3) – від 3 до 15 %, ферум оксидів – від 5 до 25 %, карбону – до 8 %. Крім того, в камені можуть міститися також сполуки кальцію, мангану, натрію, сульфуру, хлору та ін.

Методика випробування дорогоцінних металів на пробірному камені відома з сивої давнини, вірогідно з часів шумерської цивілізації і в майже незмінному вигляді дійшла до наших часів. На рисунку 3.1, наприклад, чітко видні сліди натиру золотого сплаву в центрі пробірного каменю, винайденого при розкопках на англо-саксонському кладовищі VII сторіччя поблизу Рамсгейту (Британія):

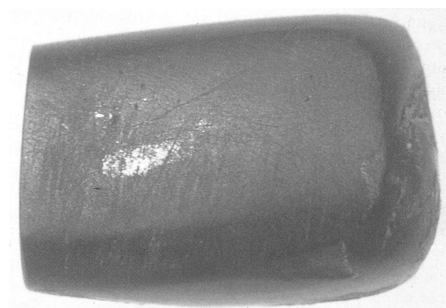


Рис. 2.1. Пробірний камінь із залишками натиру

Більшість каменів, що використовуються в пробірній справі, має природне походження. Розроблені також технології штучного одержання каменів, але за якістю вони значно поступаються звичайним природним і через це знаходять обмежене застосування. Головні поклади гірських порід, що відповідають сучасним вимогам, зустрічаються на Уралі, в Карелії (Російська Федерація), в усті річки Чорна Арагві (Грузія), у Франції. Багаті родовища сланців, склад яких близький до оптимального, розташовані за заході Малої Азії (на території, що входила у склад античної держави Лідія, за що мінерал і отримав назву “лідійський камінь”).

Перед початком користування, пробірний камінь змащують невисихаючою рослинною олією (мигдальною, соняшnikовою, горіховою,

оливковою) і насухо протирають. Нанесена дорогоцінним металом риска на такому пробірному камені має чіткий вигляд, що дозволяє отримати при випробуванні більш близькі до істинних результати.

Після випробувань, залишки натирів знімають протираючи поверхню каменю гладкою поверхнею шматка пемзи або наждачним папером (№ 0 або № 1), здійснюючи кругові рухи з невеликим нажимом. Після очищення пробірний камінь промивають чистою водою, протирають фільтрувальним папером та просушують. Залишки пемзи, наждачного і фільтрувального паперу після використання збирають з метою подальшої переробки відходів з метою вилучення з них дорогоцінних металів.

Пробірні голки.



Рисунок 2.2. Пробірні голки

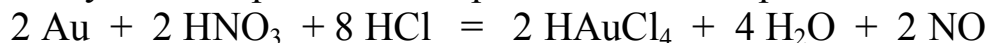
Пробірна голка – основне знаряддя пробіра – являє зразок сплаву певного атестованого складу, яка застосовується для порівняння при випробуванні сплавів дорогоцінних металів методом здійснення натирів на пробірному камені. Конструктивно пробірні голки

складаються з робочої частини – еталонного сплаву дорогоцінних металів, напаяного на утримувач – ручку, виготовлену із сплаву кольорових металів, яка забезпечує зручність при роботі.

Пробірні реактиви. Реактиви для золота

1. Реактив "хлорне золото"

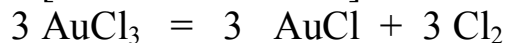
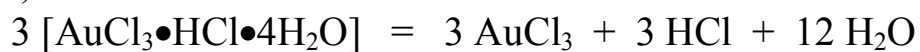
Під золото хлоридом (реактивом "хлорне золото") зазвичай розуміють сіль AuCl_3 , отриману випарюванням розчину після розчинення 99.99 % золота в суміші хлоридної та нітратної кислот за реакцією:



Незважаючи на зовнішню простоту, пряму взаємодією отримати сіль стехіометричного складу практично неможливо і приготування реактиву – складний багатостадійний процес.

Після розчинення золота розчин випарюють на водяній бані до мінімального об'єму (але не насухо). Для видалення незв'язаної нітратної кислоти до випареної маси багатократно додають невелику порцію концентрованої хлоридної кислоти та розчин знову випарюють, поки його крапля, охолоджена на годинниковому склі не буде швидко кристалізуватися. Повністю витіснити нітратну кислоту з осаду розчиненого

золота дуже складно, тому в кінці операції золото починає частково відновлюватися: спочатку до золота (I) хлориду (спливає не поверхні розчину у вигляді жовтих пелюсток), а потім і до металевому стану (випадає в осад):



В цьому разі поступають наступним чином. До маси, що розкладалася, додають кілька крапель хлоридної та нітратної кислот та з самого початку повторюють виконані операції, або ж масу розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, відфільтровують осад золота (I) хлориду та металевому золоту і повторно розчиняють його в суміші кислот з наступною обробкою хлоридною кислотою, після чого отриману масу додають до фільтрату.

- для випробування золота 375 проби із вмістом 3.8 % паладію використовують реактив "хлорне золото" (розчин AuCl_3) з масовою концентрацією 6.0 г/дм³ золота.

- для випробування золота 583/585 проби використовують реактив "хлорне золото" з масовою концентрацією 18.0 г/дм³ золота.

- для випробування матеріалів на основі сплавів золота білого кольору 583/585 проби із вмістом нікелю та цинку використовують реактив "хлорне золото" з масовою концентрацією 27.0 г/дм³ золота.

➤ *Кислотні реактиви на основі калій дихромату та купрум дихлориду*

Для випробування матеріалів на основі золота різних проб використовують реактиви на основі калію дихромату та купруму дихлориду, склад яких наведено в таблиці 2.2:

Таблиця 2.2

Склади кислотних реактивів на основі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та CuCl_2 для випробувань золота

№	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г	CuCl_2 , г	HCl (густина 1.19 г/дм ³), см ³	H_2SO_4 (густина 1.83 г/дм ³), см ³	Вода дистильована, см ³
1	10.0	5.0	9.0	-	100.0
2	5.0	10.0	-	6.0	100.0

➤ *Кислотні реактиви без домішок розчинених солей*

Для випробування матеріалів на основі золота різних проб використовують реактиви, склад яких наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 2.3

Склади кислотних реактивів без домішок розчинених солей для випробування золота

№	Проба золота, ‰	HNO ₃ (питома вага 1.40 г/дм ³), см ³	H ₂ SO ₄ (питома вага 1.19 г/дм ³), см ³	Вода дистильована, см ³
1	292	46.3	-	53.7
2	333	52.8	-	47.2
3	375	59.5	-	40.5
4	500	100.0	-	-
5	583/585	46.0	4 краплі	54.0
6	750	59.3	1.1	39.6
7	833	68.7	1.3	30.0
8	900	69.2	1.3	29.5
9	958	78.7	2.0	19.3

➤ *Реактиви для срібла*

"Реактив калію дихромату" має такий склад:

- калій дихромат 9.7 г,
- кислота сульфатна (густина 1.83 г/см³) 6.8 см³,
- вода дистильована 100.0 см³.

Реактив використовують для визначення срібла в матеріалах, що містять не менш, ніж 60.0% срібла

"Реактив калію гексаціаноферату (III) (залізосиньородистого калію)"

Для приготування реактиву готують два розчини:

- перший розчин: концентрована сульфатна кислота, розведена водою у співвідношенні 1:4;
- другий розчин: 44.0 г калій гексаціаноферату (III), розчиненого в 100.0 см³ дистильованої води.

Реактив готують перед початком роботи змішуванням двох розчинів у співвідношенні: 5.0 см³ першого розчину і 20.0 см³ – другого.

Реактиви "азотнокисле срібло" (розчини срібло нітрату)

Для приготування реактиву рекомендована наступна методика. 10 грамів металевого срібла (99.99 %) поміщають в порцелянову чашку і розчиняють при помірному нагріванні в 15 см³ хімічно чистої нітратної кислоти густиною 1.25 г/см³:



Щоб запобігти втратам срібла в процесі розчинення, чашку накривають годинниковим склом. Після завершення процесу, краплі бризок із скла змивають в чашку дистильованою водою.

В процесі розчинення срібла, з розчину викристалізовується срібло нітрат. Цій масі дають остигнути до кімнатної температури та розчиняють в дистильованій воді. Розчин фільтрують через потрійний фільтр ("синя стрічка") та випарюють на водяній або піщаній бані при температурі не вище 100 °С. для повного видалення вільної нітратної кислоти, Сіль просушують до вільносіпкого стану.

Склад пробірних реактивів для випробувань срібних виробів на основі срібло нітрату наведено в таблиці 3.4:

Таблиця 2.4

**Співвідношення реактивів для приготування реактивів
срібла нітрату**

№	Проба срібла, ‰	AgNO ₃ , г	Вода дистильована, см ³	Примітка
1	500	0.30	100.0	Якщо інтенсивність реакції на сплави відповідних проб необхідно посилити, до реактивів срібло нітрату по краплях додають нітратну кислоту.
2	700	0.40	100.0	
3	750	0.45	100.0	
4	800	0.50	100.0	
5	830	0.52	100.0	
6	875	0.70	100.0	
7	900	0.74	100.0	
8	916	0.75	100.0	
9	925	0.77	100.0	
10	960	0.80	100.0	

Реактиви застосовують як для якісного, так і кількісного визначення масової частки срібла у сплавах.

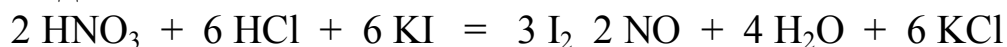
➤ *Реактиви для платини*

Для випробування на пробірному камені платинових виробів та сплавів 950 проби використовують:

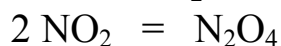
- кислотний реактив для золота 958 проби;
- реактив калію йодиду, що має наступний склад:
- калій йодиду 10.0 г;
- кислоти хлоридної (густина 1.19 г/см³) 75.0 см³;
- кислоти нітратної (густина 1.40 г/см³) 25.0 см³.

Метод приготування реактиву "йодистого калію"

Для приготування реактиву, 10.0 г KI розчиняють в 100.0 см³ суміші 3 частин хлоридної та 1 частини нітратної кислот ("царській водці"). При змішуванні царської водки з калій йодидом утворюються йод та нітрогену (II) оксид:



За рахунок утворення йоду, розчин забарвлюється в темно-бурий колір. Безбарвний нітрогену (II) оксид окиснюється киснем повітря до чотиривалентного стану. Безбарвний NO₂ димеризується з утворенням коричневого N₂O₄:



Утворений йод окиснюється до безбарвної йодатної (V) кислоти, тому розчин світлішає. Але остання реакція оборотна, тому розчин зберігає залишкове забарвлення:



Реактиви для паладію

Для випробування на пробірному камені паладієвих виробів 500 проби використовують реактив "йодистого калію", приготовлений для платини. Для випробування виробів 850 проби використовують той же реактив, але розведений дистильованою водою вчетверо.

Реактиви для срібно-паладієвих сплавів

Для випробування срібно-паладієвих сплавів CrPd810-190 та CrPd750-250 використовують:

- кислотний реактив на золото 750 проби, розведений дистильованою водою у співвідношенні 1:1;
- реактив калій йодиду на платину.

3.3. Методика випробування матеріалів на основі дорогоцінних металів на пробірному камені.

Метод використовують з метою порівняння на дію пробірного реактиву реакції досліджуваного і еталонного сплаву пробірної голки. Останній апріорі має пробу, близьку до того чи іншого стандартизованого значення. Таким чином, випробування мають чисто утилітарне значення і дають відповідь тільки на питання відповідності чи невідповідності тестованого сплаву тому чи іншому стандарту проби.

Тим не менше, він залишається базовим в значній кількості пробірних лабораторій, а тому наведемо методику випробувань виробів з дорогоцінних металів з використанням пробірного каменю.

На підготовлену поверхню пробірного каменю виробом або сплавом на основі дорогоцінних металів наноситься однорідно-щільна смужка

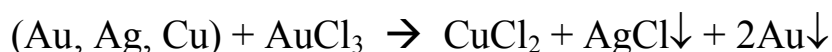
довжиною $10 \div 15$ міліметрів та шириною $3 \div 4$ мм. Поруч пробірною голкою наноситься така ж смужка максимально близького за складом сплаву того ж дорогоцінного металу.

Нанесені смужки за допомогою скляної палички змочують поперек відповідним реактивом та спостерігають за його дією протягом $10 \div 20$ секунд (залежно від чутливості каменю). Після цього реактив обережно знімають з каменю фільтрувальним папером, натири остаточно просушують та порівнюють дію реактиву на смужки від пробірних голок та досліджуваного сплаву.

По інтенсивності забарвлення плями (осаду), що утворилася на смужці досліджуваного сплаву в порівнянні із забарвленням плями на смужці від пробірної голки, судять про пробу золота, срібла або платини. Якщо плями, утворені на смужках, матимуть однакову інтенсивність, випробуваний виріб чи сплав має ту ж пробу, що й пробірна голка. Якщо пляма на смужці досліджуваного виробу чи сплаву темніше від плями на смужці пробірної голки, сплав за пробою нижче від пробірної голки і навпаки, якщо пляма на смужці досліджуваного сплаву або виробу буде світлішим ніж на смужці від пробірної голки, досліджуваний сплав за пробою вище від пробірної голки.

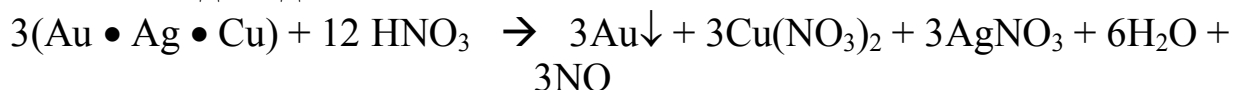
Хімізм процесу полягає у витісненні під дією пробірного реактиву менш активного в хімічному відношенні металу із його сполук більш активним з утворенням дрібнодисперсного осаду дорогоцінного металу.

Наприклад, під дією реактиву золото трихлориду на смужки від сплавів Au-Ag-Cu на пробірному камені, AuCl_3 розкладається, утворюючи з лігатурними металами – сріблом та міддю – хлориди AgCl та CuCl_2 , а саме золото виділяється у вигляді дрібнодисперсного осаду, чий істинний колір маскується компонентами, утвореними в результаті взаємодії. Вважають, що реакція йде за схемою:



При цьому золото утворює більш чи менш помітний осад. Чим нижча проба сплаву, що випробується, тим більша кількість AuCl_3 розкладеться і, відповідно, тим темнішим буде осад.

При випробуваннях золотих виробів за допомогою кислотних реактивів взаємодія йде за механізмом:



а відмінністю є те, що в розчині залишаються обидві солі, а чорний відтінок дрібнокристалічного золота після видалення розчину над смужкою сторонніми сполуками майже не маскується.

Випробування на пробірному камені можуть здійснюватися як вручну, так і за допомогою спеціалізованого обладнання – спеціальних натирочних

станків, де процес нанесення рисок здійснюється механічним способом (рис. 2.3).

Однією з основних проблем, що постають перед пробіром – широке розмаїття сплавів, що надходять на випробування і, відповідно, правильний вибір еталонних сплавів порівняння (пробірних голок).

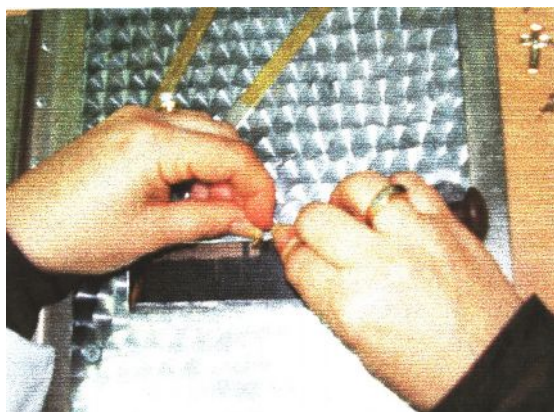


Рис. 2.3. Здійснення натирів механічним способом

Вироби, результати тестування котрих викликають сумніви, підлягають повторним випробуванням.

Результати випробувань на пробірному камені носять орієнтовний характер. Тому в сумнівних випадках, наприклад, коли і повторні випробування

на пробірному камені відповідності сплаву тій чи іншій пробі не підтвердили, для кількісного визначення використовують атестовані методики хімічного аналізу руйнівними методами.

Випробування сплавів золота.

- *Випробування реактивом “хлорне золото”*

Реактив "хлорне золото" призначений для випробування сплавів золота не вище 585 проби, як подвійних систем Au-Ag, Au-Cu, так і потрійної системи Au-Ag-Cu з різним відсотковим вмістом компонентів, а також сплавів білого золота із вмістом нікелю. Реактив не діє на сплави білого золота із вмістом паладію. Не діє реактив також на сплави проби, вищої від 600 ‰. Тому, якщо проба сплаву невідома, випробування сплавів золота починають з використанням реактиву “хлорне золото”, що дає можливість швидко визначити, чи має сплав пробу, максимум, 583/585, чи проба його є вищою.

Чим нижчою є проба, тим більша частина хлорного золота розкладається, отже тим більше утворюється осаду і тим темнішою буде його забарвлення. Істинний колір осаду маскується утвореними хлоридами металів і залежно від співвідношення срібла (утворює нерозчинний хлорид білого кольору і разом із золотом залишається у смужці) та міді (утворює розчин купрум (II) хлорид, який частково залишається у смужці після висушування), має різну інтенсивність та забарвлення.

На смужках сплаву золота 583/585 проби із значним вмістом міді реактив залишає темно-коричневу пляму. Із зростанням масової частки срібла колір за присутності AgCl переходить в солом'яно-жовтий. На смужках “білого” золота 585 проби із вмістом нікелю реактив утворює золотисто-жовтий осад. На смужках сплавів 500-ї проби під дією реактиву “хлорне золото” швидко утворюється темно-бурий осад з каштановим відтінком. При випробуванні сплавів 375 проби швидко утворюється осад брудного зеленувато-жовтого відтінку а при випробуванні сплавів, що містять незначну кількість золота ($5 \div 10 \text{ \% Au}$), миттєво утворюється густо-чорна пляма.

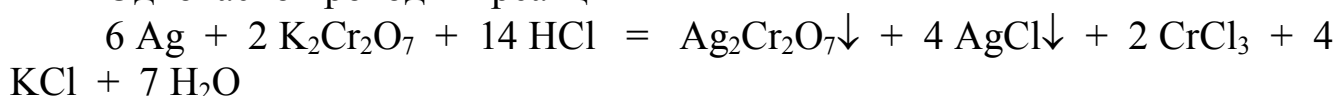
У зв'язку з великою швидкістю дії концентрованого реактиву ($18.0 \text{ г/дм}^3 \text{ AuCl}_3$) на низькопробні сплави (500 ‰, 375 ‰), а також на сплави “білого” золота 583/585 проб із вмістом нікелю, для випробування, залежно від проби, використовують реактив із зниженим вмістом AuCl_3 (6.0 г/дм^3 , 12.0 г/дм^3).

- *Випробування реактивом на основі калій дихромату і купрум (II) хлориду (сульфату)*

Реактив являє розчин суміші калій дихромату і купрум (II) хлориду або сульфату, який містить також сульфатну та хлоридну кислоти (у деяких випадках рекомендовано додавання і невеликої кількості нітратної кислоти). У схематичному вигляді процеси, що відбуваються під дією реактиву, на прикладі золото-срібно-мідних сплавів можна представити наступним чином:



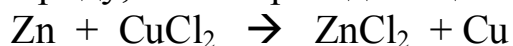
Одночасно проходить реакція



Аналогічним чином діє і реактив на основі сульфатної кислоти, але в цьому разі замість срібла хлориду утворюється його сульфат.

Під дією реактиву розчиняються всі компоненти сплаву крім золота. Після видалення надлишку реактиву, на поверхні смужки залишається губчасте золото і суміш нерозчинних солей срібла. Чим нижчою є проба, тим швидше й активніше діє реактив, тим темнішим виходить осад.

Останнім часом на ринку з'явилося багато сплавів, до складу котрих входить цинк. Випробувати такі сплави традиційними реактивами важко, тому що розчини або не діють на сплав, або реакція є малоконтрастною. Випробування таких сплавів (жовтого та білого кольору) в широкому діапазоні проб ($375\text{‰} \div 750\text{‰}$) можливо із застосуванням розчину купрум (II) хлориду, який переводить цинк в розчинний стан:



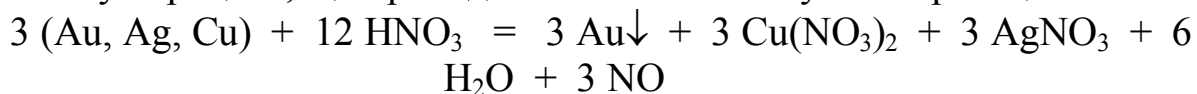
- *Випробування кислотними реактивами*

Для випробування золотих сплавів використовують кислотні реактиви двох типів:

➤ для сплавів 375 ÷ 500 проб – нітратну кислоту різної концентрації. На сплави вищої від 500-ї проби ці реактиви не діють;

➤ для сплавів 750 – 958 проб та золото-срібно-мідних сплавів проби 583/585 із вмістом більш ніж 3.4% срібла – розчини нітратної кислоти різних концентрацій з додаванням невеликих кількостей хлоридної кислоти.

На смужках золота на пробірному камені реактиви залишають осад буруватих відтінків. Чим швидше і сильніше діє реактив, тим нижчою є проба сплаву. Процеси, що проходять в системі описуються реакцією:



При випробуванні багатих міддю сплавів, наприклад сплаву 58.5 % золота, 3.4 % срібла та 38.3 % міді, стандартним реактивом “хлорне золото” утворюється досить темний осад, колір котрого відповідає кольору більш легованих сріблом сплавів 520 ÷ 550 проби. Щоб відрізнити цей сплав червоного кольору від сплавів нижчих проб, його випробують рекомендованим для сплавів кислотним реактивом для золота 583/585 проби. На смужках сплаву, що відповідає пробі, лишаються світлі коричневі плями, на сплавах більш низьких проб – плями більш темного кольору.

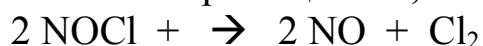
Кислотний реактив для золота 583/585 проби не діє на стандартний сплав “білого” золота 583/585 проби із вмістом паладію (58.3/58.5 % золота, 25.5 % срібла, 16.0 % паладію). Його випробування слід здійснюють кислотним реактивом для золота 750 проби. При цьому утворюється темний осад синюватого відтінку (важливо витримати оптимальний час дії реактиву). При випробуванні ж сплавів 750 ‰, цей реактив застосовується незалежно від їхнього кольору. Інтенсивність дії реактиву залежить від співвідношення кислот та кількості і складу лігатури золотого сплаву.

Більш активна дія пробірних реактивів, що використовуються для випробувань високопробних сплавів, обумовлена одночасною присутністю в них компонентів царської водки – нітратної та хлоридної кислот. Хлор, що утворюється під час взаємодії кислот з компонентами сплаву, частково розчиняє золото, а присутній в розчині хлорид-іон – утворює осад срібло хлориду.

При роботі з високопробними сплавами слід брати до уваги, що під час дії реактиву нітратна кислота окиснює гідрогенхлорид до вільного хлору внаслідок чого утворюється нітрозилхлорид NOCl:



Нітрозилхлорид через нестійкість розкладається з виділенням токсичних оксидів азоту, що обумовлює необхідність роботи в добре вентильованих приміщеннях, бажано у витяжній шафі:



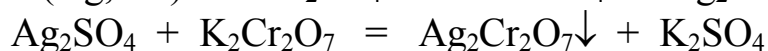
➤ Випробування сплавів срібла

Срібні вироби виробляють, як правило, з двокомпонентних сплавів срібла з міддю, кількість котрої у сплаві і визначає його колір. Із зменшенням долі срібла сплав у все більшій мірі набуває жовтуватого відтінку. Тому за відсутності третіх металів випробування срібних сплавів на пробірному камені можна вести і без застосування реактивів, просто

порівнюючи колір смужок сплаву, що випробується, з кольором смужки еталонного сплаву (пробірної голки). Для отримання максимально точного результату з цією метою слід ретельно підбирати пробірну голку, яка за кольором срібної напайки була б максимально близькою до випробуваного сплаву.

➤ *Якісне визначення присутності срібла в біллоні (низькопробному сріблі)*

Для виявлення присутності срібла в низькопробних сплавах використовується розчин калію дихромату. Під дією реактиву на смужки сплавів срібла пробою вище 500 ‰, на пробірному камені з'являється темно-червоний осад срібла дихромату $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, тим світліший, чим вища проба сплаву:

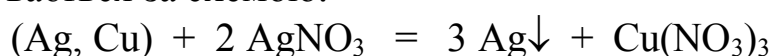


Примітка: Наявність срібла в сплаві пробою до 500 ‰ може бути встановлена крапельною реакцією. Під дією на смужку сплаву спочатку нітратною а потім – хлоридною кислотою, утворюється білий сироподібний осад срібло хлориду. Той же результат досягається дією на смужку царською водкою. Свіжий осад розчиняється при додаванні аміаку внаслідок утворення розчинної у воді комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

➤ *Орієнтовне визначення проби срібла*

Здійснюється за допомогою кислотного реактиву для золота 750 ‰. При нанесенні краплі реактиву на смужку натиру сплаву срібла, утворюється об'ємний білий осад AgCl . При випробуванні сплавів нестандартного складу (в тому числі з паладієм), утворюються осадки зеленуватого або блакитного відтінків. Чим проба сплаву вища, тим густіший утворюється осад. При випробуванні сплавів цим реактивом не промокають рідину, а порівнюють густину утвореного осаду з тим, що був отриманий при обробці смужки еталонного складу. Важливою умовою отримання достовірних результатів є нанесення смужок однакової щільності.

Ще одним варіантом якісного визначення є застосування реактиву “азотнокисле срібло”. Використовується при роботі із сплавами “срібло-мідь”. Під дією реактиву утворюється сірувато-білий осад, відтінок якого із зниженням проби срібла переходить в сіро-попелястий. Взаємодія відбувається за схемою:



Дія реактиву підсилюється додаванням невеликої кількості нітратної кислоти.

При випробуванні сплавів реактивом “азотнокисле срібло” зміни в лігатурі виявити складно й у більшості випадків застосування у сплаві третіх

металів це приводить до завищення проби. Реактив, відповідно, придатний тільки для випробування стандартних сплавів “срібло-мідь”.

➤ *Випробування з використанням розчину калій гексаціаноферату (III) $K_3Fe(CN)_6$*

Підкислений сульфатною кислотою розчин утворює на смужках срібних сплавів на пробірному камені характерні кольорові осади (світло-оранжевий срібло гексаціаноферату (III) $Ag_3[Fe(CN)_6]$ та брудно-зеленуватий купрум гексаціаноферату (III) $Cu_3[Fe(CN)_6]$). Використовують насичений розчин (44 г $K_3Fe(CN)_6$ на 100 см³ води). Реактив використовують при випробуванні сплавів срібла в широкому діапазоні проб (від 600 ‰ до чистого срібла).

На підготовлений пробірний камінь наносять смужки срібних сплавів однакової щільності, змочують їх розчином $K_3Fe(CN)_6$ та витримують 10 секунд. Надлишок реактиву видаляють фільтрувальним папером. Потім виконують ту ж операцію, витримуючи реактив на смужках натирів протягом 20 секунд. Після цього порівнюють відтінки та інтенсивність забарвлення.

Високопробні сплави (945 ‰ – 999 ‰) утворюють осади зеленуватого кольору з незначною жовтизною, низькопробні – (200 ‰ ÷ 600 ‰) – коричневого. Відтінки при випробуванні високопробного срібла, залежно від часу обробки та якості пробірного каменю, можуть бути також рожевими, бузковими, салатовими. Пробу визначають із застосуванням серії пробірних голок. наприклад, вироби 875 проби випробують голками 860÷870 та 875 проб, вироби 960 проби – голками 945 та 960 проб, і т. ін. Метод дозволяє визначати пробу з точністю до 5 одиниць.

Реактив дуже чутливий до зміни лігатурного складу сплаву і може використовуватися лише при роботі із сплавами “срібло – мідь”. В присутності золота, цинку, нікелю, характерних кольорових реакцій не відбувається. Реактив швидко розкладається, термін його придатності – не більше двох діб з моменту приготування.

➤ *Випробування виробів із срібними покриттями*

Для визначення товщини покриття і проби використаного для його нанесення сплаву, виріб шабрується надфілем. Для визначення якості покриття використовують реактив на основі калій дихромату. Розчин наноситься на поверхню виробу. Поява яскраво-червоного осаду свідчить про наявність в покритті високопробного срібла. Якщо матеріал покритий низькопробним (менш, ніж 500 ‰) сріблом, або недорогоцінним металом, реактив з матеріалом покриття не взаємодіє.

В таких випадках рекомендовано використовувати кислотний реактив для сплавів золота 750 ‰. За відсутності срібла смужка повністю

розчиняється і характерний сироподібний осад срібла хлориду не утворюється.

Випробування не в змозі відповісти на питання визначення проби покриття. За необхідності це здійснюють аналітично.

➤ *Випробування сплавів платини*

Сплави платини (ювелірні та технічні) умовно можна поділити на дві групи залежно від їх поведінки під дією пробірних реактивів:

- введення родію, іридію, рутенію підвищує стійкість сплаву до дії кислот та лугів порівняно з чистою платиною. При цьому чим більше цих металів додано, тобто чим нижчу пробу має сплав, тим вищою є його хімічна стійкість;
- сплави платини з недорогоцінними металами та паладієм характеризуються меншою стійкістю до дії кислот, лугів та окисників порівняно з чистою платиною.

Відповідно, процес випробування платинових сплавів на пробірному камені складається з двох стадій:

- визначення лігатурного складу сплаву платини.
- вибір методу випробування відповідно до визначеного лігатурного складу, а саме:
 - визначення проби сплавів платини з недорогоцінними металами та паладієм;
 - визначення проби сплавів платини з родієм, іридієм, рутенієм.

➤ *Визначення лігатурного складу платинового сплаву*

Визначення лігатурного складу сплаву платини здійснюється при нагріванні реактивом “йодистий калій 10%”. Рекомендовано два альтернативних способи випробування:

- повільне нагрівання до температури $70 \div 90$ °С, щоб запобігти закипанню реактиву;
- швидке нагрівання до закипання реактиву ($100 \div 110$ °С).

Проводити випробування із закипанням реактиву простіше, особливо для сплавів з родієм, іридієм та рутенієм, але метод не є універсальним, і для визначення складу, наприклад, сплаву ПлПдК 900-50 визначення слід проводити обома способами. Першим виявляють присутність у сплаві паладію, другим – кобальту.

- *Визначення способом повільного нагрівання без закипання реактиву*

На пробірний камінь із смужками натирів досліджуваного сплаву та пробірних голок (відстані між натирами $3 \div 4$ мм) скляною паличкою наносять кілька крапель реактиву так, щоб вони не з'єднувалися між собою, після чого повільно нагрівають камінь до $70 \div 80$ °С стежачи, щоб реактив не закипів. Царська водка, що входить до складу реактиву, в цих умовах витравлює із сплаву платину з утворенням дигідрогенгексахлорплатинату H_2PtCl_6 , який в подальшому утворює з іонами калію жовтий осад дикалій гексахлороплатинату K_2PtCl_6 . Швидкість нагрівання регулюють так, щоб натири встигли розчинитися до того, як реактив випариться. Потім надлишок реактиву випарюють.

Залежно від лігатурного складу сплаву, осад матимуть різне забарвлення за рахунок утворення суміші осадів K_2PtCl_6 та, частково, сполук лігатурних металів. За інтенсивністю забарвлення судять також про пробу сплаву. Чим осад на смужці темніший, тим проба платини нижча.

В разі присутності у платиновому сплаві:

міді – колір плями залишається жовтим;

паладію – колір осаду має оранжевий відтінок, оскільки осад дикалій гексахлоропаладату K_2PdCl_6 , що утворюється при цьому, має червоний колір і в суміші з жовтим осадом K_2PtCl_6 надає плямі оранжевого відтінку. Чим більше у сплаві паладію, тим інтенсивніше оранжевий відтінок. Візуально спостерігається значна різниця у забарвленні плям, утворених дією реактиву на осад сплавів платини ПлПд 950-50, ПлПд 900-100 та ПлПд 800-200, на підставі чого можна одночасно оцінювати пробу металу;

кобальту – колір плями буде жовтим з легким салатовим відтінком, більш вираженим на облямуванні плями. При розчиненні платино-кобальтового сплаву в умовах обережного і помірного нагріву утворюється розчинна комплексна сіль кобальту K_3CoCl_6 , яка при подальшому нагріванні розкладається з утворенням оливково-зеленого кобальту оксиду CoO . Тому реакцію слід припинити на стадії утворення солі. Такий метод проведення реакції дозволяє ідентифікувати склад трикомпонентних сплавів платини, наприклад, сплаву ПлПдК 900-50. За присутності паладію, колір плями набуває оранжевого відтінку (див. вище). Кобальт при обережному нагріванні виявленню присутності паладію не заважає. Присутність кобальту встановлюють в подальшому експерименті, описаному в наступному підрозділі (сильне нагрівання із закипанням реактиву);

родію – утворюється брудно-зелений осад за рахунок утворення зеленого родію диоксиду RhO_2 ;

рутенію – пляма матиме буряковий відтінок внаслідок утворення нерозчинного дикалій гексахлорорутенату K_2RuCl_6 , який має чорний колір з червоним відтінком, що в суміші з дикалій гексахлороплатинатом і дає таку кольорову гаму;

іридію – утворюється кольоровий осад з коричневим відтінком внаслідок утворення чорного дикалій гексахлороіридату K_2IrCl_6 ;

Призначений для випробування платинових металів пробірний камінь повинен мати дрібнозернисту будову. Його не можна перегрівати, тому що це приведе до закипання реактиву і утворення осаду нерівномірного забарвлення. Найінтенсивніше забарвлення осаду досягається на добре висушених смужках. Слід мати на увазі, що реактив знімати фільтрувальним папером не можна, щоб не порушити забарвлення осаду.

Визначення способом сильного нагрівання із закипанням реактиву

Пробірний камінь із смужками натирів виробу та платинових пробірних голок (відстань між натирами $3 \div 4$ мм) перед нанесенням реактиву підігрівають до приблизно $60^\circ C$, а потім скляною паличкою наносять на кожен натир краплю реактиву так, щоб краплі між собою не з'єднувалися, і нагрівають до закипання реактиву до температури $100 \div 120^\circ C$. Швидкість нагріву та кількість реактиву підбирають таким чином, щоб натир сплаву встиг розчинитися до того, як реактив випарується. Після випаровування реактиву, на смужці залишається жовта пляма дикалій гексахлороплатинату. Залежно від лігатурного складу сплавів, кольори осадів мають різне забарвлення. За інтенсивністю забарвлення в порівнянні з кольором смужки від пробірної голки можна оцінити пробу сплаву. Чим темніший осад на смужці, тим проба платини нижче. Колір сплаву (див. попередній підрозділ) вказує на природу лігатурного металу.

Після визначення лігатурних компонентів переходять до напівкількісного визначення проби платини.

Визначення проби платини

Визначення проби платини здійснюється за допомогою наступних реактивів:

1) Кислотний реактив для сплавів золота 958 ‰ (випробування сплавів платини з міддю, паладієм, кобальтом).

2) Кислотний реактив для сплавів золота 958 ‰ з додаванням хлоридної кислоти у співвідношенні 1 : 2 або 1 : 3:

➤ реактив в першому розведенні використовується для випробування сплавів платини з міддю, паладієм, кобальтом;

➤ реактив в другому розведенні використовується для випробування сплавів платини з родієм, рутенієм, іридієм.

3) Реактив “йодистий калій 10 %” при кімнатній температурі.

4) Реактив “йодистий калій 10 %” при температурі $50 \div 60^\circ C$.

Випробування сплавів за допомогою кислотного реактиву для сплавів золота 958 ‰

Визначення базується на взаємодії реактиву з лігатурними компонентами з утворенням характерних темно-сірих осадів. Чим сильніша

дія реактиву, тим темніше забарвлений осад, тим нижчою є проба сплаву. Швидкість проходження реакції та інтенсивність забарвлення утворених осадів, крім проби та лігатурного складу сплаву, залежать також від індивідуальної чутливості пробірного каменю, температури проведення реакції та тривалості нагріву.

На пробірний камінь наносять смужки сплаву, що випробується, та пробірних голок відповідного покомпонентного складу. Смужки змочують поперек кислотним реактивом для сплавів золота 958 ‰, поміщають камінь на азбестовий лист й обережно нагрівають до $50 \div 60^{\circ}\text{C}$. З підвищенням температури починається дія реактиву. Нагрівання припиняють як тільки вона стає помітною (приблизно $2 \div 4$ хвилини), фільтрувальним папером промокають надлишок реактиву і порівнюють результат дії реактиву на смужках.

Випробування сплавів за допомогою кислотного реактиву для сплавів золота 958 ‰ з додаванням хлоридної кислоти у співвідношенні 1 : 2 або 1 : 3

Через те, що кислотний реактив для сплавів золота 958 ‰ на сплави платини з міддю, паладієм, кобальтом діє дуже повільно і невиразно, а на сплави платини з родієм, рутенієм та іридієм не діє зовсім, до нього додають хлоридну кислоту. Залежно від складу сплаву, на одну частку реактиву її додають 2 або 3 частки. Такий прийом значно підвищує окиснювальну здатність кислотного реактиву, завдяки чому він виразно діє на сплави платини.

Випробування сплавів платини з міддю, паладієм, кобальтом здійснюється так само, як і з нерозведеним кислотним реактивом, з тією різницею, що реакція проходить швидше, а дія реактиву є більш виразною. Реактив реагує з лігатурними домішками з утворенням характерних темно-сірих осадів. Чим сильніше виражена дія реактиву, тим осад темніше, а проба нижче.

Випробування сплавів платини з родієм, рутенієм, іридієм. В даному випадку реактив реагує з самою платиною, а не з лігатурними компонентами. Тому чим сильніше подіяв реактив, тим більше платини вступило у взаємодію і тим вищою є проба сплаву.

На пробірний камінь наносять смужки сплаву, що випробується, та пробірною голкою відповідного сплаву. Смужки змочують поперек розведеним хлоридною кислотою кислотним реактивом для сплавів золота 958 ‰, поміщають камінь на азбестовий лист й обережно нагрівають до $50 \div 60^{\circ}\text{C}$. Нагрівання припиняють як тільки стає помітною дія реактиву (приблизно $4 \div 6$ хвилин), видаляють надлишок реактиву фільтрувальним папером і порівнюють результат дії реактиву на еталонний сплав та на

смужки досліджуваного сплаву. Проба є тим вищою, чим темніший утворений осад.

Випробування сплавів платини з паладієм, міддю, кобальтом за допомогою реактиву “йодистий калій 10 %” при кімнатній температурі

При кімнатній температурі цим реактивом можна випробувати тільки сплави платини з паладієм та недорогоцінними металами, такими, як мідь та кобальт. Реактив реагує з лігатурними металами, утворюючи характерні темно-сірі осади, інтенсивність котрих залежить від вмісту в сплаві платини.

На підготовлений пробірний камінь наносять смужки сплавом, що випробується, та платиновою голкою відповідного складу, змочують поперек реактивом та $2 \div 3$ хвилини спостерігають за його дією. Після того, як реактив почне діяти, його обережно знімають з каменю фільтрувальним папером, обсушують натири і порівнюють інтенсивність забарвлення утворених осадів. Чим темніший колір осаду, тим проба сплаву нижча.

Реактив при кімнатній температурі не діє на:

- технічно чисту платину;
- сплави платини з іридієм: ПлІ 950-50, ПлІ 900-100;
- сплави платини з родієм: ПлРд 950-50, ПлРд 900-100, ПлРд 850-150;
- сплави платини з рутенієм ПлРу 950-50, ПлРу 900-100.

На сплав платини з паладієм ПлПд 950-50 реактив діє порівняно слабо, приблизно так само, як на сплав платини з міддю ПлМ970. Дія на сплав ПлПд 800-200 виражена сильніше.

Випробування сплавів платини з родієм, рутенієм, іридієм за допомогою реактиву “йодистий калій 10%” при нагріванні ($50 \div 60$ °С)

В даних випадках реактив реагує з самою платиною, а не з лігатурними металами. Тому чим забарвлення осаду темніше, тим більше платини прореагувало, тим вища проба сплаву.

На пробірний камінь наносять смужки досліджуваним сплавом платини та пробірною голкою відповідного складу. Смужки змочують поперек реактивом “йодистий калій 10 %” й обережно нагрівають до $50 \div 60$ °С. Нагрівання припиняють як тільки дія реактиву стає помітною (приблизно $4 \div 6$ хвилин), фільтрувальним папером видаляють надлишок реактиву і порівнюють результат його дії на смужки. Чим осад темніше, тим проба сплаву вище.

Реактив дозволяє також розрізняти сплави платини та “білого золота”. На золоті сплави 585 ‰ та 750 ‰ реактив діє набагато інтенсивніше й швидше, залишаючи по собі характерні темно-коричневі осади.

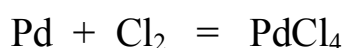
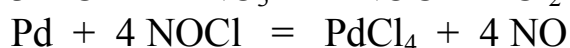
Випробування низькопробних платино-срібних сплавів

Вироби і деталі з відомих під назвою “платиніт” низькопробних платино-срібних сплавів випробують на пробірному камені спочатку

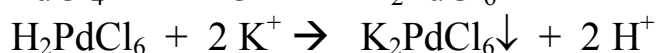
розчином срібло нітрату. Якщо реактив на смужку сплаву не діє, це вказує на наявність у сплаві значних кількостей платини. Поруч із смужкою сплаву, що випробується, наносять смужку срібного сплаву 875 ‰. Обидві смужки змочують реактивом “біхромат калію”, який застосовується при випробуванні сплавів срібла. На смужці еталонного срібного сплаву миттєво виникає інтенсивне малинове забарвлення, викликане присутністю дисрібло дихромату $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а на смужках досліджуваного сплаву, залежно від кількості платини, спостерігається швидке утворення такого ж осаду, але з дещо коричнюватим відтінком при вмісті до 10 ‰ платини. При вмісті до 20 ‰ платини повільно утворюються більш-менш бруднуваті осади, які лише поступово набувають основного відтінку. Сплави, що містять більш, ніж 20 ‰ платини, дії реактиву не піддаються.

Випробування сплавів паладію

Випробування сплавів на основі паладію здійснюють при кімнатній температурі реактивом “йодистий калій” різних концентрацій. Цікаво, що сіль, яка дала реактиву назву, участі в хімічних реакціях не бере, а сам механізм взаємодій може бути описаний наступними рівняннями:



Паладій тетрахлорид у надлишку хлоридної кислоти утворює дигідрогенгексахлорпаладіат H_2PdCl_6 , який з йонами калію утворює малорозчинний червоний дикалій гексахлорпаладіат K_2PdCl_6 :



Процес випробування сплавів паладію складається з трьох стадій:

- за допомогою реактиву “йодистий калій 10 ‰” сплави розділяють на низькопробні (500 ‰) та високопробні (850 ‰);
- за допомогою розведеного вчетверо реактиву “йодистий калій 10 ‰” випробують високопробні сплави;
- за допомогою реактиву “йодистий калій 10 ‰” випробують низькопробні сплави.

Техніка випробувань

На пробірний камінь наносять смужки досліджуваних сплавів, змочують реактивом “йодистий калій 10 ‰” та протягом 30 ÷ 40 секунд спостерігають його дію. Після помітного проходження взаємодії, надлишок реактиву знімають фільтрувальним папером, висушують і порівнюють інтенсивність та забарвлення утворених осадів. Залежно від вмісту паладію, колір осаду міняється від жовтуватого (низькопробні сплави) через оранжево-червоний (сплави проміжних проб) до червоного (високопробні сплави). Забарвлення смужок на сплавах високої проби з’являється значно

раніше, ніж на смужках низькопробних сплавів. Точність визначення становить приблизно 10 ‰.

Щойно приготовлені реактиви для випробування сплавів паладію непридатні, використовують реактиви, витримані протягом двох-трьох діб.

Випробування срібно-паладієвих сплавів для зуболікарської справи

Визначення базується на вибірковій дії реактиву “йодистий калій 10 ‰” на сплави із різним вмістом паладію. При дії на сплав із 25 % паладію осад має оранжевий колір, сплав же із вмістом 80 ÷ 90 % паладію при випробуванні утворює бруднувато-сірий осад. Через 3 секунди після нанесення на смужки сплавів крапель реактиву його надлишок промокають фільтрувальним папером і спостерігають за дією реактиву. Якщо ж смужка утворена неіржавіючою сталлю, під дією реактиву утворюється бруднувато-сірий осад, що зникає при промоканні фільтрувальним папером.

Випробування білих сплавів невідомого складу

Білим сплавом може бути:

- недорогоцінний метал (алюміній, олово, цинк та інші метали та їх сплави);
- срібло та срібні сплави;
- сплави “білого золота”;
- паладій та паладієві сплави;
- платина та платинові сплави;
- спеціальні сталі.

Випробування білих сплавів невідомого складу виконуються в наступній послідовності:

а) Перш за все визначають, чи належить невідомий метал (сплав металу) до дорогоцінних. Для цього на його смужку на пробірному камені діють:

- кислотними реактивами, призначеними для випробування сплавів золота 375 ‰, а потім реактивом для золота 500 ‰;
- реактивом “азотнокисле срібло”.

Якщо невідомий метал не є дорогоцінним, смужки повністю розчиняються.

Винятком є багаті нікелем, залізом, хромом сплави недорогоцінних металів, на які зазначені реактиви впливають незначною мірою. Смужки таких сплавів змочують кислотним реактивом для золота 500 ‰, витримують декілька хвилин та додають краплю амоній роданіду (NH_4CNS). Миттєве почервоніння розчину над смужкою вказує на наявність у сплаві заліза, іони котрого взаємодіють з роданід-іоном з утворенням яскраво-червоного залізо (III) роданіду.

б) Реактив на основі дикалій дихромату, утворюючи малиново-червоний осад $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, дозволяє провести якісне визначення срібла у

сплавах, що містять його не менш ніж 50 %. Крім того, якщо на смужку сплаву нанести краплю кислотного реактиву для сплавів золота 500 ‰, і додати краплю хлоридної кислоти, про присутність срібла можна буде судити по появі білого сироподібного осаду AgCl . Те ж явище спостерігається при дії на смужку сплаву кислотним реактивом для золота 750 ‰.

в) Щоб відрізнити сплави “білого золота” від сплавів платини та паладію, на смужку металу на пробірному камені діють реактивом “йодистий калій (10 ‰)”:

- у випадку паладію та його високопробних сплавів, протягом $30 \div 40$ секунд утворюється червоний осад дикалій гексахлорпаладату (якщо випробуванню піддають низькопробні сплави паладію, смужка набуває оранжево-червоного або жовтуватого забарвлення);

- у випадку сплавів “білого золота” із вмістом паладію (не менш, ніж 15 % Pd), утворюється темний осад з червоним відтінком (для виявлення відтінку осад має бути ретельно висушеним);

- у випадку “білого золота” з добавками нікелю і цинку смужки розчиняються повністю;

- у випадку платини, дуже повільно (протягом $2 \div 3$ хвилин) проявляється невелике потемніння смужки.

г) Щоб відрізнити сплави “білого золота” рецептури “золото + срібло + паладій” від тих, що містять нікель та цинк, на смужки діють реактивом “хлорне золото”:

- на сплави “білого золота” із вмістом паладію реактив хлорного золота не діє;

- у випадку сплавів із нікелем та цинком утворюється золотисто-жовтий осад (при випробуванні сплавів золота 750 ‰ утворення осаду відбувається дуже повільно).

Визначення сортаменту сплавів “білого золота” здійснюють за допомогою реактиву на золото 750 ‰:

- сплави платини дії цього реактиву не піддаються;
- на смужці золото-срібно-паладієвих сплавів золота 583/585 ‰ досить швидко утворюється темний осад з синюватим відливом;

- смужки сплавів золота 583/585 ‰ із вмістом нікелю та цинку швидко розчиняються;

- на смужках сплавів золота 750 ‰ повільно утворюються осад коричневого кольору (сплави із вмістом нікелю та цинку забарвлюються більш інтенсивно);

д) Якісне визначення платини та її сплавів здійснюють при підвищеній температурі за допомогою реактиву “йодистий калій 10 ‰”. Утворюються жовті осад дикалій гексахлорплатинату, які в присутності у

сплавів паладію, родію та іридію, набувають оранжевого, брудно-зеленого або коричневого відтінку, відповідно.

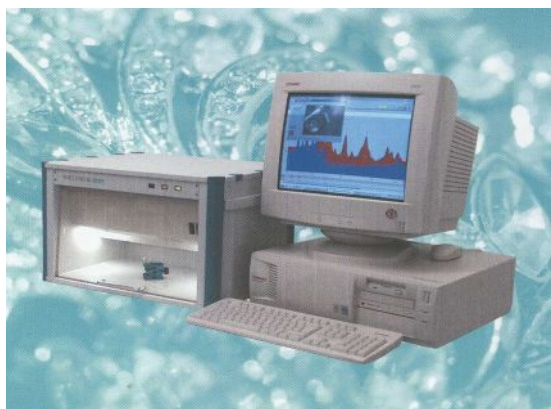
е) На сплави спеціальних сталей кислотні реактиви, призначені для випробування сплавів золота, не діють. Реактив “йодистий калій 10 %” при кімнатній температурі з ними також майже не реагує (утворюється малопомітний осад). При нагріванні характерний для платини жовтий осад при випробуванні сталей не утворюється. У цьому випадку на смужку сплаву на пробірному камені наносять краплю розчину розведеної вчетверо сульфатної кислоти і нагрівають. Протягом $5 \div 10$ хвилин смужка розчиняється, що свідчить про відсутність дорогоцінного металу і дозволяє класифікувати метал як спеціальну сталь.

Слід сказати, що всі зазначені методи випробувань розроблялися для визначення традиційних стандартних сплавів. В останній час у зв'язку із значним розвитком металургії дорогоцінних металів ювелірного призначення та широкого впровадження лігатурних добавок, на ринку з'явилася величезна кількість сплавів, що в канони випробувань на пробірному камені не вписуються. В таких випадках незамінним інструментом пробірівців мають стати інструментальні методи аналізу, в першу чергу рентгенофлуоресцентні спектрометри, які дозволяють швидко і без завдання виробам шкоди провести ідентифікацію майже всіх присутніх у сплаві компонентів, а також одночасно здійснити напівкількісну оцінку їх масової частки.

Саме цей метод набуває все ширшого використання в пробірних лабораторіях в практиці попередньої оцінки якості ювелірних сплавів і, як і метод випробувань на пробірному камені, рекомендований для визначення однорідності партій виробів, що надходять на випробування і клеймування.

3.4. Рентгенівська флуоресценція

Рентгенівське випромінювання



Рентгенівська спектроскопія, розділ спектроскопії, який вивчає спектри випромінювання (емісійні) та поглинання (абсорбційні) рентгенівського випромінювання, тобто електромагнітного випромінювання в області довжин хвиль $10^{-2} \div 10^2$ нм. Рентгенівську спектроскопію використовують для вивчення природи хімічного зв'язку та кількісного аналізу речовин (рентгенівський спектральний

аналіз). Цим методом можна досліджувати всі елементи (починаючи з літію) в сполуках, які знаходяться в будь-якому агрегатному стані.

Як і спектроскопія оптична, рентгенівська діє на принципі вимірювання інтенсивності емісії, абсорбції, розсіювання та дифракції електромагнітного випромінювання. Серед інших методів спектрального аналізу саме рентгенівські методи дають найбільш корисну інформацію про будову та структуру матерії.

Рентгенівські промені за сутністю своєю є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням, генерованим внаслідок гальмування високоенергійних електронів або електронних переходів з участю електронів внутрішніх електронних оболонок атомів. Як і всі хвилі, вони характеризуються частотою ν та довжиною хвилі λ , які зв'язані співвідношенням

$$\nu\lambda = c$$

де c – швидкість світла $= 2.998 \times 10^8$ м/с.

Рентгенівське випромінювання, має ту ж природу, що й інші види електромагнітного випромінювання (радіохвилі, теплове, світлове, ультрафіолетове), але порівняно з іншими видами характеризується найбільшою частотою та найменшою довжиною хвилі. Воно утворює короткохвильову частину спектру електромагнітного випромінювання. Рентгенівським вважають випромінювання з довжинами хвиль в діапазоні від приблизно 10^{-5} до приблизно $100 \text{ \AA}$ (ангстрем). В рентгеноскопії для хімічного елементарного аналізу використовується переважно випромінювання з довжиною хвилі в діапазоні від 0.1 до $25 \text{ \AA}$.

Окремий квант електромагнітного випромінювання має енергію

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Наприклад, хвилі електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі $10 \text{ \AA}$ мають енергію 12400 eV . Для рентгенівського елементарного аналізу використовується головним чином діапазон випромінювання з енергією квантів від 0.6 keV ($\lambda = 20 \text{ \AA}$) до 50 keV ($\lambda = 0.2 \text{ \AA}$).

Безперервний спектр випромінювання. Джерела рентгенівського випромінювання, подібно випромінювачам в ультрафіолетовій та видимій області спектру, можуть генерувати як дискретні частоти, так і безперервний спектр. Найчастіше з цією метою використовують рентгенівські трубки. Принципова конструкція трубки показана на рисунку 2.4.

Потік гамма-променів



Зазвичай вона являє собою трубку, в середині якої підтримується глибокий вакуум. В трубку вмонтовано вольфрамовий катод та мідний анод. Останній зазвичай представляє масивний блок, на поверхню якого напресовано або наварено матеріал мішені – вольфрам, хром, мідь, молібден, родій, срібло, залізо або кобальт. Для розігріву катоду та прискорення електронів в напрямку мішені, змонтовані окремі електричні ланцюги. Ланцюг розігріву є засобом регулювання інтенсивності емітованих рентгенівських променів, потенціал прискорення емітованих електронів (на початку вивчення явища рентгенівського випромінювання вони отримали назву "катодні промені") визначає довжину хвилі випромінювання.

Рентгенівське випромінювання виникає як наслідок гальмування катодних променів в рентгенівській трубці. Електрони, що генеруються розігрітим до високих температур катодом, прискорюються в електричному полі в напрямку аноду (мішені) при потенціалах до 100 кВ. При зіткненні частина енергії електронного пучка вивільняється у вигляді рентгенівського випромінювання. Як наслідок, трубка генерує фотони. За певних умов, випромінювання має безперервний спектр, форма котрого показана на рисунку 2.5.

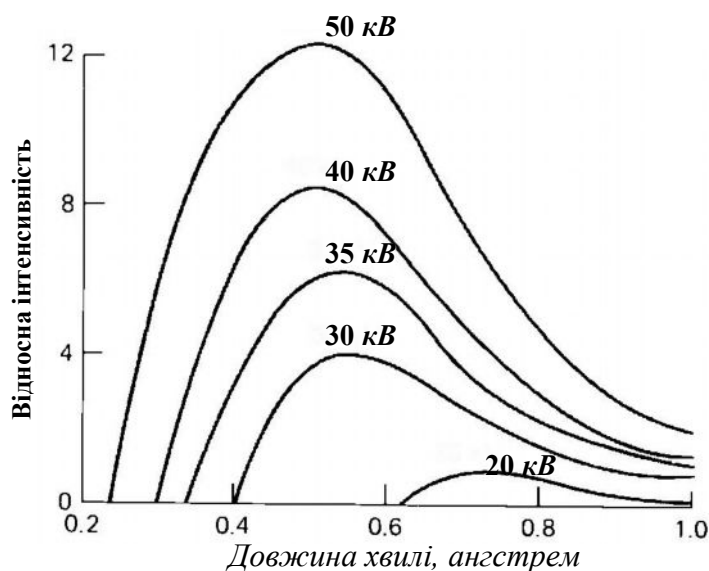


Рис. 2.5. Розподіл інтенсивності безперервного спектру випромінювання рентгенівської трубки з вольфрамовою мішенню

При кожному зіткненні електрони гальмуються з виділенням фотонів рентгенівської частоти. Енергія фотону дорівнює різниці в кінетичній

енергії відповідного електрону до і після зіткнення. Оскільки в загальному випадку електрони пучка гальмуються в серії зіткнень, результуючі втрати кінетичної енергії раз від разу відрізняються, результатом чого є генерування безперервного спектру рентгенівського випромінювання.

Множинність спектру випромінювання атома видна з рисунку 2.6. Група ліній з коротшою довжиною хвилі отримала назву К-серії, інша – L-

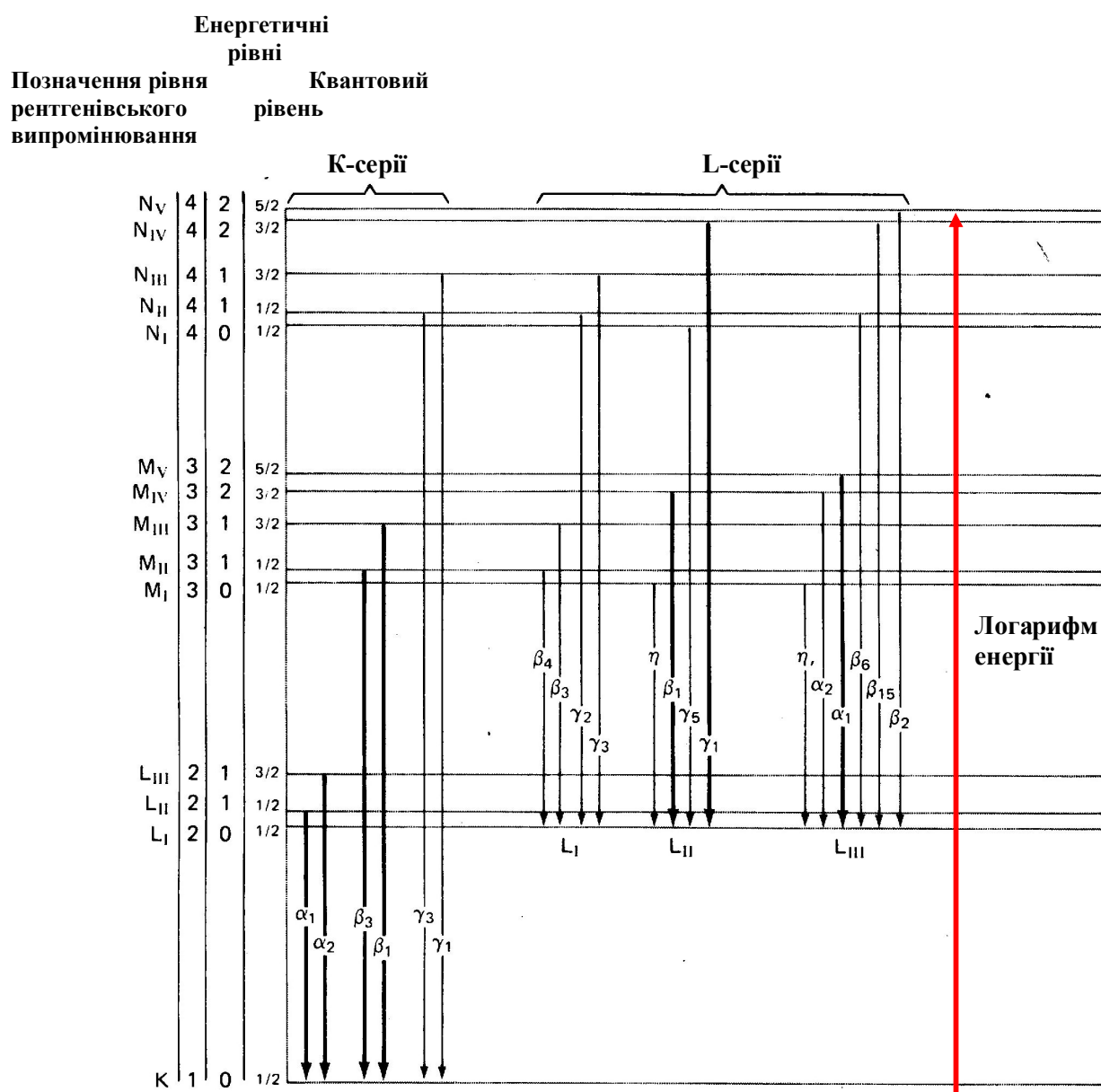


Рис. 2.6. Енергетична діаграма електронних переходів, що приводять до випромінювання рентгенівських квантів. Більш інтенсивні лінії показані жирними стрілками

серії (походять від скорочень німецьких слів *kurtz* та *lang*, якими позначають короткі та довгі хвилі, відповідно).

Максимальна енергія, емітована фотонами рентгенівського діапазону, відповідає миттєвій зупинці електрону до нульової кінетичної енергії одиничного зіткнення:

$$h\nu_0 = hc / \lambda_0 = V \times e$$

де: h постійна Планка,

ν_0 максимальна частота випромінювання,

c швидкість світла,

λ_0 найменша довжина хвилі короткохвильового випромінювання,

$V \times e$ добуток прискорюючої напруги на заряд електрону.

Останній вираз відомий як закон Дуетейна-Ханта (Duane-Hunt). Після підставлення числових значень констант, останній вираз набуває форми

$$\lambda_0 = 12.398 / V$$

де λ_0 та V мають розмірність ангстремів та вольт, відповідно.

Видно, що найбільш короткохвильове випромінювання К-серії з найбільшою енергією квантів відповідає переходам електронів із зовнішніх орбіталей на К-рівень і характеризується найбільшою енергією (найкоротшою довжиною хвилі). L-серія, що відповідає переходу електронів на другий основний енергетичний квантовий рівень. Слід мати на увазі, що показана на рисунку енергетична складова носить логарифмічний характер. Відповідно, відстань між К та L-рівнями є значно більшою, ніж це здавалося б з діаграми.

Подібні наведені на рисунку енергетичні діаграми характерні для всіх елементів з достатньою кількістю електронних оболонок. Різниця у відстані між енергетичними рівнями регулярно зростає із зростанням заряду ядра, відповідно К-випромінювання із зростанням атомного номеру зміщується в стону більш короткої довжини хвилі. Паралельно це відображається у зростанні напруги, необхідної для переведення атому у збуджений стан.

3.5. Характеристичні лінії рентгенівського спектру

Рентгенівські спектри обумовлені переходами електронів внутрішніх оболонок атомів. Розрізняють гальмівне та характеристичне рентгенівське випромінювання. Перше виникає при гальмуванні заряджених частинок (електронів), які бомбардують мішень в рентгенівських трубках, і має безперервний спектр. Характеристичне випромінювання випускають атоми мішені при зіткненні з електронами (первинне випромінювання) або з рентгенівськими фотонами (вторинне або флуоресцентне випромінювання) в результаті таких зіткнень з однієї із внутрішніх оболонок атому вилітає електрон та утворюється вакансія, котру заповнює електрон з іншої (внутрішньої або зовнішньої оболонки. При цьому атом випромінює квант характеристичного рентгенівського випромінювання, що приводить до появи характеристичних для металу анода дискретних ліній випромінювання (рис. 2.7).

При цьому безперервна складова результуючого спектру, генерованого молібденовою мішенню, є ідентичною отриманій при використанні вольфрамової пари "катод – анод", що підтверджує положення про незалежність спектру рентгенівського випромінювання від матеріалу мішені. Однак, на безперервний спектр випромінювання в даному випадку накладаються характерні піки випромінювання. Така поведінка є типовою для елементів з атомними номерами, більшими за 23.

Елементи з атомними номерами меншими за 23, генерують тільки К-лінії. Більш важкі елементи крім того генерують лінії М-, N- та більш

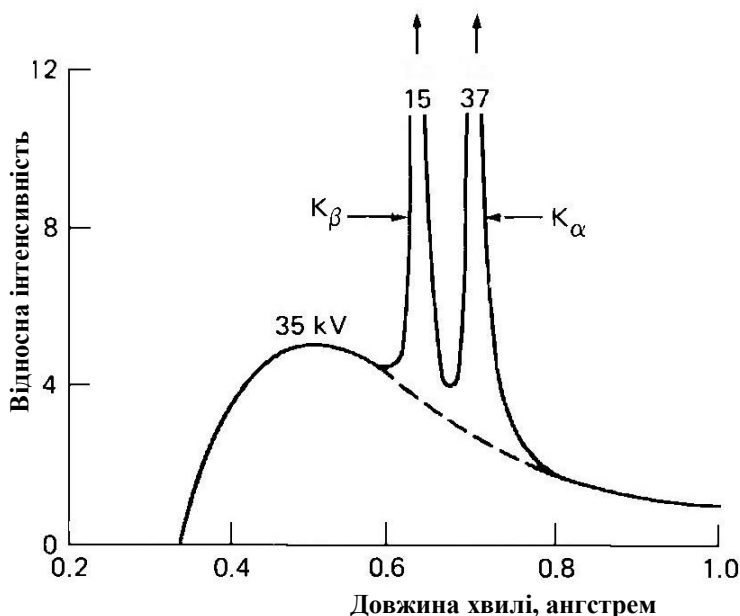


Рис. 2.7. Лінійчастий спектр трубки з молібденовою мішенню

високих серій. Однак їх інтенсивності є незначними і практичного застосування в спектрометричній практиці ці електронні переходи не знайшли.

Важливо зазначити, що для всіх елементів крім найлегших з малою кількістю електронних оболонок довжина хвилі характеристичного випромінювання залежить лише від структури внутрішніх електронних оболонок, екранираних від впливу зовнішніх факторів, і тому не залежить від фізичного та хімічного стану випромінюючої речовини. Таким чином вивчення форми рентгенівського спектру дозволяє з великою точністю визначити повний набір елементів, присутніх у досліджуваному зразку.

3.6. Фізичні основи методу РФА

Коли енергія первинного випромінювання від рентгенівської трубки або джерела радіоактивного випромінювання потрапляє на зразок матеріалу, гамма-кванти можуть або поглинутися атомом або розсіятися по об'єму матеріалу. Процес, в якому енергія гамма-випромінювання поглинається атомом шляхом її передавання найглибшим електронам, називається

“фотоелектричним ефектом”. Якщо первинне рентгенівське випромінювання має достатню енергію, може відбуватися іонізація атомів: вибивання з атому одного або більшої кількості щільно утримуваних електронів внутрішніх орбіталей під дією фотонів, генерованих джерелом первинного рентгенівського опромінювання (рисуюнок 2.8).

Найвища вірогідність абсорбції фотону досягається, коли його енергія точно дорівнює (є резонансною) енергії, необхідній для вибивання електрону на периферію атома (відповідає випадку, коли кінетична енергія вибитого електрона наближується до нуля). Вибивання електронів із внутрішніх електронних оболонок створює вакансії та переводить атом в

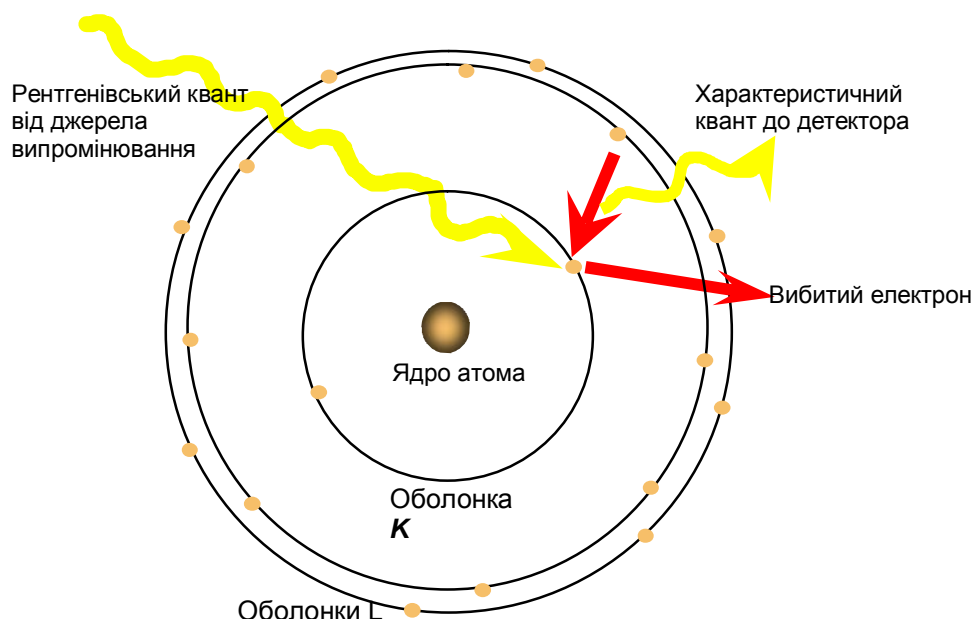


Рис. 2.8. Схема утворення флуоресцентного випромінювання

нестабільний стан, внаслідок чого електрони з вищих орбіталей “провалюються” на нижчу орбіталь та заповнюють утворену дірку в електронній структурі.

Через короткий проміжок часу генерований йон повертається в основний стан, проходячи при цьому серію електронних переходів, які характеризуються випромінюванням енергії рентгенівської частоти (флуоресценцією). Коли атом повертається в стабільне положення, електрони з зовнішніх оболонок перескакують на внутрішні орбіталі, випромінюючи в процесі електронного переходу характеристичне рентгенівське випромінювання з енергією, що дорівнює різниці енергій електрону на відповідних орбіталях. У випадку молекулярної флуоресценції, збуджена молекула може повернутися в стаціонарний стан комбінованим шляхом, що включатиме декілька електронних переходів і в цьому випадку спектр випромінювання набуває складного вигляду з появою

великої кількості піків флуоресценції. Спектр вторинного рентгенівського випромінювання містить, таким чином, набір піків характеристичної для даного сорту атомів частоти, що зокрема може бути проілюстровано на прикладі спектру трикомпонентної неіржавіючої сталі (рис. 2.9). При проходженні подібних процесів відбувається головним чином $L \rightarrow K$ електронний перехід, який традиційно позначають K_{α} , відповідно електронний перехід $M \rightarrow K$ позначають K_{β} та перехід $M \rightarrow L$ позначають L_{α} і т. ін. Кожному з цих флуоресцентних переходів відповідає фотон характеристичної енергії, рівній різниці енергій початкової та заключної

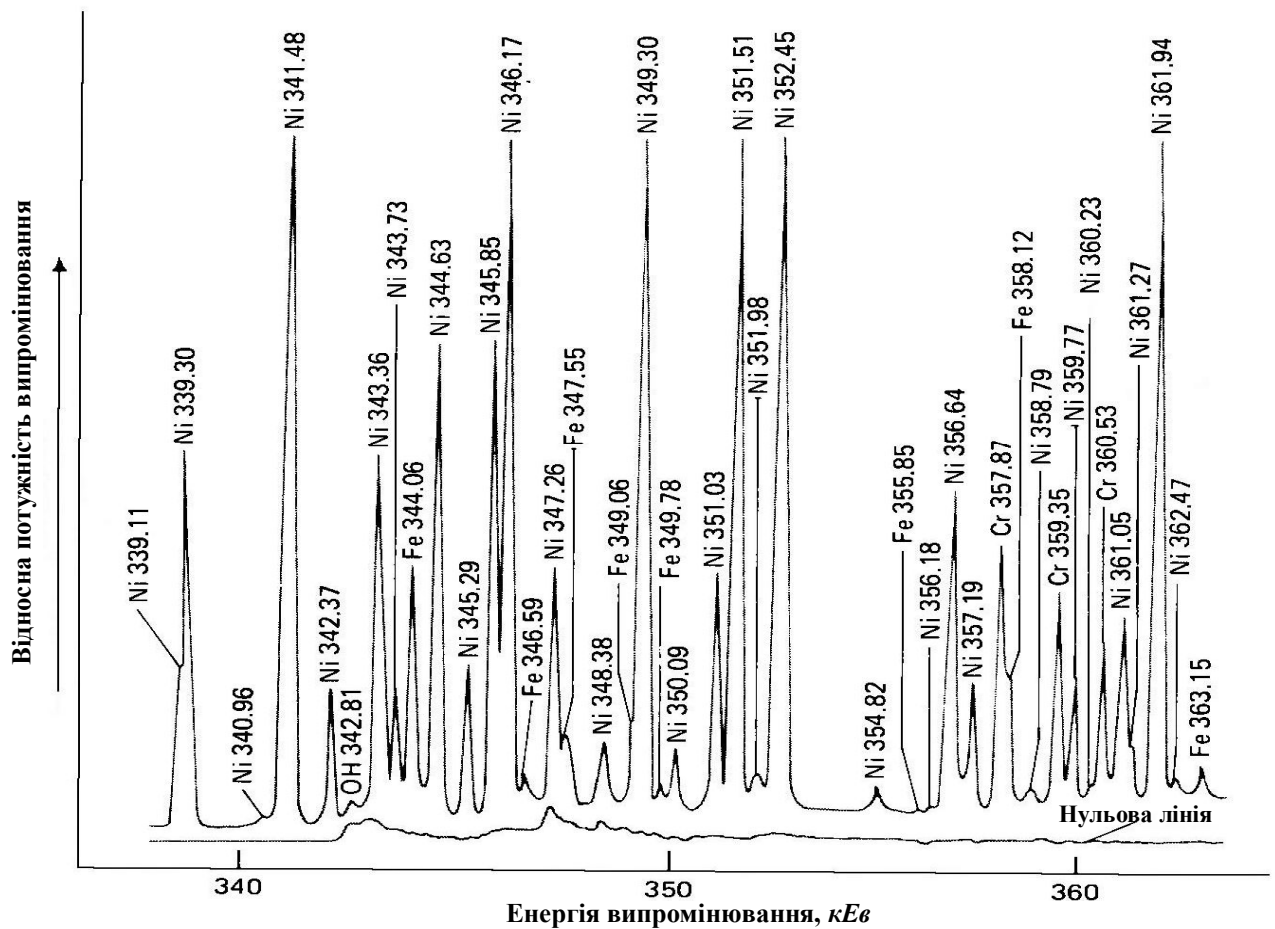


Рис. 2.9. Енергетична діаграма фотолюмінесцентної системи

орбіталей. Довжина хвилі флуоресцентного випромінювання може бути розрахованою за законом Планка:

$$\lambda = h \times c / E$$

Довжина хвиль флуоресцентного випромінювання завжди є дещо більшою, ніж у випадку абсорбції через те, що іонізація вимагає повного виходу електрону з атому, а флуоресценція є результатом внутрішніх електронних переходів з вищого енергетичного рівня на нижчий. Таке

явище отримало назву **зсуву Стокса**. Наприклад, абсорбція енергії К-електронами атому срібла відбувається при поглинання квантів з довжиною хвилі 0.485 ангстрема, в той час, як емісія відповідає К-лініям з довжиною хвилі 0.497 та 0.559 ангстрем.

Важливо також відмітити, що положення характеристичних ліній всіх елементів крім найлегших не залежать від фізичного та хімічного стану речовини, тому що випромінювання енергії пов'язане з переходами електронів внутрішніх електронних оболонок, які участі в утворенні хімічного зв'язку не приймають.

Коефіцієнт екстинкції. Явище випромінювання атомом електромагнітної енергії пов'язано із збудженням електронних оболонок атомів, що входять до складу матеріалу. проявляється воно як в газоподібному, так і в рідкому та твердому стані речовини. Найпростіше спостерігати його прояв в газоподібному стані. Наприклад, 3s електрони парів натрію можуть бути збудженими до стану 3p поглинанням квантів, що відповідають довжині хвилі 589.6 та 589.0 нм. Через $10^{-5} \div 10^{-8}$ секунди електрон повертається в стаціонарне положення, випромінюючи при цьому у всіх напрямках кванти тієї ж енергії. Такий тип випромінювання, при котрому поглинута електромагнітна енергія випромінюється без зміни частоти, відома як *резонансне випромінювання, або резонансна флуоресценція*. Якщо випромінювання відбувається в рентгенівському діапазоні частот, флуоресценцію називають *рентгенівською*.

На форму спектрів мають вплив і такі фактори, як температура (особливо характерно для рідких систем) та ближнє оточення флуоресцюючих атомів. В першому випадку це пояснюється тим, що при зростанні температури збільшується кількість зіткнень молекул, що сприяє спрощенню втрати атомами та молекулами надлишку енергії. В другому – інтенсивність флуоресценції молекули зменшується за рахунок впливу сусідніх важких атомів (див підрозділ “Матричні ефекти”).

Структура випромінювання може бути проаналізованою як шляхом сортування фотонів за рівнем енергії (енергодисперсійний аналіз), так і класифікацією довжини хвиль випромінювання (дисперсійний аналіз за ознакою довжини хвилі). Будучи розсортованою, інтенсивність кожного характеристичного випромінювання зв'язана безпосередньо з кількісним вмістом в матеріалі кожного з елементів.

Інтенсивність поглинання рентгенівського, як і інших видів електромагнітного випромінювання, з успіхом описується законом Ламберта-Бера, тобто кількісно явище абсорбції електромагнітної енергії описується рівнянням:

$$\lg (P_0 / P) = \mu \times x$$

де P_0 та P – потужності випромінювання, що потрапило на зразок матеріалу, та пройшло крізь нього, відповідно,

x товщина шару матеріалу, що генерує флуоресцентне випромінювання,

μ постійна, що називається лінійний коефіцієнт поглинання.

Остання константа є характеристичною для елементу і дозволяє охарактеризувати кількість атомів на шляху випромінювання.

Більш зручним способом написання закону Ламберта-Бера є:

$$\lg(P_0 / P) = \mu_m \times \rho \times x$$

де ρ густина матеріалу

μ_m масовий коефіцієнт поглинання

Остання константа **не залежить** від фізичного та хімічного стану елемента, а лише від індивідуальної структури електронних оболонок. Таким чином, аналіз енергій піків дозволяє ідентифікувати присутні у зразку елементи (якісний аналіз), а по інтенсивності отриманих при аналізі піків можна розрахувати з певним наближенням співвідношення або абсолютну концентрацію присутніх у зразку елементів (напівкількісний або кількісний аналіз). На підставі викладеного, найбільш прийнятним здається спосіб аналізу речовин за ознакою характеристичної довжини хвиль, згідно з яким досліджуваний зразок розміщують на місці, де мала б бути мішень рентгенівської трубки. Однак цей підхід є неможливим при аналізі більшості матеріалів. Натомість в практику ввійшов метод збудження опроміненням матеріалу пучком рентгенівських променів, генерованих рентгенівською трубкою або джерелом радіоактивного випромінювання та реєстрація вторинного випромінювання, що супроводжує повернення атому в стаціонарний стан. Генероване джерелом R випромінювання потрапляє на досліджуваний зразок P (рис. 2.10).

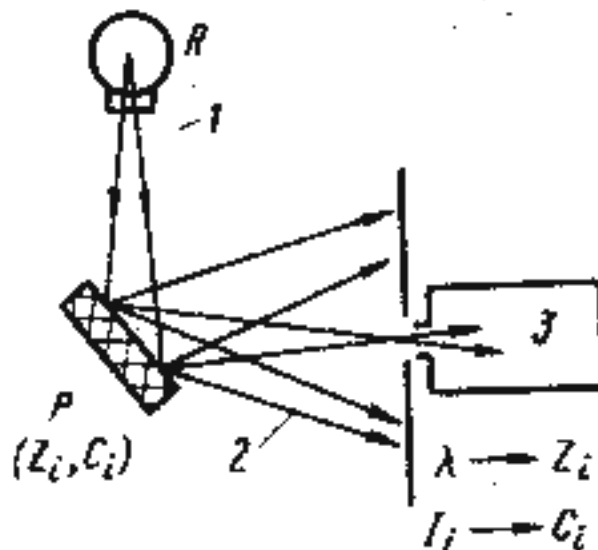


Рис. 2.10. Принципова схема виконання аналізу методом рентгенівської флуоресценції: 1 – первинне рентгенівське випромінювання, 2 – вторинне рентгенівське випромінювання, 3 – спектрометр

В результаті цієї взаємодії зразок випромінює вторинне рентгенівське випромінювання. Процес емісії характеристичних вторинних гамма-квантів отримав назву *рентгенівської флуоресценції*, а метод аналізу з використанням рентгенівської флуоресценції отримав назву *рентгенофлуоресцентної спектроскопії*.

При виконанні аналізу всі присутні у зразку елементи одночасно випромінюють фотони характеристичної для кожного сорту атомів частоти. Для встановлення концентрації будь-якого з них необхідно із загального потоку випромінювання, що надходить від проби, виділити випромінювання такої довжини хвилі, яка є характеристичною для досліджуваного елементу. Це досягається розкладенням сумарного потоку випромінювання та отриманням спектру.

Способи отримання рентгенівського випромінювання

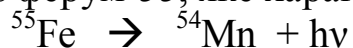
При аналітичних визначеннях рентгенівське випромінювання зазвичай отримують трьома способами:

- бомбардуванням металевої мішені електронами високої енергії;
- експонуванням речовини під випромінюванням первинного потоку гамма-променів з метою генерування вторинного, флуоресцентного, потоку рентгенівських променів;
- використанням джерела радіоактивного випромінювання, що генерує рентгенівські промені внаслідок розкладу атомів радіоактивних ізотопів.

Використання джерела радіоактивного випромінювання. Залежно від застосування, метод може застосовуватися з використанням в якості джерела енергії не тільки рентгенівського випромінювання, але й інших джерел збудження, наприклад, альфа-частинок, протонів, або високоенергетичних електронних пучків. Явище рентгенівської флуоресценції широко використовується при хімічному аналізі, особливо в сфері дослідження металів, скла, кераміки і будівельних матеріалів, а також при дослідженнях в геохімії, судово-медичній експертизі та археології.

В практиці в якості джерела гамма-випромінювання, зокрема, знайшли радіоактивні ізотопи. Випромінювання ними тотожних рентгенівським променям гамма-променів є наслідком процесів, що протікають всередині атомного ядра. В багатьох випадках процеси α - та β - емісії приводять до переходу ядра у збуджений стан. При поверненні ядра в стаціонарний стан ядро генерує гамма промені одної або декількох частот. Процес супроводжується захопленням ядром електрону і утворення нового

хімічного елементу з наступним меншим атомним номером. На базі цього явища з використанням штучно вироблених радіоактивних ізотопів були розроблені дуже зручні для використання в певних застосуваннях джерела моноенергетичного рентгенівського випромінювання. Найбільш відомим з них є ферум-55, яке характеризується періодом напіврозкладу 2.6 роки



і генерує випромінювання з довжиною хвилі 2.1 ангстрєми. В таблиці 3.5 крім того наведені інші джерела рентгенівського випромінювання, що знайшли використання в практичних застосуваннях.

Таблиця 3.5

Радіоізотопні елементи, що використовуються при аналізі матеріалів

Ізотоп	Період напіврозкладу	Енергія випромінювання, <i>кЕВ</i>	Збуджувані елементи
^{55}Fe	2.7 роки	5.9	Al – Cr
^{57}Co	270 днів	6.4 14.4 122 136	< Cf
^{109}Cd	1.3 роки	22.2 88	Ca – Tc W-U
^{241}Am	470 років	14-21 26	Sn - Tm

3.7. Галузь використання РФА

Метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії широко використовується при якісному і кількісному поелементному аналізі докїлля, біологічних, промислових та інших зразків. Порівняно з іншими конкурентними методами аналізу він має переваги в тому, що є швидким, неруйнівним, недорогим та дозволяє визначати масові частки багатьох елементів одночасно. Тому рентгенофлуоресцентним визначенням надають перевагу при польових застосуваннях та серійному промислового контролю технологічних процесів.

Обумовлені сучасним технічним та методичним рівнем його розвитку можливості застосування даного методу можна в загальних рисах обрисувати наступним чином:

1. Аналіз можливий для всіх елементів періодичної системи, починаючи з елемента з порядковим номером $Z = 9$ (фтор) та в особливих випадках з елемента №6 (вуглець).

2. Рентгенофлуоресцентний метод дозволяє здійснювати кількісний аналіз в області концентрацій, починаючи з $1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-4} \%$ (зверху область концентрацій не обмежена, тобто можливий аналіз аж до 100 %).

3. Точність аналізу досягає $0.1 \div 0.5 \%$. Тут абсолютна похибка найчастіше дорівнює порядку величини граничної концентрації, що визначається, $-1 \times 10^{-2} \div 1 \times 10^{-4} \%$).

4. Швидкість виконання аналізу дуже висока (час на визначення одного зразку може бути зниженим до приблизно 1 хвилини).

5. Можливий аналіз компактних, порошкоподібних та рідких зразків.

6. Прилади для аналізу визначають зазвичай середнє значення на плоскій поверхні зразку, а глибина зразку, на якій здійснюється аналіз, складає максимально $0.1 \div 0.2$ мм від поверхні.

Інтенсивність зареєстрованої флуоресценції залежить від стану поверхні. Вирішальну роль відіграє шорсткість поверхні, тобто глибина рисок, що утворюються при обробці поверхні та їх орієнтація по відношенню до напрямку опромінення. Як розрахунки, так і результати експериментальних визначень, показують, що при розташуванні канавок паралельно напрямку рентгенівських променів інтенсивність флуоресценції мало відрізняється від тієї, що може бути отримана від “ідеально рівної поверхні”. Навпаки, якщо риси розташовані перпендикулярно до ходу променів в спектрометрі, нерівності впливають більшою мірою, оскільки виникають помітні ефекти затінення та розсіювання. На рисунку 2.11 показана залежність інтенсивності флуоресценції (виражений в одиницях масової частки золота) сплаву дорогоцінного металу від зернистості наждачного паперу та орієнтування зразку відносно напрямку опромінення.

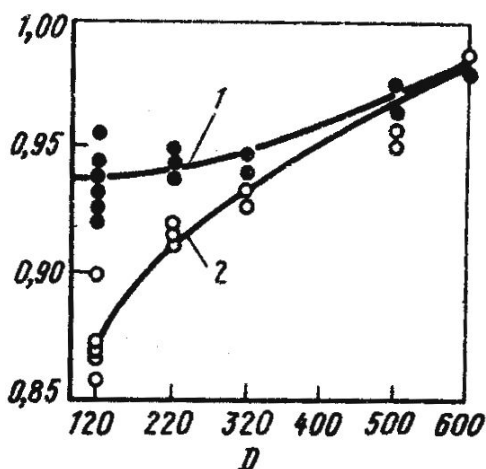


Рис. 2.11. Інтенсивність флуоресценції золота в таблетці свинцевого сплаву, визначена залежно від шорсткості та орієнтування

текстури поверхні відносно напрямку опромінення (1 – паралельно ходу променів, 2- перпендикулярно ходу променів)

Для переведу атома в збуджений стан необхідне джерело випромінювання з енергією, достатньою для виривання електронів із внутрішніх електронних оболонок. При польових дослідженнях для цього зручно користуватися радіоізотопним джерелом випромінювання. Найбільш широко вживаними радіоізотопними джерелами первинної енергії є ^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd та ^{241}Am . Такі джерела емітують гамма-кванти певної енергії, так що при їх використанні, як вказувалося, можна збуджувати лише обмежену кількість атомів:

Таким чином, для збудження широкого кола матеріалів необхідно використовувати комбінацію радіоізотопних джерел випромінювання, або, краще, використовувати джерело безперервного спектру рентгенівських променів, наприклад, рентгенівські трубки. Їх вихідна енергія може бути легко налагоджена відповідно до мети дослідження. Крім того, при їх роботі може бути реалізована дуже висока енергія. Рентгенівські трубки оперують при високій напрузі (типово в діапазоні 20÷50 кВ), що дозволяє отримати більш чи менш безперервний спектр. Це, в свою чергу, дозволяє реалізувати збудження широкого кола атомів.

На рисунку 2.12 схематично показаний принцип дії рентгенофлуоресцентних спектрометрів.

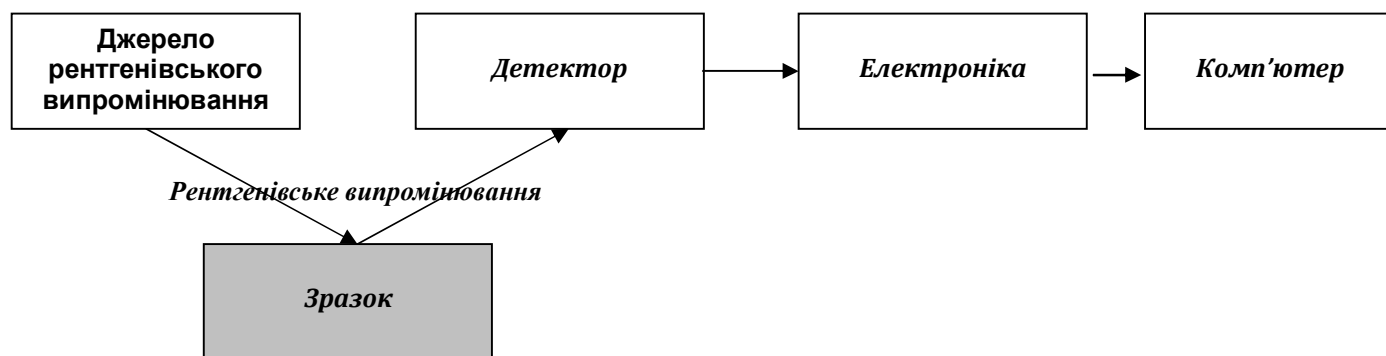


Рис. 2.12 Принцип дії рентгенофлуоресцентного спектрометра

3.8. Вимоги до достовірності результатів на РФА

Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз потребує калібрування вимірювального обладнання безпосередньо перед початком вимірювань, яке може бути здійсненими двома головними способами: емпірично та за методом "фундаментальних параметрів".

В переважній більшості рентгенофлуоресцентних визначень, для калібрування обладнання використовують стандартні зразки. Тому цей метод аналізу можна розглядати як порівняльний. Зразок може бути прийнятий за стандартний, якщо він відповідає ряду вимог:

1. Концентрація хімічних елементів відома з мінімально можливою похибкою. Число елементів у зразку залежить від методу оцінки. Найпростіше стандартні зразки виготовити сплавленням елементів (наприклад металеві сплави), або приготуванням відповідних розчинів при дослідженнях рідких зразків. У цих випадках обмеженням може біти тільки неповна змішуваність компонентів.

При дослідженнях мінералогічних препаратів приготування стандартів сильно ускладнене. Вони є придатними тільки у випадку, коли їх мінералогічна структура та інші властивості відповідають структурі та властивостям досліджуваного матеріалу.

2. Для стандартних та досліджуваних зразків повинен бути застосованим єдиний метод виготовлення. Наприклад, для твердих зразків з метою досягнення однакової структури та шорсткості необхідна однакова обробка поверхні. При обробці порошкоподібних зразків виявляється, що спосіб подрібнення досліджуваного матеріалу та параметри пресування (тиск, тривалість пресування) значно впливають на інтенсивність флуоресценції.

3. Серія стандартних зразків повинна складатися з достатньо великої кількості одиниць, щоб можна було отримати статистично надійні коефіцієнти регресії в емпіричних співвідношеннях “концентрація – інтенсивність”. Масова частка досліджуваних компонентів в них в робочій області концентрацій повинна розподілятися можливо рівномірно.

Важливою умовою правильності калібрування є дотримання близької геометрії і морфології зразку та калібрувального стандарту (розподіл розміру часток, гетерогенності та стану поверхні). Отримані таким чином спектри матеріалів є достатньо близькими і для розрахунку можна використовувати ті ж емпіричні коефіцієнти перерахунку, що й для матеріалу відомого складу (стандарту), отримуючи результат високого ступеню відповідності.

Альтернативним описаному є “безстандартний” метод обрахунку результатів (за методом “фундаментальних параметрів”). В цьому разі використовуються введені в програмне забезпечення алгоритми, які описують фізику відгуку детектора на флуоресценцію чистих елементів. При такому варіанті необхідно знати типовий склад матеріалу та вводити в розрахунки необхідні корективи за результатами калібрування приладу з використанням єдиного стандартного зразку приблизно відповідного складу.

Дисперсія. Емісійні рентгенівські лінії дуже тонкі, тому кут відбиття флуоресцентного випромінювання повинен бути зафіксованим з високою точністю. При виконанні дисперсійного аналізу за ознакою довжини хвилі емітовані матеріалом зразку гамма-кванти направляють на пристрій, що

називається монохроматором. Зазвичай це – відполірований кристал у поєднанні з детектором, розташовані показаним на рисунку 2.13 чином:

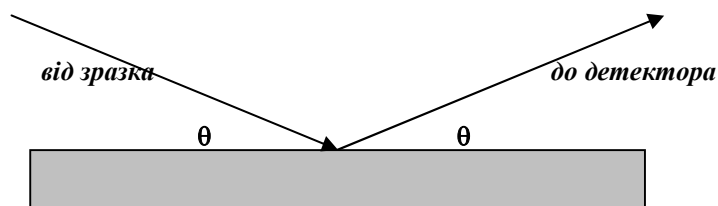


Рис. 2.13. Умови дифракції при проведенні визначення

Найкращі дифракційні властивості через практичну відсутність власної флуоресценції отримують при використанні кристалів, утворених легкими елементами. Кристали, що містять більш важкі елементи (починаючи приблизно з титану), також мають хороші дифракційні властивості, але вони флуоресцують й самі, що призводить до появи інтерференційних завад. Також не можуть із задовільними результатами бути використані нестійкі до впливу атмосферних умов та нестійкі в часі кристали, наприклад такі, що розчиняються у воді, є леткими, тощо. Зазвичай в якості дифракційного матеріалу використовують кристали літій фториду, амоній дигідрофосфату, металевого германію, графіту, індій антимоніду, калій гідрофталату, талій (I) гідрофталату.

Варіюючи кути нахилу падіння та відбиття кристалу, можна виділити навіть дуже вузьку довжину хвилі рентгенівського випромінювання. Обрана довжина хвилі характеризується рівнянням Брегга:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin(\theta)$$

де d – відстань між шарами атомів, паралельних поверхні кристалу.

Реєстрація. При виконанні рентгенофлуоресцентного аналізу, дисперсія та реєстрація є, як описано вище, окремими операціями. При аналізі за ознакою довжини хвилі випромінювання виділеної монохроматором хвилі індивідуальної довжини поступає в детектор, який рахує кількість флуоресцентних фотонів. Конструкція детектора є подібною конструкції лічильника Гейгера: центральний електрод знаходиться під напругою (типово +1700 В) відносно електропровідних стінок камери. Проходження кожного фотону генерує каскад струму через об'єм лічильної камери. Сигнал підсилюється та накопичується в цифровому лічильнику і на підставі кількості зареєстрованих імпульсів вираховуються аналітичні дані.

3.9. Інтенсивність вторинного випромінювання

Процес флуоресценції є малопродуктивним, тому вторинне випромінювання є значно слабшим від того, що надходить від рентгенівської трубки. Крім того, вторинне випромінювання легких елементів характеризується низькою енергією (великою довжиною хвилі) та має малу проникну здатність і значно послаблюється при проходженні через

повітря. Внаслідок дії цих факторів, при аналізі, особливо легких елементів, шлях від трубки до детектора для підвищення ефективності оформлюється в зоні глибокого вакууму (залишковий тиск близько 10 Па – менш, ніж 0.01 мм рт. ст.). На практиці це означає, що більшу частину робочих деталей приладу необхідно розміщувати у вакуумній камері. Проблема забезпечення їхньої працездатності в умовах глибокого вакууму, а також проблема швидкого внесення в зону вимірювань та евакуації зразків без втрати вакууму є одною з основоположних при розробці дизайну приладу. Для менш точних вимірювань, або якщо зразок при потраплянні у вакуум псується (наприклад, при дослідженні летких зразків), замість вакуумної камери може використовуватися камера з гелієвою атмосферою, де втрати інтенсивності флуоресцентного випромінювання мінімізовані.

Матричні ефекти. При аналізі матеріалів слід приймати до уваги, що флуоресцентні промені рентгенівського діапазону генеруються не тільки атомами, розташованими на поверхні, але й тими, що знаходяться в глибині проби. Як наслідок, частина квантів результуючого флуоресцентного випромінювання, проникає у внутрішні шари досліджуваного матеріалу і там частково абсорбується, частково розсіюється. Міра послаблення випромінювання залежить від складу (матриці) проби. Так, через те, що енергія флуоресцентних квантів є меншою від резонансних для даного сорту атомів, вони можуть стати резонансними для інших присутніх в системі атомів, в свою чергу абсорбуватися і бути відданими у вигляді фотонів, характерних для інших компонентів матриці. Таким чином, інтегрований коефіцієнт поглинання випромінювання для даного матеріалу визначається за всіма присутніми в пробі елементами і вплив описаного фактору приводить до заниження результатів визначення цільового елемента.

Другим небажаним явищем при виконанні аналізу є так званий ефект приросту інтенсивності, що призводить до завищення результату визначення. Природою фактору є те, що до складу зразку можуть входити елементи, чиє характеристичне випромінювання індукується розсіяним випромінюванням, маскуючи його. Натомість генероване таким чином вторинне випромінювання призводить до зростання інтенсивності аналітичної лінії матричного елемента.

3.10. Калібрування за стандартними зразками

Вплив матричних ефектів зазвичай вирішують використанням для калібрування спектрометра за стандартними зразками відомого складу, склад котрих за всіма елементами матриці має бути максимально наближеним до складу досліджуваного матеріалу. Вимірювання здійснюються в припущенні, що і абсорбція з флуоресценцією, і ефекти, що їх супроводжують, відбуваються аналогічним чином як в стандартному зразку, так і в матеріалі проби.

Використання внутрішніх стандартів.

При виконанні аналізу відповідно до цієї процедури, як в калібрувальний стандарт, так і в пробу вводять явно відсутній в оригінальному зразку елемент. Співвідношення інтенсивності флуоресценції елементу досліджуваного та введеного в якості внутрішнього стандарту використовується як аналітичний параметр. Вимірювання виконуються в припущенні, що ефекти абсорбції та розсіювання обох ліній аналогічні і що вплив матричних ефектів таким чином знівельовано.

Підготовка зразка

З метою збереження постійної геометрії збірки “трубка – зразок – детектор”, зразок зазвичай готують у вигляді плоского диску, типово діаметру $20 \div 50$ мм. На рисунку 3.14 для прикладу показана типова конструкція стандартного зразка для калібрування приладу перед вимірюваннями.

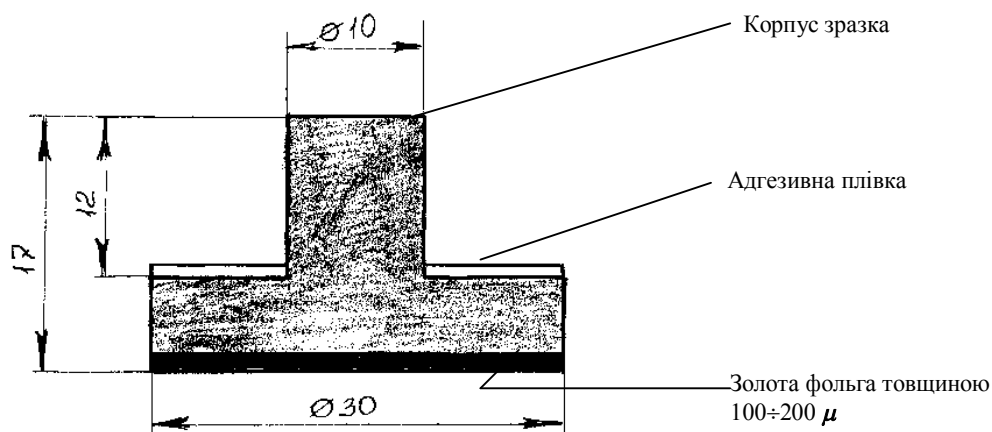
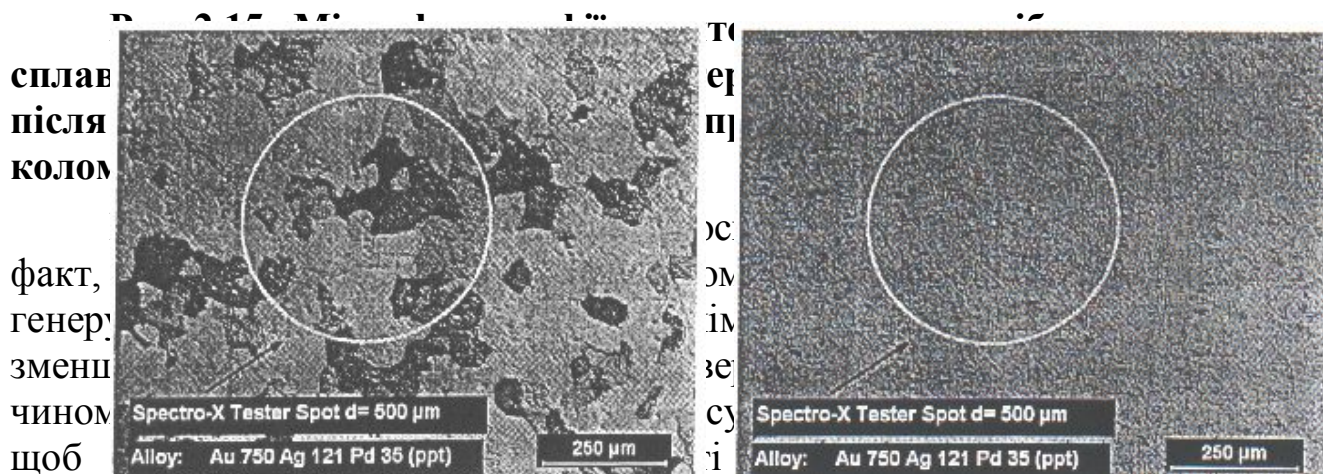


Рис. 2.14. Стандартний зразок складу золотого сплаву

Зразок розміщують на стандартизованій невеликій відстані від віконця джерела рентгенівського випромінювання. Внаслідок того, що інтенсивність випромінювання обернено пропорційна відстані, допуски для збереження відтворюваності потоку випромінювання від місця встановлення до місця вимірювання повинні бути мінімальними. Методи виготовлення диску можуть бути різними: метали можуть бути прокатаними до потрібної товщини, їх можна відполірувати, спресувати в таблетку чи розплавити і виготовити відливку з необхідною формою поверхні.

Макроскопічні ефекти нерівномірності складу зразка полягають в його негомогенності та випадкових дефектах структури поверхні. Практичний досвід показує, що бруто-склад зразків може бути близьким до ідеальності, а сам матеріал до ізотропності, але їхня поверхня завжди відрізняється від цього ідеалу, як, наприклад, показано на рисунку 2.15.



швидкістю $5 \div 20$ обертів на хвилину. Крім того, щоб запобігти впливу матеріалу основи, використовують зразки, товщина яких достатня для того, щоб повністю абсорбувати первинне випромінювання. Для елементів з високими атомними номерами для цього досить декількох долей міліметра, але для легких елементів товщина шару поглинання може досягати $30 \div 40$ міліметрів.

3.11. Використання методу в хімічному аналізі

Використання первинного рентгенівського випромінювання для збудження рентгенівської флуоресценції зразка було вперше запропоновано Глокером (Glocker) та Шрейбером (Schreiber) в 1928 році. На сьогодні метод використовується в неруйнівній аналітичній техніці, при контролі інструментів, в багатьох галузях видобувної та переробної промисловості. Найлегшим елементом, що може бути проаналізованим в принципі, є берилій, однак внаслідок інструментальних ускладнень та малоінтенсивного відгуку, кількісне визначення масової частки легших за натрій елементів являє значні складності.

Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри дозволяють здійснювати кількісний аналіз комплексних матеріалів з точністю, яка часто дорівнює, або перевищує відповідні характеристики класичних методів та деяких видів інструментальних методів аналізу. Однак, необхідні точність досягається тільки у випадку застосування калібрувальних стандартів, які для виключення впливу матричних ефектів за складом максимально співпадають із зразками як за хімічними властивостями, так і за фізичним станом.

З поправкою на матричні ефекти, метод рентгенівської флуоресценції є, вірогідно, найбільш потужним засобом хіміка-аналітика у швидкому кількісному визначенні більшості елементів в зразках комплексного складу. Слід зазначити однак, що деякі елементи, наприклад Оксиген, можна визначити тільки за різницею.

Рентгенофлуоресцентний метод знайшов широке використання при контролі якості металів та сплавів. В нагоді стала висока швидкість визначення, що дозволяє швидко вносити корективи в технологічний процес. Метод добре адаптований до використання рідких зразків, наприклад, для визначення забруднень в моторних паливах, слідових кількостей металів в стічних водах.

Метод інтенсивно використовується для визначення рівня атмосферних забруднень, отриманих, наприклад, фільтруванням визначеного об'єму повітря через мікропористий фільтр.

Використання методу при аналізі плівок

Рентгенофлуоресцентний метод дозволяє здійснювати неруйнівний аналіз тонких плівок, зокрема покриттів дорогоцінних металів на основі з кольорового металу, зокрема:

- визначення товщини зразків матеріалу, нанесеного на невизначено товсту основу
- визначення хімічного складу плівок;
- визначення товщини та хімічного складу покриття одночасно.

Калібрування спектрометра можна здійснювати з використанням як тонких, так і товстих плівок матеріалів. З технічної точки зору визначається не сама товщина, а маса матеріалу на одиниці поверхні, а товщина плівки розраховується на базі густини досліджуваного матеріалу.

Під тонкими плівками при виконанні аналізу рентгенофлуоресцентним методом розуміють зразки, які є достатньо тонкими, щоб пропустити наскрізь всі рентгенівські промені. В зразках такого типу кількість зареєстрованих детектором імпульсів лінійно зростає з товщиною зразка. Дуже тонкі плівки (товщиною до 1 мікрметра) більшості металів із зростанням товщини демонструють лінійне зростання інтенсивності вторинного випромінювання. Плівки, в спектрах котрих проявляється подібна лінійність, називають "необмежено тонкими". За наявності стандартних матеріалів, метод аналізу дуже простий і не вимагає спеціальних програм обробки даних. При аналізі необмежено тонких плівок, на відміну від "необмежено товстих" зразків, практично відсутні матричні ефекти.

Аналіз зразків, товщина котрих знаходиться в діапазоні між необмежено тонкими та необмежено товстими, являють найскладнішу категорію. Першою у цьому випадку є проблема визначення товщини шару матеріалу. Зразки цього типу демонструють логарифмічне зростання інтенсивності при наростанні товщини. Розрахунки в таких випадках здійснюють з використанням ітеративної моделі розрахунку методом фундаментальних параметрів, згідно з якою оцінка товщини здійснюється порівнянням виміряної інтенсивності з теоретичною інтенсивністю,

очікуваною для зразків заданої товщини. Ітерація продовжується доки програма не розрахує товщину, що відповідала б теоретичній інтенсивності.

Другою проблемою при здійсненні аналізу плівок є урахування впливу матричних ефектів, що проявляється при аналізі плівок проміжної товщини. Величина впливу варіюється з наростання товщини. Відповідно при розрахунку складу матеріалу в програму вводять емпіричні поправочні коефіцієнти на матричні ефекти сплавів передбачуваного складу.

Обмеження методу. При аналізі сумішей компонентів кристалічної структури, порошків мінералів можуть виникати абсорбційні ефекти, що призводять до відхилень результатів розрахунків від теорії. Коли порошок спресований в таблетку, то чим тонша його структура, тим результати точніші. Однак при цьому слід мати на увазі, що сферичні частки здатні мігрувати на поверхню в більшій мірі, ніж вуглуваті. При машинній обробці металів більш м'які компоненти сплавів мають тенденцію розмазуватися на поверхні.

Внаслідок того, що такі ефекти є наслідком штучного втручання в структуру, вони не можуть бути скомпенсовані математичним апаратом враховуються тільки порівнянням із виготовленими в тих же або приблизно тих же умовах стандартними матеріалами близького складу, а здійснене калібрування може бути застосованим лише до обмеженого кола матеріалів. Як приклад, можна навести результати раунду паралельного визначення трьох методами проби золотого сплаву одних й тих же гомогенних стандартних зразків білого золота одинадцятьма пробірними службами Європи, проведеного Європейською асоціацією пробірних служб – АЕАО. Наведені результати демонструють, що при достатньому рівні кваліфікації виконавців і при використанні цього методу можна досягти близької відповідності результатів руйнівного (купелювання) та неруйнівного рентгенофлуоресцентного методів визначень (таблиця 2.6).

Наступні корекції, що часто застосовують в наукових дослідженнях, пов'язані з нестабільністю “нульового рівня” та перекриванням ліній флуоресценції. При вимірюваннях слідових кількостей елементів, або при вимірюванні матриць змінного складу, кожного разу необхідно вводити поправку на ефект розсіювання флуоресцентних квантів поверхнею зразка. Перекривання ж ліній – загальна проблема: спектр комплексної сполуки може містити декілька сотень ліній і іноді проблему можна вирішити, досліджуючи лише частину спектру, де перекриття відсутнє, а в деяких випадках внесення поправок неминуче.

Таким чином, рентгенофлуоресцентний метод аналізу є потужним, простим та швидким інструментом ідентифікації складу матеріалів, але користування ним потребує високої професійної майстерності та неабиякого досвіду виконання вимірювань.

Таблиця 3.6

Результати аналізу стандартних сплавів "білого золота" європейськими пробірними службами

Офіс пробірної служби	Метод визначення		
	Рентгенофлуоресцентний метод	Мікрокупелювання	Спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
Золото 740 ‰			
Берн (Швейцарія)	740	740.4	742.3
Будапешт (Угорщина)	737	740.3	741.5
Дублін (Ірландія)	734	739.4	744.1
Інститут кольорових металів та металохімії (FEM, Німеччина)	743	739.6	-
Гоуда (Нідерланди)	740	740.4	740.5
Лісабон (Португалія)	738	740.2	738.9
Друскінінкай (Литва)	728	740.1	739.8
Лондон (Сполучене Королівство)	729	740.4	744.7
Опорто (Португалія)	739	740.2	739.3
Прага (Чеська республіка)	739	740.2	741.1
Шеффільд (Сполучене Королівство)	737	739.5	-
Середнє	736	740.2	740.5
Золото 750 ‰			
Берн (Швейцарія)	751	751.4	753.2
Будапешт (Угорщина)	755	750.9	750.4
Дублін (Ірландія)	757	750.6	755.4
FEM (Німеччина)	743	751.2	-
Гауда (Нідерланди)	755	751.8	752.4
Лісабон (Португалія)	752	750.6	747.6
Друскінінкай (Литва)	776	751.4	749.5
Лондон (Сполучене Королівство)	754	751.8	752.3
Опорто (Португалія)	754	751.4	749.9
Прага (Чеська республіка)	750	751.7	752.1
Шеффільд (Сполучене Королівство)	755	750.4	-
Середнє	754.7	751.4	750.7
Золото 760 ‰			
Берн (Швейцарія)	760	761.5	760.5
Будапешт (Угорщина)	757	761.2	761.5
Дублін (Ірландія)	754	760.3	763.1
FEM (Німеччина)	756	761.1	-
Гауда (Нідерланди)	765	761.7	761.8
Лісабон (Португалія)	762	760.4	758.3
Друскінінкай (Литва)	777	760.8	759.5
Лондон (Сполучене Королівство)	753	761.4	756.0
Опорто (Португалія)	761	760.9	762.8
Прага (Чеська республіка)	758	761.7	762.8
Шеффільд (Сполучене Королівство)	757	760.7	-
Середнє	761	761.2	761.0

Контрольні запитання до розділу 3

1. Основні методи визначення вмісту дорогоцінних металів у сплавах. Їхня відносна точність.
2. Методи попереднього визначення масової частки дорогоцінного металу.
3. Загальна характеристика методу випробування сплавів на пробірному камені.
4. Хімізм випробувань сплавів дорогоцінних металів на пробірному камені.
5. Порядок проведення випробувань на пробірному камені.
6. Інструментальні методи аналізу сплавів дорогоцінних металів.
7. Абсорбційні та емісійні методи спектрального аналізу в пробірній справі.
8. Принцип методу атомної абсорбції.
9. Способи атомізації проби при виконанні атомно-абсорбційних визначень.
10. Порядок виконання аналізу методом атомної абсорбції.
11. Принцип методу аналізу з використанням індукованої плазми.
12. Фізичні основи методу генерування плазми.
13. Атомізація та іонізація об'єкту аналізу.
14. Принципи побудови спектрометрів з індукованою плазмою.
15. Мас-спектрометрія з індукованою плазмою

Розділ 4

Методологія визначення масової частки дорогоцінних металів в матеріалах та сплавах

4.1. Процедура відбіру проб матеріалів

Дорогоцінні метали, завдяки їх високій цінності, комплексу унікальних властивостей, застосуванню в багатьох галузях народного господарства, стали справжнім об'єктом "полювання". Видобувають дорогоцінні метали з природних руд, в самородному вигляді – скрізь, де вони містяться в більш чи менш помітних кількостях. Історія знає навіть приклади видобутку золота з морської води, де воно міститься в мізерних кількостях.

З вичерпанням доступних природних ресурсів дорогоцінних металів, все більш актуальним стає питання переробки бідних руд та вторинної сировини. А з цим все більш актуальним стає і питання аналітичного забезпечення процесів вилучення та переробки зростаючої кількості джерел їхнього постачання.

Даний розділ підручника саме й присвячений розгляду способів визначення вмісту всієї "чудової вісімки". Автори не ставили задачу вичерпного викладення сьогоденних методів. З цього приводу бажаючи поглибити свої знання можуть звернутися до наведеної в кінці бібліографії. Тут же в міру можливостей були розглянуті найбільш поширені і разом з тим достатньо чутливі методи визначення з використанням з цією метою доступних хімічних реактивів і матеріалів. Розгляду конкретних методик визначення передуює висвітлення методів відбору проб – того, без чого жоден аналіз не може вважатися за достовірний, тобто такий, що правильно представляє всю масу матеріалу, що містить дорогоцінні метали.

Систематичне випробування руд, продуктів збагачення, дорогоцінних металів, відходів, брухту ювелірного виробництва – найважливіша ланка контролю якісного ведення технологічного процесу, якості готової продукції, визначення кількості дорогоцінного металу в матеріалах та виробках, повноти його вилучення.

Випробуванню як за фізичними властивостями, так і за хімічним складом, підлягають найрізноманітніші продукти та матеріали, рідини, тверді тіла, руди, шлаки, сплави; ці речовини, що можуть знаходитися в самих різних кількостях і формі. Вони також можуть бути різними за будовою: однорідними та неоднорідними. Взяття частини матеріалу на

аналіз називається **відбором проби**⁴, а невелика кількість речовини, отримана в процесі відбору, називається **пробою**. Відбір проб від однорідних матеріалів здійснюється без проблем, але у випадку неоднорідності матеріалу та його великих кількостей, задача значно ускладнюється. Особливо складним є відбір проб від руд, тому що в природі абсолютно однорідні руди не існують. Проба, що надходить на лабораторний аналіз, важить зазвичай від 0.5 до 100 грамів і повинна відповідати складу матеріалу масою в десятки і сотні тонн. Звісно, що аналіз лише тоді може дати об'єктивні дані про речовину, якщо лабораторна проба за своїм складом найближче підходить до **середнього** складу всієї маси речовини, від якої проба відібрана (так звана "**середня проба**").

Відбір проб є необхідною операцією при виконанні аналітичних визначень, коли аналізу можна піддати лише невелику частину наявної речовини. Похибки у відборі проб зводять нанівець наступні дії з визначення масової частки цільових компонентів, особливо таких, що мають високу цінність, і результати аналізу будуть некоректними незалежно від рівня оснащення та класу використаного обладнання. Головною метою досягнення прийнятності проб для наступного аналізу є упевнення в тому, що їхній склад відповідає складу партії матеріалу в цілому. Внаслідок цього, при визначенні масової частки цільового компонента в партії матеріалу першочергового значення набуває методологія відбору проби.

Відрізняють середні проби, що за складом відповідають всій масі матеріалу та часткові проби, які характеризують склад тільки деякої частини всієї партії.

Досягнення правильних результатів тим складніше, чим маса матеріалу крупніша за величиною шматків, чим менше вона однорідна за фізичними властивостями та хімічному складу, чим більша маса композиції, від якої слід відібрати середню пробу, та чим, нарешті, вища її цінність.

Експерту доводиться виконувати аналізи різноманітних виробів та матеріалів, що містять різні кількості дорогоцінних металів. В пробірній лабораторії випробовуванню та хімічному аналізу можуть піддаватися вироби, що цілком складатимуться із сплавів дорогоцінних металів, або бути тільки вкритими їхнім шаром, зливки та напівфабрикати, відходи виробництва, руди, розчини та суспензії дорогоцінних металів.

Процес випробовувань типово складається з двох послідовних операцій:

- 1) відбору проб, або взяття середньої проби від певної кількості продукту;
- 2) аналізу композиції з використанням відібраної середньої проби.

⁴ Не слід змішувати цю назву із назвою "проба", що в розмірності часток на тисячу виражає вміст дорогоцінних металів (золота, срібла, платини, паладію) в матеріалах

Методологія відбору проби в загальних рисах зводиться до наступного. Якщо маса матеріалу партії, що підлягає випробовуванню, є надто великою (руди, відходи виробництва, тощо), описаними нижче способами відбирають деяку його меншу частину, так звану **першу середню пробу**. Від неї таким же чином знову беруть деяку частину – **першу скорочену пробу**, яку знову методично скорочують у масі і так далі, поки маса проби не досягне $10 \div 30$ кг. Вона носить назву **середньої генеральної проби** і направляється в лабораторію для аналізу. Тут вона піддається поступовому скороченню до порції масою від 0.5 до 2.0 кг. Порція, що лишається після остаточного скорочення, називається **середньою лабораторною пробою** і вже з неї беруть наважки для аналізу.

Основні поняття. Основними термінами, що використовуються в практиці відбору проб є:

- перевірка (інспекція) вид діяльності, такий як вимірювання, перевірка, тестування або контроль величини однієї або більшої кількості характеристик продукції з метою встановлення їх відповідності заданим параметрам;
- початкова інспекція первинна перевірка на відповідність встановленим вимогам характеристик виробів, сировини, матеріалів при їхньому надходженні на підприємство;
- вирібте, що може бути індивідуально охарактеризоване, наприклад, фізичний предмет, певна кількість матеріалу, тощо;
- перевірка за ознаками перевірка, при здійсненні котрої виріб класифікується тільки як відповідний або невідповідний встановленій вимозі або групі вимог до даного класу виробів;
- дефект невідповідність деяких із властивостей виробу вимогам, що ставляться до нього в процесі використання в певному застосуванні;
- партія кількість речовини (виробів), отриманої в однорідних умовах та оформленої єдиним документом про якість;
- розмір партії визначається виробником продукції, що несе відповідальність за коректність представлених даних. При визначенні цього параметру необхідно знати особливості виробничого процесу. З економічної точки зору бажано, щоб розмір партії був можливо більшим, що дозволило б відбирати більші проби і тим підвищити точність аналізу;
- зразок виріб певної форми, отриманий з проби для випробувань;
- невідповідність будь-який випадок погіршення порівняно із специфікацією розмірів, властивостей, експлуатаційних характеристик;

➤ процент невідповідності (стосовно зразка) – стократна кількість невідповідних виробів у зразку, поділеному на проби, а саме:

$$(d/n) \times 100,$$

де d – кількість невідповідних виробів у партії)

n – розмір проби;

➤ процент невідповідності (стосовно партії) – стократна кількість невідповідних виробів у партії по відношенню до розміру партії, а саме:

$$100p = 100 (D/N)$$

де p – доля невідповідних виробів,

D – кількість невідповідних виробів в партії;

N – розмір партії;

➤ відповідальний орган орган, який діє з дотриманням умови нейтральності незалежно від того, чи він є представником виробника, продавця або незалежної третьої сторони;

➤ точкова проба кількість речовини, взятої від однієї й тієї ж партії продукту за один раз і в одному місці. Кожна наступна партія розглядається як більш чи менш незалежна одиниця;

➤ об'єднана проба кількість речовини, що об'єднує всі точкові проби від однієї й тієї ж партії продукту;

➤ представнича проба об'єднана проба після перемішування, що відповідає (“представляє”) брутто-склад партії. Вказана проба може бути отримана розділенням всієї партії. Незалежно від способу отримання, проба повинна бути ретельно гомогенізованою;

➤ проба для випробувань маса речовини, взятої від представничої проби для визначення конкретної властивості або для відбору зразків. Таку пробу отримують, як правило, діленням (скороченням, зменшенням) представничої проби;

➤ наважка для випробувань маса речовини, взятої від проби (або від представничої проби того ж матеріалу) для здійснення випробування;

➤ план відбору проб визначений розмір проби, пов'язаний з критерієм прийнятності партії;

➤ схема відбору проб комбінація планів відбору проб з визначеними правилами застосування конкретного плану відбору залежно від типу продукції;

➤ критерій прийнятності критерій, який використовується при застосування вибіркового плану відбору з метою визначення його прийнятності;

➤ середні показники процесу усереднений рівень процесу протягом певного часу або у відношенні до певної кількості продукту;

➤ граничний рівень прийнятності найнижчий середній рівень якості, який дозволяє вважати відібрані пробі відповідними;

Розрахунок властивостей проб здійснюють в розмірності одиниць вимірювання продукту. При охарактеризуванні продукції, щоб запобігти плутанині із такими одиницями, як метри, кілограми, тощо, зручно користуватися положеннями Міжнародної організації із стандартизації (ISO), якою був прийнятий термін "продукт". В разі, коли це – окрема одиниця продукції (або тип продукції), можна користуватися терміном "виріб".

Невідповідність

При відборі проб та виконанні визначень необхідно враховувати такі фактори, як розмір партії, розмір проби, кількість невідповідних виробів тощо. Невідповідний продукт може не відповідати встановленим вимогам за одною або більшим числом властивостей. Категорія невідповідності не означає, що продукт не може бути використаним за призначенням. Наприклад, цеглина, один або більша кількість розмірів котрої не відповідає нормативним вимогам, може бути використаною при будівництві.

Важливим фактором є і процент невідповідності.

ПРИКЛАД:

В партії з 500 виробів 480 відповідають встановленим вимогам, 15 не відповідають одній з вимог специфікації, 4 – двом, 1 – трьом.

Процент невідповідності може бути розрахованим за формулою:

$\% \text{ невідповідності} = [(\text{кількість невідповідних виробів}) / (\text{загальна кількість виробів})] \times 100 = (20/500) \times 100 = 4$

Кількість невідповідностей на 100 виробів в цьому ж випадку складає:

$\text{Кількість невідповідностей} = [(\text{загальна кількість невідповідностей}) / \text{кількість виробів}] \times 100 = (26/500) \times 100 = 5.2$

При розрахунку проценту невідповідних виробів за такий приймається виріб, що має одну або декілька невідповідностей. Типи невідповідностей враховують окремо, що робить можливим здійснення коригувальних дій по кожному їхньому виду незалежно, але кількість невідповідностей якогось конкретного виробу при розрахунку до уваги не приймається.

При розрахунку кількості невідповідностей на 100 виробів до уваги беруть кожну з виявлених невідповідностей окремо. Три невідповідності одного виробу враховуються так само, як і три невідповідності трьох виробів.

З точки зору контролю процесів краще користуватися категорією кількості невідповідностей на 100 виробів, оскільки при обліку автоматично враховується інформація про всі виявлені випадки, в той час, як при обліку проценту невідповідних виробів деякі типи невідповідностей можуть бути непоміченими. При веденні записів більш простою та правильною практикою є використання одного й того ж методу, ніж перехід від одного методу до іншого.

Критичні невідповідності. Досі вважалося, що якщо виріб є невідповідним за більш, ніж однією ознакою, всі типи невідповідностей мають однакову вагу. Таким чином можливо розраховувати кількість невідповідних виробів. Наприклад, якщо перевірці підлягають три розміри і в партії три вироби є невідповідними за одним розміром, три – за другим, один – за третім, і один – за першим і другим, загальна кількість невідповідних виробів становить вісім і враховується при визначенні критерію прийнятності партії.

Деякі спеціально визначені типи невідповідностей можуть мати критичне значення. В таких випадках, за вимогою відповідального органу перевірці на відповідність критичним критеріям може підлягати навіть кожний окремих виріб партії. Критичні невідповідності за визначенням являють небезпеку та/або несприятливо впливають на безпеку. Невідповідності цього класу формують окрему, особливу категорію. За їх існування неможливо встановити будь-який рівень прийнятності, за якого можна було б сказати “... такий процентний рівень критичних невідповідностей можна вважати прийнятним”. При проведенні перевірок відповідальний орган має резервувати за собою право у випадку появи невідповідностей цього класу негайно відхилити партію в цілому.

При запровадженні неруйнівних випробувань, порядок прийому виробів вимагає, щоб критичні характеристики інспектувалися по відношенню до всіх виробів партії, а кількість невідповідностей була б рівню нулю. Таким чином, йдеться про 100% інспекцію. Але це не є традиційне сортування і не спроби розібрати вироби на хороші та погані, насправді це – спроба перевірити, чи в партії відсутні критично невідповідні вироби.

Виявлення критичної невідповідності не означає, що критично невідповідний виріб треба відкласти окремо та продовжити інспекцію; це значить, що слід забракувати всю партію. Там, де це можливо, виробництво продукції слід припинити, виявити причини виникнення невідповідностей, здійснити коригувальні дії, щоб запобігти повторенню випадків їх появи в майбутньому.

У випадках, коли єдино можливим способом виявлення критичної невідповідності є руйнування виробу, пошук шляхів запобігання їхньому виникненню набуває ще більшої ваги, особливо в умовах, коли неможливо проаналізувати всі 100 % виробів у партії і дуже важливо визначити, який же саме виріб взяти на випробування. Це може бути зроблено, приймаючи до уваги наступні фактори:

а) кількість виробів, при вивченні котрих можна майже напевно очікувати появу меншою мірою однієї невідповідності/невідповідного виробу;

- б) розмір партії;
- в) розмір проби, та
- г) ризик не знайти у відібраній партії невідповідностей/невідповідних виробів.

Розмір партії для вивчення на предмет відсутності критичних невідповідностей розраховують за формулою:

$$n = (N - d/2) (1 - \beta^{1/(d+1)})$$

де n розмір проби,

N розмір партії,

β фактор вірогідності ризику не знайти жодної критичної невідповідності,

d максимальна кількість критично невідповідних виробів, “дозволені” в партії.

Випробування за скороченою програмою

По мірі перевірки виробів в партії, все більш очевидними стають дії, що мають бути здійсненими за результатами інспекції. Рішення приймається відповідно до погодженого плану. За умови стабільної роботи підприємства рішення про проведення випробувань за скороченою програмою може бути завбаченим на стадії первинної перевірки, оскільки на час надходження продукції вже буде накопичено достатньо даних про практику прийняття партії відповідних виробів. В іншому разі, з причини потенційної наявності достатньої кількості невідповідних виробів, від такої практики слід відмовитись.

Одним з прикладів проведення випробувань за скороченою програмою може бути випадок, коли, наприклад, розмір партії складає 80 виробів і з 20 перших буде забраковано 11 при рівні прийнятності 10. Тут можна приймати рішення про відхилення партії навіть якщо решта виявиться відповідною. Але інспекцію не можна зупиняти, поки не буде прийняте остаточне рішення. Очевидно, що такий порядок дозволить скоротити витрати на випробування.

Разом з тим, метод випробувань за скороченою програмою не позбавлений і недоліків. Так, дві з задач випробування партій продукції, що послідовно надходять на визначення, направлені на отримання відомостей про кількість та різновиди невідповідності продукції, а також на порівняння середніх показників якості з нормативними (регламентними). В разі завершення випробування процент невідповідності по відношенню до всіх виробів партії є неупередженою оцінкою усереднених показників якості партії. Цього не можна досягти при скорочених випробуваннях, тобто недоліком такого методу є втрата інформації про якість виробів.

З метою скорочення витрат на випробування, можна використати програми подвійного, багатократного та послідовного відбору проб, за

якими на початкових стадіях випробування використовуються фіксовані менші кількості виробів. Відповідні середні показники скорочення витрат в цьому разі становитимуть $3/8$, $1/2$ та $5/8$ вартості повномасштабного випробування. Скорочена програма не може забезпечити такої економії, якщо продукція має високу якість, оскільки головна економія досягається після прийняття рішення про невідповідність партії в цілому. При прийнятті наприклад, схеми подвійного або багатократного відбору проб середні показники процесу можуть бути оціненими за процентом невідповідності перших виробів кожної з партій або за загальною кількістю невідповідностей в них.

При запровадженні плану подвійного або багатократного випробування, звичайною практикою є призупинення відбору проб на другому або якомусь більш пізньому зразку, оскільки їх дані для оцінки плинності процесу в цілому не використовуються.

Вибіркове випробування. У випадках, коли існує свідчення, що якість продукту стабільно перевищує прийнятний рівень, або коли можна вважати, що вироблення продукції високої якості продовжуватиметься, відпадає необхідність розбракування партій на вироби, відповідні та невідповідні критеріям якості і- яких необхідно дотримуватися при проведенні технологічного процесу. В цих випадках можна з метою скорочення виробничих витрат перейти до вибіркового випробування партій, особливо коли продукція подається на випробування не штучно, а групами. Кожна група (партія) повинна, наскільки це можливо, складатися з елементів, виготовлених із застосуванням одних і тих же технологічних прийомів та в один і той же проміжок часу.

З погіршенням технологічного процесу від такої практики слід негайно відмовитися. У випадку систематичного відхилення якості партій продукції від прийнятного рівня, більш жорсткий контроль якості вводиться, якщо вибраковуються меншою мірою дві з кожних п'яти наступних партій продукції. При цьому перероблені забраковані партії до врахування не приймаються. Ця практика залишається в силі поки не будуть прийняті п'ять послідовних партій продукції (виробів). Це є дуже важливим принципом з точки зору захисту інтересів споживача: якщо якість залишається низькою, інспектор має повноваження відмовити в прийомі на аналіз партій продукту, поки не будуть вжиті заходи з покращення якості технологічного процесу і не будуть досягнуті стабільні показники роботи.

Час від часу можуть здійснюватися випробування ізольованої партії продукції, або зразку із сховища після завершення виробництва. З метою встановлення прийнятного рівня якості важливо знати чи це є одна з багатьох аналогічних партій, чи змішана партія зразків, поставлених в різний час.

4.2. Середній рівень якості продукції

Концепція середньої якості продукції та її кількісне вираження мають право на існування тільки у випадках, коли необхідна якість витримується при виробленні значної кількості партій. При цьому якщо кількість невідповідних встановленому рівню якості виробів в партії p дорівнює або є меншою встановленого нормативу, партія вважається за прийняту. Навпаки, коли кількість невідповідних виробів переважає норматив, партія вважається забракованою.

У випадках передачі продукції на переробку, приймання здійснюється або без подальшої перевірки з роботою над кожною одиницею партії, або за умови 100%-ної перевірки з видаленням або заміною всіх невідповідних одиниць. В першому випадку якість продукції вважається такою, що відповідає специфікації, в другому її вимогам повинні відповідати всі відібрані одиниці продукції.

І хоч якість сировини може бути постійною, якість продукції в прийнятих партіях варіюватиметься в діапазоні невідповідних виробів від p до нуля. При реалізації тривалих процесів з великою кількістю операцій, кількість невідповідної продукції з практичних міркувань приймається постійною і рівною p . Величина цього критерію ні в якому разі не може бути перевищеною, а при 100%-ній перевірці може приймати і значно менше значення.

В практиці відбору проб користуються також терміном "середня вихідна якість продукту", під якою розуміють середній процент невідповідності при аналізі багатьох послідовних партій продукту якості p . При встановленні його чисельного значення із вірогідністю відповідності P_a аналізують проби, відібрані за одним планом. Приймається, що з партій, які відповідають встановленим вимогам, вилючені всі невідповідні вироби (предмети). Отримане в результаті значення відповідності після інспекції дорівнює $100 \times (1 - P_a)\%$. В той же час, $100P_a\%$ проаналізованих партій містять $100p$ процентів невідповідних виробів. Процент невідповідних партій, за умови, що розмір партії (N) не менш, ніж в десять разів перевищує розмір проби, дорівнюватиме $100 \times (P_a \times p)$.

Розрахунки для різних величин p , кожне з яких має різну вірогідність прийнятності, дозволяють вибудувати наведеному на рисунку 2.16 криву середньої вихідної якості.

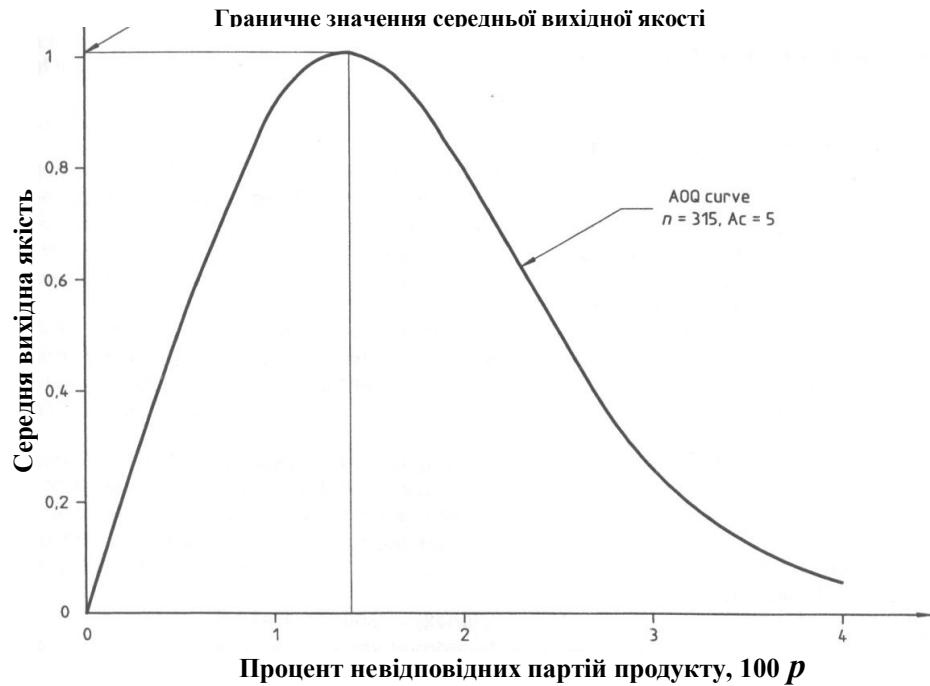


Рис. 2.16. Допустима кількість невідповідних виробів залежно від вихідної якості продукції

Як очевидно, вихідна якість може бути задовільною як через хорошу якість сировини, так і внаслідок повної інспекції партії. З наведеного графіка видно, що існує деяка проміжна якість (p) за якої середня вихідна якість набуває максимуму. Це і є середній рівень вихідної якості. Він, як і ліміт фактичної вихідної якості усередненої для певної обмеженої кількості партій продукції, не є лімітуючим при визначенні вихідної якості будь-якої окремо взятої партії. Однак, при розгляді тривалої послідовності партій, усереднена вихідна якість продукції не буде суттєво відрізнятися від p . Таким чином, розрахунок величини цього фактору є корисним при виконанні статистичного аналізу продукції.

Порядок відбору проб

Відбір проб матеріалів або виробів з метою контролю виробництва здійснюють згідно з регламентованими правилами. Відбір проб може здійснюватися вручну або механізованими способами, може бути порційним (від нерухомої маси речовини), або безперервним (наприклад від струму рідини або із стрічки конвеєра).

Продукцію слід комплектувати окремими партіями, групами в межах однієї партії, або іншим певним чином. Кожна партія повинна, наскільки це можливо, складатися з виробів одного типу, категорії, класу, розміру та складу і бути виробленою за однакових умов і по можливості в один і той же проміжок часу.

Порядок формування партій, їхній розмір та спосіб представлення партії на випробування повинні зазначатися в нормативних документах або регламентуватися в контракті. Наскільки це можливо, постачальник повинен

забезпечити умови адекватного та відповідного регламентованим правилам зберігання партії, мати обладнання, необхідне для належного аналізу та персонал, здатний здійснювати всі необхідні операції з відбору та представлення на випробування зразків продукції.

Разові проби можна відбирати пропорційно масі продукту, що підлягає аналізу, або через певні проміжки часу. Залежно від типу матеріалу, відбір проб здійснюють від:

- сипучих продуктів (руд, мінералів, шламів, відходів виробництва, солей, тощо);
- металів та їх сплавів (зливків, розплавів порошків, виробів);
- розчинів;
- газів.

При відборі проб необхідно скласти загальний план, де вказується розмір партії (кількість речовини, кількість виробів, від яких відбирається проба), розмір генеральної, проміжної (за необхідності) та лабораторної проб, ступінь скорочення, ступінь подрібнення продукту на кожному з етапів відбору, кількість відібраних проб, метод відбору, мета відбору, необхідна апаратура та інші подробиці. Таким чином, зарані пророблюється весь процес відбору проби, в тому числі операції подрібнення, просіювання, перемішування, скорочення, об'єднання, висушування, висвердлювання, прожарювання або плавлення матеріалу. По завершенні відбору проби складається протокол, що має статус юридичного документу.

Відбір та аналіз проб від 100% партій, якщо вони не здійснюються за допомогою автоматичного обладнання, можуть бути занадто трудомісткими. Крім того, вони не завжди гарантують успіх, особливо у випадках, коли одна або декілька властивостей мають граничне значення параметру прийнятності. Тому в таких випадках класифікація вручну або автоматичними методами зводиться до розбракування продукції на відповідну та невідповідну, особливо у випадках обмеженості у коштах, часі та персоналі. Слід мати на увазі, що 100% інспекція може бути необхідною як для споживача, так і для виробника, наприклад, у випадках перевірки на граничну невідповідність. Деякі типи невідповідності можуть бути настільки важливими, що перевірі підлягає кожен виріб, звичайно, за умови використання неруйнівних методів випробування.

Партії повинні надаватися на аналіз в послідовності виготовлення. У випадках, коли проміжок часу між виготовленням послідовних партій продукції дозволяє швидко провести визначення, відбір проб від кожної партії продукції може сприяти покращенню якості наступних партій. Отримана інформація може сигналізувати про поступове погіршення умов виробництва і тим самим сприяти розробці заходів з усунення негативних

факторів, або ж сигналізувати про потенційне погіршення якості продукту та ініціювати тим самим коригуючі дії.

Якщо продукція поступає з декількох місць, наявність великої кількості невідповідних елементів може призвести до відхилення всієї партії в цілому навіть за наявності в ній предметів найвищої якості. В таких випадках слід встановлювати критерій прийнятного рівня якості продукції, який приймав би до уваги певну невідповідність або групу невідповідностей і обирати такий план відбору проб, який би дозволив здійснювати приймання переважної більшості партій, за умови, що рівень якості продукції (процент невідповідностей або кількість невідповідностей на 100 виробів) не був би вищим за встановлений рівень прийнятності. Оскільки вірогідність приймання залежить від розміру партії, для упевнення в прийнятності продукції при встановленні відповідного плану розмір проби має бути можливо більшим.

Не слід плутати прийнятний рівень якості – параметр схеми відбору проб – з середніми показниками процесу, що характеризують рівень якості виробничого процесу. Апріорі завбачається, що для того, щоб запобігти систематичного відбракування продукції, середні показники процесу мають бути вищими від прийнятного рівня якості.

Прийнятний рівень, за яким здійснюватиметься приймання продукції, слід визначати згідно з вимогами нормативних документів, або зазначати в контракті. При цьому слід визначати індивідуальні рівні прийнятності для окремих невідповідностей або певних груп невідповідностей. Класифікація їх в групи повинна відповідати вимогам конкретної ситуації. Крім того можливо, щоб на додаток до встановленого рівня прийнятності з конкретних невідповідностей, встановлювався б додатковий критерій прийнятності за їхніми окремими конкретно визначеними групами. На практиці, якщо рівень якості виражають процентом невідповідностей, їхня кількість не повинна перевищувати 10 %. Якщо ж рівень якості виражають в кількості невідповідностей на 100 виробів, відомі випадки, коли прийнятний рівень якості дорівнював і 1000 невідповідностям.

Орган, що несе відповідальність за приймання продукції, повинен визначитися стосовно дій у відношенні партій, які за результатами випробувань визнаватимуться неприйнятними. Їх можна буде знищити, розсортувати (з заміною невідповідних виробів або без неї), переробити, випробувати повторно з використанням більш специфічних критеріїв відбору, звернутися за додатковими відомостями, тощо.

На випадок, коли партія приймається, відповідальна сторона повинна зарезервувати за собою право відхилити будь-який виріб, який за результатами випробувань буде визнаний невідповідним, незалежно від того, являє він собою частину зразку, чи ні.

Якщо партія визнається невідповідною, це повинно бути прийнято до відома всіма зацікавленими сторонами. Відхилені партії не повинні представлятися на повторні випробування, поки постачальником не буде проведена повторна перевірка всіх виробів і він не буде впевнений, що вилучення або заміна на вироби, що відповідають поставленим критеріям, були проведені повною мірою. В таких випадках сторона, що несе відповідальність за випробування, приймає рішення щодо типу повторної інспекції партії (за нормальною процедурою, або в умовах більш жорсткого контролю), а також за якими ознаками буде проводитися інспекція – на наявність всіх типів невідповідностей, або тільки тієї, за якою відбулося відхилення партії при первинній перевірці.

4.3. Оцінка розміру проби, що відбирається. Методи відбору проб.

Суб'єкт що відповідає за роботи по визначенню якості, має право за погодженням з виробником визначати кількість матеріалу, виробів тощо, яка вважатиметься партією. Інколи при визначенні розміру партії дозволяється варіювання, але в цих випадках майже обов'язковою умовою є визначення верхньої та нижньої межі. При визначенні розміру партії відповідальна сторона повинна мати поняття про процес виробництва.

Для лабораторних досліджень розмір (маса) кінцевої проби визначається залежно від обсягу та мети дослідження. Кінцева маса проби може варіюватися в дуже широких межах. Якщо продукція (вироби) можуть бути поставленими у великих кількостях, існує можливість визначити, які проби були відібрані з похибками і виключити їх з розгляду. З погляду на точність інспекції, робота з партіями більшого розміру кращою є ще й тому, що з точки зору економіки від більшої партії можна відбирати більшу пробу. При цьому необхідний розмір проби при тому ж рівні прийнятності якості становитиме меншу долю маси партії. Однак, об'єднання продукції в більші партії має обмеження, пов'язані з вимогою однакової якості всіх частин об'єднаної партії.

Якщо розмір партії, що підлягає випробуванню, є занадто великою, використовують викладені нижче методи відбору:

Метод вичерпування

Разові проби відбирають совком з різних точок шару сипучого продукту. Точки відбору проб можна обирати за методом квадрату в шаховому порядку. Відібрані таким чином разові проби змішують разом. Вони утворюють генеральну пробу, які подрібнюють, перемішують та скорочують аж до отримання лабораторної проби. Метод має низьку точність і залежить від особи, що здійснює відбір проби.

Метод квартування з перемішуванням способом конусу та кільця

Зводиться до скидання речовини в конус. Конус накидають круг вертикально поставленого стрижня, який не повинен зміщуватися до закінчення процесу перемішування. Отриманий конус розрівнюють в диск. На поверхню останнього знов накидають на конус невелику кількість матеріалу та знов розрівнюють в диск того ж діаметру. Операцію повторюють 3-5 разів, слідкуючи, щоб проекція вершини конусу на площину не зміщувалася. При ступінчатому скидуванні на конус може відбуватися розшарування матеріалу внаслідок того, що крупні частинки, що мають більшу питому вагу, від центру конусу відкатуються на більш відстань ніж дрібні частинки. Тому необхідно слідкувати, щоб розмір часток був по можливості однаковим, або, в разі різномірності матеріалу, розмір частинок в конусі повинен бути можливо меншим.

Зрештою матеріал розрівнюють шаром рівномірної товщини та скорочують методом квартування: речовину розрівнюють в квадрат, який в свою чергу ділять на чотири квадрати і беруть матеріал з двох розташованих по діагоналі квадратів. За необхідності, скорочення проби продовжують, поки не буде отримана проба необхідної маси.

Метод прокладання канав

Дозволяє відбирати проби при великих кількостях матеріалу (до 100 тонн). Речовину розрівнюють у квадрат шаром товщиною 0.6 – 0.9 м та за певним планом проривають канави. Матеріал, вибраний з канав, утворює пробу.

Метод фракціонування

Пробу відбирають шляхом відділення частини речовини при перелопачуванні відвалів, штабелів, куч матеріалу тощо. Метод характеризується простотою, але є ненадійним через неоднорідність матеріалу (як за кількісним, так і за якісним складом продукту, а також його фракційному стану).

Відбір проб щупом

При відборі проб дрібнозернистого матеріалу з величиною зерен одного порядку, використовують щуп – сталеву трубу довжиною 1 – 1.5 метри, діаметром 30 - 50 мм. Важливо, щоб щуп був заповнений речовиною та повністю пройшов скрізь всю товщу матеріалу. Відбір можна здійснювати з тари, в якій надходить матеріал (бочки, мішки, тощо).

Механічний відбір проб сипких матеріалів

Процес випробувань складається з двох послідовних операцій:

- відбору проби речовини, що підлягає випробуванню;
- аналізу речовини (хімічного, пробірного та ін.) з використанням відібраної проби.

В процесі відбору проб, залежно від поставлених задач можуть бути отримані: перша, або генеральна проба, яку відбирають від

великої маси речовини або матеріалу – найбільш складної операції відбору. Після отримання генеральної проби, методом скорочення послідовно відбирають **проміжні та середні лабораторні**, або кінцеві проби для лабораторного аналізу.

Існує багато різновидів пристроїв відбору проб, які дозволяють відбирати проби через рівномірні проміжки часу або після проходження певної зваженої частини матеріалу (пропорційно масі продукту, що випробується). При цьому частина матеріалу виводиться у пристрій.

При відборі та скороченні матеріалів із металевими включеннями (які не піддаються подрібненню, а сплющуються та розкатуються в листки різної форми, а також можуть впресовуватися в обладнання, де здійснюється подрібнення), матеріал для отримання представничої проби потрібно відсіювати. Відсіяні металеві частинки необхідно зважувати та аналізувати окремо від основної проби, а отримані результати додавати до результатів аналізу основної проби.

Маса середньої лабораторної проби, залежить від масової частки цільового компоненту та характеристик і призначення матеріалу. Наприклад, для виконання хімічного аналізу руд прийнятною може бути проба масою 50 – 200 грамів, а для визначення масової частки дорогоцінних металів в ювелірних виробах та сплавах достатньо мати 0.25 – 1 грам матеріалу.

Оскільки в більшості випадків відбору кількість матеріалу значно перевищує потрібну, пробу скорочують. Скорочення здійснюють наступними способами:

- методом конусу з квартуванням;
- за допомогою механічних та ручних скорочувачів;
- квдратуванням.

Для скорочення проби методом конусу з квартуванням застосовують хрестовину. Пробу у вигляді конусу розплющують, надаючи їй форми усеченого конусу. Після розділення всього об'єму конусу за допомогою хрестовини на чотири рівні частини, дві протилежні частини матеріалу видаляють, об'єднують дві частини, що залишилися, та повторюють операцію скорочення до отримання наведеної в таблиці 2.7 маси.

Таблиця 2.7

Маси представничих проб рудних матеріалів

Категорія однорідності руди		Мінімальна маса проби після скорочення (m_d), кг при розмірі максимального шматка		
Характеристика однорідності	Коефіцієнт t	до 20 мм	до 10 мм	до 3 мм
Дуже однорідна	0,06	24	6	0,55

Однорідна	0,10	40	10	0,9
Середньо однорідна	0,15	60	15	1,4
Неоднорідна	0,20	80	20	1,8

Скорочення проб на механічних скорочувачах можна здійснювати без попереднього перемішування. Матеріал через жолобчастий ділитель поступає рівними порціями в два ящика. Матеріал одного з них відкидають і повторюють ту ж операцію до отримання проби необхідної маси.

Скорочення методом квадратування здійснюють на дрібнозернистому матеріалі. Перемішану пробу розрівнюють на гладкій рівній поверхні та за допомогою лінійки або спеціальної решітки ділять на рівні квадрати. Після цього з квадратів в шаховому порядку совком відбирають порції зі всієї товщини матеріалу та об'єднують в пробу.

До середньої лабораторної проби пред'являються наступні вимоги:

1) За кількістю та розподіленням компонентів вона повинна відповідати середньому складу матеріалу, що випробується.

2) Маса проби повинна забезпечити необхідну кількість та точність наступних визначень або дослідів при технологічних випробуваннях.

Існує декілька способів апріорної оцінки розміру представничої проби. Для цього запропоновано декілька емпіричних формул. Як приклад, можна навести дві з них.

1. **Формула Брунтоні.** Запропонована для аналізу руд. Визначає зв'язок маси проби (W , кг) з діаметром частинок продукту, що підлягає випробуванню (d , мм), їх густиною (ρ , кг/дм³), вмістом цільового компоненту в пробі (β , %) та в найбільш багатому мінералі руди (α , %), числом найбільших (за масою) частинок (η), відношенням маси найбільшої частинки найбільш багатого мінералу проби з діаметром d до маси кубу з цього мінералу із стороною того ж розміру, допустимою відносно похибкою визначення P при виконанні хімічного аналізу:

$$W = [d^3 \times \rho \times \alpha \times \eta] / [(\beta / (2 - 1))]$$

2. **Формула Чечота та Ричардса.** Виведена та перевірена на підставі численних аналізів руд із вмістом золота:

$$W = K \times d^2$$

де W — маса початкової, кг;

d — діаметр шматка максимального розміру, мм;

K — залежне від характеру руди значення коефіцієнта пропорційності.

Правила відбору проб від деяких видів матеріалів

Відповідно до прийнятих методів відбору проб, матеріали, що підлягають аналізу, підрозділяють на наступні великі групи:

1) вироби, в тому числі такі:

- вироби, що складаються із сплавів дорогоцінних металів з кольоровими металами (кольоровими вважають всі метали крім золота, срібла та металів платинової групи);

- вироби, вкриті шаром дорогоцінних металів.

2) дорогоцінні метали та їх сплави, напівфабрикати та металеві відходи;

3) неметалеві матеріали в шматках та порошку;

4) розчини та суспензії;

5) газові суміші та ін.

Нижче наведені принципові методи відбору проб від різних продуктів та матеріалів. Методи носять рекомендований характер та підлягають уточненню в кожному конкретному випадку.

Руди. Сипкі продукти

Випробування руд є важливим моментом насамперед в роботі діючого рудник і визначає правильність контролю роботи його та споживачів руди. Помилка у відборі проби веде до неправильної оцінки кількості видобутого цільового компоненту і понесення значної економічної шкоди однією із сторін. Аналізи руд здійснюються в хімічних лабораторіях за стандартними методиками і результати їхньої роботи рідко бувають причиною розходжень. Частіше, через відсутність стандартизованих методів відбору, спостерігаються похибки у відборі середньої проби.

Ідеальним методом відбору руди чи іншого сипкого матеріалу слід вважати такий, за якого відібрана тим чи іншим способом невелика частина матеріалу містить різні складові в тому ж співвідношенні, в якому вони знаходяться у всій масі досліджуваного матеріалу. Практично правильним слід вважати будь-який метод, при якому проба дає похибку не більше тієї, що допускається хімічним аналізом.

Взяття правильної середньої проби – дуже проста операція, якщо речовина цілком однорідна за складом. Але в природі не існує цілком однорідних руд. Наприклад, в мідистому колчедані можна зустріти шматки то чистого піриту, то чистого мідного колчедану, то шматки змішаного складу. Крім того, склад руди зазвичай викривляється через присутністю пустої породи. В такому разі ні один шматок не буде представляти середньої проби. І для того, щоб отримати останню, необхідно всю масу руди привести у стан однорідності, тобто ретельно перемішати всі мінерали руди.

Ідеальним способом отримання середньої проби від великої маси руди було б подрібнення всієї руди до тонкого порошку. Але якщо такий спосіб ще може бути застосованим до малих кількостей в декілька кілограмів речовини, для великих кількостей в десятки і тисячі тонн він застосованим бути не може.

Через це загальноприйнятим вважають наступний компромісний спосіб. Всю масу руди подрібнюють до деякого максимального розміру шматків і відбирають певну кількість речовини в якості першої фракції або проби. Останню вже піддають подальшому подрібненню та скороченню і повторюють цей процес до отримання кінцевої середньої проби необхідної маси.

Пробу матеріалу перед скороченням слід ретельно перемішати. Перемішування може здійснюватися методом конусу, а також кільця. Останній здійснюють наступним чином. Матеріал розташовують на площадці у вигляді кільця. Совком або лопатою рівномірно по зовнішній або внутрішній частині кільця його забирають і зсипають на конус. Після пересипання всього матеріалу, конус розгортають і знов утворюють кільце. За необхідності, операцію повторюють.

Скорочення проби методом конусу з квартуванням здійснюють після трьох перемішувань. Матеріал розгортають на рівній площадці коловими рухами від центру до краю так, щоб він прийняв форму круга однакової товщини. Центр круга повинен співпадати з центром конусу. Подальше скорочення проби здійснюють згідно з викладеною вище методикою. Якщо розміри зерен проби менші 0.3 мм, перемішування перед скороченням можна здійснювати методом перекатування: пробу на гнучкій основі перекатують з одного кута на інший (не менше 25 разів) по чергово піднімаючи кути підкладки.

Відбір проб здійснюють від партії, що знаходиться в місцях зберігання, в русі, при розвантаженні, в розплавленому стані. Відбір від партії, що знаходяться в русі, здійснюють із стрічки зупиненого транспортера. Проби із стрічкового конвеєра відбирають по всій ширині та товщині потоку матеріалу.

При навантаженні (розвантаженні) матеріалу з місць зберігання, якщо висота його складування перевищує 1.5 метра, відбір проб здійснюють з поверхні, яка утворюється на дільниці навантаження (розвантаження). Проби відбирають через кількість циклів, ($K_{ц}$) механізму навантаження або час (t) в хвилинах, які розраховують за формулами

$$K_{ц} = M / (m_{ц} \times t)$$

$$t = 60M / (Q \times n)$$

де M – маса партії відходів, що випробується,

Q – маса точкової проби, кг

$m_{ц}$ – маса відходів, що переміщується за один цикл механізму навантаження, т

t – потужність потоку відходів, т/год,

n – кількість точкових проб, що відбираються.

Відбір проб від партій, які відсипають у формі конусу, здійснюють по мірі його нарощування: після відсипки третини партії відбирають одну третину проб, двох третин – ще одну третину, всієї партії – третину, що залишилася. Точки відбору розташовують у основи конусу та на висотах $1/3$ та $2/3$ конусу, що утворюється, рівномірно по його поверхні по спіралі на відстані 120° одна від одної та зміщених на 40° за стрілкою годинника при кожній стадії відбору. Після відсипки в конус чергової партії, проби починають відбирати в будь-якому місці.

При постачанні партії в упакованому стані або транспортними засобами, необхідну кількість точкових проб відбирають від кожної одиниці упаковки пропорційно їх об'єму. При розташуванні матеріалу рівномірним шаром або у формі укосу, проби відбирають рівномірно (в шаховому порядку) від всієї поверхні: від матеріалу з розміром шматків менше 10 мм у визначених точках викопують лунки глибиною 0.2-0.4 метри. Вздовж стінки лунок знизу вверх совком в один два прийоми відбирають пробу та зсипають її в тару, що закривається. Відбір також можна проводити щупом, якщо розмір його щілини більше розміру шматків в 2.5 та більш разів. На допускається відбирати пробу з дна лунки. Від матеріалу з розміром шматків до 100 мм проби відбирають аналогічно, але з лунок глибиною не менш, ніж 0.4 м.

Відбір проб від шматків більш ніж 100 мм здійснюють свердленням або відбиванням шматків масою не більше мінімальної маси точкових проб для даної партії. Маса об'єднаної партії дорівнює сумі мас точкових проб.

В таблиці 2.8 дані надійні маси проб, розраховані на підставі використання емпіричних формул відбору.

Таблиця 2.8

Надійні маси проб після скорочення в кілограмах

Діаметр найбільших частинок, мм	Характеристика матеріалу		
	Бідні або однорідні матеріали	Середні однорідні матеріали	Багаті неоднорідні матеріали з металевими включеннями
50	250	1000	2500
40	160	640	1600
30	90	360	900
25	62.5	250	625
20	40	160	400
15	22.5	90	225
10	10	40	100

8	6.4	25.6	64
5	2.5	10	25
3	0.9	3.6	9
2	0.4	1.6	4
1	0.1	0.4	1

Маса попередньої проби при випробуванні руд змінюється в широких межах, від 10 до 1000 кілограмів. Наприклад, коли проби беруть від кожної вагонетки, протягом доби накопичується значна кількість матеріалу для попередньої проби. Якщо маса попередньої проби більша від 250 кілограмів, вона може бути скороченою без подрібнення, якщо ж маса проби менша, перш, ніж її скорочувати, крупні шматки повинні бути подрібнені до ефективного діаметру не більше 15 мм.

Для отримання попередньої проби після подрібнення та перемішування всієї партії, матеріал квартують. Метод скорочення полягає в наступному. Спочатку на платформі викладають конус. При 50 т матеріалу його висота становить приблизно 3 метри. Після цього конус рівномірно осаджують так, щоб він прийняв форму плоского диску.

В першу чергу до розміру грецького горіха подрібнюють крупніші шматки. Після цього відібрану масу ретельно перелопачують та збирають в конусоподібну кучу таким чином, щоб матеріал кожного разу падав на вершину кучі. Операцію повторюють двічі. Конус рівномірно зплющують ділять утворений усічений конус на чотири квадранти, беруть дві протилежні частини, а залишок відкидають, а з решти готують новий конус, поступаючи так доки проба не буде скорочена до бажаного розміру.

Подальшим подрібненням та обробкою в тому ж роді пробу скорочують, поки не залишиться декілька кілограмів. Їх просівають через велике сито. Ні в якому разі не можна викидати будь-що з того, що залишилося на ситі. Після ретельного перемішування проби, доведеної до даного ступеню подрібнення, ділення можна продовжувати, користуючись тими ж прийомами, що й раніше. Якщо матеріал вологий і не піддається просіюванню, пробу злегка підсушують і розтирають, відсіюють дріб'язок і продовжують розтирання, поки весь матеріал не пройде крізь сито, що має заданий розмір очка.

Остаточне доведення проби полягає в подрібненні, подальшому скороченні, висушуванні, подрібненні та упаковці. Для визначення вологості відбирають пробу масою $1 \div 1.5$ кілограми, висушують її протягом $12 \div 24$ годин при температурі 90°C та повторно зважують. Вологість визначають за різницею початковою та кінцевою масою. Після перемішування, кожен попередню пробу квартуванням ділять на дві-чотири проміжних проби. Від цих проб методом клітинки відбирають дві-три лабораторні проби масою 25

грамів. Здійснюють 2-4 паралельних визначення. Результати визначення масової частки основного компоненту піддають статистичній обробці.

За результатами розрахунків визначають:

- однорідність всієї партії сипучого продукту (відмінність двох головних проб);
- однорідність головної проби (відмінність попередніх проб);
- однорідність проміжної проби (різниця між лабораторними пробами).

На практиці зручно користуватися номограмою, наведеною на рисунку 2.17:

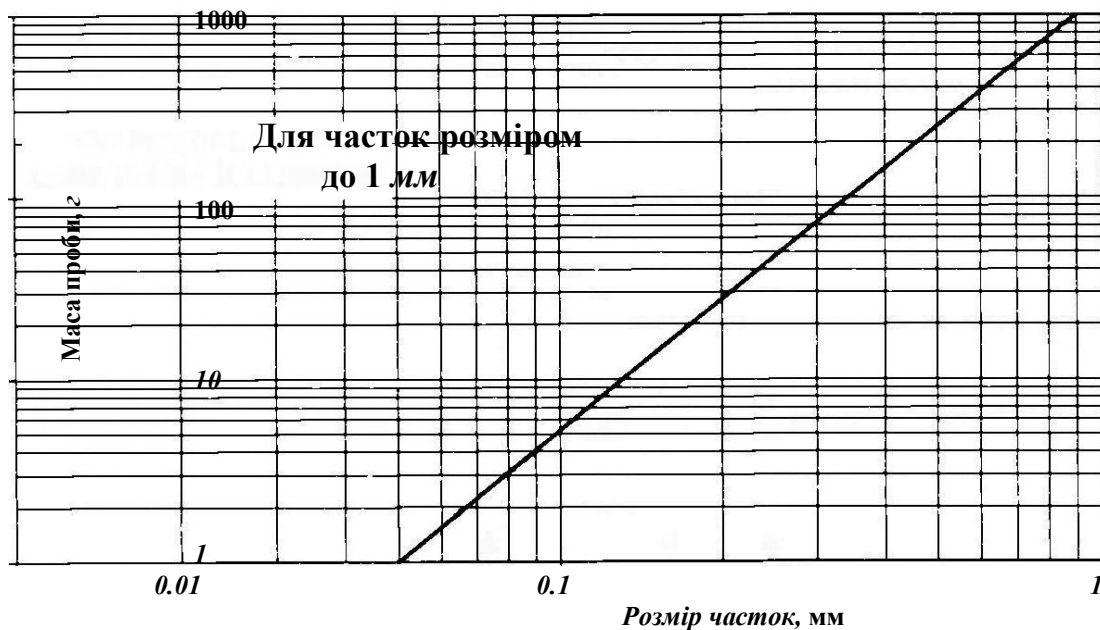


Рис. 2.17. Взаємозв'язок між масою проби та розміром часток сипучого матеріалу

Фактично кількість проблем при відборі представничої проби набагато більша. Матеріали, вміст дорогіших металів в котрих варіюється в широких межах, з високою густиною, або ж такі, що містять частинки сторонніх матеріалів, вимагають відбору проб більшої маси, ніж у випадках відбору проб від матеріалів з меншою густиною та більш рівномірного складу. Деякі приклади наведені на наступній діаграмі (рисунок 2.18).

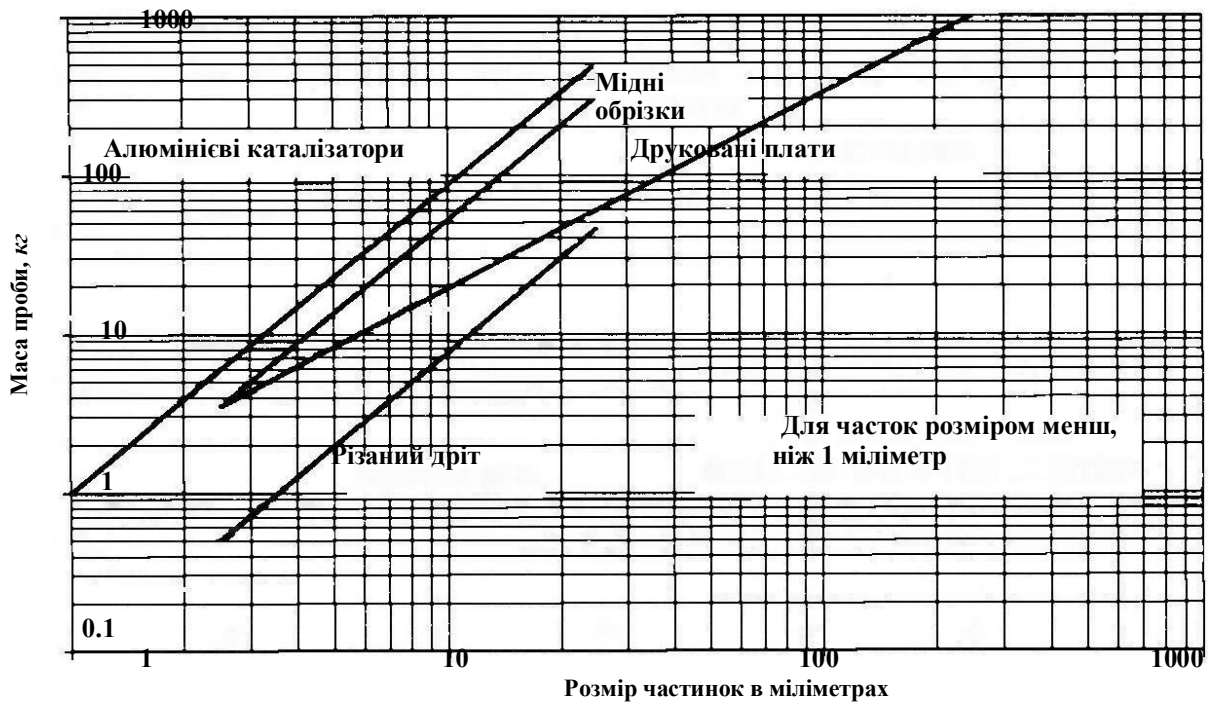


Рис. 2.18. Залежність необхідної маси проби та розміром частинок різних матеріалів

Причиною варіацій розміру проби частинок одного розміру є варіація фізичних та хімічних властивостей матеріалу. Запобігти великим похибкам в цьому разі можна збільшенням розміру маси зразку.

Крім того, з метою зменшення похибок визначення складу, слід відбирати максимально можливу кількість точкових проб, доцільність чого видна з рисунку 2.19.

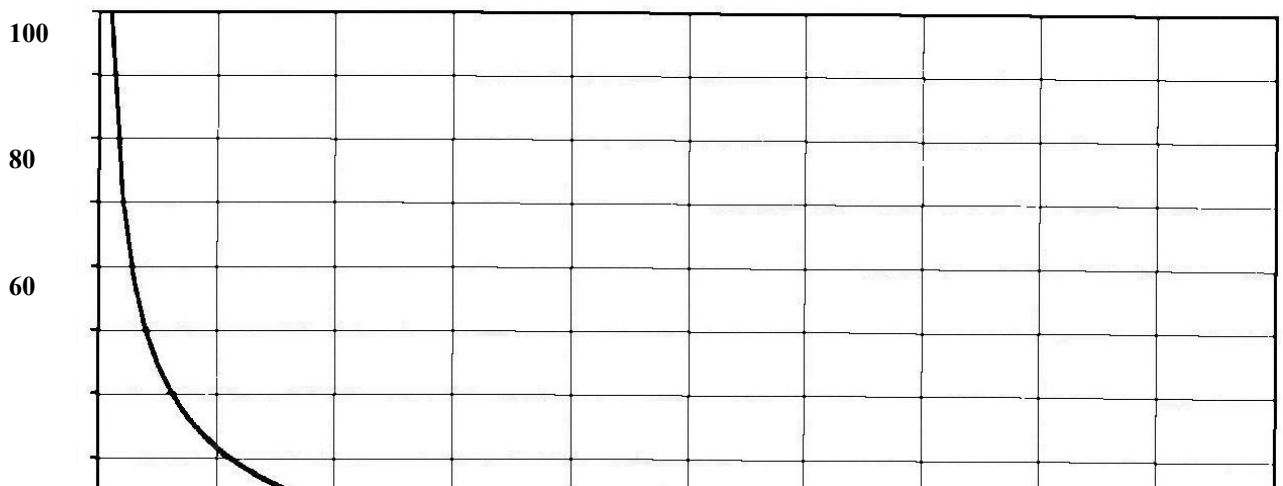
Принципи відбору проб можуть бути підсумованими трьома загальними правилами:

1) Для досягнення максимального рівня точності, проба повинна мати максимально можливу в даних обставинах масу.

2) Для упевнення, що відібрана проба максимально точно відповідає складу матеріалу, відбирати слід максимально можливу в даних обставинах кількість точкових проб.

3) Розмір точкових проб має бути максимально великим за даних обставин.

Отже процес відбору проб є компромісом між досягненням результату максимально точного, але дорогого, та дешевого, але неточного.



40

20

0

0

20

40

60

80

100

Кількість точкових проб

Рис. 2.19. Зменшення варіацій вмісту компонентів із зміною кількості відібраних точкових проб

Відбирають на кожному етапі не одну, а декілька проб, після чого проводять їх хімічний аналіз і з використанням методів математичної статистики або демонструють відсутність відмінностей у складі проб, або констатують їхню наявність.

Розплави металів, зливки

Вивчення систем, утворених металами, вказує на можливість ліквідації ряду сплавів, що значною мірою залежить від:

- складу сплаву та вмісту в ньому тих чи інших домішок;
- густини компонентів сплаву;
- температури плавлення компонентів;
- умов охолодження відливок.

В пробірну лабораторію для аналізу надходять зливки, в яких дорогоцінні метали можуть знаходитися в самих різних співвідношеннях як між собою, так і з кольоровими металами. Випробування структури зливок різного складу показало, що їхні компоненти розподіляються нерівномірно як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках. Причину цього слід шукати у властивостях дорогоцінних металів утворювати при остиганні розплавленої маси поряд з твердими розчинами також механічних сумішей з пониженою температурою твердіння, а також хімічних сполук з більш високою температурою кристалізації. Ще однією причиною ліквідації може бути поява розшарування через різну густину компонентів сплаву, наприклад, у зливок із вмістом золота та платинових металів.

При затвердінні зливок компоненти, що кристалізуються в першу чергу та мають густину відмінну від тієї, що має рідка фаза, опускаються на дно або спливають. Останнє явище є типовим для поверхневих шлаків та штейнів (проміжних продуктів виробництва кольорових металів – сплавів сульфідів міді, нікелю, свинцю та ін. із залізом), що захоплюють з собою частину дорогоцінних металів чи інших компонентів сплаву. Відбір здійснюють зачерпуванням залізною ложкою на довгій ручці.

Найкращим способом кристалізації проби з отриманням матеріалу максимально рівномірного складу є виливання розплавленого металу в

рідину, найкраще воду. Такий процес називається **гранулюванням**. По можливості, пробу подрібнюють. За наявності металевих включень (особливо у шлаках від плавки срібла, золота, свинцевих сплавів після екстракції з матеріалів дрібнодисперсних золота та срібла) їх вилучають та аналізують окремо.

Іноді для випробувань шлаків в розплавлену масу опускають та швидко виймають товстий металевий стрижень. Після охолодження з поверхні знімають корку застиглого шлаку, що легко відпадає внаслідок розтріскування та різниці коефіцієнтів термічного розширення металу та неметалевої речовини.

Рівномірний розподіл дорогоцінних металів в зливках буває дуже рідко. Для цього потрібно, щоб компоненти сплаву утворювали б між собою тільки тверді розчини (наприклад, сплави золота із сріблом у всіх співвідношеннях) та щоб зливки миттєво охолонув та затвердів. В іншому разі метал, що залишається в рідкому стані всередині зливки, продовжує розшаровуватися в процесі подальшої кристалізації. Відповідно процесу сегрегації, відбувається розподіл компонентів між зовнішніми шарами зливки, які застигають на початку процесу, та внутрішньою верхньою частиною, що кристалізується наприкінці, як показано, наприклад, на рисунку 2.20. Ізоконцентратні лінії вказують на зростання температури кристалізації в напрямку до центру затвердіння. При цьому кожний наступний шар відрізняється за складом від попереднього.

Більша частина металів та сплавів подрібненню не піддається, тому пробу застиглого металу слід брати вирубкою, свердленням, обпилюванням, розпилюванням або обдиркою. Отримані при цьому стружки або ошурки збирають в пробу.

Значно кращих результатів можна досягнути, взявши пробу зачерпуванням від рідкого металу та піддавши її гранулюванню. В цьому разі зазвичай користуються наступними способами:

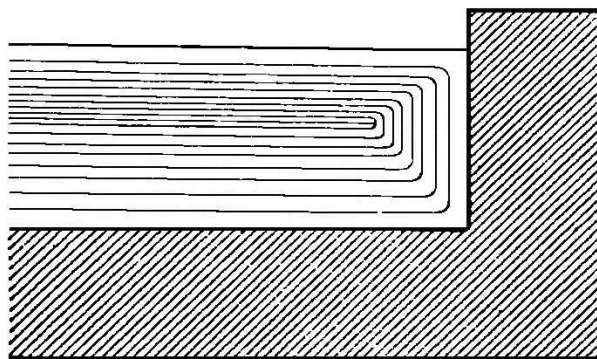


Рис. 2.20. Схематичний розріз зливки металу, що застигає в ізложниці, із зазначенням порядку твердіння окремих шарів

1. Метали та сплави плавлять в індукційних електричних печах в умовах інтенсивного перемішування розплаву. Розплав повинен бути повністю переведеним в рідкий стан. Особливу увагу слід приділяти евтектичним сплавам, тому що склад розплаву може відрізнятись від

2. складу твердої фази, що знаходиться з рідиною в рівновазі. Перед початком розливу сплаву відбирають вогнянорідку пробу зливанням частини сплаву в спеціальну ізложницю. При великій партії, проби для більшої точності відбирають на початку, в середині та в кінці плавки. Для отримання представничої проби важливо виключити можливість взаємодії компонентів розплаву з матеріалом тигля, атмосферою, флюсами, тощо.

3. Пробу розплавленого металу або сплаву зачерпують з плавильного тигля підігрітою ложкою з вогнетривкого інертного матеріалу. Від відливої проби методом висвердлювання відбирають лабораторну пробу. Відібрану пробу розплаву гранують розпиленням в атмосфері інертного газу або інертної рідини і випробують аналогічно сипким продуктам.

4. Від сплавів, схильних до ліквідації, за неможливістю відбору вогнянорідкої проби, відбір здійснюють висвердлюванням низу та верху у певному встановленому емпіричним шляхом порядку.

5. Однорідні за складом сплави випробують відрубуванням проби від двох протилежних по діагоналі кутків зливка.

Типова картина твердіння показана в чисельному вираженні в таблиці 2.9 на прикладі срібно-мідного зливка.

Таблиця 2.9

Результати аналізу срібно-мідного зливків однієї партії по пробах

№ бруска	Вміст срібла в отриманих висвердлюванням пробах, ‰		
	знизу	в центрі	зверху
1	873.3	878.4	874.0
2	874.0	878.0	874.0
3	873.6	878.4	874.0
4	874.0	878.0	874.0
5	873.6	878.0	873.6
6	872.4	876.0	873.3
7	873.3	875.6	874.0
8	873.3	877.5	874.0
9	872.3	878.3	873.8
10	874.0	875.6	874.2
11	873.8	876.4	873.8
12	873.8	878.0	873.8
13	873.8	876.4	874.0
14	874.0	876.3	874.0

15	873.0	877.0	874.0
16	873.5	875.0	873.5
17	873.5	875.5	874.0
18	873.0	876.5	873.6

В окремих випадках пробу відбирають безпосередньо при обробці сплавів: в процесі їх стругання, свердлення, прокатування, витягування та інших видів обробки. При масі зливків до 2 кілограмів, проби відбирають розпилюванням, свердленням або фрезеруванням. Проби розковують та розкатують в стрічку товщиною не більше 0.3 мм, зачищають, промивають у воді, протирають насухо та відпалюють. За необхідності, отриману стрічку попередньо 15-20 хвилин кип'ятять в хлористоводневій кислоті (1:1).

Представничість проби може піддаватися сумніву з різних причин. Перш за все, через недостатнє перемішування. Склад металу в тиглі, відібраного на початку, в середині та наприкінці плавки може відрізнитися. Однорідність також порушується внаслідок охолодження металу в тиглі. Нарешті, проба та зливки при охолодженні можуть розшаруватися через кристалізацію більш високоплавких компонентів та нерівномірне охолодження бокових та нижньої поверхонь ізложниці.

Для зменшення впливу зазначених факторів, рекомендовано від порцій металу, отриманих з кожного з тиглів відливати не одну, а дві проби. Один із зливків піддають висвердлюванню, причому для визначення параметру однорідності окремо відбирають проби, отримані висвердлюванням верхньої та нижньої частин зливка.

Партія виробів (зливків), від якої відбирається проба, повинна містити тільки однотипні матеріали, що мають однаковий гранулометричний склад або виготовлені із сплаву однієї плавки. Якщо надана для аналізу партія включає різні матеріали чи вироби, її слід розсортувати за ознаками однаковості.

При випробуваннях зливків та виробів використовують одну з наступних методик відбору проб:

1.3 поверхні сплаву відрізають або відколюють шматочки матеріалу. Через те, що склад зливку на поверхні та всередині може відрізнитися, перед випробуванням зливок розділяють на частини та відбирають матеріал з різних місць.

2. Від зливку пластичного матеріалу висвердлюванням, випилюванням або фрезеруванням відбирають стружку.

При роботі із зливками великого розміру рекомендується розрізати його пилою або фрезою перпендикулярно його найдовшій вісі в декількох місцях по всьому перетину. Висвердлювання зливків доцільно здійснювати

із сплавів порівняно рівномірного складу. Від тонких пластин або дротів, які неможливо свердлити або фрезерувати, пробу відбирають ножицями.

4.4. Випробування золотих та срібних зливків

Випробування золотих та срібних зливків здійснюється в твердому стані або після їхнього розплавлення. Кращі результати досягаються при зачерпуванні проби розплавленого металу графітовою (іноді сталевую) ложкою. Цей прийом в більшості випадків є технічно більш простим і дає більш надійні результати.

Для надання однорідності, метал перед випробуваннями часто переплавляють в графітовому тиглі під шаром динатрій тетраборату. Шлак виливають разом з металом і після затвердіння подрібнюють, просіюють, отримані корольки зважують, а метал що міститься в шлаку, враховують при обчисленні результатів випробувань.

При випробуваннях золото-срібних зливків, що характеризуються неоднорідністю, найкращим методом, що дає правильну середню пробу, є метод взяття проби від розплавленого металу. На практиці може бути рекомендований метод відливання проби в невелику ізложницю у формі кільця. Відібрану ложкою пробу відливають в таку ж ізложницю або у воду, де проба розбивається на дрібні зерна однорідного складу. Гранулювання необхідно здійснювати так, щоб отримати зерна із розміром не більше 1 мм. Подальший відбір завершують квартуванням або зачерпуванням певної частини зерен.

Брати вогнянорідку пробу можна тільки в процесі відливання зливків. Якщо ж вони вже відлиті, переплавляти їх тільки з метою взяття вогнянорідкої проби нераціонально, тому що при цьому відбуваються втрати ("угар") деякої частини дорогоцінного металу і рекомендовано пробу відбирати вже від твердого зливка.

Метал, взятий зачерпуванням або безпосередньо з тигля для швидкого твердіння і, відповідно, меншого розшарування, відливається в невелику але масивну ізложницю. Результуючу "цеглинку" піддають наскрізному свердленню. Отримана стружка об'єднується в остаточну пробу, з якої відбираються наважки на аналіз. Рідше підготовка проби ведеться гранулюванням.

При випробуваннях зливка в твердому стані попередньо його поверхню зачищають від шлаку. Від однорідного зливка пробу беруть, відрізаючи протилежні кути (по діагоналі) так, щоб отримати дві проби вагою по $3 \div 4$ г. Проби розплескують молотком, відпалюють та прокатують в тонкі пластинки, які для отримання наважок ріжуть ножицями.

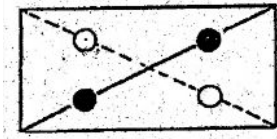
Як приклад, пробу від золото-срібних (золото-срібно-мідних) зливків на контрольний аналіз відбирають згідно з наступним порядком:

а) від масивних (не пустотілих) виробів – зшкрябуванням або відрізанням шматку виробу;

б) від пустотілих, філігранних та малих паяних виробів – розчиненням та розплавлянням окремих частин виробу.

в) від зливок – висвердлюванням стружки:

- для зливок масою понад 1000 грамів – на відстані чверті діагоналі від кута на глибину до половини товщини - в двох місцях з одного боку та, аналогічним чином, з іншого:



- для зливок, маса яких складає 50-1000 грамів – на відстані чверті діагоналі від кута на глибину до половини товщини з обох боків:



- для зливок, маса яких не перевищує 50 грамів – свердленням наскрізь в центрі відливки:



Для зливок малих розмірів та неправильної форми, місце для висвердлювання вибирають так, щоб можна було визначити вміст дорогоцінного металу з максимальною точністю. Для цього використовують свердло малого діаметру і свердлення здійснюють на максимально можливу товщину. Стружки повинні бути дрібними та очищеними від сталі за допомогою магніту.

Великі зливки просвердлюють на половину товщини в двох протилежних кутах з верхньої та нижньої поверхонь зливка на відстані 2.5 см від кожного краю зливка. Отвори у верхній та нижній частинах зливка розташовуються по різних діагоналях. Аналіз стружки, висвердленої зверху та знизу, здійснюють окремо. За пробу відливку вважають середнє арифметичне результатів аналізів. В разі низького вмісту в зливках дорогоцінних металів, проби стружок або ошурок, відібраних від ряду зливок, об'єднують, ретельно перемішують та скорочують квартуванням. Наважки для аналізу беруть від скороченої проби.

В разі низького вмісту дорогоцінних металів в зливках, проби у вигляді стружки або ошурок, відібрані від декількох зливок, об'єднують, ретельно перемішують та скорочують квартуванням.

Якщо відбір проб від зливок має труднощі, використовують метод реакційного плавлення з інгредієнтом, який додається для переводу металу у

більш прийнятну для випробувань форму. Наприклад, при сплавленні з сіркою утворюються сульфідні, які легше подрібнюються. В цьому разі відбір проб продуктів реакції ведуть як це прийнято для сипких продуктів.

Напівфабрикати сплавів дорогоцінних металів можуть мати форму отриманих волочінням або прокаткою смуг, стрічок, прутків та дроту різного діаметру. Неоднорідний розподіл дорогоцінних металів, хоч і в меншому ступіні, ніж у зливках, має місце і в таких матеріалах. Вміст компонентів в них не є однаковим по довжині, але рівномірним по ширині. Від отриманих з одного зливку смуг та стрічок пробу відбирають від країв та з обраним шагом по довжині методом свердлення або розпилювання.

Стружку або ошурки об'єднують та аналізують окремо. Відходи дорогоцінних металів, незалежно від ступіні їх забруднення, перед взяттям проби рекомендується сплавляти та брати вогнянорідку пробу. Якщо відходів небагато, вони йдуть на аналіз повністю.

Ювелірні вироби

На даний час стандартизовані правила відбору проб від ювелірних виробів відсутні. В існуючих нормативних документах є тільки посилання на кількість речовини, що має бути відібраною для виконання визначень та нормативи відбору виробів на руйнівний аналіз. Для прикладу наведемо відповідні міжнародні нормативи, а саме порядок випробувань та відбору на аналіз ювелірних виробів, регламентований Конвенцією з випробувань та клеймування виробів з дорогоцінних металів (таблиці 3.10 та 3.11):

На підставі показників роботи суб'єкта права за останній рік, залежно від показника відповідності виробів, встановлюються три рівні скринінгу⁵. Рівень скринінгу, що має застосовуватися, визначається за наступною формулою:

$$QL = \left[1 - \frac{\sum(\text{відхилені вироби})}{\sum(\text{подані вироби})} \right] \times 100\%$$

Інформаційні відомості повинні зберігатися мінімум два роки.

ПРИМІТКА: До критеріїв відповідності відносять, наприклад, пробу, використання санкціонованих покриттів, склад припою, належне використання робочих частин або інших технічних вимог.

ПРИМІТКА 2: У випадку відхилення одного виробу партії відхиляються всі вироби даної партії.

Таблиця 2.10

Кількість прийнятих виробів як % від поданих виробів

Рівень 3	0 – 94.9%	Найнижчий рівень довіри

⁵ Скринінг – елемент процесу інспекції партії. Він може складатися з однієї або декількох наступних операцій: наприклад, візуальний огляд, попередні випробування, магнітний тест, випробування на пробірному камені, рентгенофлуоресцентне вивчення на гомогенність партії, випробування об'єднаних зішкребків, зібраних від декількох виробів, ідентифікація покриття, ідентифікація типу сплаву

Рівень 2	95 – 98.9%	Нормальний рівень довіри
Рівень 1	+ 99%	Найвищий рівень довіри

Нормативи відбору виробів на руйнівні випробування після визначення рівня довіри визначаються наступним чином.

Таблиця 2.11

**Нормативи відбору проб від наданих на випробування виробів
за правилами Конвенції з випробувань та клеймування
виробів з дорогоцінних металів**

Розмір партії, штук	Скринінг*			Рекомендована кількість аналізів
	Рівень I	Рівень 2	Рівень 3	
1	1	1	1	1
Від 2 до 8	2	2	2	1
Від 9 до 15	2	2	3	1
Від 16 до 25	2	3	5	1
Від 26 до 50	2	5	8	1
Від 51 до 90	2	5	13	1
Від 91 до 150	3	8	20	1
Від 151 до 280	5	13	32	1
Від 281 до 500	5	20	50	2
Від 501 до 1,200	8	32	80	2
Від 1201 до 3200	13	50	125	3
Від 3201 до 10000	13	80	200	4
Від 10001 до 35000	20	125	315	5

* Випробування на пробірному камені або рентгенофлуоресцентним методом

Дрім. Питання достовірності відбору проби дроту є актуальним для ряду галузей промисловості дорогоцінних етапів, електронної промисловості. Існуючі методи зводяться до відрізування шматка дроту від одного з мотків партії, хоч сама партія складається, як правило, з багатьох мотків. За результатами аналізу судять про характеристику всього дроту. Недоліком способу є сумнівна достовірність результату через відсутність інформації про однорідність партії, однорідність складу дроту по довжині, можливої відмінності складу в різних мотках.

В цьому разі більш доцільно використовувати методику, яка після статистичної обробки дає можливість вказати на похибки відбору Від кожної партії доволіно відбирають по 3-4 мотки дроту. Кожен з них

розмотують та ділять на 4-6 рівних частин. Від кожної частини відрізають шматок, який аналізують окремо. Результати обробляють з урахуванням відмінностей складу металу в межах однієї партії та відмінностей по довжині дроту в межах одного мотка.

Вироби з покриттями. При випробуванні покриттів з дорогоцінних металів виникають особливі складності. Партія, від яких відбирається проба для аналізу, повинна складатися з виробів одного виду, причому покриття мало накладатися одночасно і в однаковому режимі. Необхідно враховувати конфігурацію виробів та площину покриття. Чим конфігурація простіша а площа менша, тим менше виробів відбирають для аналізу. Наприклад, від гудзиків простої форми без орнаменту, на які метал накладений тільки з однієї сторони, для аналізу відбирається значно менша їх кількість, ніж від рельєфних значків, вкритих шаром дорогоцінного металу з обох боків.

Слід мати на увазі, що товщина покриття може бути змінною і збільшити кількість точок відбору проби.

Можливі три способи відбору:

- розплавляють весь виріб та виконують аналіз за схемами, прийнятими для розплавів;
- частину покриття механічно знімають з поверхні виробу та виконують аналіз знятої проби;
- покриття селективно розчиняють в умовах, коли основа залишається незайманою.

При використанні першого та третього способу та коли поверхня виробу відома, результат визначення маси матеріалу покриття перераховують на виріб в цілому.

Фотографічні матеріали. Відбір проб фотографічних матеріалів здійснюють у повній темряві. Проби відбирають з непошкодженої оригінальної упаковки. Якщо проба була взятою з пошкодженої упаковки, це повинно бути вказано в протоколі. Перед відбором фотографічний матеріал витримують при температурі $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ та відносній вологості $(60 \pm 10)\%$ не менш ніж 2 години якщо він зберігався в приміщенні, та не менш, ніж 12 годин, – в холодильнику.

Від типових матеріалів відбирають 12 проб, для поточних випробувань – 3 проби. Для випробувань матеріалів, упакованих в ролики, або рулони, відбирають не менш, ніж 1 метр при ширині матеріалу до 20 см та не менше 30 см при ширині 20 см та більше

При довжині рулонних фотографічних матеріалів до 2 метрів, проби відбирають в будь-якому місці, при довжині від 2 до 10 м – на відстані не менш, ніж 1 метр і при довжині більш, ніж 10 метрів – на відстані не менш, ніж 2 метри від початку та кінця рулону.

Випробування плоских фотоматеріалів здійснюють на не менш ніж двох листах розміром до 24×30 см, та на одному листі – при форматі 24 × 30 см та більше. Не дозволяється відбирати два перших та два останніх листа пакета або коробки. Відбір рекомендується здійснювати з різних місць.

Металокераміка. Як приклад, розглянемо методику відбору проб одного з відходів електротехнічної промисловості, а саме металокераміки – неоднорідного продукту, частинки котрого являють собою пластинки розміром 10 x 30 x 2 мм. Основою пластин є кераміка високої твердості із вмонтованими дротиками, пластинками та іншими металевими включеннями. Такий неоднорідний продукт важко подрібнити, а через це важко і проаналізувати. Пробу від нього відбирають як викладено нижче.

Наприклад, випробуванню підлягає продукт, упакований в кілька ємностей. Для підвищення надійності відбору представничої проби, формують не одну, а декілька генеральних, а потім проміжних проб. З кожної з ємностей пробу відбирають з п'яти точок, отримуючи середню пробу матеріалу з кожної з ємностей. Проби подрібнюють, просіюють і скорочують методом квартування. Для визначення однорідності проміжної проби (правильність перемішування, достатня ступінь подрібнення), квартуванням відбирають чотири проби (дві – з однієї точки, дві – з іншої).

Відмінності проб характеризують неоднорідність речовини по глибині відбору проби. Відмінність проміжних проб відображає однорідність партії.

Таким чином, в експерименті визначають:

- відмінність результатів визначень масової частки дорогоцінного металу в лабораторних пробах, що дозволяє зробити висновок про однорідність проміжної проби;
- відмінність проміжних проб з однієї ємності характеризує дії із скорочення проби;
- відмінність проміжних проб з різних ємностей характеризує правильність формування генеральної проби з декількох ємностей однієї партії;
- порівняння результатів аналізу декількох партій дозволяє судити про однорідність продукту в цілому і дає можливість визначити доцільність виконання аналізів речовини різних партій.

Відходи електронної промисловості. Ця проблема є вельми складною, оскільки потрібно здійснювати відбір неоднорідних продуктів, які не можуть бути гомогенізованими або подрібненими традиційними методами. До цього типу продуктів відносяться висічки - залишки металевого сплаву, вкритого плівкою дорогоцінного металу неоднорідної товщини, тощо, які містять до того ж неоднорідні за формою частинки з відмінним вмістом дорогоцінного металу.

В цьому разі проби відбирають з кожного місця партії та класифікують відібрані частинки за формою. При статистичній обробці до уваги приймають наступні фактори:

- відмінність у складі одного й того ж виду висічки в межах партії при переході від одного місця партії до іншого;
- відмінність у складі дорогоцінного металу між різними видами висічки одного місця партії;
- однорідність продукту в межах даного виду висічки;
- відмінність в розмірі наважок, взятих для аналізу.

Солі дорогоцінних металів. Солі дорогоцінних металів можуть бути гігроскопічними та негігроскопічними.

Гігроскопічні солі випробують на місці їх приготування відбором окремих шматочків з різних частин застиглої маси. Відібрану пробу поміщують в скляну таровану ємність з пришлифованою пробкою та заливають парафіном.

Від негігроскопічних солей пробу відбирають методом вичерпування (при великих кількостях пробу беруть щупом, при малих – фарфоровою ложкою). Окремо взяті проби ретельно перемішують в фарфоровій чашці та від змішаної маси вичерпуванням на всю глибину шару відбирають пробу масою 20-50 грамів. Останню переносять в скляну таровану ємність з пришлифованою кришкою, зважують з точністю до 0.01 граму та використовують для аналізу.

Розчини. Рідини, що містять сполуки дорогоцінних металів, становлять найзручніший об'єкт для взяття першої середньої проби. Розчини, що утворюються в процесі висадження солей дорогоцінних металів та в стадії афінажу, відносно однорідні та не становлять складностей при випробуванні. Пробу від розчинів беруть, як правило, після їхньої фільтрації та очистки від твердих осадів і зважених частинок. Розчин, якщо він ретельно розмішаний, містить у всіх своїх точках однакову кількість розчиненого в ньому дорогоцінного металу. Тому розмір проби та місце її відбору можуть бути довільними, достатніми для виконання аналізу і зберігання її частини на випадок повторного визначення.

Відбір середньої проби від розчинів та правильний облік дорогоцінного металу залежать головним чином від точності замірів об'ємів або маси всього розчину, а також від методу відбору та зберігання проби.

Якщо розчин містить суспензії чи колоїдні частинки, відбір проби ускладнюється. Перед взяттям проби від такого розчину потрібно добитися коагуляції колоїдних частинок та переводу їх у осад, після чого окремо відбирають проби розчину та осаду.

Якщо ж колоїдні частинки в розчині коагуляції не піддаються, пробу в кількості 0.1-0.5% (залежно від кількості суспензії) відбирають відразу ж після інтенсивного перемішування розчину, що підлягає випробуванню.

Вторинна сировина. Вторинна сировина являє зазвичай матеріал неоднорідного складу. Найчастіше це – залишки виробів або їхні частини. Для підвищення точності відбору проб здійснюють попереднє сортування.

Основними методами сортування є:

- магнітне сепарування (видалення заліза);
- сепарування за розміром частинок;
- сепарування за формою частинок;
- сепарування за кольором сплавів.

Сепарування за розміром, формі та кольору частинок передбачає ручну роботу та часто вимагає високої кваліфікації особи, що здійснює відбір проби. Якщо вторинна сировина містить крім порошку також шматки металів, необхідно відділити шматки від порошку та аналізувати кожну складову окремо.

Шлами. Електролітні та ціаністі шлами внаслідок високого вмісту дорогоцінних металів та неоднорідного складу являють один з найбільш складних випадків в практиці пробовідбирання. Дуже суттєвими умовами для правильного випробування шламів, наприклад, нікелевого електролізу та ціаністих осадів є відокремлення крупної металевої фракції та ретельне визначення вологи у шламі у момент його зважування. Якщо металеві включення мають відносно малий розмір, вони повинні бути відокремленими від шламу на сітці з отворами 1 мм. В присутності більш крупних металевих частинок гомогенізації шламу досягти не вдається взагалі, і результати аналізу окремих наважок характеризуються значною відмінністю.

Найголовнішими видами електролітних шламів є шлами мідного та нікелевого виробництва. Вміст золота в них коливається від 0.5 до 26 %, срібла від 2 до 20 %, цинку – до 40 %. Незважаючи на обробку шламів на підприємствах кислотою, кількість цинку в них після кислотної обробки іноді досягає $20 \div 25$ % внаслідок утворення поверхневих плівок сульфатів кальцію та свинцю. Такі включення утворюють доволі крупні частинки і майже не містять дорогоцінних металів. До складу ціаністих шламів входять золото, срібло, цинк, свинець, мідь, ртуть, миш'як, сурма, залізо, кремній диоксид, діалюміній триоксид, кальцій карбонат і сульфат, сульфур та ін.

Ціаністі та електролітні шлами характеризуються високою гігроскопічністю. Поглинаючи вологу, вони утворюють грудки, що суттєво ускладнює відбір проби.

Відбір проб шламів характеризується високою складністю, що є наслідком: 1) високого вмісту металів, 2) асоціації металів з тонкими

фракціями (мінус 250 меш), 3) високої та змінної гігроскопічності, 4) злежування та утворення грудок, 5) надзвичайного пилоутворення при роботі з сухими шламами.

При відборі проб слід запобігати розшаруванню шламів внаслідок того, що тонка (власне шламова) фракція просівається крізь пори між частинками крупної (скрапової) фракції в нижні шари. В результаті відбір проб щупом не дає точних результатів. Також незадовільні результати дають скорочення та вичерпування по квадратах.

Найкращі результати випробувань досягаються по схемах відбору проб, в яких суворо дотримуються вимоги у відношенні гомогенізації маси, що випробується (перемішування, додаткове подрібнення), та методичного проведення операцій скорочення. Останнє повинне проводитися в закритій апаратурі, що максимально виключає вплив пилоутворення.

У випадках, коли здійснюється відбирання проб від оброблених кислотою ціаністих шламів, або коли у шламах взагалі відсутні крупні металеві включення (наприклад, цинкова стружка), в схему можна ввести скорочення проб вичерпуванням.

Викидні гази. Втрати дорогоцінних металів з викидними газами визначають вимірюванням їхньої запиленості. Останню визначають за формулою:

$$Q = (q + a + b \times 1000) / V_0$$

де Q – запиленість, г/м³,

q – збільшення ваги фільтрувальної гільзи, г,

a – поправка на пил, що осідає в комунікаціях відбору проби, г,

b – поправка на зміну маси контрольної гільзи, г,

V_0 – кількість газів, що пройшли через систему.

При малій концентрації пилу та нерівномірному вмісті в ньому дорогоцінних металів, в газозоді встановлюють дві фільтруючі гільзи, розраховані на цілодобову роботу. Їх замінюють по мірі накопичення пилу, але не рідше, ніж один раз на дві доби. Вату із пилом з фільтруючих гільз збирають та зберігають до кінця місяця, після чого матеріал об'єднують та обережно спалюють в муфельній печі спочатку при 150-200 °С, а після – при 300-400 °С до повного озолення вати. Отриманий осад зважують, розтирають в агатовій ступці та просіюють через дрібне сито. Із залишку відбирають пробу для аналізу. Насамкінець наведемо розроблений на підстав практичного досвіду перелік методів відбору проб від відходів із вмістом дорогоцінних металів (таб. 2.12).

Таблиця 2.12

Методи взяття проб відходів із вмістом дорогоцінних металів (Q – маса матеріалу в кг, d – діаметр найкрупніших часток)

№ №	Найменування відходів	Вміст	Характеристика	Метод попередньої обробки	Метод взяття проби
1	2	3	4	5	6
1	Азбест та силікагель платиновані	0,8 ÷ 2,5 % платини	Волокниста маса, змішана з окалиною та осколками кераміки	Вилуговування платини царською водкою	Від розчину в кількості, достатній для аналізу
2	Шматки кіно- та рентгенівської плівки	0.5 ÷ 0.6 % срібла	Обрізки або стрічка	а) спалювання б) змив емульсійного шару та фільтрування	Відбір першої середньої проби для спалювання або змиву емульсійного шару в кількості 3 %. Скорочення всієї кількості отриманої золи по формулі $Q = 0.4 \times d^2$
3	Срібло бромід, роданід, хлорид, сульфід	35 ÷ 65 % срібла	Пастоподібна або грудкоподібна маса з частинками металевого срібла	Висушування при 150÷250 °С та подрібнення	Відбір першої середньої проби в кількості 25 ÷ 50 % та скорочення її по формулі $Q = 1.0 \times d^2$ з відсіюванням металевих частинок
4	Виламки печей та бій тиглів	0.1 ÷ 2.0 % дорогоцінних металів	Шматки цегли та бій вогнетривів, просочені оксидами недорогоцінних металів	Відбір шматків, що не містять дорогоцінних металів	Відбір середньої проби в кількості 0.5 ÷ 1.0 % ьа скорочення її за формулою $Q = 0.4 \times d^2$
5	Дерево золочене	Золото 0.02 ÷ 0.07 % в масі, або 0.1 % в золі	Багети, старі рами та ін.	а) змивання щітками в розчині хлористоводневої кислоти, фільтрування та плавка б) спалювання	а) вогнянорідка проба при плавлі б) відбір першої середньої проби в кількості 10 ÷ 25 % та скорочення по формулі $Q = 0.4 \times d^2$
6	Ялинкові прикраси	0.2 ÷ 0.5 % срібла	Осколки битого скла		Відбір першої проби при перелопачуванні в розмірі 10%, вилуговування срібла з проби розчином нітратної кислоти, фільтрування, відбір проби розчину
7	Дзеркальний бій	0.05 ÷ 0.2 % срібла	Осколки товстого скла		Відбір першої середньої проби при перелопачуванні у кількості 2 ÷ 5 %, вилуговування срібла розчином нітратної кислоти, фільтрування, відбір проби розчину
8	Зола від спалювання золочених предметів	До 0.1 % золота та до 0.1 % срібла	Порошок		Відбір першої середньої проби в кількості 10 ÷ 25 % та скорочення по формулі $Q = 0.4 \times d^2$

1	2	3	4	5	6
9	Зола від спалювання сріблених предметів (плівка, папір, відбитки фотографій та ін.)	1.0 ÷ 60 % срібла	Порошок		Відбір першої середньої проби в кількості 3 ÷ 25 % та скорочення її по формулі $Q = 0.4 \times d^2$
10	Осади очисних споруд та пісок фільтрів	1.0 ÷ 20 % дорогоцінних металів	Сипуча маса та грудки з металевими включеннями	Висушування та подрібнення грудок	Відбір першої середньої проби та скорочення її методом скидання на конус та квартуванням по формулі $Q = 1.0 \times d^2$
11	Позолочена мідь або латунь	0.1 ÷ 2.0 % золота та 0.6% срібла	Обрізки листів та дроту		Проби в розмірі 0.03 ÷ 0.06 %
12	Сітка платинова вироблена	96 ÷ 98 % платини та металів платинової групи	Сітка просочена оксидами заліза	Обробка нітратною кислотою для видалення заліза оксидів	Вогнянорідка проба при розплавленні
13	Бруд від змитання з підлоги	До 4 % дорогоцінних металів	Суміш стружки, ошукор, металевого пилу з брудом	Плавка з гльотом та відновником для отримання свинцю із вмістом дорогоцінних металів	а) проба від свинцевого зливку висвердлюванням б) проба від шлаку в кількості 0.5 %, її скорочення по формулі $Q = 0.1 \times d^2$
14	Сукно столів сріблення	До 35 % срібла	Тканина, просочена розчином нітрату срібла	Спалювання до отримання золи	Відбір першої середньої прби в кількості 10 ÷ 25 %, скорочення по формулі $Q = 0.4 \times d^2$
15	Вишиті металевими нитками тканини	До 1.5 % дорогоцінних металів	Погони, галуни, парча, чохли та ін.	Спалювання, відсіювання металевих ниток від золи, обробка металевих ниток слабим розчином сульфатної кислоти, фільтрування. Перемішування осаду з золюю	Відбір першої середньої проби в кількості 10 ÷ 25 %, , скорочення по формулі $Q = 0.4 \times d^2$

1	2	3	4	5	6
16	Шлаки плавильних печей	До 2 % дорогоцінних металів	Шматки маси, що спеклася розміром до 100 <i>мм</i>	Подрібнення	Відбір першої середньої пробив кількості 0.5 %, скорочення по формулі $Q = 0.1 \times d^2$
17	Шлами	10 ÷ 60 % дорогоцінних металів	Грудкуватий порошок, іноді з включеннями частинок недорогоцінних металів	Висушування, розтирання та відсіювання металевих частинок	Відбір першої середньої проби в кількості 50 % та скорочення по формулі $Q = 1.0 \times d^2$

4.5. Методи визначення золота

Якісне визначення

Для виявлення присутності золота з застосуванням органічних та неорганічних реагентів використовують дрібні реакції. Їх кількість обмежена. З неорганічних речовин використовують сполуки ртуті (I), сіль Мора, які відновлюють золото (I, III) до металевого. Іноді для виявлення золота використовують перли, отримані зразка з натрію фосфатом, реакції утворення інтенсивно забарвлених продуктів окиснення реагентів (гексаціанід-йон в присутності нітробензолу чи дифосфату).

Численні методи визначення йонів Au (III) основані на окисненні органічних реагентів до інтенсивно забарвлених продуктів. Ці реакції характеризуються високою чутливістю, але вони мало селективні, тому що визначенню заважають всі сильні окисники. Крім того, часто заважають аніони, які утворюють з іонами Au (III) комплексні аніони і тим самим знижують окислювально-відновлювальний потенціал Au (III) / Au (I) або Au (III) / Au (0).

Визначення неорганічними реагентами

До доволі чутливих реакцій відноситься взаємодія солей золота з гідрогенпероксидом в лужному середовищі: в присутності 3×10^{-5} % золота в 10 см^3 розчин забарвлюється в блідо-червоний колір. Заважає срібло, не заважає платина. При визначенні золота спочатку в слабокислому середовищі металевим цинком відновлюють Au, Pt, Hg, Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn. Після цього розчиняють в хлоридній кислоті всі елементи крім золота та платини, які потім розчиняють в царській водці. При цьому 0.01 % золота надійно визначається в розчинах, що містять 0.04 % платини та по 0.5 % кожного із зазначених елементів.

В розчинах Au (III) у висококонцентрованій хлоридній кислоті при додаванні TiCl_3 появляється інтенсивне фіолетове забарвлення. При кип'ятінні із розчину випадає темно-синій осад. Граничне розведення – $(1 \div 2) \times 10^{-7}$.

В присутності платини золото можна визначити крапельним методом з використанням SnCl_2 . Чутливість реакції 5×10^{-5} % Au, граничне розведення – $(1 \div 2) \times 10^{-6}$. пряме визначення золота не може біти здійсненим в рудах, що містять телур. В цьому випадку золото (III) попередньо екстрагують диетиловим ефіром з розчину в HBr.

Золото в лужному середовищі можна визначити за допомогою KI за наступною методикою:

Золото екстрагують етилацетатом із слабокислого середовища, ефірний екстракт оброблюють 3 N NH_4Cl , потім 3 N хлоридною кислотою. Про вірогідну присутність золота свідчить жовте забарвлення ефірного

шару. Екстракт насуху випарюють на водяній бані, утворений осад прожарюють, додають 1 см^3 12 N хлоридною кислоти, 3÷4 краплі 16 N нітратної кислоти та випарюють до невеликого об'єму. Залишок розводять 5 см^3 води, додають 2 см^3 6 N NaOH, 0.5 см^3 1 M KI та нагрівають до кипіння. На присутність золота вказує поява пурпурного забарвлення розчину, або утворення червоного осаду.

Визначення органічними реагентами

Для визначення золота запропонований бензидин. Заважаючий вплив заліза при аналізі сплавів видаляють обробкою сплавів розведеними HCl та HNO_3 .

Досліджуваний матеріал оброблюють при нагріванні в пробірці сумішшю кристалічних NH_4Cl та NH_4NO_3 (2 : 1). До порції отриманої маси додають кілька крупинок бензидин гідрохлориду та розтирають в шорсткій порцеляновій ступці. В присутності золота з'являється темно-синє забарвлення, особливо добре помітне після обробки краплею розведеної ацетатної кислоти. Інтенсивність забарвлення збільшується при розтиранні суміші з натрій ацетатом. Таким чином можна визначити 0.1÷5 мкг золота в присутності 1 г феруму.

В присутності золота появляється фіолетове забарвлення. Визначенню заважають Ir (IV), а також висока кислотність розчину. Останню усувають упарюванням розчину або додаванням натрію ацетату. В присутності Pt (IV) та солей паладію беруть розчин $\text{Hg}(\text{CN})_2$, вводять в нього досліджуваний розчин, потім знову розчин $\text{Hg}(\text{CN})_2$, воду та SnCl_2 .

1-нафтиламін дозволяє визначити золото з чутливістю 8 мкг, граничне розведення $1:10^{-6}$. Визначенню до 0.1 мг золота не заважають 10 мг паладію та 70 мг Fe(III) в присутності винної кислоти. Чутливість підвищується до 1 мкг при екстрагуванні золота н-бутанолом та проведенні реакції в неводних розчинах (метанол, етанол, н-бутанол, ацетон, етилацетат, диетиловий ефір, бензол, льодяна ацетатна кислота). Заважають тільки Hg (I), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та CN^- .

При визначенні золота за допомогою п-анізидину оптимальне значення рН 2.5÷3.5. Чутливість визначення в чистих розчинах – 0.5 мкг/см^3 Au. В цих умовах з реагентом взаємодіють тільки Au (III) та Fe (III), катіони групи дигідрогенсульфіду з реагентом не взаємодіють та визначенню золота не заважають. Залізо (III) маскують фторидами.

Визначення у вигляді комплексних сполук

Визначенню золота за допомогою п-диметиламінобензилиденроданіну заважають паладій, срібло, платина, ртуть. Великі кількості купруму відділяють хроматографією на папері. Реакцію можна проводити в пробірці або крапельним методом.

В пробірку поміщають 2 см^3 досліджуваного слабокислого розчину, кілька крапель насиченого розчину реагенту в етанолі, та 1÷2 см^3 ефіру. В

присутності золота на границі розділу фаз з'являється червона плівка. Мінімум, що може бути визначеним таким чином, становить 4 мкг золота, граничне розведення 1 : 500000 в 0.1 N HCl.

Реакцію можна також проводити на папері, просоченому розчином реагенту.

Кількісне визначення

Гравіметричні методи

Для гравіметричного визначення золота, як і при якісному визначенні, також використовують неорганічні і органічні реагенти. Методи можна розділити на дві групи: 1) методи, основані на відновленні золота до елементного стану, який використовується як вагова форма; 2) методи, основані на утворенні нерозчинних сполук, які відповідають вимогам до вагових форм.

Більшість вагових методів визначення золота базуються на легкості відновлення солей тривалентного золота до металу. Найбільш вживаними відновниками є сульфур диоксид, сіль Мора, натрій нітрат (III), оксалатна кислота, гідрохінон, солі гідразину, метаналь, гідрогенпероксид. Майже всі приведені відновники застосовуються в гідрогенхлоридних (HCl) розчинах. Точне дотримання рН необхідне тільки при використанні оксалатної кислоти. Гідразинхлорид використовують для осадження золота з ціанідних, а метаналь та гідрогенпероксид – з лужних розчинів. Золото кількісно висаджують деякими органічними сполуками, однак лише незначна їх кількість утворює із золотом осади, що мають постійний склад та не забруднені осаджувачем. В більшості випадків, наприклад при застосуванні меркаптобензотіазолу, тетраетиамоній хлориду, диметилгліоксиму, виділені осади потрібно спалювати і визначати золото у вигляді металу. З перелічених осаджувачів вибірковістю характеризується лише тетраетиамоній хлорид. Тіоанілід, тіофенол та деякі похідні бетаїну утворюють із золотом осади, що добре фільтруються і можуть служити як вагові форми. Однак ці реактиви недостатньо вибіркові: вони осаджують і платинові метали.

Окремо стоїть метод визначення золота методом пробірної плавки (купелювання) сплавів та матеріалів, де золото визначається в елементарній формі. Метод був розроблений близько 1350 р. до н.е. в Шумері для визначення масової частки золота в природних сплавах золота і як єдиний арбітражний використовується в практиці пробірного аналізу й досі.

Крім купелювання, для визначення масової частки золота в металевих об'єктах запропоновано низку гравіметричних методів аналізу, описаних нижче.

Відновлення сульфур диоксидом

Метод належить до найдавніших методів визначення золота. Золото отримують у формі металу і утворений осад відфільтровують одразу після утворення. Реагент дозволяє визначати золото в присутності платинових металів. На повноту відновлення золота істотно впливає присутність йонів кадмію та купруму. Сульфур диоксид використовують зазвичай для визначення золота в розчинах із вмістом срібла, міді та нікелю, призначених для нанесення гальванічних покриттів. Срібло відділяють у вигляді AgCl .

Порядок виконання робіт при визначенні великих кількостей золота у сплавах золота і срібла наступний.

0.5 г ошукрок розчиняють в суміші 10 г KCl , 40 cm^3 концентрованої HCl та 10 cm^3 концентрованої HNO_3 при нагріванні, після додають ще 10 cm^3 концентрованої HNO_3 , випарюють до подібного сиру стану, двічі оброблюють по 5 cm^3 концентрованої HCl , кожного разу випарюючи таким же чином. До залишку додають 25 cm^3 води, перемішують, додають ще 125 cm^3 води та відфільтровують осад в тиглі з пористим дном. Фільтрують, випарюють до об'єму близько 75 cm^3 , охолоджують до 50 $^{\circ}\text{C}$, вводять 5 cm^3 концентрованої HCl та 25 cm^3 насиченого розчину Na_2SO_3 . Через 45 хвилин золото відфільтровують в тиглі з пористим дном, промивають гарячою 0.1 N HCl , висушують при 120 $^{\circ}\text{C}$, прожарюють при температурі червоного світіння і після охолодження зважують.

Відновлення залізо (II) сульфатом (сіллю Мора)

Залізо (II) сульфат також виділяє тільки золото. Розчин підкислюють хлоридною кислотою так, щоб її концентрація становила 0.2-0.5 N, розбавляють водою до 175 cm^3 , нагрівають розчин до кипіння та додають 1 ÷ 1.5 грами FeSO_4 . Кип'ятять 10-15 хвилин та залишають на 24 години при 80 $^{\circ}\text{C}$. Фільтрують через скляний фільтр, промивають, висушують та зважують. В осаді можуть міститися співосаджені сліди платини.

Відновлення гідрохіноном

Наважку сплаву золота розчиняють в царській водці та якнайповніше видаляють нітрат-йони, для чого розчин випарюють насухо з надлишковою кількістю хлоридної кислоти. Перед випарюванням до розчину додають не кислоту, а натрій хлорид. При цьому висаджується срібло хлорид, який відфільтровують. Далі проводять відновлення золота гідрохіноном в 1.2 N хлоридній кислоті. Золото випадає в осад, кількісно відокремлюючись при цьому від платини, паладію, родію, іридію, осмію, рутенію, селену та телуру. Осад змочують концентрованою хлоридною кислотою та повторно випарюють насухо. Операцію повторюють тричі. Зрештою осад оброблюють розведеною вчетверо хлоридною кислотою і додають по 3 cm^3 5%-ного розчину гідрохінону на кожні 25 мг очікуваної кількості золота, після чого

фільтрують через скляний фільтр. Виділене золото промивають гарячим 1%-ним розчином HCl та висушують при 110°C .

Вилучення слідових кількостей у вигляді металу

Слідві кількості золота можна вилучити з розчину відновленням станум (II) хлоридом, цинком або магнієм із застосуванням в якості колектора ртуті, меркурій (I) хлориду або телуру. При подальшому прожарюванні колектор випаровується і в осаді залишається лише золото. При визначенні до $25 - 100 \text{ см}^3$ розчину із вмістом $1 - 25$ мікрограмів золота додають хлоридну кислоту до концентрації $1-2 \text{ N}$ та приливають 0.2 см^3 0.1%-ного розчину диоксиду телуру в 1 N HCl і 2 см^3 10%-ного розчину станум (II) хлориду в хлоридній кислоті. Кип'ятять 5-10 хвилин та через скляний фільтр відфільтровують коричневий осад. Промивають його 0.5 N хлоридною кислотою та розчиняють в 1 см^3 царської водки. Фільтр промивають гарячою водою, отриманий розчин випарюють на водяній бані насухо та сухий залишок оброблюють невеликою кількістю розведеної HCl . Разом із золотом співосаджуються паладій, платина, ртуть та срібло.

Об'ємні (титриметричні) методи

Титриметричні методи застосовують для визначення золота в різних об'єктах. Вони основані на реакціях окиснення-відновлення та комплексоутворення. Крім того, запропоновані непрямі методи визначення, основані на різних принципах. Найчастіше використовують методи окиснення-відновлення: високий окислювальний потенціал систем $\text{Au(III)} / \text{Au(I)}$ та $\text{Au(III)} / \text{Au(0)}$ дозволяє створювати численні методи.

В якості титрантів використовують неорганічні та органічні сполуки. Найстарішим методом лишається йодометричний: Au(III) відновлюють калій йодидом до Au(I) , а йод, що виділився, титрують $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SO_3 або As_2O_3 . Для прямого титрування застосовують калій йодид, триоксид диарсену, які відновлюють золото до одновалентного, а також гідрохінон, аскорбінову кислоту, гідразинсульфат, п-амінофенол, п-фенілендіамін, а також солі титану (III), хрому (II), купруму (I), стануму (II), заліза (II), які відновлюють золото (III) до металу. Розчини солей названих металів нестійкі і тому їх застосування залишається обмеженим.

Еквівалентну точку при титруванні визначають або за допомогою індикаторів, або зворотнім титруванням надлишку окисника в присутності індикатора, або потенціометрично. Малі кількості золота (від 0.01 до 2.0 мкг) можуть бути визначені при утворенні малорозчинних сполук при амперометричному титруванні меркаптобензотіазолом. Для визначення мікрограмових кількостей золота запропонований метод екстракційного титрування дитизоном.

Всі зазначені методики застосовуються до розчинів, що містять золото у вигляді комплексного хлориду $[\text{AuCl}_4]^-$. В більшості випадків реакції відновлення Au (III) заважає нітратна кислота. Тому титруванню повинна передувати спеціальна обробка, при якій HNO_3 видаляється, а золото переводиться у форму тетрахлороаурат йону.

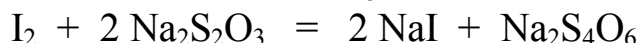
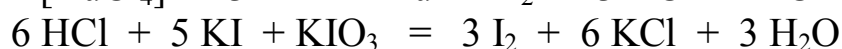
Іноді золото виділяють з розчинів у вигляді металу, а після цього розчиняють та переводять в хлорид. Для збереження золота в тривалентному стані при переведенні в хлориди додають хлорну воду. Якщо після цього проводять потенціометричне титрування, то в присутності хлору отримують два скачки потенціалу – перший відповідає відновленню надлишку хлору, другий відповідає відновленню золота (III).

Йодометричний метод (з використанням $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Одним з перших реагентів, запропонованих для титриметричного визначення Au (III), був калій йодид:



Утворений йод відтитровують розчинами натрій тіосульфату. Оскільки визначення майже завжди здійснюють в розчинах тетрахлороауратної кислоти, реакції в системі описуються рівняннями:



Метод застосовується при визначенні малих кількостей золота (менш, ніж 1 мг). При більших концентраціях золота можливі похибки, пов'язані з дисоціацією AuI та виділенням йоду.

До розчину, що аналізується, додають калій йодид в кількості, достатній для розчинення осаду AuI, який утворився спочатку (утворюються комплексні йони). Виділений йод титрують 0.001N розчином натрій тіосульфату в присутності крохмалю. З тією ж кількістю крохмалю проводять “холосте” титрування. 1cm^3 точно 0.001 N розчину тіосульфату відповідає 99 мікрограмам золота.

Колориметричні методи

Для колориметричного визначення золота використовують три типи реакцій.

1. Утворення колоїдних розчинів металевого золота під дією відновників. За останні використовують станум (II) хлорид, станум (II) бромід, різні феноли, аскорбінову кислоту, метаналь, тощо. Для стабілізації колоїдів часто додають желатину або крохмаль. Забарвлення колоїдних розчинів золота залежить від ступіні дисперсності металу та визначається природою відновника, концентрацією електролітів та кислотністю розчинів. Так, в кислому середовищі колір золю

може бути жовтим, зеленим, фіолетовим, червоним, рожевим, а в лужному – фіолетовим, синім або червоним.

При проведенні колориметричних реакцій, оснований на відновленні золото (III) йону, необхідно точно дотримуватися вказаних в методиці умов. Стандартні розчини, приготовані для побудови калібрувального графіка, повинні містити ті ж кількості солей та мати ту ж кислотність, що й досліджувані розчини.

2. Окиснення золотом (III) органічних сполук з утворенням яскраво забарвлених продуктів окиснення. Найбільш вживаними реагентами є о-толуїдин, о-діанізидин, брильянтовий зелений. Золото (III) при цих реакціях відновлюється до одновалентного. При визначенні золота з такого роду органічними відновниками заважають елементи, здатні, як і золото (III), окислити реактив.

3. Утворення забарвлених розчинів (колоїдних чи істинних) комплексних сполук золота, наприклад, тетрабромоаурату, тетрахлороаурату, сполук золота з α -нафтиламіном, дитизоном, поліетиленгліколем тощо

Вибірковість реакцій значно збільшується, якщо утворену комплексну сполуку золота екстрагувати органічними розчинниками.

Визначення золота за допомогою SnCl_2

Метод з застосуванням станум (II) хлориду рекомендується для визначення $0.4 \div 4.0 \text{ мкг/см}^3$ золота. Заважають визначенню платинові метали, селен, телур, срібло, ртуть.

Розчин $\text{H}(\text{AuCl}_4)$, 0.05 N по HCl , наливають в мірну колбу місткістю 25 см^3 , приливають 2 см^3 10%-ного розчину станум (II) хлориду в 1 N HCl та води до мітки. Оптичну густину утвореного жовтого розчину визначають через 20 хвилин на фотоколориметрі із зеленим світлофільтром.

Замість станум (II) хлориду можна застосовувати станум (II) бромід. В цьому разі оптичну густину вимірюють при довжині хвилі $540 - 550 \text{ нм}$ (фіолетове забарвлення). Метод рекомендують для визначення $5 \div 50 \text{ мкг}$ золота. Визначенню заважають платинові метали.

Вилучення золота електролізом

1. Вилучення з ціанідного розчину. Розчин нейтралізують калій гідроксидом, додають 1-2 грами калій ціаніду та проводять електроліз, зважуючи катод до і після електролізу. Платина при визначенні не заважає, співосаджуються ртуть та срібло. Виділене на катоді золото можна знов перевести в розчин, для чого його оброблюють розчином калій ціаніду з додаванням або без додавання гідрогенпероксиду.

2. Виділення с солянокислого розчину. До 100 см^3 розчину золота в 0.6 N хлоридній кислоті додають 1 грам солянокислого

гідроксиамін гідрохлориду та проводять електроліз. Таким способом не можна відокремити золото від сурми, вісмуту, купруму, платини та ртуті.

Купелювання

Купелювання - найточніший (± 0.05 %) метод визначення масової частки золота в сплавах. Оснований він на відокремленні від проби золотого сплаву всіх без винятку домішок і зважуванні решти золота, так званої **корточки** в порівнянні з масою вихідного матеріалу. Метод є основним при арбітражному визначенні масової частки золота в ювелірних виробках, оснований на методології стандарту ISO 11426 Determination of gold in gold jewellery alloys — Cupellation method (fire assay) [Визначення масової частки золота в ювелірних сплавах золота — Метод купелювання (пробірної плавки)]. Детальне описання методу наведене в додатках.

По суті, прийом купелювання є однією із стадій пробірного аналізу, який передбачає окислювальне плавлення речовини, що випробовується, із свинцем. Розплавлений свинець змочує частинки дорогоцінного металу та утворює з ними сплав, який називають **веркблєєм**, і який об'єднує (розчиняє) всі металеві зерна, залишаючи з іншими компонентами легкоплавкий шлак. Веркблей відокремлюють від шлаку та купелюють.

Купелювання являє собою окиснювальне плавлення суміші свинцю з дорогоцінними металами в результаті якого отримують корольок, що містить золото, срібло та метали платинової групи. Якщо корольок містить два або більшу кількість металів, подальше розділення здійснюється розчиненням супутніх золоту металів у кислоті. Для здійснення купелювання використовують пористі тиглі з оксидного матеріалу (магнезит, кісткова зола, цемент), форма яких зображена на рисунку.

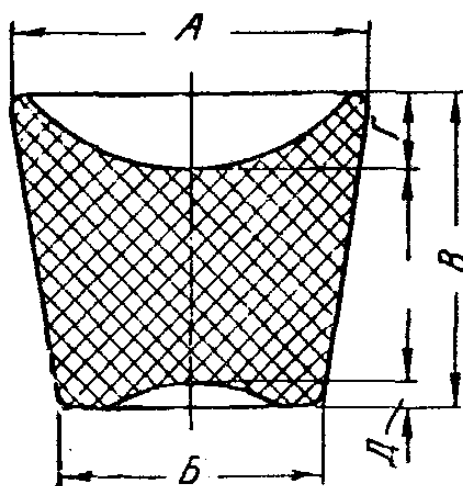


Рис. Капель. $A = 28$ мм, $B = 20$ мм, $V = 22$ мм, $\Gamma = 6$ мм, D – довільний (розміри орієнтовні, можуть варіюватися в різних пробірних лабораторіях)

Перед початком купелювання муфельна піч розігрівається до номінальної температури і в неї поміщають капелі, що перед внесенням веркблеїв повинні бути розігрітими протягом $10 \div 15$ хвилин. Після встановлення капелей з веркблями, дверцята печі закривають. Протягом приблизно двох хвилин свинець розплавляється, з його поверхні видалається темна плівка оксидів та температура суміші металів значно підвищується внаслідок протікання екзотермічних реакцій окиснення свинцю та інших неблагородних металів, наприклад:



Внаслідок цього температура прилеглої частини розплаву в капелі по відношенню до температури її стінок підвищується на $20 \div 150^\circ$.

Поверхня розплавленого свинцю має сфероїдальну форму, по ній пробігають плівки розплавленого глету⁶ (температура плавлення 884°C). Більша його частина всмоктується пористим матеріалом капелі, але невелика частина глету (близько 1.5 %) випаровується над поверхнею свинцю. При температурах $920 \div 980^\circ\text{C}$ вона стелиться посередині муфельної печі, за надто високої температури піднімається до склепіння, при пониженій – стелиться по дну.

Окиснювальна плавка на капелі оснований, таким чином, на тому, що поверхня останньої являє напівпроникну мінеральну перегородку, через яку всмоктується глет з розчиненими в ньому оксидами недорогоцінних металів, а на капелі залишається металевий корольок. Корольок на початку купелювання складається із сплаву свинцю з іншими металами, а після закінчення купелювання – тільки з дорогоцінних металів. В корольку залишається невелика кількість свинцю, так звана **засада**. При неправильному веденні процесу засада збільшується.

При окиснювальній плавці веркблею недорогоцінні метали інтенсивно окислюються, в той час, як дорогоцінні з киснем практично не взаємодіють і селективно виділяються із взятого для аналізу сплаву. Таким чином фізико-хімічна сутність купелювання полягає в розділенні оксидів металів і металів, оснований на вибіркового змочуванні оксидами речовини капелі. Внаслідок дії капілярних сил, оксиди металів, у повній відповідності до емпіричного правила часів алхімії "подібне розчиняється в подібному", всмоктуються пористою масою капелі, а сплави дорогоцінних металів залишаються на її поверхні.

В міру завершення купелювання форма королька все більше наближується до сферичної. При зникненні з поверхні королька останніх блискучих крапель глету, на поверхні металу залишається тонка плівка оксидів свинцю, яка спричиняє інтерференцію світла, що відбивається від зовнішньої та внутрішньої поверхні плівки. Внаслідок змінності її товщини,

⁶ **Глет** – технічна назва плюмбум (II) оксиду **PbO**

відбувається і зміна інтерференційних кольорів. Така "гра кольорів", так зване "цвітіння", продовжується кілька секунд, після чого поверхня королька спалахує яскравим світлом ("блікує") внаслідок виділення прихованої теплоти кристалізації. Корольок твердіє і на цьому процес купелювання завершується. Подальше знаходження королька в печі може призвести до надлишкового випаровування золота і неконтрольованого зростання його втрат, тому через певний час капель з муфельної печі виймають.

Блікування пов'язане з тим, що температура королька внаслідок окиснення свинцю є значно вищою температури поверхні капелі і вищою температури фазового переходу. Із закінченням купелювання плівка глету, що запобігала контакту металу з більш холодною атмосферою печі, зникає. Відбувається контакт поверхні краплі рідкого металу з навколишнім середовищем і перегрітий метал миттєво твердіє з виділенням значної кількості теплоти внаслідок зміни агрегатного стану.

Розварювання. Отриманням королька пірометалургійний етап вилучення дорогоцінних металів в пробірному аналізі закінчується. У відносно рідкісних випадках він складається тільки з одного дорогоцінного металу (як правило, золота або срібла), частіше він представляє їх сплав. Тому подальше розділення компонентів королька включає етап селективного розчинення срібла розчинення в нітратній кислоті.

Розчинення срібла здійснюється в два етапи. Спочатку розварювання проводять в розведеній (1 : 2) нітратній кислоті. В системі проходить реакція:



Для досягнення повноти витравлення срібла операцію повторюють в більш концентрованому розчині нітратної кислоти (1 : 1). В цьому разі в системі йде реакція:



Розділення золота та срібла азотною кислотою (**розварювання**) ґрунтується на тому, що остання кількісно розчиняє срібло (без впливу на золото), причому його вміст у сплаві має перевищувати вміст золота приблизно втричі. Розділення нітратною кислотою срібно-золотих сплавів з більш високим вмістом срібла, ніж 4 : 1, приводить до отримання досить пухкого залишку золота, а при ще меншому вмісті золота – до значного скорочення об'єму королька. І в тому, і в іншому разі залишок після розварювання (так звана "корточка") стає крихкою, що призводить до її розсіпання і втрати частини вагової форми.

Чисті золото-срібні сплави (не нижче 99.7 % суми золота та срібла) при правильно підібраних концентраціях кислоти та температурі дають залишок

золота у вигляді зв'язаної маси, яка хоч і змінює початковий об'єм, але при розварюванні не розпадається.

Квартування. Колись цей термін відносився до отримання сплаву $\text{Ag} : \text{Au} = 3 : 1$ (за масою), при якому $\frac{1}{4}$ сплаву складало золото⁷. Зараз цим терміном називають стадію, яка передує стадії купелювання, і зводиться до додавання чистого (99.99 %) Ag з доведенням співвідношення мас золота та срібла в пробі, що аналізується, до близького до оптимуму співвідношення, яке б забезпечувало цілісність корточки після розварювання. Встановлено, для проведення аналізу оптимальним є співвідношення $2 \div 2.3$ масових частини срібла до однієї масової частини золота.

Насправді ж при сплавленні в такому співвідношенні, після розварювання в золоті залишається незначна засада (залишкова кількість) срібла. В разі правильного ведення процесу і при відношенні срібла до золота в межах $(2 \div 2.3) : 1$, вона майже точно компенсує втрати золота внаслідок вигорання та дії кислоти.

Корольки після купелювання прокатують в стрічки товщиною $0.1 \div 0.2$ мм та піддають дії кислоти. Розварювання здійснюють в порцелянових тиглях, колбах з довгими горловинами або в корзинах із сплавів платинових металів.

Метод пробірної плавки можна використовувати і для аналізу руд та інших матеріалів, де вміст золота досить низький, а маса королька є досить малою. При цьому співвідношення срібла та золота в ньому має орієнтовно варіюватися наступним чином (таблиця 2.13):

Таблиця 2.13

Рекомендоване співвідношення срібло : золото залежно від маси купельованого золота

Вага золота, мг	Відношення маси срібла до маси золота
Менше 0.1	$20 \div 30 : 1$
Близько 0.2	$10 : 1$
Близько 1.0	$6 : 1$
Близько 10	$4 : 1$
Більш, ніж 50	$2 \frac{1}{4} : 1$

Метод купелювання золотих сплавів покладений в основу як вітчизняного стандарту ГОСТ 17234-71 "Золотые сплавы. Метод

⁷ Термін «**квартування**» буквально відповідає латинському слову **quartario**, що значить поділення на чотири частини – «четвертування».

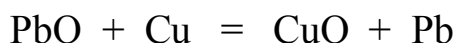
определения массовой доли золота и серебра", так і Міжнародного стандарту ISO 11426 "Determination of gold in gold jewellery alloys — Cupellation method (fire assay) [Визначення масової частки золота в ювелірних сплавах золота — Метод купелювання (пробірної плавки)]". Нижче коротко наведені основні положення цих стандартів.

Процес купелювання включає наступні стадії:

- додавання до неочищеного золота 10 - 12-кратного надлишку свинцю;
- нагрівання суміші в окиснювальній атмосфері муфельної печі при 950 - 1100 °С з отриманням розчину металів в розплавленому свинці і наступним окисненням неблагородних металів. Утворені оксиди абсорбуються пористим оксидним матеріалом капелі (тиглю з магнезиту, кісткової золи, цементу), а дорогоцінні метали - золото, срібло та метали платинової групи – залишаються в капелі у вигляді металевого королька.
- витравлення срібла з розплесканого королька в азотній кислоті (95°С) до припинення виділення бурих парів;
- випалення пористого залишку золота, так званої "корточки" при 600 – 700 °С для надання їй механічної стійкості;
- зважування золота та порівняння з початковою вагою матеріалу. Від отриманої маси віднімають масу металів платинової групи (визначається незалежними методами), що містяться в корточці.

Відношення маси корточки до початкової маси матеріалу виражають в масових процентах.

Інколи процес купелювання використовують в промисловому масштабі з метою відокремлення дорогоцінних металів від недорогоцінних. Він знаходить застосування в значних масштабах при нагріванні великих кількостей брукту, де після попереднього обпалювання із флюсом – сульфідом свинцю – слідує стадія плавки (для відновлення міді до металевому стану) в утвореному металевому свинці:



та розчинення ("колектування") в ньому дорогоцінних металів.

Далі проводиться власне купелювання рідкого розчину дорогоцінних металів в свинці, з отриманням досить чистого золота, яке в подальшому передається на спеціалізовані підприємства для рафінування.

4.6. Методи визначення срібла

Якісне визначення

Срібло може бути визначеним якісно за допомогою неорганічних та органічних реагентів. Найбільше значення мають реакції срібла, з органічними агентами, які супроводжуються утворенням забарвлених осадів або розчинних забарвлених комплексних сполук.

Серед органічних реагентів найважливіше значення мають сполуки, які у своєму складі мають гетероатоми нітрогену та сульфуру. Як правило, при їхній взаємодії з йонами срібла відбувається заміщення гідрогену імінної групи реагенту сріблом і одночасно зв'язування останнього координаційним зв'язком з атомом сульфуру. До реактивів такого класу відносяться перш за все роданін та його похідні, з яких найкращі результати отримані з п-диметиламінобензилиденроданіном. На цій підставі був зроблений висновок що функціонально-аналітичною групою на йони срібла є наступне сполучення атомів:



З інших реактивів цього класу можна назвати дифенилтіокарбазон (дитизон), тіосечовину та її похідні, похідні дитіокарбамінової кислоти, тіосемікарбазида, амінобензотіазол та інші.

Багато органічних сполук, що не містять у своєму складі сульфуру, також реагують аналогічним чином. До таких відносяться, наприклад, деякі оксими: ізатин- β -оксим, похідні піразолону, бензімідазол, похідні гуанідину та ін.

Запропоновано багато реакцій визначення срібла, оснований на відновленні його йонів до металевого стану різними органічними реагентами. Для цього можна використовувати моно- та полісахариди, целюлозу, альдегіди, ароматичні аміни, таннин, галлову кислоту та інші відновники.

Деякі органічні реагенти утворюють з йонами срібла люмінесцючі комплексні сполуки. В інших випадках срібло люмінесценцію, навпаки, гасить.

Ряд високочутливих реакцій оснований на каталітичній дії йонів срібла. До таких відноситься, зокрема, розкладення $K_4[Fe(CN)_6]$, яке сильно прискорюється в присутності йонів Ag^+ . Срібло каталізує відновлення солей марганцю (III) та церію (IV), що також використовується для його якісного визначення.

Відомо багато мікрокристалоскопічних реакцій визначення срібла. Кристали характерної форми утворюють, наприклад, срібло хлорид, срібло йодат, комплекс срібло нітрату з гексаметилентетраміном, деякі сполуки срібла з органічними реагентами.

Визначення срібла можна здійснити шляхом отримання його забарвлених сполук з аніонами неорганічних кислот, для чого найчастіше використовують реакції утворення хромату або біхромату срібла.

Конкретні приклади якісного визначення срібла

Реагенти, що містять нітроген та сульфур

Роданін, п-диметиламінобензилиденроданін та інші похідні роданіну.

Роданін реагує з йонами срібла в кислому розчині з утворенням жовтуватого осаду срібла роданінату. При цьому відбувається заміщення йонами срібла гідрогену іміногрупи. Якісне визначення срібла з роданіном може бути проведеним наступним чином.

До 3 – 4 см³ нейтрального досліджуваного розчину додають 2-3 краплі 9 %-ного розчину HNO₃ та надлишок гарячого насиченого розчину роданіну. Утворюється жовто-білий кристалічний осад срібло роданінату. При проведенні цієї реакції можна визначити 65 мкг срібла при розведенні 1 : 77000.

Дифенілтіокарбазон (дитизон).

Застосовують розчин реактиву в карбон тетрахлориді або хлороформі. З йонами срібла дитизон утворює в слабокислих та кислих розчинах однозаміщену сіль золотисто-жовтого кольору, в лужних розчинах – двозаміщений фіолетово-червоний дитизонат. При користуванні цим методом слід мати на увазі, що дитизон легко окислюється з утворенням дифенілдитіокарбодіазону, який може бути присутнім в неочищеному реактиві. Тому перед використанням реактивів потрібно очистити.

0.5 г дитизону розчиняють в 50 см³ хлороформу або CCl₄ та розчин збовтують в ділильній воронці з чотирма порціями (по 70 ÷ 75 см³) розчину амонію гідроксиду (1 : 100). Водні екстракти об'єднують, фільтрують для видалення CHCl₃, та підкислюють розчином хлоридної кислоти. Осаджений дитизон екстрагують кількома порціями хлороформу, екстракт промивають кілька разів водою та випарюють хлороформ на водяній бані при 50 °C.

Для визначення срібла готують розчин 1÷2 мг очищеного дитизону в 100 см³ CCl₄. Розчин реактиву забарвлений в зелений колір.

При збовтуванні водного розчину сполук срібла з розчином дитизону в CCl₄, в органічний шар екстрагується дитизонат срібла золотисто-жовтого кольору. Забарвлення водного шару змінюється із зеленого на жовте. Екстракція відбувається в інтервалі від рН 7 до 4 М H₂SO₄. В лужному середовищі утворюється фіолетово-червоний двозаміщений срібло дитизонат, який практично не розчиняється ні у воді, ні в карбон тетрахлориді та інших органічних розчинниках. Реакцією з дитизоном можна відкрити 0.1 мкг срібла.

Каталітична дія срібла

Срібло здатне сильно прискорювати численні повільні реакції, на чому базується низка методів його визначення.

Прискорення розкладення K₄[Fe(CN)₆]

Краплю досліджуваного розчину поміщають на дно сухої мікро пробірки та додають краплю 1 М ацетатного буферного розчину з $\text{pH} = 3.2 \div 3.5$, та краплю свіжого 0.2 %-ного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Одночасно з використанням чистих реагентів готують контрольне визначення. Обидві пробірки занурюють у водяну баню та витримують при 65°C . В присутності срібла через кілька хвилин появляється зелене або синє забарвлення, а контрольний розчин залишається безколірним або злегка жовтіє. Мінімум срібла, що визначається таким чином, становить 7×10^{-4} мкг срібла в одній краплі. Визначенню срібла заважають ртуть, золото та паладій, які реагують подібно сріблу, а також йони, що утворюють із $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ забарвлені осад.

Серед інших, можна зазначити реакцію відновлення каломелі (Hg_2Cl_2) до металевої ртуті під дією фенілгідразину в розчині ацетатної кислоти. Реакція за звичайних умов протікає повільно, але сильно прискорюється в присутності срібла.

Відновлення до металу

Визначення срібла за допомогою манган нітрату та КОН

При взаємодії розчинів солей мангану, срібла та калій гідроксиду утворюється чорний осад манган діоксиду та металевого срібла:

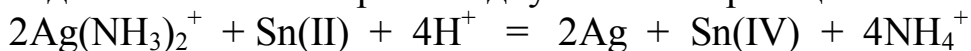


Цією реакцією можна визначити присутність срібла навіть у вигляді хлориду:

На фільтрувальний папір наносять одну краплю розчину хлоридної кислоти та краплю досліджуваного розчину. Додають по краплі розчинів манган нітрату та калій гідроксиду. В присутності йонів срібла з'являється чорне забарвлення. Цій реакції заважає ртуть. Мінімум срібла, що визначається, – 2 мкг, граничне розведення – 1 : 25000.

Визначення срібла відновленням станум (II) хлоридом

Відновлення йонів срібла відбувається за реакцією:



Металеве срібло виділяється у вигляді чорного осаду:

До краплі досліджуваного розчину на годинниковому склі доливають надлишок амоній гідроксиду та відфільтровують від утвореного осаду гідроксидів інших металів, що знаходилися в розчині. Краплю прозорого фільтрату приводять в контакт з краплею розчину станум (II) хлориду. Утворюється чорна пляма металевого срібла. Мінімум срібла, що визначається, складає 0.1 мкг срібла, граничне розведення – 1 : 500000.

Неорганічні реагенти, що утворюють забарвлені осад або комплексні сполуки

Визначення срібла калій хроматом

Аміачний розчин срібла при взаємодії з дикалій хроматом та ацетатною кислотою утворює червоний дисрібло хромат:



Краплю досліджуваного розчину на годинниковому склі осаджують краплею розчину діамоній карбонату та відфільтровують від утвореного осаду. Потім краплю прозорого фільтрату з'єднують на фільтрувальному папері з краплею 1 %-ного розчину дикалій хромату та краплею 1 N ацетатної кислоти. Утворюється червоний осад дисрібло хромату. Мінімум, що відкривається, – 2 мкг срібла, гранична концентрація – 1 : 25000.

Кількісне визначення

Гравіметричні методи

Гравіметричне визначення основане на осадженні йонів срібла неорганічними і органічними реагентами, та наступним зважуванням отриманих осадів. З неорганічних реактивів використовують хромати, йодати, хлориди, сульфіді й телуриди. Деякі гравіметричні методи основані на утворенні малорозчинних сполук, що містять комплексний аніон срібла й комплексні аніони інших металів або солей срібла з комплексними аніонами різного складу, наприклад, $[\text{CuPr}_2][\text{AgI}_2]_2$, $[\text{CuEn}_2]\{\text{AgI}_2\}_2$, $[\text{CoEn}_2](\text{SCN})_2$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$, $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, де Pr та En – молекули пропілендіаміну та етилендіаміну.

Отримали розповсюдження методи визначення срібла зважуванням у вигляді металу. Срібло виділяють внутрішнім або звичайним електролізом, або відновлюють неорганічними і органічними реагентами.

Серед органічних реагентів найбільше розповсюдження набули сполуки із гетероатомами сірки та азоту – меркаптобензотіазол, бензімідазол та їх похідні, меркаптофенілтіодіазолон, етилентритіокарбонат і багато інших. Деякі реагенти із вмістом сульфуру осаджують срібло у вигляді сульфідів, які після відповідної обробки зважують. Аскорбінова кислота, формальдегід, 1-амідино-2-тіосечовина, фенілсемікарбазид відновлюють йони срібла до металу.

Визначення у вигляді хлориду

Одним з найбільш точних та розповсюджених гравіметричних методів визначення срібла є його осадження у вигляді хлориду в розведений нітратний кислоті. Осад відфільтровують, висушують при 110 °C та зважують. Додавання великого надлишку хлорид-йонів недопустиме, тому що в їх присутності розчинність осаду збільшується внаслідок утворення комплексних сполук. Осад помітно розчиняється у воді, в концентрованих розчинах HCl та HNO₃, в розчинах, які містять великі кількості хлоридів або нітратів лужних або лужноземельних металів. Тому AgCl слід осаджувати розведеною хлоридною кислотою. Одночасно осаджуються хлориди Hg (I), Cu (I) та Tl(I), а також хлориди Pb (II) і Pd (II). При нагріванні з нітратною

кислотою меркурій та купрум хлориди переходять в розчин, а для розчинення талій хлориду розчин необхідно кип'ятити із сумішшю хлоридної та нітратної кислот. Заважаючий вплив йонів свинцю можна елімінувати повторним осадженням срібла у вигляді хлориду з розведеного розчину, або попереднім видаленням свинцю дворазовим висадженням у вигляді сульфату. Про присутність паладію і, відповідно, потенційне завищення результатів, свідчить рожевий колір осаду. PdCl_2 можна видалити дворазовим осадженням суміші хлоридів в аміачному розчині. При осадженні AgCl в присутності йонів бісмуту та стибію, щоб запобігти утворенню нерозчинних оксохлоридів цих металів, розчин слід підкислити нітратною кислотою. Срібло у вигляді хлориду рекомендовано осаджувати наступним чином.

Розчин, що аналізують, підкислюють нітратною кислотою, нагрівають розчин до 70°C та додають до нього по краплях при безперервному перемішуванні 0.2 н хлоридної кислоти до припинення випадіння осаду. Розчин з осадом нагрівають поки AgCl не осяде на дно. Розчину дають остигнути до $25 \div 30^\circ\text{C}$. До освітленої рідини для перевірки повноти осадження обережно додають 1-2 краплі 0.2 н HCl . Розчин з осадом рекомендовано залишати в темному місці на декілька годин, найкраще на ніч. Осад AgCl відфільтровують через зважений фільтр Шотта № 3 або № 4, промивають спочатку 0.01 н HCl , а потім йони хлоридів відмивають 0.01 н розчином HNO_3 та водою. Висушують спочатку при 100°C , а потім при $130 \div 150^\circ\text{C}$ та зважують. Метод дозволяє визначити від 900 мкг срібла з похибкою $2 \div 3\%$.

Визначення у формі малорозчинних сполук з комплексними аніонами

Відомі гравіметричні методи, основані на утворенні йоном срібла важкорозчинних сполук з комплексними аніонами типу $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ та $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2-}$:

Срібло осаджують в кислому середовищі при нагріванні з розчином солі Рейнеке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ та зважують осад комплексної солі складу $\text{Ag}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Метод дозволяє визначити 5 міліграмів срібла в 100 см^3 розчину. Для коагуляції осаду до розчину додають $1 \div 2$ г твердого амоній нітрату. Осад за допомогою 3%-ного розчину NH_4NO_3 змивають на фільтр Шотта № 3 або № 4, відфільтровують, промивають водою, етанолом та диетиловим ефіром, висушують у вакуумному ексікаторі та зважують.

Визначення у формі металу після виділення електролізом

Внаслідок високого електропозитивного стандартного потенціалу, срібло легко та кількісно висаджується електролізом на платиновому катоді при постійній силі струму ще до початку виділення водню. Виділення срібла

електролізом є настільки добре відтворюваним, що його часто використовують для первинного калібрування. Метал можна із задовільним результатом висаджувати з нітратних, сульфатних, ціанідних, аміачних та інших розчинів. Для прикладу наведено метод визначення срібла в ціанідних розчинах що містять комплексні йони $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

З ціанідних розчинів срібло осаджується на катоді у найбільш придатній для аналітичних цілей формі. З цією метою до розчину, що містить 0.5 грами металу у вигляді AgNO_3 , додають 2 г HNO_3 та ведуть електроліз при перемішуванні (платиновий анод у вигляді диска, 800 об./хв.) при $20 \div 30^\circ\text{C}$, силі струму 0.5 А та напрузі на електродах $3.7 \div 4.8$ В. Катодом служить платина. Пробу на повноту осадження проводять з окремою порцією досліджуваного розчину: Її підкислюють нітратною кислотою, кип'ятять для видалення HCN , додають розчин NH_3 до лужної реакції та вводять амоній сульфід.

Титрометричні методи

Найбільш розповсюджені методи титрометричного визначення срібла ґрунтуються на реакціях осадження, комплексоутворення та окиснення-відновлення. В методах титрування по реакціях осадження в якості титрантів використовують розчини галогенідів, роданідів або ціанідів лужних металів. Осади галогенідів або інших важкорозчинних сполук срібла, що утворюються при титруванні, схильні до утворення колоїдних розчинів. Тому тут часто використовують адсорбційні індикатори – органічні речовини, які адсорбуються поверхнею осадів та змінюють колір осаду.

Відомі непрямі титрометричні методи визначення, ґрунтуються на обмінних реакціях йонів срібла з ціанідним комплексом нікелю, купрум сульфідом, на відновленні йонів срібла металеву міддю або амальгамами вісмуту, цинку, кадмію з наступним комплексометричним титруванням обмінних йонів, які виділилися в кількості, еквівалентній кількості срібла.

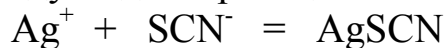
До непрямих титрометричних методів відноситься також осадження срібла у вигляді важкорозчинних сполук з органічними та неорганічними реагентами з наступним титруванням надлишку осаджувача підходящим реагентом або розчинення сполук срібла в калій ціаніді, надлишок якого відтитровують стандартним розчином AgNO_3 в присутності калій йодиду.

З методів окиснення-відновлення запропоновано відновлювати йони срібла до металу органічними або неорганічними відновниками. Після цього титрують окислену форму відновника, кількість котрого еквівалентна вмісту срібла. Кінцеву точку титрування встановлюють за допомогою окиснювально-відновлювальних індикаторів.

Отримали поширення також методи титрування срібла з електрохімічною реєстрацією точки еквівалентності.

Титрування калій або амоній роданідом (метод Фольгарда)

Один з найважливіших методів визначення срібла. Метод оснований на реакції йонів Ag^+ та SCN^- з утворенням малорозчинного осаду срібло роданіду згідно з реакцією:



Утворення AgSCN продовжується поки до досліджуваного розчину не буде додано еквівалентну вмісту срібла кількість NH_4SCN або KSCN . Після проходження точки еквівалентності, надлишок йонів SCN^- реагує з присутніми в розчині йонами заліза (III) з утворенням забарвленого в червоний колір комплексу $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Титрування проводять в кислому середовищі, краще всього в $0.4 \div 0.6$ н нітратній кислоті.

Визначенню срібла заважають нікель, кобальт, свинець, купрум, ртуть та інші метали, які утворюють комплексні сполуки з роданід-йонами, а також хлориди та сульфіді. Крім того заважають йони, які зв'язують йони срібла в комплекси, а також оксиди нітрогену та нітрат-йони, котрі окислюють роданід-йони. Тому кисневі сполуки нітрогену перед виконанням аналізу видаляють кип'ятінням розчину.

Поверхня осаду адсорбує деяку кількість йонів срібла, тому забарвлення заліза роданіду з'являється до досягнення точки еквівалентності. Однак це забарвлення поступово зникає, тому що сорбовані йони срібла повільно реагують з роданідом. Відповідно, титрування припиняють лише після появи незникаючого при енергійному збовтуванні розчину забарвлення роданистого комплексу заліза.

Зразок масою приблизно 1 грам розчиняють в суміші $3 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 3 см^3 концентрованої HNO_3 та 14 см^3 води і випарюють до появи білої пари SO_3 . Залишок розчиняють в 100 см^3 води, вводять приблизно 0.03 г алюмінієвої фольги та кип'ятять $15 \div 20$ хвилин. Прозорий розчин декантують через паперовий фільтр, виділене металеве срібло розчиняють в розведеній нітратній кислоті та титрують розчином амоній роданіду. Метод можна модифікувати і осаджувати срібло в аміачному середовищі ацетиленом у вигляді осаду срібло ацетиленіду, який розчиняють в 25%-ній нітратній кислоті і титрують амоній роданідом.

Титрування з адсорбційними індикаторами

Відомі методи прямого титрометричного визначення срібла, основані на реакціях осадження із застосуванням кольорових, флуоресцентних та окиснювально-відновлювальних адсорбційних індикаторів. Срібло титрують галогенід-, ціанід- або роданід-йонами в присутності різних кольорових індикаторів. Визначення срібла титруванням в лужному середовищі калій ціанідом, наприклад, з індикатором тіофлуоресцеїном:

До розчину, що аналізується, додають 5 см³ 1 н розчину аміаку та 5 см³ 1 н розчину NaOH, розводять водою до 50 ÷ 100 см³, вводять 1 см³ 0.05 %-ного розчину тіофлуоресцеїну в розведеному розчині аміаку та титрують 0.01 ÷ 0.1 М розчином KSCN до появи блакитного забарвлення. Похибка визначення становить 0.5 %.

Потенціометричне титрування.

Потенціометричні методи титрування ґрунтуються на реакціях утворення малорозчинних простих або комплексних сполук срібла з органічними або органічними осаджувачами. З титрантів використовують переважно сполуки сульфур – тіоацетамід, тіобензамід, а також інші реагенти, які утворюють малорозчинні комплекси, або осаджують срібло у вигляді сульфідів. Значно рідше використовують реагенти окиснення-відновлення. Як індикаторні, використовують хлоросрібний, сульфід-срібний та деякі інші електроди.

З неорганічних реагентів найчастіше використовують галогеніди – калій йодид, натрій (калій) хлорид. При аналізі вторинних сплавів, що містять платину або паладій, срібло спочатку висаджують у вигляді хлориду, осад розчиняють в аміаку (1 : 1) та титрують калій йодидом. При аналізі медичних препаратів – протарголу та коларголу – залізо, купрум та свинець зв'язують винною кислотою. Завдяки дуже малому здобутку розчинності AgI, при використанні калій йодиду можна визначати ультрамікрокількості срібла.

При аналізі ювелірних сплавів міжнародною Конвенцією з випробувань та клеймування виробів з дорогоцінних металів (див. далі) як арбітражний рекомендований потенціометричний метод визначення кількості срібла у сплавах та матеріалах з використанням хлоридів лужних металів. Сутність його описана в наведеному в додатках Міжнародному стандарті ISO 13756 "Silver Alloys for Jewellery - Determination of silver - Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride. [Сплави срібні ювелірні - Визначення срібла - Метод об'ємний (потенціометричний) з використанням натрій хлориду або калій хлориду]". Згідно з цим методом пробу розчиняють в розведеній нітратній кислоті. Вміст срібла в отриманому розчині визначають титруванням стандартним розчином натрій хлориду або калій хлориду з потенціометричним способом індикації точки еквівалентності. До складу апарату для титрування входить комбінація срібного або покритого срібло хлоридом срібного електроду в парі з електродом системи Hg/Hg₂SO₄ або іншим придатним електродом порівняння.

Цим способом можна титрувати 10⁻⁵ н розчини срібла з точністю ±0.2%, 10⁻⁶ н розчини з точністю ±1÷2% та 5×10⁻⁷ н розчини з точністю ±3%. Заважають йони, що окисляють хлорид-йони. З іншого боку, всі речовини, які окислюють срібло, діють на срібний електрод, внаслідок чого в їхній

присутності результати визначення є некоректними. Йони, що осаджуються йодид-йонами, можуть заважати визначенню, якщо добуток їхньої розчинності є меншим, ніж у AgCl . Плюмбум, купрум, нікель та кобальт визначенню не заважають. Також не заважають: колоїдний станум (IV) гідроксид, слідові кількості стибію, алюміній, колоїдне золото. Паладій в розчинах повинен бути відсутнім.

Фотометричні методи

Для фотометричного визначення малих кількостей срібла найбільше розповсюдження отримали методи із застосуванням органічних реагентів. Багато з них утворюють із сріблом малорозчинні у воді внутрішньокмплесні сполуки, що можуть бути екстрагованими органічними розчинниками. На цій здатності основані багато екстракційно-фотометричних методів визначення.

Деякі реагенти утворюють у водному розчині з йонами срібла забарвлені важкорозчинні дрібнодисперсні псевдорозчини із завислими частинками, які при певних умовах можна фотометрувати. Фотометрують також суспензію срібла, яка утворюється після відновлення срібла органічними реагентами до металу. Найбільше розповсюдження як найбільш селективні та чутливі реагенти в фотометричних методах визначення срібла набули дитизон, п-диметиламінобензилиденроданін та його похідні, купрум тіурамат. Розроблені також непрямі прийоми фотометричного визначення, основані на обмінних реакціях.

Роданіновий метод

п-Диметиламінобензилиденроданін реагує з йонами срібла з утворенням важкорозчинної у воді сполуки, забарвленої в кислому і нейтральному середовищі в червоно-фіолетовий, а в лужному – в фіолетовий колір. При прямому визначенні срібла вимірюють оптичну густину червоно-фіолетової колоїдної суспензії срібло роданату в кислому розчині. Коефіцієнт екстинкції при 450 нм дорівнює 2.0×10^4 . Максимуми поглинання комплексу та реактиву розташовані при 475 нм, але оптична густина комплексу значно більша. Світлопоглинання комплексу срібла і реактиву рекомендовано вимірювати при різній довжині хвилі.

Визначенню срібла в кислому розчині заважають золото, ртуть, платина, паладій, купрум (I), не заважають йони купрум (II). Аніони, що утворюють із сріблом важкорозчинні сполуки, знижують чутливість реакції, тому в розчині не повинно бути хлорид- та роданід-йонів.

Методика визначення срібла за відсутності сторонніх йонів зводиться до наступного: розчин, що аналізують, повинен містити не більше 120 мкг срібла і стільки нітратної кислоти, щоб її концентрація після розведення до 50 cm^3 становила приблизно 0.05 н. До розчину додають 1 cm^3 1%-ного розчину гуміарабіку та розводять водою до 30 ÷ 40 cm^3 . Після цього додають

2.5 см³ 0.03%-ного розчину п-диметиламінобензилиденроданіну в ацетоні, доводять об'єм у мірній колбі до 50 см³ та перемішують. Оптичну густину розчину вимірюють через 5 хвилин при довжині хвилі 450 нм, використовуючи в якості розчину порівняння холосту пробу. Цим методом визначають 0.05 ÷ 9.0 мг срібла в 1 літрі розчину з точністю 35.

Екстракційно-фотометричний дитизоновий метод

Дитизон (дифенілтіокарбазон) є одним з найбільш чутливих органічних реагентів, що використовується при екстракційно-фотометричному методі визначення малих кількостей срібла. екстракцію проводять карбон тетрахлоридом, хлороформом та деякими неполярними розчинниками. Розчини дитизону в CCl₄ та CHCl₃ забарвлені в інтенсивний зелений колір.

Як слаба двоосновна кислота, дитизон, залежно від величини рН, утворює у водному розчині однозарядні та двозарядні йони. Таким чином, при взаємодії з йонами срібла в кислому середовищі при надлишку реагента утворюється первинний (кислий) дітizonат, а в лужному – вторинний, середній. На утворенні в кислому середовищі (H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) інтенсивно забарвленого в оранжево-жовтий колір однозаміщеного срібло дитизонату, розчинного в неполярних органічних розчинниках, ґрунтоване екстракційно-фотометричне визначення срібла.

Розчином дитизону в CCl₄ можна швидко та кількісно екстрагувати срібло із сильнокислого середовища при рН < 1, навіть з 8 н по сульфатній кислоті розчину. Нижче наведений метод визначення срібла. Використовується він в присутності в досліджуваному розчині лужних та лужноземельних металів, а також магнію, алюмінію, цинку, стикію, арсену, плумбуму та кадмію.

Для аналізу 5 мг очищеного дитизону розчиняють в 100 см³ очищеного карбон тетрахлориду. Для промивання екстракту застосовують аміачну воду 1 : 1000, яка не повинна давати помітного забарвлення шару CCl₄ при збовтуванні з розчином дитизону. В ділильну лійку поміщають 10 см³ розчину, який містить 1 ÷ 10 мкг срібла, та підкисляють 1 см³ 4 н нітратної або сульфатної кислоти. Додають 5 см³ розчину дитизону та збовтують 1-2 хвилини. Після відстоювання та розділення фаз, органічну фазу зливають в іншу ділильну лійку. Екстракцію повторюють малими порціями розчину дитизону до повного видалення срібла з водного розчину, поки зелене забарвлення дитизону не буде змінюватися. Після цього промивають водну фазу 1 ÷ 2 см³ чистого CCl₄.

Об'єднані екстракти промивають 1 – 2 рази 5 ÷ 10 см³ 0.1 н H₂SO₄ для видалення з екстракту металів, які реагують з дитизоном в лужному середовищі (інакше вони заважатимуть на наступній стадії при промиванні CCl₄ розчином аміаку). Після цього для видалення надлишку дитизону

органічну фазу збовтують з двома порціями (по 5 см³) аміачного водного розчину. Остання порція промивного розчину повинна бути безколірною. Якщо вона має жовтуватий відтінок, промивання повторюють. Розводять розчин срібло дитизонату до певного об'єму чистим CCl₄ та визначають оптичну густину при 460 нм, або порівнюють інтенсивність забарвлення із стандартними розчинами. Перед визначенням оптичної густини для видалення води органічний шар фільтрують через сухий паперовий фільтр.

4.7. Методи визначення рутенію

Якісне визначення

Відомі якісні реакції на платинові метали дозволяють визначати їх головним чином в розчинах хлоридних комплексів. Переважна кількість реакцій не є специфічними, що вимагає попереднього відокремлення елементів один від одного. З цієї причини через те, що максимуми в оптичних спектрах поглинання металів платинової групи не співпадають і в більшості випадків добре розділені, найбільш широке використання для якісного відкриття, в тому числі рутенію, отримали спектральні методи.

Рутеній та його близький за властивостями аналог осмій в цьому ряді металів стоять окремо. Ці два метали рідко визначають в присутності інших платинових металів завдяки можливості легко вилучити із сумішей у вигляді летких тетроксидів. Тому при проведенні якісних визначень найбільший практичний інтерес становлять методи визначення рутенію в присутності осмію. Зокрема обидва ці елементи визначають на початку комплексного аналізу способом сплавлення проби із лугами в присутності окиснювачів (Na₂O₂, KNO₃) з метою переведення присутніх в пробі платинових металів в розчин. В присутності рутенію водна витяжка з лужного плаву під дією хлоридної кислоти набуває притаманного рутенію оранжевого кольору, в присутності осмію – в фіолетовий.

До реагентів, що використовуються для якісного визначення рутенію належать також:

➤ Дигідрогенсульфід. При дії H₂S на розчин рутеній хлоридів в хлоридній кислоті спочатку з'являється характерне блакитне забарвлення сполук рутенію (II), після чого випадає буро-чорний осад рутеній сульфід. Інші платинові метали забарвлених в блакитний колір сполук не утворюють.

➤ Тіосечовина. Хлоридний розчин сполук рутенію при нагріванні з тіосечовиною забарвлюється в блакитний колір, інші платинові метали такого забарвлення не дають. Заважають йони купруму, нікелю, кобальту. Паладій та платина утворюють осади, які відділяють фільтруванням.

➤ Калій роданід. Розчин сполук рутенію на холоді при введенні роданід-йону забарвлюється в червоний колір, який при обережному нагріванні переходить у фіолетовий. Забарвлена сполука, на відміну від

феруму, екстрагується ефіром. Заважають купрум, ферум, кобальт, платина, паладій і – у великій кількості – родій та іридій.

Кількісне визначення

Гравіметричні методи

Першим кроком кількісного гравіметричного визначення рутенію (як і осмію) є його відділення від інших платинових металів відгонкою у вигляді тетроксиду RuO_4 . Оскільки при обробці проби паралельно відганяється і більш леткий осмій тетроксид, перед визначенням рутенію останній треба відігнати. Поглинання відігнутого OsO_4 здійснюють зазвичай водним розчином HCl .

Гравіметричні методи визначення рутенію основані на виділенні з розчинів його малорозчинних сполук: гідроксиду, сульфідів, комплексних сполук з лігандами, що містять сульфур. Оскільки розкладення гідроксиду – реакція екзотермічна, тому, щоб уникнути механічних втрат, слід проводити її з особливою обережністю. Прожарювання утвореного гідроксиду приводить до утворення диоксиду RuO_2 . фінішне прожарювання проводять з обережністю, тому що при температурі вище 600°C це може привести до втрат рутенію внаслідок утворення легкого тетроксиду.

Гідролітичні методи осадження рутенію не можна застосовувати до розчинів, де містяться його нітрозосполуки, нітрузоаміни, амінохлориди рутенію, тому що повноти осадження в них досягти не вдається. Інші платинові метали, крім платини (IV) визначенню заважають.

Осадження диамоній карбонатом

Перевагою диамоній карбонату як агента нейтралізації є повільне збільшення рН в процесі осадження. Цим створюються сприятливі умови для розкладення основних солей, які утворюються в процес нейтралізації.

Гідрогенхлоридний розчин, що містить $5 \div 100$ мг рутенію, випарюють на водяній бані майже до сухого стану. Солі розчиняють в $100 \div 200 \text{ см}^3$ киплячої води та додають мацерований⁸ папір. Повільно додають 2 %-ний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до рН 6. При цьому осаджується рутеній гідроксид, але розчин залишається забарвленим в бурий колір. Розчин кип'ятять 5 хвилин, додають кілька крапель 3%-ного H_2O_2 для попередження відновлення рутенію (IV) та нагрівають на водяній бані до коагуляції осаду та знебарвлення розчину.

Осад відфільтровують через скляний фільтр № 4 або паперовий фільтр (синя стрічка) та промивають гарячою водою, яка містить невелику кількість амоній сульфату. Фільтр з осадом поміщають в тигель, озолують та повільно спалюють. Після згоряння фільтру, осад прожарюють при 600°C в муфельній печі, відновлюють метал в струмені водню та охолоджують в атмосфері карбон диоксиду. Металевий рутеній зважують.

⁸ Попередньо розмоченої та висушеної

Осадження у вигляді сульфідів

Під дією різних сполук сульфуру з розведених гідрогенхлоридних розчинів рутеній виділяється у вигляді сульфідів невизначеного складу. Метал має схильність до утворення сульфосолей, що перешкоджає його повному осаду. Тому практично єдиним реагентом із вмістом сульфуру, що використовують для кількісного визначення рутенію, є дигідрогенсульфід, який осаджує Ru у вигляді сульфідів.

Рутеній осаджують у вигляді сульфідів розкладенням його сульфосолей. В деяких випадках слабкий (2 %) розчин рутенію кип'ятять з надлишком амоній полісульфідів та аміаку. Утворений розчин підкисляють HCl і кип'ятять до коагуляції сульфуру та рутеній сульфідів. Іноді замість амоній полісульфідів застосовують $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, H_2S , а розкладення сульфосолей здійснюють не тільки хлоридною, але й ацетатною кислотою.

Рутеній з гідрогенхлоридного розчину дигідрогенсульфідом кількісно осадити не можна. В присутності талію під дією H_2S рутеній повністю висаджується з розчину у вигляді змішаної хімічної сполуки TiRu_2S_6 , придатної для визначення в якості вагової форми.

Осадження тіосечовиною ґрунтується на розкладенні в процесі нагрівання утворених на початку аналізу розчинних та забарвлених комплексів тіосечовини з рутенієм, причому утворюється чорний осад сульфідного характеру. Утворений осад не пептизується, стійкий на повітрі, добре фільтрується, але має змінний склад і тому в якості вагової форми не придатний.

Розчин, що містить рутеній, випарюють з сульфатною кислотою до появи пари SO_3 . Для осадування до 15 мг рутенію достатньо 10 см^3 концентрованої кислоти. Якщо розчин не містить солей лужних металів, перед випарюванням до нього додають натрій сульфат або хлорид в кількості 0.1 г.

Розчин після охолодження розводять водою, додають тіосечовину з розрахунку не менше 0.1 г на 5 мг рутенію та доводять температуру рідкої фази до $210 \div 230^\circ\text{C}$, після чого нагрівання припиняють. Сульфатний розчин з осадом охолоджують, розводять водою та фільтрують через паперовий фільтр («червона стрічка»). Фільтрат перевіряють на повноту осадування.

Після цього осад остаточно промивають водою, сушать разом з фільтром у зваженому тиглі, озолують та спалюють при вільному доступі повітря. Прожарений осад відновлюють до металу в струмені гідрогену і після охолодження в атмосфері CO_2 зважують рутеній.

В розчинах нітрозосполук кількісного осадування рутенію не спостерігається.

Осадження у вигляді металу

Відновлення магнієм запропоновано для осадження $25 \div 100$ мг рутенію із слабких розчинів при визначенні його в мідно-нікелевих шламах. Метод можна використовувати для вилучення рутенію при афінажі відпрацьованих розчинів. Осадження рутенію не є вибірковою, заважають супутні платинові метали. Можливі втрати рутенію при надлишку осаджувача.

Об'ємні методи

Всі титриметричні методи визначення рутенію ґрунтуються на реакціях окиснення-відновлення. Відповідні титриметричні визначення не є селективними. При аналізі розчинів, що містять кілька платинових металів, а також деякі недорогі метали, можливі сполучені реакції. Інтервали концентрацій елементів, в яких цільові реакції проходять кількісно, обмежені і визначаються експериментально в кожному окремому випадку.

Титрування рутенію (IV) відновниками

В якості відновників, що переводять Ru (IV) в Ru (II) і Ru (III), використовують SnCl_2 , KI, TiCl_3 , ванадій сульфат, гідрохінон. При використанні сильних відновників визначенню рутенію заважають всі платинові метали крім родію. Гідрохінон відновлює крім рутенію тільки іридій (IV) та золото (III).

Титрування станум дихлоридом дає лише приблизні результати, тому що цей реагент здатний частково відновлювати утворений в результаті взаємодії Ru (III) далі до Ru (II). Відновлення рутенію (IV) гідроксопентахлоридів та бромідів калій йодидом з наступним відтитруванням утвореного йоду часто використовується при дослідженнях для встановлення ступеню окиснення рутенію, але рідко застосовується в аналітичній практиці.

Титрування титан трихлоридом з потенціометричною індикацією кінцевої точки титрування використовується для визначення $5 \div 20$ мкг рутенію. Для отримання стабільних результатів необхідно перевести весь рутеній, що міститься в розчині, у форму $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$. Реакція відновлення $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ проходить через стадію утворення проміжної сполуки, до складу котрої одночасно входять Ru (III) і Ru (IV). Реакція супроводжується стрибком потенціалу на кривій титрування в точці, яка відповідає половинній кількості реагенту, необхідної для окиснення Ti (III) до Ti (IV). Відновлення $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ до проміжної сполуки проходить з достатньою швидкістю при кімнатній температурі. Повне відновлення Ru (IV) до Ru (III) також супроводжується стрибком потенціалу, але відбувається лише при нагріванні розчину до 60°C .

Заважають визначенню органічні речовини, значні кількості йонів сульфату, всі платинові метали та золото.

Потенціометричне титрування рутенію (IV) хлоридом титану. Для отримання в розчині $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, досліджуваний гідрогенхлоридний розчин, що містить $5 \div 20$ мкг рутенію, випарюють з $5 \div 7$ см³ концентрованої HCl та $0.2 \div 0.3$ г NaCl до вологих солей, додаючи під час випарювання $1 \div 2$ см³ хлорної води. Вологі солі розчиняють в 15 см³ HCl (1:4), додають $2 \div 3$ см³ хлорної води та кип'ятять протягом $5 \div 10$ хвилин для видалення запаху хлору. (Слід строго додержуватися рекомендованої кислотності розчину при окисненні хлором – $2 \div 2.5$ N HCl , тому що при більш низькій концентрації кислоти утворюється RuO_4 та частина рутенію випаровується, а при більш високій кислотності окислення Ru (III) до Ru (IV) може бути неповним).

Розчин переносять в чарунку для титрування, яке проводять з платиновим дрововим індикаторним електродом та насиченим каломельним електродом порівняння. Розчин розводять водою до $40 \div 50$ см³ і при кімнатній температурі титрують стандартним розчином титан хлориду (III) в атмосфері CO_2 або N_2 до першого стрибка потенціалу. Титрування можна продовжити і до другого стрибка потенціалу [до повного переходу Ru (IV) в Ru (III)], однак в цьому разі розчин слід попередньо розігріти.

Якщо при підготовці розчину до титрування хлор був видалений не повністю, його присутність в системі визначається по більш високому потенціалу електрода на початку титрування (більш $650 \div 700$ мВ). Відновлення хлору відбувається ще до початку відновлення рутенію, супроводжується окремим чітким стрибком потенціалу, що дає змогу розрахувати кількість витраченого реагенту. Кількість відновника, що пішла на титрування хлору, враховують при розрахунку кількості рутенію.

В методиці, що використовує більш м'який відновник – гідрохінон – химерний три хлорид рутенію перед титруванням переводять в мономерну форму $[\text{RuCl}_6]^{2-}$. Кінцеву точку титрування визначають амперометрично по катодному струму при потенціалі $+0.5$ В. При цьому потенціалі гідрохінон не утворює хвиль відновлення, а крива титрування має вигляд падаючої прямої, яка перетинається з прямою, паралельною осі абсцис. В якості проти електроду використовують обертовий платиновий, або насичений каломельний електрод. Метод дозволяє визначати від 0.02 до 2 мг рутенію в присутності великих кількостей платини, паладію, родію, осмію, купруму, нікелю, селену, телуру. Заважають визначенню іридій та велика кількість золота.

Титрування рутенію (IV) окисниками

В методиках з використанням окисників визначенню рутенію заважають осмій, платина, іридій, золото. В якості агентів для переводу Ru (III) та Ru (IV) в RuO_4 , використовують церій (IV) сульфат та плюмбум (IV) тетраацетат. Останній використовують для прямого титрування. Метод оснований на окисненні Ru (IV) до Ru (VIII) плюмбум тетраацетатом, який в розчині HClO_4 має високий окиснювально-відновлювальний потенціал (1.7

В). Титруванню передусь нагрівання з HClO_4 , під час котрого утворюється комплексна сполука рутенію (IV), яка легко окиснюється до рутеній тетроксиду.

Потенціометричне титрування рутенію (IV) свинцю тетраацетатом. Гідрогенхлоридний розчин рутенію випарюють на водяній бані маже до сухого стану. Якщо в розчині є Ru (III), перед випарюванням додають хлорну воду. Залишок розчиняють в 0.3 N HClO_4 і переносять розчин в мірну колбу, обрану з таким розрахунком, щоб після розведення він містив $0.5 \div 2 \text{ мг}$ рутенію в 1 см^3 . Колбу поміщають на 2 години у водяну баню з температурою близько $80 \div 85^\circ \text{C}$. За цей час колір розчину міняється з темно-коричневого до червоно-коричневого. Розчин охолоджують, відбирають аліквоту із вмістом $5 \div 15 \text{ мг}$ рутенію в разі титрування 0.1 N розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, та $2 \div 10 \text{ мг}$ рутенію – при титруванні 0.05 N розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, розводять водою до 50 см^3 (концентрація HClO_4 дорівнює $0.03 \div 0.1 \text{ N}$) та при кімнатній температурі титрують стандартним розчином $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Індикаторний електрод – платиновий, електрод порівняння – насичений каломельний. Поблизу точки еквівалентності приливають реагент порціями 0.02 см^3 та кожного разу очікують $20 \div 60$ секунд для встановлення постійного значення потенціалу. В кінці титрування розчин набуває жовтого забарвлення. Титрування слід проводити у витяжній шафі. Після його завершення електрод промивають водою та прожарюють для видалення з його поверхні рутенію. Після прожарювання електрод вносять на деякий час в хлоридну кислоту.

Спектрофотометричні методи

При визначенні рутенію спектрофотометричним методом, використовують власне забарвлення кисневих сполук рутенію (IV) та (VIII), хлоридних та роданідних комплексів рутенію (IV), а також бромідів чотиривалентного рутенію. Відомий нефелометричний метод, в якому вимірюють поглинання світла колоїдними розчинами рутеній (IV) сульфїду. До 1 мкг/см^3 рутенію можна визначати опосередкованим методом – за забарвленням йоду, що виділяється при відновленні Ru (IV) калій йодидом. Однак найчастіше використовують забарвлені розчини сполук рутенію (IV), (III), (II) з низкою органічних лігандів різних класів, переважно такими, що містять сульфур та азот, а саме: з тіосечовиною та її похідними, похідними нітрузоаніліну та фенантроліну, нафтолами, сульфо- та амінокислотами, кетонами, гетероциклічними азосполуками та ін.

Всі зазначені прямі методи не можуть бути застосованими до нітратних розчинів, які містять нітрозосполуки рутенію, які комплекси перед визначенням слід розкладати випарюванням з сульфатною кислотою та відганяти RuO_4 .

Для визначення відносно великих (міліграмових) кількостей рутенію використовують забарвлення рутенату та перрутенату, які утворюються при реакції RuO_4 з розчинами лугів різної концентрації. Для визначення досить великих кількостей рутенію ($2 \div 36$ мкг/дм³), в якості реагенту можна застосувати також оксалатну кислоту, яка одночасно служить і для поглинання рутеній тетроксиду. Найбільш чутливим реагентом, який дозволяє визначати $0.001 \div 0.01$ мкг/см³ рутенію є суміш сульфанілової кислоти з диметиланіліном.

Особливий інтерес викликають реагенти, які дозволяють визначати рутеній в присутності осмію. До них відноситься дифенілтіосечовина, за допомогою якої визначають рутеній при трикратному надлишку Os. В сполученні з екстракцією, цей реагент, а також 2,4- (або 1,4-) дифенілтіосемікарбазид допускають присутність в розчині ще більшого надлишку осмію. Велику різницю в швидкості утворення комплексів рутенію та осмію з тіосечовиною в розчині бромідної кислоти використовують для визначення рутенію в цих умовах в присутності осмію.

Внаслідок значної відмінності спектрів поглинання комплексів рутенію та осмію з роданідом та селеносечовиною, виявилось можливим одночасне визначення обох елементів (метод змішаного забарвлення).

З реагентів, які дозволяють визначати рутеній в присутності значних кількостей інших платинових елементів (крім осмію), слід зазначити 2-аміно-8-нафтол-6-сульфонову та антранілову кислоти. Для спільного визначення мікрокількостей рутенію і осмію рекомендована оксімідобензотетронова кислота.

Жоден із запропонованих методів не характеризується повною селективністю. Однак цей недолік легко подолати, оскільки рутеній легко відділяється від решти платинових металів (крім осмію) та багатьох неблагородних металів дистиляцією. Якщо визначенню передуює дистиляція особливо у випадках, коли реагент входить до складу поглинальних сумішей, при виборі окисника слід пам'ятати про можливість взаємодії його або продуктів його розкладення з реагентом. Слід уникати таких летких окисників, як хлор, бром та ін.

Збільшення селективності аналізу у відношенні рутенію досягають також екстракцією його галогенідів або кисневих сполук перед проведенням колориметричної реакції з реагентом або екстракцією забарвлених сполук рутенію з реагентом. Прикладом може служити сполука рутенію (III) з теноїлфторацетоном, яка екстрагується органічним розчинником із сумішей з родієм, паладієм, іридієм та платиною, а також сполука рутенію з 8-гідроксихінолінтетрафеніларсонієм, яку застосовують при послідовній екстракції та визначенні Ru, Pd та Rh в їхніх сумішах. Екстракція комплексів

рутенію з дифенілтіосечовиною, дифенілтіосемикарбазидом та роданідом підвищує селективність та знижує мінімум рутенію, що визначається.

Визначення рутенію у вигляді перрутенату. $0.1 \div 12$ мг рутенію окиснюють до RuO_4 , після чого одним з відомих способів з розчину відганяють оксид та поглинають його 2 М KOH . Отриманий розчин розводять водою до 100 см^3 і вимірюють оптичну густину при 380 нм.

Для поглинання слід застосовувати найчистіший KOH , тому що навіть невеликі кількості домішок можуть викликати відновлення Ru (VII) та (VI) до нерозчинного RuO_2 . Визначенню заважають йони хлору та нітрату.

Згідно з методикою, рутенію тетроксид поглинають охолодженим льодом розчином 1 N NaOH , до якого для окиснення рутенію (IV) до рутенію (VII) доданий 1 см^3 5 %-ного водного розчину NaClO . Дистилят зігрівають до кімнатної температури, додають 1 N NaOH до потрібного об'єму та по відношенню до розчину реагенту вимірюють оптичну густину в кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см при довжині хвилі 385 нм.

Одним з найбільш часто застосованих внаслідок доступності реагенту та простоти проведення реакції є метод з використанням комплексів рутенію з натрій роданідом. В різних варіантах цього методу реакцію з NaSCN проводять після дистиляції тетроксиду в хлоридну кислоту, або після екстракції RuO_4 карбон тетрахлоридом. Можна також відразу поглинати RuO_4 розчином роданіду.

Визначенню у вигляді роданіду не заважає осмій, оскільки максимума поглинання роданідів осмію ($\lambda = 470$ нм) та рутенію ($\lambda = 590$ нм) значно відстоять один від одного. Рутеній роданід екстрагується з кислих розчинів гексаном та іншими розчинниками, наприклад амінами, що значно підвищує чутливість методу.

Визначення рутенію за допомогою натрію роданіду.

Варіант 1. Застосовують після екстракції RuO_4 карбон тетрахлоридом. Методика полягає в окисненні рутенію сріблом оксидом до рутеній чотириоксиду, екстракції останнього карбон тетрахлоридом та наступному вилученні рутенію у водну фазу у вигляді синього роданідного комплексу. Можливе визначення $20 \div 100$ мг рутенію в присутності домішок багатьох металів, а також в присутності нітратної кислоти.

Нітратний розчин рутенію (1 N по HNO_3) поміщають в ділильну лійку, яка містить 5 см^3 висолювача – 1 М розчину NaNO_3 в 0.2 М HNO_3 . Додають приблизно 30 мг сріблом оксиду та 10 см^3 CCl_4 і струшують протягом 2 хвилин. При цьому весь рутеній окиснюється до RuO_4 , який переходить в органічну фазу.

Відразу після розділення фаз, органічний шар переносять в другу ділильну лійку, яка містить 10 см^3 1 М розчину NaSCN . Екстракцію карбон тетрахлоридом (5 см^3) повторюють, екстракти об'єднують. Об'єднаний

екстракт струшують з розчином NaSCN протягом 1 хвилини, після чого відділяють водний шар. Синє забарвлення комплексного рутеній роданіду розвивається протягом 30 хвилин і є стійким протягом доби. Оптичну густину вимірюють при 590 нм.

Варіант 2. Придатний для визначення $0.2 \div 2.5$ мкг/см³ рутенію в присутності осмію, урану, заліза, ніобію, танталу.

Рутеній тетроксид (разом з осмій тетроксидом) відганяють за допомогою HClO₄ та поглинають в приймальники, що містять по 5 см³ 4 М розчину NaSCN. Вміст приймальників об'єднують, переносять в мірну колбу місткістю 50 см³, додають 5 см³ 0.01 N HCl та 10 хвилин нагрівають на киплячій водній бані. Після охолоджують до кімнатної температури, доводять об'єм розчину до 50 см³ та вимірюють оптичну густину при 590 нм. Якщо необхідно визначати осмій, вимірюють також оптичну густину при 470 нм. В розрахунки вносять відповідну поправку по формулі $D_{Os} = D_{470} - D_{590}$. Концентрації рутенію та осмію визначають за калібрувальними графіками, побудованими окремо для рутенію ($\lambda = 590$ нм) та осмію ($\lambda = 470$ нм).

Визначення за допомогою органічних сполук

З органічних сполук найбільше розповсюдження набула тіосечовина та її похідні. Стійке синє забарвлення комплексу рутенію з тіосечовиною використовується при визначенні $1 \div 13$ мкг/см³ рутенію. Визначенню рутенію не заважають значні кількості родію, іридію, платини, купруму, нікелю та феруму. Заважають осмій та паладій. При вмісті рутенію 7 мкг/см³ можна допустити присутність усього 0.7 мкг/см³ паладію та 0.2 мкг/см³ осмію. Визначенню заважають також кобальт та хром. В розчині можуть знаходитися аніони: броміди, монооксохлориди, нітрати, сульфати, перхлорати.

Визначення рутенію за допомогою тіосечовини. Розчин комплексних хлоридів рутенію ($2 \div 15$ мкг/см³) додають до 40 см суміші (1 : 1) концентрованої хлоридної кислоти та етанолу. Потім додають 5 см³ 10 %-ного розчину тіосечовини і нагрівають суміш протягом 10 хвилин на водній бані при 85 °С. Розчин охолоджують та сумішню (1 : 1) 6 М HCl та етанолу доводять об'єм до 100 см³.

Етанол повинен містити ті ж кількості реагенту. Вимірювання оптичної густини проводять при довжині хвилі 620 нм в кюветі товщиною 1 см. Більш різка смуга поглинання при 305 нм є менш зручною через заважаючий вплив домішок. Забарвлення стійке протягом 48 годин.

Застосування тіосечовини в розчинах HBr дозволяє визначати рутеній в присутності осмію, оскільки останній в цих умовах реагує з нею значно повільніше, ніж рутеній.

Одночасне визначення рутенію та осмію за допомогою тіосечовини. В 6.7 М розчині HBr рутеній швидко утворює з тіосечовиною синій комплекс ($\lambda = 620$ нм, $\varepsilon_{620} = 2.47 \times 10^3$), в той час, як осмій залишається у вигляді комплексного гексаброміду ($\lambda = 446$ нм, $\varepsilon_{446} = 6.81 \times 10^3$). Молярні коефіцієнти поглинання світла солями рутенію при 446 нм та осмію при 620 нм дуже невеликі та дорівнюють, відповідно, 763 та 328.

До розчину бромідних комплексів рутенію та осмію, що містить $5 \div 30$ мкг/см³ цих елементів, додають 10 см³ 48 %-ної HBr, а потім 2 см³ 10 %-ного розчину тіосечовини. Розводять 6 М розчином HBr до 25 см³ та через 15 хвилин при 620 та 446 нм по відношенню до розчину 6 М HBr вимірюють поглинання світла в кюветі товщиною 1 см.

Вміст рутенію та осмію розраховують за рівняннями:

$$D_{620} = 328 [\text{Os}] + 2.47 \times 10^3 [\text{Ru}]$$

$$D_{446} = 6.81 \times 10^3 [\text{Os}] + 763 [\text{Ru}]$$

Примітка. Хлоридні комплекси рутенію та осмію переводять в бромідні комплекси двократним випарюванням насухо гідрогенхлоридного розчину з рівним об'ємом концентрованої HBr.

4.8. Методи визначення родію

Якісне визначення

Розчини хлоридних комплексів родію забарвлені в червоний або рожевий колір, що є характерною ознакою цього елементу. Присутність інших платинових металів це забарвлення маскує і внаслідок цього перешкоджає проведенню більшості якісних реакцій. Для відокремлення сполук родію від інших платинових металів, розчин суміші хлоридів платинових металів випарюють з декількома кристаликами натрій хлориду до майже сухого стану, додають кристалик натрій хлорату (V) [окиснення Ir (III) до Ir (IV)], охолоджують змішують з надлишком спирту, відфільтровують рожевий осад $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, промивають його спиртом та розчиняють у воді.

Визначення з натрій вісмутатом. Під дією натрій вісмутату на сульфатний розчин, який містить родій хлорид, розчин забарвлюється в синьо-фіолетовий колір. Цинк, магній, мідь, нікель в кількостях, що в три рази перевищують вміст родію, визначенню не заважають. Платина не повинна перевищувати вміст родію більш, ніж в 10 разів. Вміст паладію повинен бути в 2 рази, а іридію – в 10 разів менше вмісту родію. Чутливість реакції – 0.17 мкг/см³.

Визначення з амоній хлоридом та водним розчином аміаку. Під дією амоній хлориду та концентрованого розчину аміаку на розчин комплексного родій хлориду спочатку утворюється комплексна сіль $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, яка в подальшому взаємодіє з аміаком, утворюючи хлорид родію хлоропентаміну

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Останній випадає з розчину у вигляді світло-жовтого осаду, нерозчинного в холодній воді та хлоридній кислоті. Платина та іридій у чотиривалентному стані заважають визначенню, оскільки вони утворюють малорозчинні солі складу $(\text{NH}_4)_2[\text{MeCl}_6]$.

Визначення з меркурій нітратом та натрій броматом. При додаванні меркурій нітрату до киплячого розчину хлоридного комплексу родію, останній змінює рожеве забарвлення на жовте. При подальшому нагріванні в присутності доданого для нейтралізації натрій бромату або карбонату колір розчину стає зеленим.

Визначення із свинцю (II) хлоридом. При випарюванні насухо розчину хлоридного комплексу родію в присутності свинцю (II) хлориду, кристали останнього набувають, залежно від кількості родію, рожеве або червоне забарвлення. Домішки золота та платинових металів визначенню не заважають.

Визначення з натрій нітратом та амоній хлоридом. Ці реактиви осаджують родій з комплексних галогенхлоридних розчинів у вигляді жовтуватого-білої солі $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, яка слабо розчиняється в розчинах амоній хлориду.

Кількісне визначення

Для кількісного визначення родію широко використовується його властивість відновлюватися до металевого стану. Для відновлення в кислому середовищі використовують сполуки цинку, магнію, купруму та інші відновники. Недоліком методу є забруднення родію відновником, який з труднощами і не завжди кількісно видаляється при промиванні осаду кислотою. Крім того, деякі метали, наприклад цинк, відновлюють родій в галогенхлоридному середовищі не повністю. Відновлення магнієм йде більш повно. Як відновники застосовують також солі тривалентного титану, солі гідразину, форміатну кислоту, хром (III) хлорид, H_3PO_2 , стибій та ін.

Вміст родію в об'єктах, що його містять, найчастіше здійснюють в розчинах. Для цього на першій стадії аналізу метал зазвичай переводять в розчинні сполуки. Запропоновано декілька способів: хлоруванням в присутності натрій хлориду, окисненням барій пероксидом з наступним розчиненням продуктів окислення, електролітичним методом.

Відновлення найчастіше здійснюють в розчинах хлоридних комплексів. Однак, магнієм, цинком, стибієм, купрумом та титан (III) сульфатом родій відновлюють також і в сульфатних розчинах.

Для визначення родію та відокремлення його від платини (IV) використовують властивість Rh утворювати важкорозчинний гідроксид. Для виділення останнього з розчинів хлоридних комплексів родію, застосовують різні гідролізуючі агенти: барій арбонат, ртутьоксид та ін. Найбільш широке

використання знайшов окислювальний гідроліз хлоридних комплексів родію, який здійснюють послідовною дією натрій родіду та бромату.

Одним з розповсюджених та чутливих способів визначення родію є його осадження у вигляді сульфідів дигідрогенсульфідом або іншими реагентами із вмістом сульфуру.

Останнім часом для визначення родію широко застосовують органічні сполуки сульфуру. Деякі з них до того ж утворюють малорозчинні стійкі сполуки, що дозволяє використовувати їх у вигляді вагової форми при визначенні малих кількостей родію. Найбільше використання в якості аналітичних реагентів знайшли барбітурова кислота, тіоанлід, тіосечовина,. Відомі також методи визначення родію за допомогою тіоацетанлідіду, 2-меркаптобензімідазолу та низки інших сполук. Їхня переважна більшість може бути застосованою для визначення родію в розчинах його хлоридних комплексів, але такі сполуки, як тіосечовина, тіоанлід, тіоформамід, можуть служити для визначення родію і в сульфатних розчинах.

Переведення родію в розчинні сполуки

Хлорування

Метод зводиться до наступних операцій. 2-3 грами порошку родію додатково ретельно подрібнюють в агатовій ступці та розтирають з дво- або трикратною по масі кількістю чистого NaCl. Отриману суміш переносять в круглodonну кварцову колбу місткістю 100÷200 см³ з пришліфованою пробкою з двома відвідними трубками. В колбу вводять хлор, висушений пропусканням через склянку Тищенко з концентрованою сульфатною кислотою. Відпрацьовані гази виводять через дві склянки: порожню та наповнену розчином лугу (не допускаючи засолювання виходу з останньої та проскакування агресивних газів).

Колбу поміщують в муфельну піч, температуру котрої поступово піднімають до 650÷700 °С. Вже при температурі 500÷550 °С починається енергійне поглинання хлору. Весь процес хлорування триває близько 1.5 годин. Не припиняючи пропускання хлору, колбу охолоджують та вміст її при нагріванні на водяній бані розчиняють у воді.

Спікання з барій пероксидом

Цей метод переведення металів в розчинний стан менш зручний, тому що в результаті спікання та наступного розчинення спеку в розчин переходять небажані домішки – велика кількість сполук барію, а також ферум та силіцій диоксид (з матеріалу тигля), які перед проведенням аналізу повинні бути видалені з розчину.

Окиснення барію переоксидом здійснюється наступним чином: 2÷3 грами родію ретельно перетирають в агатовій ступці з 5-кратною за масою кількістю BaO₂. Отриману суміш переносять в корундовий тигель та протягом 1÷2 годин спікають в муфельній печі при температурі 800÷900 °С.

Вміст тиглю переносять в стакан, обережно заливають водою та, додаючи поступово концентровану HCl , розчиняють при нагріванні.

Розчин в результаті тривалого нагрівання повинен набути забарвлення хлоридного комплексу родію. Нерозчинний осад відфільтровують, знов спікають з BaO_2 , спек розчиняють та об'єднують з основним розчином.

Залишок розчиняють в підкисленій HCl киплячій воді, відфільтровують кремнієкислоту, додаючи розраховану кількість 10%-ного розчину сульфатної кислоти з розчину при нагріванні осаджують барій. Осадок барій сульфату відфільтровують після відстоювання, а розчин після перевірки на повноту осадження барію, обробляють NaNO_2 (відділення можливо присутніх неблагородних металів). Утворений осад відфільтровують та відкидають. В фільтраті розкладають нітрати (III), поступово додаючи HCl до припинення виділення нітроген оксидів, після чого розчин багатократно випарюють по чергово з HCl та киплячою водою до повного розкладення нітрозосполук. Отримані солі розчиняють в 1%-ній за масою HCl .

В результаті розчинення металів наведеними методами, отримують розчини хлоридних комплексів родію з деяким вмістом натрій хлориду. Якщо NaCl заважає, розчини пропускають через катіоніт в Н-формі, випарюють до малого об'єму, кип'ятять з царською водкою для розкладення органічних сполук, що перейшли до розчину з катіоніту, повторно випарюють з хлоридною кислотою та готують стандартний розчин $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ в 1÷2 N розчині HCl .

Електролітичний метод

Електролітичне розчинення чистого родію за допомогою змінного струму може бути використане для приготування придатних для використання як еталони для спектральних, колориметричних та інших чутливих методів визначення особливо чистих розчинів родій хлориду, що не містить лужних металів. Цей метод застосовують також для розчинення значних кількостей родію.

Оптимальні умови розчинення: густина струму $1.3 \div 1.5 \text{ А/см}^2$, концентрація хлоридної кислоти – близько 20 %, температура $90 \div 95 \text{ }^\circ\text{C}$. В цих умовах швидкість розчинення становить 2 грами металу з сантиметра квадратного на годину.

Вагові методи

Для осадження значних кількостей родію (до 0.1 г) рекомендують використовувати солі титану (III), магній, цинк, H_3PO_2 , а для осадження мікрограмових кількостей застосовують відновлення родію (III) до металу стибієм з кислих розчинів. Для регулювання кислотності розчину при відновленні магнієм, рекомендують додавати ацетатну кислоту.

При відновленні металами (цинк, магній) спостерігається забруднення осадів неблагородними металами, якщо вони присутні в розчині, а також металами-відновниками. З цієї причини осаді ретельно промивають і до, і після прожарювання.

Відновлення сульфатом титану. Розчин хлоридного комплексу, отриманий випарюванням родій хлориду або нітриту (не більше 0.1 г родію) з надлишком сульфатної кислоти розбавляють так, щоб в об'ємі 40÷50 см³ містилося не більше 10 см³ розчину комплексу. Розчин переносять в колбу місткістю 250 см³, додають 2 см³ 5%-ного розчину ртуті сульфату та нагрівають до кипіння. В гарячий розчин по краплях додають 10 %-ний розчин Ti₂(SO₄)₃ в 30%-ній H₂SO₄ при перемішуванні доки не закінчиться виділення та коагуляція осаду та рідина над ним не забарвиться в слабо-фіолетовий колір. Для покращення коагуляції розчин кип'ятять 1 хвилину, додають рівний об'єм гарячої води та фільтрують. Осад на фільтрі ретельно промивають гарячим 10 %-ним розчином H₂SO₄ до відсутності реакції на титан (IV) з H₂O₂ (жовте забарвлення).

Після цього осад ще кілька разів промивають гарячою водою, разом з фільтром переносять в тигель, висушують, прожарюють протягом 20 хвилин при 900 °С, відновлюють в струмі гідрогену, охолоджують та зважують.

Осадження у вигляді сульфідів

Через неповне висадження родію дигідрогенсульфідом з розчину сульфатних комплексів, кількісне осадження сульфідів проводять з хлоридних розчинів. Кількісне висадження проводять з киплячого розчину. Визначення проводять у відповідності до наступного:

В розчин хлоридного комплексу родію додають HCl (5 % по об'єму) та 0.1 г NH₄Cl на кожні 100 см³ розчину, нагрівають до кипіння та при кипінні пропускають дигідрогенсульфід протягом 40 ÷ 50 хвилин. Осад відфільтровують через паперовий фільтр, промивають 2%-ною HCl і висушують. Тигель з осадом ставлять в холодну муфельну піч і при вільному доступі повітря обережно висушують, піднімають температуру для повного спалення фільтру, поступово піднімають температуру до приблизно 900 °С і в струмені гідрогену відновлюють осад. Тигель охолоджують та зважують металевий родій.

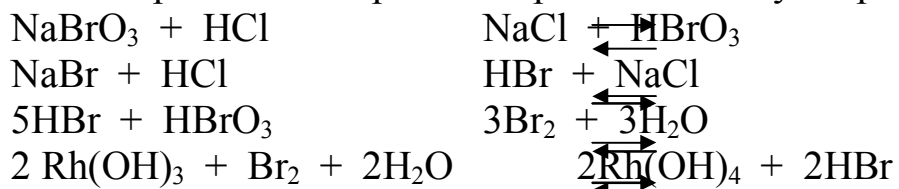
Реакція осадження сірководнем не селективна. Заважають всі платинові метали.

Гідролітичні методи

Для осадження родію у вигляді гідроксиду найчастіше використовують гідролізуючі та одночасно окислюючі реагенти (наприклад, NaBr, NaBrO₃) через те, що розчинність гідроксиду родію (IV) менша, ніж розчинність Rh(OH)₃. Родій гідролітичними методами висаджують тільки з розчинів хлоридних комплексів або хлорат них (VII) розчинів.

Бромід-броматний метод

Слабокислий розчин комплексного родій хлориду розводять до $200 \div 400 \text{ см}^3$, додають близько 20 см^3 10%-ного розчину натрій бромату та нагрівають до кипіння. Після кип'ятіння знову додають розчин натрій броміду та бромату. Припинення виділення броду вказує, що в системі встановилась рівновага. В розчині проходять наступні реакції:



Додають 3-4 краплі 10%-ного розчину натрій карбонату. Тут же відбувається повне осадження йонів родію. Надлишок карбонату нейтралізують декількома краплями розведеної HCl та знову кип'ятять. Тривалість кип'ятіння в процесі осадження становить 1-2 години.

Осад дають деякий час відстоятися на водяній бані, відфільтровують на паперовий фільтр, ретельно промивають гарячою водою із вмістом амоній нітрату. Осад на фільтрі переносять у порцеляновий тигель, висушують, відновлюють і прожарюють в струмі гідрогену.

Похибка визначення при вмісті родію близько 0.1 грама становить $\pm 1 \%$.

Об'ємні методи

Об'ємні методи застосовуються головним чином для визначення мікрокількостей родію в сульфатних та хлоридних середовищах.

Титрування родію (V) сіллю Мора

Натрій вісмутат окислює родій (III) сульфат в розчині у вигляді на холоду до п'ятивалентного стану:



Розчин при цьому забарвлюється в інтенсивний синьо-фіолетовий колір. Реакцію проводять без нагрівання, тому що при підвищенні температури рівновага сильно зміщується вліво. Утворений родій (V) титрують сіллю Мора:

Розчин хлорородіату поміщають в колбу місткістю $250 - 300 \text{ см}^3$, додають 50 см^3 води та 15 см^3 концентрованої H_2SO_4 . Присутність води потрібна для того, щоб запобігти випадінню важкорозчинних родій сульфатів. Розчин випарюють на плитці до появи парів сульфую триоксиду та витримують при цій температурі $20 - 30$ хвилин. Характерне рожеве забарвлення, обумовлене присутністю $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, поступово зникає і розчин забарвлюється в жовтий колір, що служить ознакою переходу родій хлориду в родій сульфат.

Отриманий родій (III) сульфат охолоджують, обережно розводять водою до $100 \div 120 \text{ см}^3$ та охолоджують до кімнатної температури. Додають 1

грам NaBiO_3 та залишають на 2 - 3 години. Відфільтровують вісмутат, що не прореагував, на паперовому фільтрі та 4 – 5 разів промивають осад розведеною (1 : 10) сульфатною кислотою. Крапля промивної рідини не повинна на порцеляновій платівці давати забарвлення з краплею розчину індикатору (фенілантраніловою кислотою). Осад повинен бути коричневим. Білий колір осаду вказує на нестачу реактиву.

Забарвлений в інтенсивний синьо-фіолетовий колір фільтрат титрують 0.01 N розчином солі Мора до значного послаблення забарвлення, після чого додають 2 – 3 краплі індикатора (0.04 %-ного розчину фенілантранілової кислоти в 0.1 %-ному розчині натрій карбонату). Титрування ведуть до чіткого переходу забарвлення від вишнево-фіолетового до слабого жовто-зеленого.

Колориметричні методи

Родій можна визначати спектрофотометрично в дуже широкому діапазоні концентрацій – від 0.04 до 160 мг/дм³. Для цього використовують як неорганічні, так і органічні реагенти. Серед неорганічних особливе місце займають окиснювачі, що переводять тривалентний родій в забарвлені в синій та фіолетовий колір сполуки вищих ступінів окиснення (V, VI). Ці методи включають іноді екстракцію утвореної забарвленої сполуки яким-небудь органічним розчинником та визначення оптичної густини екстракту.

Більша частина органічних реагентів, що застосовуються при визначенні родію, відноситься до нітрозоамінів бензольного ряду, аліфатичних амінів, тіокислот та ін. Найбільш чутливі реагенти – 2-меркаптобензімідазол (границя визначення – 0.1 мг/дм³), 2-меркаптобензоксазол (0.1 мг/дм³), п-нітрозодиметиланілін (0.15 мг/дм³).

В разі значного перевищення кількості платини, родій можна визначати, переводячи його у вищі ступіні окиснення за допомогою натрій хлорату (I), бромату (I), вісмутату, амоній персульфату. Ця група методів характеризується недостатньою чутливістю: найменша кількість родію, яку можна визначити, становить 4 ÷ 5 мг/дм³. З найбільш чутливих реагентів, придатних для визначення родію в присутності платини, становлять інтерес п-нітрозодиметиланілін, станум (II) хлорид та бромід.

В практиці аналізу найбільше розповсюдження набув метод колориметричного визначення родію за допомогою станум (II) хлориду.

Визначення родію за допомогою станум (IV) хлориду

Забарвлення розчинів сполук родію з станум (IV) хлоридом залежить від кислотності середовища. При взаємодії SnCl_4 з хлорородіатом в 2 N розчині хлоридної кислоти утворюється стійке малинове забарвлення. Його використовують для визначення великих кількостей родію. Жовте забарвлення, що утворюється в менш кислому середовищі,

використовується для більш чутливих визначень, але воно менш стійке, що зумовлює меншу точність визначення.

До гідрогенхлоридного розчину, що містить від 1 до 10 мкг/дм³ родію, додають 5 см³ концентрованої HCl та 10 см³ одонормального розчину SnCl₄ в 1÷2 N HCl, розводять водою та обережно нагрівають протягом 20 – 25 хвилин. Додають ще приблизно 5 см³ реактиву, після чого розчин охолоджують, переносять в мірну колбу місткістю 50 см³, доводять до мітки 1÷2 N HCl та вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 475 нм.

4.9. Методи визначення паладію

Якісне визначення

Визначення з диметилгліоксимом. З нейтральних та слабокислих розчинів паладію диметилгліоксим осаджує об'ємний жовтий осад, розчинний в аміаку та розчинах лугів.

Цей реактив та ряд інших оксимів, наприклад, α -фурилдіоксим, β -фурфуральдіоксим, 1,2-циклогександиондіоксим є специфічними та чутливими реагентами на паладій. Платинові метали визначенню не заважають. Ферум заважає. Чутливість 0.2 мкг/см³.

Мікрохімічна реакція на паладій за допомогою диметилгліоксиму проводиться наступним чином: в краплю розчину, що аналізується, вносять кристал реактиву. Через кілька хвилин утворюється осад у вигляді характерних жовтих голок.

Визначення з ртуть (II) ціанідом. Ртуть (II) ціанід з розчину хлоридного комплексу паладію висаджує жовтувато-білий драглистий важкорозчинний в розведеній хлоридній кислоті осад паладій ціаніду Pd(CN)₂, який легко розчиняється в надлишку калій ціаніду та в лугах. Платинові метали визначенню не заважають.

Визначення з станум (II) хлоридом. Станум (II) хлорид (40 %-ний розчин SnCl₂ в концентрованій HCl) в гідрогенхлоридному середовищі утворює з паладієм сполуку, яка забарвлює розчин в червоно-коричневий колір. Заважають платина, родій, золото. Розчини хлоридної та хлорної кислот при додаванні станум (II) хлориду забарвлюються в зелений колір. Невеликі кількості платини та родію не заважають. Чутливість реакції – 50 мкг/см³.

Станум (II) хлорид застосовують для крапельної проби на паладій в присутності золота та платини. Щоб відділити паладій від цих металів, застосовують меркурій (II) ціанід. При взаємодії з Hg(CN)₂ паладій, на відміну від платини та золота, утворює нерозчинну сполуку. Тому при виконанні аналізу на папір спочатку наносять розчин Hg(CN)₂, потім досліджуваний розчин, потім знову Hg(CN)₂. Пляма ціаніду паладію залишається в центрі і на неї наносять розчин SnCl₂. При вмісті паладію не менш, ніж 0.04 мкг/см³ з'являється жовте забарвлення.

Визначення з меркурій (I) хлоридом. При збовтуванні досліджуваного слабокислого розчину з твердим Hg_2Cl_2 останній в присутності паладію забарвлюється в сірий колір. Чутливість реакції – 10 мкг/см^3 . Золото заважає. Інші метали платинової групи не заважають, якщо реакція проводиться на холод, тому визначення рекомендовано проводити при кімнатній температурі.

Визначення з нікель (III) ацетатом та натрій фосфатом (III). Сліди паладію пришвидшують реакцію відновлення нікелю йоном PO_2^- . Нікель виділяється з розчину у вигляді осаду або осаджується на стінках судини у вигляді дзеркала.

До 10 см^3 досліджуваного розчину, поміщеного в пробірку, додають 0.1 г твердого нікель (III) ацетату та 0.1 см^3 90 %-ного розчину NaPO_2 і нагрівають 20 хвилин на водяній бані. На стінках пробірки з'являється нікелеве дзеркало. Чутливість реакції $1.5 \times 10^{-3} \text{ мкг/см}^3$. Визначенню заважають йодид-йони, а також рутеній, осмій та платина, які також є каталізаторами вказаної реакції. Однак для них ця реакція менш чутлива.

Визначення за допомогою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутності нітрозософену.

До краплі досліджуваного розчину, поміщеного в пробірку для мікровизначень, додають по краплі 0.5 М розчину Na_2HPO_4 ($\text{pH} = 9$), 0.5 %-ного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та 0.05 %-ного водного розчину нітрозософену. Суміш нагрівають при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ не більш 2 хвилин, протягом котрих розвивається рожеве забарвлення. Чутливість реакції 0.5 мкг/см^3 . Заважають тільки золото та срібло.

Кількісне визначення

Більшість методів кількісного визначення платинових металів, і особливо це стосується фізико-хімічних методів, розроблені для їхнього визначення в розчинах. Тому в більшості випадків для визначення масової частки, метали слід розчинити. Для паладію запропонована наступна типова методика.

Паладій розчиняють в розведеному (1 : 3) розчині царської водки або в концентрованій нітратній кислоті. Металевий паладій (губку або компактний метал) заливають HCl (1 : 3) та поступово додають необхідну кількість HNO_3 . Спочатку розчин не нагрівають, тому що реакція може проходити дуже бурно. (В царській водці розчиняється металевий паладій тільки з чистою, не вкритою оксидною плівкою поверхнею, яка утворюється у випадку, коли метал був попередньо прожарений). Для повного розчинення зразка рекомендовано перед обробкою царською водкою відновити метал в потоці гідрогену з наступним охолодженням в атмосфері CO_2 .

Отриманий розчин для видалення HNO_3 декілька разів випарюють на водяній бані до мінімального об'єму або до вологих солей, додаючи

кожного разу концентровану HCl . При випарюванні рекомендовано з хлоридною кислотою додавати невелику кількість NaCl , якщо при наступних операціях не заважають солі натрію.

Гравіметричні методи

Значна більшість сполук, що використовуються для гравіметричного визначення паладію, відносяться до класу органічних реагентів. Найбільш вживані можуть бути умовно розділені на дві наступні великі групи:

1. Еталонні реагенти, наприклад, диметилгліоксим, α -нітрозоз- β -нафтол, п-нітрозодифеніл та ін. Реагенти мають цінні аналітичні властивості (точність та правильність отримуваних результатів) і тому використовуються зазвичай для встановлення титрів розчинів паладію, а також служать еталоном надійності при випробуванні інших реагентів.

2. Реагенти, отримані шляхом модифікування молекул еталонних реагентів з метою подальшого покращення їх аналітичних властивостей. (α -фуридиоксим, 1,2-циклогександиондиоксим та ін.).

Всі органічні реагенти, що застосовуються для визначення паладію, розділяються на такі, що в основній структурі містять нітроген та сульфур, а також органічні реагенти з гетероатомами нітрогену, кисню та сульфуру в гетероциклах.

Вагові методи визначення паладію ґрунтуються в більшості випадків на зважуванні металу, виділеного з розчину у вигляді малорозчинних сполук з подальшим відновленням або прожарюванням у відновлювальній атмосфері.

Крім того, для гравіметричного визначення паладію знайшли застосування й неорганічні реагенти. Паладій може бути відновлений до металу в розчинах його комплексних хлоридів за допомогою каломелі Hg_2Cl_2 , формиатної кислоти, гідразину та інших відновників. Для осадження паладію у вигляді малорозчинних комплексних сполук застосовуються як неорганічні, так і органічні реагенти. До перших відноситься $\text{Hg}(\text{CN})_2$, KI , до других – диметилгліоксим, тіосечовина, 1,2,3-бензотриазол, 1,10-фенантролін та ін.

Осадження з диметилгліоксिमом

До цього часу найкращим реактивом для гравіметричного визначення паладію вважається диметилгліоксим через його достатню чутливість, селективність та доступність. Диметилгліоксим отримав найбільше застосування в практиці аналітичної хімії при аналізі найрізноманітніших об'єктів із вмістом паладію. Застосовується він для осадження головним чином $10 \div 15$ мг, рідше – 100 мг паладію. Щоб запобігти частковій втраті диметилгліоксиму внаслідок хоч і обмеженої, але все ж існуючої розчинності у воді, найчастіше використовують його натрієву сіль.

В кислому розчині, що містить вільну хлоридну кислоту в концентрації, наприклад, 0.25 н, диметилгліоксим осаджує жовтий паладій

диметилгліоксимат. Цей метод може бути використаним для відокремлення і великих, і малих кількостей паладію, але не його слідів. Кількісного вилучення слідів утвореної сполуки паладію досягають екстракцією.

Йони, що заважають. Осадження майже специфічне для паладію. Гравіметричному визначенню паладію за допомогою диметилгліоксиму заважають великі кількості золота (III) та платини (IV). Золото відновлюється реагентом до металевого стану, а платина може співосаджуватись з осадом біс-диметилдигліоксимату паладію. За присутності Au та Ag осад можна розчинити в царській водці та повторити осадження паладію. Платину ж (IV) доцільно відокремити осадженням у вигляді хлороплатинату. Також потрібно відокремити і родій.

Однак, при осадженні паладію диметилгліоксимом з сильноокислого середовища, що містить $7 \div 8 \text{ см}^3$ концентрованої HCl в 100 см^3 розчину, співосадження платини не спостерігається. Нікель не заважає визначенню при осадженні паладію вже із слабоокислих розчинів (pH = 3). Присутність феруму (III) повноту осадження паладію знижує, а в певних умовах може навіть повністю його зупинити. В таких випадках диметилгліоксим треба додавати у великому надлишку; ферум при цьому відновлюється до двовалентного стану і осадженню паладію не заважає. Купрум визначенню не заважає.

Негативний вплив всіх зазначених елементів за винятком золота (III) можна ліквідувати, проводячи осадження паладію в присутності Трилону Б навіть в нейтральному середовищі.

Арбітражна методика арбітражного визначення масової частки паладію [Міжнародний стандарт ISO 11490 Palladium Alloys for Jewellery - Determination of palladium - Gravimetric method with dimethylglyoxime (Сплави паладієві ювелірні - Визначення паладію - Метод гравіметричний з диметилгліоксимом)] використовується при визначенні паладію в паладієвих ювелірних сплавах, переважно 999, 950 та 500 проби, які можуть містити срібло, іридій, галій, купрум, кобальт, нікель, олово та рутеній.

Зразок паладію при температурі від 70°C до 80°C розчиняють в нітратній кислоті (наприкінці розчинення додають невелику кількість HCl), випарюють до сухого стану і випарений осад розчиняють в розведений хлоридній кислоті. Осад відфільтровують та промивають розведеною нітратною кислотою. Повторно додають HCl, доводять розчин до прозорого стану, охолоджують і для осадження паладію порціями додають розчин диметилгліоксиму.

Дають суспензії відстоятися, відфільтровують та промивають осад на фільтрі розведеним розчином диметилгліоксиму. Осад висушують, накривають для запобігання втрат паладію фільтр шаром амоній хлориду та прожарюють при $800 \pm 50^\circ\text{C}$.

Отриманий забруднений паладій змочують фторидною кислотою з додаванням сульфатної кислоти, нагрівають до початку виділення густого диму, охолоджують, відмивають водою, прожарюють у відновлювальній атмосфері при 700°C та зважують. До отриманої маси додають масу паладію, визначену незалежними методами в промивних водах.

Методи, основані на відновленні до металу

Відновлення форміатною кислотою

Відновлення паладію за допомогою натрію форміату або форміатної кислоти вимагає попереднього відділення платини. Оскільки тонкодисперсний паладій помітно розчиняється в хлоридній кислоті, осадження повинне бути закінченим в нейтральному або слаболужному середовищі в присутності натрій ацетату або карбонату. Метод характеризується простотою, є швидким та зручним для регенерації паладію з відходів, що містять лише цей метал.

Осадження проводять аналогічно осадженню платини: розчин нагрівають до кипіння, та нейтралізують 10%-ним розчином NaHCO_3 до переходу забарвлення бромкрезолового пурпурового (рН 6). Після цього додають 0.1 г натрій форміату та кип'ятять 45 хвилин. Реакція йде за наступним рівнянням:



Розчину з осадом дають постояти 10 годин, відфільтровують осад, промивають його водою, висушують та зважують. Для виділення слідів паладію, відновлення проводять сіллю стануму (II) та в ролі колектора використовують телур. Одночасно з паладієм осаджуються золото, платина, срібло та родій.

Тонко подрібнений паладій помітно розчиняється в хлоридній кислоті. Тому, як тільки припиняється виділення CO_2 , додають розчин натрій карбонату до нейтральної або слаболужної реакції та доводять розчин до кипіння. Осад відфільтровують і промивають гарячою водою. Вологий фільтр разом з металом переносять в порцеляновий тигель та повільно озолують. Після цього енергійно прожарюють, відновлюють в потоці H_2 , охолоджують в атмосфері CO_2 та зважують. Металевий паладій можна зважувати після висушування його при 110 °C та прожарювання при температурі не нижче 900 °C.

Об'ємні методи

Численні об'ємні методи визначення паладію основані на реакціях осадження таких важкорозчинних сполук, як паладій йодид, диметилгліоксимат та ін. Відносно малі кількості паладію ($10^{-4} \div 10^{-2}$ М) можуть бути визначені амперометричним титруванням. З цією метою використовують низку органічних реагентів, які утворюють з паладієм малорозчинні сполуки: диметилгліоксим, меркаптобензотіазол, 1,2,3-

бензотриазол та деякі карбамати. Крім того відомо досить багато методів, оснований на утворенні в розчинах стійких комплексних сполук. Для визначення мікрокількостей паладію використовують методи екстракційного титрування з дитизоном та диетилтіокарбамінатом.

Титрометричні методи, основані на реакціях осадження. Титрування калій йодидом.

Титрування основане на утворенні малорозчинного PdI_2 . Знайшло застосування в аналізі сплавів паладію із сріблом та іншими металами, промислових продуктів, що містять паладій, платину, золото та срібло, а також паладієвих каталізаторів.

Потенціометричне титрування паладію калій йодидом використовують при визначенні $5 \div 15$ мг паладію. В матеріалах що містять десяті долі граму Pd , основну масу металу осаджують, а той, що залишився в розчині після осадження, визначають потенціометрично. Заважаючи дію іридію та золота елімінують, відновлюючи їх (або титруючи) гідрохіноном перед додаванням KI .

Вплив надлишку платини (IV) може бути зменшеним шляхом насичення розчину перед титруванням калій хлоридом, який осаджує платину у вигляді малорозчинного K_2PtCl_6 . Можна підібрати умови для послідовного титрування срібла та паладію.

Розчин хлоридного комплексу паладію розводять до 50 см^3 $0.15 \div 0.30$ -нормальною сульфатною кислотою та титрують при кімнатній температурі стандартним розчином KI в атмосфері карбон діоксиду для запобігання втрат йоду внаслідок окиснення йодидної кислоти, що може утворюватися в кислому середовищі. Рівноважний потенціал після додавання кожної наступної порції калію йодиду встановлюється зазвичай протягом 2-3 хвилин. Інтенсивне перемішування сприяє більш швидкому встановленню потенціалу. В якості індикаторного електроду використовують золотий або паладієвий дріт або пластину.

Титрометричні методи, основані на утворенні комплексів. Титрування розчином Трилону Б

Реакція основана на утворенні стійкої комплексної сполуки паладію з Трилоном Б (ЕДТА) із співвідношенням $\text{Pd} : \text{ЕДТА} 1 : 1$ та зворотному титруванні надлишку етилендіамінтетраацетатної кислоти нітратом цинку в присутності індикатора еріохром чорного Т. Титрування здійснюють для визначення від 0.6 до 30 мг паладію. Титрують при $\text{pH} = 10 \pm 1$. Платина (II) та платина (IV), а також малі кількості іридію та рутенію, визначенню не заважають. Заважають родій та осмій.

Невеликий надлишок стандартного розчину Трилону Б додають до розчину PdCl_2 . За допомогою 0.1 N розчину KOH лужність розчину доводять до встановленого значення, додають 5 крапель розчину індикатора та

титрують стандартним розчином цинку до еквівалентної точки (зміна кольору від синього або зеленого до яскраво-рожевого).

Колориметричні методи

Кількість методів, запропонованих для спектрофотометричного визначення паладію, дуже значна і набагато перевищує їхню кількість для будь-якого іншого елемента платинової групи. Таке положення пояснюється, з одного боку практичними потребами в методах визначення паладію в широких межах концентрацій в будь-якому сполученні з різними попутними елементами, з іншого – властивостями паладію, який, як і купрум, нікель та інші елементи, використовується для випробування нових органічних реагентів. Величезна більшість реагентів для фотометричного визначення паладію – органічної природи. Кількість неорганічних реагентів порівняно невелика.

Колориметричні методи широко використовуються для визначення мікрокількостей Pd. Для визначення широко застосовуються органічні реактиви, особливо в сполученні з наступною екстракцією органічними сполуками. Вони ґрунтуються на утворенні забарвлених сполук з такими реагентами, як п-нітрозифенілєндіамін, 1-нітросо-1-нафтол, п-броманілін, тіосечовина та багато інших. Вивчення існуючих методів показує, що найкраще забезпечена прийнятними методами область концентрацій від 0.1 до 10 мг/см³ паладію. Чутливість більшості методів досягає 0.01 мкг/дм³. В багатьох випадках хімізм реакції та склад забарвлених сполук, що утворюються, лишається невідомим.

Аналіз за допомогою органічних реактивів із вмістом нітрогену. Визначення з диоксимами.

Велика група реагентів для спектрофотометричного визначення паладію належить до класу оксимів (α -диоксимів та монооксимів) і відрізняється високою селективністю взаємодії з паладієм, достатньою чутливістю ($\epsilon = 1 \times 10^4 \div 3 \times 10^4$) та великою термодинамічною стійкістю утворених з паладієм комплексів.

В основу фотометричних методів визначення паладію за допомогою диоксимів покладена властивість паладій диоксиматів розчинятися в органічних розчинниках. Визначення світлопоглинання здійснюють в ультрафіолетовій області. Серед диоксимів в якості реагентів для спектрофотометричного визначення паладію найбільш вивчені диметилглюксим, метилдиоксим, 1,2-циклогександиондиоксим та деякі інші реагенти. Найбільш чутливим з них є α -фурилдиоксим. Цей реагент рекомендований для визначення мікрограмових кількостей паладію в присутності великих кількостей платини, родію, іридію, рутенію, нікелю, кобальту, купруму, а також переважаючих кількостей золота та феруму.

Метод крім того знайшов застосування при визначенні слідових кількостей паладію в чистому золоті та рудах.

Екстракційно-фотометричне визначення паладію, ґрунтоване на використанні диметилгліоксиму, відзначається доступністю реагенту та дозволяє визначати паладій в присутності великої кількості плюмбуму та срібла в нітратних розчинах, в присутності купруму та нікелю в сульфатних розчинах. Ускладнень, викликаних присутністю платини (II), іридію (III), золота (III) та феруму (II) можна уникнути додаванням ЕДТА.

Визначення з α -фурилдиоксिमом

До слабокислого розчину паладію хлориду ($\text{pH} = 3 \div 4$), який містить 1-3 мкг паладію на см^3 , додають 0.2%-ний спиртовий розчин α -фурилдиоксиму не менш, ніж в 5-кратній кількості по відношенню до прогнозованої кількості паладію. Суміш струшують протягом 2-3 секунд для коагуляції осаду та екстрагують двома порціями по 5 см^3 бензолу або хлороформу протягом 30 секунд. Розчин оксимату звільняють від залишків вологи і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 297 нм. Забарвлення стійке, молярний коефіцієнт поглинання світла $\epsilon \approx 20\,000$. Платина, родій, іридій, рутеній та золото визначенню не заважають.

Визначення з диметилгліоксिमом

До розчину, що містить від 25 до 800 мікрограмів паладію, в ділильній лійці додають 5 см^3 водного розчину диметилгліоксиму, доводять кислотність до 2 М за HCl або H_2SO_4 , або до 0.8 М за HNO_3 (не вище). Розводять до 50 см^3 . Через 10 хвилин екстрагують утворений комплекс паладій диметилгліоксимату хлороформом, збовтуючи 1 $\div$ 2 хвилини. Кількість хлороформу при 25 $\div$ 100 мкг паладію дорівнює 10 см^3 (2 порції по 5 см^3), при 100 $\div$ 800 мкг паладію – 20 см^3 (дві порції по 10 см^3). Розчину дають відстоятися 5 хвилин, після чого для висушування зливають хлороформні екстракти в конічні колби ємністю 50 $\div$ 100 см^3 , куди внесена деяка кількість зневодженого Na_2SO_4 . Оптичну густину вимірюють при 295 нм (25 $\div$ 100 мкг паладію) або при 370 нм (100 $\div$ 800 мкг паладію) відносно хлороформу в кюветі з товщиною шару поглинання 1 см. Вміст паладію знаходять за калібрувальним графіком. Похибка визначення – $\pm 3 \div 7\%$.

Сполуки паладію з нітрозонафтолами відзначаються надзвичайною стійкістю. З реагентами, що не містять сульфогруп, паладій утворює важкорозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках комплекси. Найкращий розчинник – толуол. Чутливість взаємодії паладію з α -нітрозобетанафтолом та β -нітрозобетанафтолом приблизно однакова, однак β -нітрозобетанафтол характеризується більшою селективністю. Реагент рекомендований для визначення паладію у сплавах урану, а також в сплавах срібла. Визначенню не заважають всі платинові метали, вплив феруму, кобальту, нікелю та хрому маскують ЕДТА.

Визначення з β -нітрозо- α -нафтолом

До розчину хлоридного комплексу паладію в ділильній лійці, додають 2 краплі 3N HCl та 1 см³ 3 %-ного розчину β -нітрозо- α -нафтолу (Комплексону III). Суміш розводять до 10 см³ водою (рН приблизно 2.5), додають 0.1 см³ 1%-ного розчину β -нітрозо- α -нафтолу та залишають стояти протягом 10 хвилин при кімнатній температурі. Додають 5 см³ толуолу та 1 см³ NH₄OH (1 : 1), закривають пробкою та енергійно струшують. Екстракцію можна проводити в присутності Трилону Б. Органічний шар відокремлюють та спектрофотометрично визначають оптичну густину. Молярний коефіцієнт поглинання світла $\epsilon \approx 18000$ при $\lambda = 370$ нм. Платина, іридій, родій, рутеній, осмій, золото, цирконій, ферум, кобальт, купрум, нікель і хром визначенню не заважають.

4.10. Методи визначення осмію

Якісне визначення. Визначення з тіосечовиною. При взаємодії осмію в гідрогенхлоридному розчині з тіосечовиною при кімнатній температурі утворюється забарвлена в червоний колір сполука. SnCl₂ поглиблює забарвлення, прискорює реакцію та перешкоджає взаємодії з тіосечовиною рутенію. Таким способом осмій може бути відкритим в присутності переважаючої кількості Ru.

До розчину хлоридів додають рівний об'єм концентрованої HCl, потім в надлишку кристали тіосечовини та кип'ятять 1 ÷ 2 хвилини. До гарячого розчину додають надлишок водного розчину диетилдитіофосфатної кислоти (0.5 М та вище), кип'ятять одну хвилину, охолоджують та струшують з 2 ÷ 3 см³ диетилового ефіру або хлороформу; При цьому осад розчиняється. Водний шар забарвлюється в малиновий або червоний колір. Чутливість реакції – 15 мкг/см³ осмію в присутності 40-кратного надлишку рутенію

Визначення з калію (амонію) роданідом. До досліджуваного розчину, трохи підкисленому нітратною кислотою, додають кристали калій роданіду. Продукт реакції екстрагують ефіром або аліловим спиртом. Розчинник забарвлюється в синій колір. Чутливість реакції – 1 мкг/см³ осмію. Інші платинові метали не заважають.

Визначення з α -Нафтиламіном та нітрат-йонем. Сполуки осмію прискорюють реакцію відновлення нітрат (V)-йону до нітрат (III)-йону α -нафтиламіном.

Утворений NO₂⁻ можна відкрити в розчині реакцією з α -нафтиламіном та сульфаніловою кислотою. NO₂⁻-йон діазотує сульфанілову кислоту з переводом її в діазосульфанілову. Остання реагує з α -нафтиламіном з утворенням азосполук.

В розведеній (1 : 1) нітратній кислоті розчиняють 1.0 г α -нафтиламіну та 1.5 г сульфанілової кислоти. Розчин фільтрують через лійку Бюхнера. Зберігають в темній склянці.

До досліджуваного розчину додають реактив та нагрівають на водяній бані 15 хвилин. Розвивається інтенсивне рожеве забарвлення. Чутливість реакції – 3×10^{-4} мкг/см³ осмію. Визначенню заважають рутеній та паладій, які також каталізують цю реакцію. Чутливість для рутенію 1×10^{-3} мкг/см³, для паладію – 1×10^{-3} мкг/см³. Реакції заважають відновники.

Визначення з пірогалолом. Реагент дозволяє визначити 10 мкг/см³ осмію у вигляді забарвленої в блакитний колір сполуки. Присутність родію та іридію визначенню не заважають. Паладій та платина дають з реагентом коричневе або червоне забарвлення.

Визначення з ефедрину гідрохлоридом. Ефедрину гідрохлорид утворює з осмієм забарвлену в оранжевий колір сполуку, яка екстрагується CCl_4 . Чутливість реакції – 10 мкг/см³. Паладій утворює жовту сполуку, іридій – зелену.

Кількісне визначення. Гравіметричні методи.

Для осмію відсутні реагенти, котрі дозволяли б кількісно визначати його масову частку в присутності інших металів платинової групи. Тому при виконанні вимірювань його слід відділяти. Вибір реагенту-осаджувача визначається природою розчину, в який поглинають відігнаний осмій тетроксид OsO_4 . Зазвичай для цього використовують розчин лугу, H_2O_2 , HCl або HBr із вмістом відновника.

Гравіметричні методи визначення осмію основані на осадженні осмій (IV) гідроксиду, осмій сульфід, а також на утворенні сполук з низкою органічних реагентів. З тіоанлідом, наприклад, осмій утворює внутрішньокмплексну сполуку, а з деякими високомолекулярними амінами (акридином, похідними антипірину), солями фосфонію, арсонію – сполуки типу йонних асоціатів. Осмій може бути осаджений також у вигляді деяких інших малорозчинних сполук.

Гідролітичне осадження

Метод осадження у вигляді гідратованого оксиду рекомендують для визначення до 50 мг, але не менше 5 мг осмію. Збільшуючи об'єм та кількість реагентів, можна визначати й 200 ÷ 300 мг осмію.

Гідрогенхлоридний розчин осмію, одержаний в приймальниках після відгонки OsO_4 в хлоридну кислоту насичену SO_2 , випарюють до сухого стану. Залишок нагрівають з 10 см³ концентрованої HCl протягом 15 хвилин та знову випарюють. Випарювання повторюють тричі для впевненості в повному розкладенні сульфатів.

Залишок розчиняють в 150 см³ води та нагрівають до кипіння. До гарячого розчину додають кілька крапель індикатора бромфенолового

синього (0.04 % розчин), який змінює забарвлення з жовтого на синє при $pH \cong 4$. Приливають краплями розчин натрій гідрогенкарбонату до появи блакитного забарвлення та кип'ятять $5 \div 6$ хвилин. Додають 10 см^3 95 %-ного етанолу для кращої коагуляції гідратованого осмії диоксиду та нагрівають розчин на водяній бані протягом 2 годин.

Після цього рідину декантують через платиновий, скляний або порцеляновий фільтр (паперовими фільтрами користуватися не можна). Приливають до осаду 25 см^3 1 %-ного розчину NH_4Cl та 10 см^3 95 %-ного етанолу, нагрівають на водяній бані 15 хвилин, після чого рідину декантують.

Осад переносять в тигель, промивають невеликою кількістю етанолу та покривають кристалічним амоній хлоридом. Для цього осад зволожують невеликими порціями насиченого розчину NH_4Cl , та висушують, поки дно тиглю не вкриється твердим амоній хлоридом. Надлишок розчину відсмоктують. Тигель закривають кварцовою кришкою з отвором, в який вводять трубку із слабким гідрогеновим полум'ям, достатнім для дегідратації осмієвої сполуки без вибуху. Після завершення сублімації NH_4Cl , осад прожарюють в струмені H_2 протягом $10 \div 20$ хвилин. Зрештою пальник забирають та дають тиглю трохи охолонути. Гасять полум'я та охолоджують тигель до кімнатної температури в струмені H_2 . Витісняють гідроген струменем CO_2 або N_2 , щоб запобігти втратам осмію в результаті швидкого окислення металу на повітрі. Зважують металевий осмії.

Осадження у вигляді сульфїду.

Метод запропонований для визначення осмію в лужному розчині його тетроксиду, одержаному після завершення відгонки.

Лужний дистилат оброблюють надлишком амоній сульфїду та обережно нагрівають до знебарвлення рідини та осідання осаду. Після підкислення хлоридною кислотою отриманий осмії сульфїд відфільтровують через платиновий, скляний або порцеляновий тигель з фільтруючим дном, висушують при температурі не вище 80°C та обережно прожарюють в струмені H_2 . Охолоджують в струмені гідрогену, витісняють H_2 за допомогою CO_2 та зважують металевий осмії.

Осадження у вигляді комплексних сполук з органічними реагентами

Осадження тіоанїлідом. Метод запропонований для визначення $2 \div 30$ мг осмію з 0.5 N по HCl розчину. Надлишок спиртового реагенту додають поступово. Після 2-годинного кип'ятіння та наступного нагрівання на водяній бані для коагуляції осаду його відфільтровують у зважений порцеляновий тигель та обережно прожарюють в струмені H_2 до постійної маси. Потім осмії випалюють на повітрі при 750°C (під тягою) та по різниці знаходять масу.

Залишок після випалювання може містити ферум, силіцій, купрум та магній (з реактивів).

Об'ємні методи

В основі всіх титрометричних методів визначення осмію лежать процеси окиснення-відновлення. Всі ці методи не є селективними і придатні лише для розчинів, отриманих після відділення осмію від інших металів.

Титрування осмію (VIII) відновниками

Оскільки осмій зазвичай відділяють від інших металів дистиляцією у вигляді OsO_4 , найбільш цікавими є методи, в яких осмій (VIII) можна було б титрувати безпосередньо в дистиляті. До таких відноситься пряме титрування Os (VIII) в лужних розчинах натрій тіосульфату. Переважаючою формою в розчинах з $\text{pH } 12 \div 13$ є $[\text{H}_2\text{OsO}_6]^{2-}$, яка відновлюється натрій тіосульфатом до $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Еквівалентну точку визначають потенціометрично. Початковий лужний розчин має низький окиснювально-відновлювальний потенціал (близько 160 мВ). Перехід в еквівалентній точці відбувається близько 0 мВ, стрибок потенціалу невеликий, але досить чіткий.

В більш лужному середовищі (починаючи з 2 М NaOH) крива титрування натрій тіосульфатом містить два стрибки потенціалу, тому що відновлення Os (VIII) до Os (VI) проходить через проміжне утворення Os (VII). Другий стрибок потенціалу, який відповідає відновленню до Os (VI), є менш чітким, особливо при малих концентраціях осмію ($10^{-2} \div 10^{-4}$ М). В розчинах з $\text{pH} < 12$ можливі гідролітичні процеси з утворенням OsO_2 .

На відміну від $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, інші реагенти здатні відновлювати OsO_4 тільки в кислому середовищі. Однак проводити пряме титрування в кислих розчинів не можна внаслідок можливих втрат осмію. Тому в таких методах OsO_4 спочатку відновлюють до Os (VI) надлишком відновників (калій йодидом, бромидною кислотою), після чого титрують продукти окиснювально-відновлювальної реакції – йод або бром – відновниками.

Реакцію OsO_4 з бромидною кислотою проводять в запаяній ампулі при охолодженні. Після закінчення реакції, гідразинсульфатом потенціометрично титрують виділений бром. При відновленні OsO_4 калій йодидом виділений йод титрують натрію тіосульфатом.

Йодометричний метод має кілька варіантів. В одному з них, щоб запобігти окисненню калій йодиду, рекомендують проводити реакцію в деаерованих розчинах. Візуальна фіксація кінцевої точки титрування при титруванні йоду ускладнене через достатньо яскраве забарвлення відновленої форми осмію. Його можна послабити додаванням перед кінцем титрування бензолу або хлороформу, які йод екстрагують, а також при використанні потенціометричного методу.

Потенціометричне йодометричне титрування осмію (VIII). Осмій тетроксид, розчинений в лузі ($\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$), переносять в реакційну ємність, додають $60 \div 75 \text{ см}^3$ води, потім 3 см^3 25 %-ного розчину сульфатної кислоти. При цьому утворюється осмієва кислота.

Щоб виключити втрату осмію внаслідок леткості OsO_4 , негайно додають 2 г KI. Розчин набуває зеленого забарвлення, яке поступово переходить в темно-буре внаслідок утворення осаду OsO_2 . Через 15 хвилин виділений в результаті реакції йод титрують 0.1 N розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при перемішуванні. Потенціал розчину встановлюється швидко. Стрибок потенціалу різкий. Осад OsO_2 проведенню титрування не заважає.

Титрування осмію (III, IV та VI), отриманого відновленням OsO_4

Запропоновані методи, згідно з котрими Os (VIII) в кислому середовищі відновлюють до Os (IV) (або Os (III)) пропусканням через реактор з металевим вісмутом з наступним титруванням відновленої форми окисниками – амоній ванадатом, калій манганатом (VII), церій (IV) сульфатом, плюмбум тетраацетатом.

У першому випадку відновлену форму осмію окислюють до Os (VI) за допомогою NH_4VO_3 , надлишок котрого потім титрують розчином солі Мора. Вважають, що при пропусканні сульфатних розчинів OsO_4 через реактор, заповнений металевим вісмутом, відбувається відновлення Os (VIII) до Os (III). Відновлена форма стійка на повітрі. Її можна окислити в $4 \div 8 \text{ M}$ розчині H_2SO_4 до Os (VI) амоній ванадатом (з візуальною індикацією точки кінця титрування), або більш сильними окисниками – KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ – до OsO_4 з потенціометричною індикацією точки еквівалентності.

В усіх описаних методах лужні розчини OsO_4 перед титруванням переводять за винятком наведеного нижче методу, в кислу форму. В лужному розчині етанол відновлює Os (VIII) до Os (VI), який потім титрують хром (II) сульфатом:

Відновлення етанолом та титрування хрому (II) сульфатом. Аліквотну частину розчину OsO_4 у воді або кислоті з концентрацією осмію $0.05 \div 0.5 \text{ M}$ приливають до суміші 5 см^3 етанолу з 25 см^3 2.5 N NaOH і залишають на 20 хвилин. За цей час OsO_4 відновлюється до Os (VI). Додають розчин HCl з таким розрахунком, щоб отримати 100 см^3 $0.5 \div 5 \text{ N}$ по HCl розчину. Переводять його в колбу для титрування, закривають поліетиленовим корком, витісняють розчинений O_2 , пропускаючи через рідину N_2 або CO_2 , після чого потенціометрично титрують розчином CrSO_4 .

При титруванні використовують платиновий індикаторний електрод та насичений каломельний електрод порівняння. Крива титрування має три стрибки потенціалу, з яких перший відповідає відновленню Os (VI) до Os

(IV), а другий та третій – відновленню до Os (III) двох рівноважних форм Os (IV).

Кількість осмію розраховують по третьому стрибку потенціалу ($E \approx$ мінус 110 мВ).

Спектрофотометричні методи

Як вже вказувалося, жоден з відомих методів не дозволяє визначати осмій в присутності інших металів платинової групи і тому його зазвичай відділяють у вигляді OsO_4 або селективною дистиляцією, або шляхом вибіркової екстракції. Ці методи одночасно дозволяють проводити і концентрування осмію, якщо його вміст в досліджуваних розчинах дуже малий.

Для визначення осмію запропоновано багато методів, які використовують широке коло реагентів, в основному органічних. Серед органічних реагентів з різними функціональними групами ($\text{S}=\text{}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) є представники різних класів: тіосечовина, похідні тіосечовини та тіосемикарбазиду, похідні меркапто- та нітрозохінолінів, селеносечовина, ароматичні аміни, аміноспирти, амінокислоти, похідні ароматичних аміносульфонових кислот, гетероциклічні сполуки та ін. З неорганічних сполук використовують роданіди лужних металів та амонію. Осмій визначають по власному забарвленню $[\text{OsBr}_4]^{2+}$ або по забарвленню OsO_4 в органічному розчиннику.

В окремих випадках поглинання осмій тетроксиду здійснюють безпосередньо в розчин реагенту. Так поступають при визначенні осмію за допомогою натрій роданіду або у вигляді бромідного комплексу.

Оскільки такі сильні окисники, як бромати лужних металів в сульфатній кислоті, хлоратна кислота (VII) та деякі інші одночасно переводять в леткі чотириоксиди сполуки і осмію і рутенію, методи визначення Os в присутності Ru представляють особливий інтерес. Реагентами в таких методах служать, наприклад, селеносечовина, натрій роданід. До найбільш вибіркового з них можна віднести екстракційно-фотометричний метод з діантипірилпропілметаном, який дозволяє визначати осмій в присутності 1000-кратного надлишку рутенію (а також в присутності родію, іридію та селену). Тетрафенілфосфоній та тетрафеніларсоній хлориди допускають 100-кратне переважання рутенію.

Пірогалол та пірокатехін в сукупності з екстракцією дозволяють визначати осмій в присутності платини та іридію. Для визначення осмію в присутності надлишку платини, паладію, заліза та деяких інших елементів придатні похідні дитіокарбонової кислоти.

Визначення осмію за допомогою органічних реагентів

Визначення за допомогою тіосечовини та її похідних. Найбільш вивченим та найчастіше вживаним при спектрофотометричному визначенні

осмію реагентом є тіосечовина, незважаючи на те, що чутливість цієї реакції не дуже висока (0.05 мкг/см^3 осмію). Взаємодія осмію з тіосечовиною з утворенням забарвленого в червоний колір комплексу складу $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$ спостерігається в гідрогенхлоридному та сульфатному середовищах. В розчинах HBr реакція з тіосечовиною проходить дуже повільно.

Кислотність та концентрація тіосечовини можуть змінюватися в широких межах. Закон Ламберта-Бера виконується для концентрацій осмію аж до 100 мкг/см^3 . Заважають визначенню паладій та рутеній при співвідношенні $\text{Os} : \text{Pd} : \text{Ru} = 4 : 1 : 1$. В присутності більш значних кількостей домішок (платини, паладію, рутенію, феруму, купруму) осмій необхідно відділяти. Метод придатний і у випадку екстракційного відділення OsO_4 від інших сполук осмію. Оптимальна область концентрацій при вимірюванні оптичної густини при 480 нм дорівнює $5 \div 50 \text{ мкг/см}^3$ осмію.

Визначення за допомогою тіосечовини. До 10 см^3 розчину 4 N за HCl (або $0.5 \div 4 \text{ N}$ за H_2SO_4), що містить не менш, ніж 10 мкг осмію, додають 0.5 см^3 $10 \text{ \%}$ -ного водного розчину тіосечовини. Якщо виходять з розчинів хлоро- та бромосміатів, додають ще 0.1 см^3 $10 \text{ \%}$ -ного розчину SnCl_2 в HCl .

Розчин нагрівають на киплячій водяній бані $10 \div 15$ хвилин, охолоджують та розводять до 25 см^3 . Поглинання світла вимірюють по відношенню до холостої проби на фотоколориметрі із зеленим або синім світлофільтром, а на спектрофотометрі – при довжині хвилі 480 нм .

Селеносечовина в 0.1 N гідрогенхлоридному розчині утворює з осмієм забарвлений в синій колір катіон складу $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSeNNH}_2)_3]^{3+}$. Цей реагент дозволяє визначати осмій та рутеній без їхнього розділення та рекомендується для визначення від 2 до 60 мкг/см^3 кожного з елементів.

Визначення за допомогою селеносечовини. До 2.5 см^3 1 N за HCl досліджуваного розчину додають 0.5 см^3 5 M розчину сечовини (для пришвидшення утворення осмієвої сполуки з цим агентом), 2 см^3 0.5 M розчину селеносечовини в 1 N HCl та вимірюють оптичну густину при 600 нм . Знаючи кількість рутенію, визначену по оптичній густині селеносечовинного комплексу рутенію в 6 N HCl при 760 нм , знаходять відповідну цій кількості рутенію оптичну густину (за калібрувальною кривою). Цю величину віднімають від значення оптичної густини, отриманої для суміші селеносечовинних комплексів осмію та рутенію, та по різниці визначають кількість осмію.

Найбільш чутливою фотометричною реакцією є реакція осмію з антраніловою кислотою (0.008 мкг/см^3). Осмій в ступенях окиснення (IV), (VI) та (VIII) при нагріванні реагує в діапазоні $\text{pH } 5.5 \div 6.5$ з антраніловою кислотою з утворенням темно-фіолетового комплексу. Оптимальна область

концентрацій – $2 \div 6$ мкг/см³ осмію. При більших концентраціях можливе випадіння в осад осмій гідроксиду.

Визначення за допомогою антранілової кислоти. До розчину, що містить $25 \div 200$ мкг осмію (VI), додають 5 см³ 2,5 %-ного водного розчину антранілової кислоти та розведений розчин NaOH доводячи реакцію розчину до рН 6 і 10 хвилин нагрівають на водяній бані.

Розчин охолоджують, переносять в мірну колбу місткістю 25 см³ та доводять до мітки дистильованою водою. Якщо досліджуваний розчин містить Os (VI), його приливають до 5 см³ реагенту в колбі місткістю 25 см³, доводять до мітки буферним розчином з рН 5,9, який отримують, змішуючи 9,5 см³ 0,2 М розчину CH₃COONa з 0,5 см³ 0,2 М CH₃COOH, та витримують протягом однієї години. Вимірюють поглинання світла при 460- нм. В присутності інших елементів платинової групи та неблагородних металів до розчину осмію для маскування додають по 1,5 см³ 1 %-ного розчину ЕДТА на кожний міліграм металу-домішки.

Визначення осмію за допомогою неорганічних реагентів

Велике практичне застосування знайшов метод визначення осмію за допомогою натрій роданіду. Жовто-оранжево забарвлений роданідний комплекс, який утворюється в результаті додавання натрій роданіду до водного розчину OsO₄, залишається стійким більш, ніж 24 години. Чутливість реакції – 1 мкг/см³ осмію. Оптимальні умови утворення роданідного комплексу осмію: відношення [SCN⁻] : [Os] ≥ 36000 . Підкорення закону Ламберта-Бера спостерігається в інтервалі концентрацій $0,2 \div 5$ мкг/см³ осмію. При використанні амоній роданіду (замість натрій роданіду) рекомендований інтервал концентрацій осмію становить $3 \div 15$ мкг/см³. Платина, паладій та залізо заважають лише починаючи з 10-кратних кількостей.

Внаслідок різниці в характері спектрів поглинання роданідних комплексів осмію та рутенію можливе їхнє одночасне визначення.

Визначення за допомогою натрію роданіду. До водного розчину OsO₄ в колбі місткістю 25 см³, який містить $5 \div 125$ мкг осмію, додають 2,5 см³ 0,01 N кислоти (HClO₄, H₂SO₄ або HCl) і потім надлишок NaSCN. Об'єм доводять водою до 15 см³, нагрівають розчин 15 хвилин на киплячій водяній бані, охолоджують до кімнатної температури та розводять водою до 25 см³. Оптичну густину вимірюють при 470 нм, використовуючи воду в якості розчину порівняння.

Метод визначення осмію по власним забарвленням його тетроксиду включає селективну екстракцію OsO₄ хлороформом. Спектр екстракту OsO₄ в хлороформі має кілька смуг поглинання. Оптимальні концентрації осмію, що визначаються при різних довжинах хвиль, наведені в таблиці 2.14.

Таблиця 2.14

Оптимальні концентрації осмію, що визначаються при різній довжині хвилі в спектрі поглинання OsO_4

Довжина хвилі, nm	ϵ , cm^3	Область оптимальних концентрацій осмію ($l = 1 \text{ cm}$)	
		$\text{mg} / 25 \text{ cm}^3$	$M, n \times 10^{-4}$
282	1870	$0.4 \div 1.8$	$0.8 \div 3.7$
289	1760	$0.4 \div 1.9$	$0.9 \div 4.0$
297	1640	$0.5 \div 2.0$	$0.9 \div 4.3$
304	1400	$0.5 \div 2.4$	$1.1 \div 5.0$
312	1000	$0.7 \div 3.3$	$1.5 \div 7.0$

Визначенню заважає рутеній. Заважають хлориди, тому що за їх присутності в розчині ускладнені окиснення та екстракція осмію.

Визначення OsO_4 в хлороформному розчині. Розчин, що містить $0.4 \div 3.3$ мкг осмію, в ділительній лійці на 60 cm^3 розводять до 5 cm^3 6 N сульфатною кислотою. Осмію окиснюють 5 %-ним розчином KMnO_4 , приливаючи його краплями до стійкого рожевого забарвлення, яке потім знебарвлюють кількома краплями 2 %-ного розчину солі Мора. Швидко приливають 3 cm^3 15 M HNO_3 , 2 cm^3 води, та екстрагують OsO_4 двома порціями хлороформу по 10 cm^3 . Екстракти зливають в другу ділительну лійку місткістю 60 cm^3 , в яку внесено 10 cm^3 0.1 M H_2SO_4 , та промивають водою для видалення слідів HNO_3 . Хлороформний екстракт зливають в мірну колбу місткістю 25 cm^3 , яка містить приблизно 1 г неводного Na_2SO_4 , та доводять до мітки хлороформом.

Залежно від очікуваної концентрації осмію, поглинання світла вимірюють при підходящій довжині хвилі по відношенню до хлороформу. Для побудови калібрувального графіка готують серію розчинів з аліквотних частин стандартного розчину OsO_4 . Доводять об'єм аліквотної частини до 10 cm^3 таким чином, щоб він містив 30 об'ємних % HNO_3 , та екстрагують у вказаних вище умовах.

4.11. Методи визначення іридію

Якісне визначення. Визначення за допомогою суміші сульфатної та нітратної кислот. Гідроохлоридний розчин іридію нагрівають з надлишком сульфатної кислоти до парів SO_3 для видалення HCl , охолоджують, додають невеликими порціями амоній нітрат, нітратну кислоту, або 1 ÷ 2 краплі хлоратної (VII) кислоти (HClO_4) і знову нагрівають. В присутності 10 мкг іридію можна спостерігати утворення синього або синьо-фіолетового сульфату $\text{Ir}(\text{IV})$. Присутність малих кількостей рутенію, родію та платини не заважає відкриттю іридію. За наявності золота з'являється зелене забарвлення. Метод не придатний для визначення іридію в солях платини.

Нагрівання розчину солей іридію з хлоратною (VII) кислотою до густих білих парів приводить до появи малиново-червоного забарвлення.

Визначення з використанням калій хлориду, амоній хлориду, цезій хлориду. Іридій (IV) у вигляді йону $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ утворює малорозчинні кристали правильної форми чорного або коричневого кольору з йонами важких лужних металів – K^+ , Cs^+ , Rb^+ , йоном NH_4^+ , органічними амінами (гексаметилентетраміном та ін.), йонами тетрафенілфосфонію та тетрафеніламонію. За допомогою тетрафенілфосфонію визначають $2 \div 3$ мкг іридію в присутності 10 мкг родію. Заважають меркурій, срібло, паладій.

Визначення з натрій гідрогенкарбонатом, натрій гідроксидом в присутності окиснювачів. При нейтралізації гарячого хлоридного розчину комплексного іридій хлориду в присутності окиснювачів (натрій бромату, хлору, бром) виділяється синій іридій (IV)гідроксид. Подібну дію має і буферна система $\text{NaBrO}_3\text{-HBrO}_3$.

Реакція дозволяє визначити 0.1 мг іридію в 100 см^3 розчину хлоридного комплексу іридію після 30-хвилинного кип'ятіння.

Визначення з тетраетилдіамінтрифенілметаном (лейкоосновою малахітового зеленого). При додаванні до розчину, що містить $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, кількох крапель 1 %-ного реагенту в концентрованій ацетатній кислоті відбувається окиснення лейкосполуки та виникає синьо-зелене забарвлення малахітового зеленого. Чутливість реакції 0.2 мкг/см^3 . Визначенню заважають хлор, золото (III), паладій (IV) та інші окиснювачі. Не заважають 5-кратний надлишок родію, 50-кратний надлишок Pt, Pd (II), Os (IV), Ni, Co. Це – одна з найбільш чутливих реакцій на іридій. Забарвлена сполука екстрагується хлороформом.

Визначення з натрій нітритом. Натрій нітрит при дії на комплексний іридій хлорид утворює жовту розчинну у воді комплексну сполуку $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, з якої іридій, на відміну від родію та рутенію, не осаджується ні дигідрогенсульфідом, відповідними солями. При додаванні калій або амоній нітрату випадають малорозчинні комплексні нітрати (III).

Визначення з використанням відновників. Червоно-коричнєве забарвлення комплексного іридій (IV) хлориду при дії відновників H_2S , SO_2 , Hg_2^{2+} , NH_2OH та інших переходить в бліду оливково-зелену, характерну для комплексних іридій (III) хлоридів. Подібна зміна забарвлення спостерігається також при додаванні луку в розчин комплексного іридій (IV) хлориду.

Кількісне визначення

Гравіметричні методи

Гравіметричні методи визначення іридію нечисленні та неселективні. Найбільш часто застосовують методи, основані на осадженні іридію у вигляді сульфідів або гідроксидів. Розповсюдження набувають також органічні реагенти із вмістом нітрогену та сульфуру (тіоанлід, 2-меркаптобензотіазол). Реакції осадження цими реагентами характеризуються високою чутливістю та дозволяють виділити малі кількості іридію. Визначенню Іг за допомогою цих реагентів зазвичай заважають інші платинові метали.

Досягти кількісного осадження іридію у вигляді металу відновленням цинком, магнієм та іншими відновниками при звичайних умовах практично неможливо. Зробити це вдається лише під тиском при нагріванні.

Виділення іридію у вигляді обмежено розчинної солі – амоній гексахлороіридату – мало придатне для цілей кількісного аналізу внаслідок її помітної розчинності, особливо коли потрібно визначати малі кількості цього елемента. Однак заміна амонію на важкі катіони органічних основ, наприклад, похідних антипірену або солей типу хлоридів бензилтрифенілфосфонію, значно знижує розчинність утворених онієвих похідних гексахлороіридату, що дозволяє використовувати ці сполуки для гравіметричного визначення навіть міліграмових кількостей іридію.

Реагентів, які б утворювали з іридієм придатні в якості вагових форм сполуки визначеного складу, запропоновано мало. В більшості випадків утворені осади спалюють, прожарюють у відновлювальній атмосфері і зважують іридій у вигляді металу. При цьому необхідно враховувати, що прожарювання при температурі значно вищій 700 °С може привести до втрат іридію.

Гідролітичні методи

Для гідролітичного осадження іридію застосовують цинк оксид, суспензію ртуті (II) оксиду та інші. Але найбільш розповсюдженим та вивченим залишається метод гідролізу в присутності окислювача – натрій бромату.

Гідролітичний метод вивчений для осадження іридію у вигляді гідратованого іридій діоксиду в розчині його хлоридів, нітратів (III) та хлоратів (VII). Осадження іридію у вигляді гідроксиду дозволяє виділити 1 мг іридію із 100 см³ розчину.

Броматний метод

Придатний для визначення іридію в присутності платини.

Розчин хлоридного комплексу іридію для видалення залишку кислоти випарюють до сухого стану на водяній бані в присутності 1 г NaCl. Сухі солі змочують 1 см³ HCl (1 : 1) та розчиняють в 200 ÷ 300 см³ гарячої води. Киплячий розчин з метою повного переведення сполук іридію у форму

іридій (IV) обробляють 20 см³ 10 %-ного натрій бромату до припинення виділення парів бромиду.

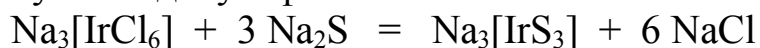
З цього моменту починають додавати краплями 5 %-ний розчин NaHCO₃ до появи осаду. Потім додають ще 10 см³ розчину натрій бромату та продовжують кип'ятіння до утворення і коагуляції осаду. Додаванням краплями розчину гідрокарбонат-йону доводять рН до 7.

Після енергійного кип'ятіння протягом 10 хвилин знову краплями додають розчин NaHCO₃ до рН 8. Розчин з осадом витримують 30 хвилин на водяній бані. Дають осаду осісти та переносять на щільний фільтр. Декантують рідину, а потім змивають осад 10 %-ним розчином NaCl. Стакан та фільтруючий тигель ретельно промивають тим же розчином.

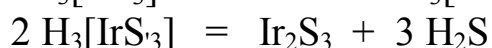
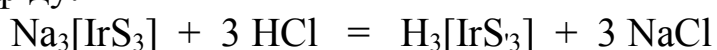
Осад висушують, змочують розчином NH₄Cl та обережно прожарюють. Прожарений осад обробляють при нагріванні розведеною HCl для видалення домішок лужного металу, розчин фільтрують, осад прожарюють при 700 ÷ 800 °C в струмені H₂ і зважують металевий іридій.

Осадження у вигляді сульфідів

Дигідрогенсульфід кількісно осаджує іридій у вигляді сульфідів в киплячому розчині і під тиском. Для осадження іридію у вигляді сульфідів у звичайних умовах застосовують Na₂S або (NH₄)₂S. При дії надлишку цих сульфідів на розчин гексахлороіридієвої кислоти при тривалому кип'ятінні (1.5 години) отримують забарвлений в коричневий колір розчин, що містить іридій у вигляді сульфосолі:



При підкисленні хлоридною кислотою відбувається розкладання сульфосолі з виділенням H₂S і утворенням гідратованого осаду іридій (VI) сульфідів:



Замість хлоридної кислоти для розкладання сульфосолі іридію можна застосовувати ацетатну кислоту в присутності амоній ацетату. Після нетривалого нагрівання осад іридій сульфідів відфільтровують та промивають водою, підкисленою HCl.

Якщо осадження здійснюють (NH₄)₂S і в розчині нема надлишку солей натрію, то внаслідок леткості амоній хлориду нема необхідності в ретельному промиванні осаду. Навпаки, при осадженні натрію сульфідом необхідно промити осад до відсутності натрієвих солей.

Осадження тіосечовиною. Осадження з розчинів комплексних хлоридів або сульфатів іридію здійснюють наступним чином:

Розчин, що містить іридій, випарюють з H₂SO₄ до появи парів SO₃. При осадженні до 20 мг іридію достатньо 10 см³ концентрованої кислоти. Якщо

розчин не містить солей лужних металів, перед випарюванням до нього додають натрій сульфат або хлорид в кількості 0.1 г.

Після охолодження розчин розбавляють водою, додають тіосечовину з розрахунку не менше 0.1 г на кожні 5 мг іридію та розігрівують сульфатний розчин до 210 – 230 °С, після чого нагрівання припиняють. Розчин з осадом охолоджують, розводять водою та фільтрують через паперовий фільтр (червона стрічка) при міліграмових кількостях іридію. Фільтрат перевіряють на повноту осадження.

Осад промивають водою, сушать разом з фільтром у зваженому тиглі, озолують, спалюють в струмені водню та після охолодження в струмені карбон диоксиду зважують металевий іридій.

Якщо необхідно визначати іридій в сульфатних розчинах, або в розчинах із вмістом окиснювачів (хлоратної (VII) або нітратної кислот, та ін.), розчин обробляють H_2SO_4 з випарюванням до густих парів SO_3 , а потім знову випарюють з водою та HCl до появи парів SO_3 . Така обробка сприяє видаленню окисників з розчину та розкладенню багатоядерних іридій сульфатів, присутність котрих ускладнює кількісне визначення осажденного тіосечовиною сульфідів металу.

Як і для решти платинових металів, іридій (III) сульфідів які виділяють за допомогою тіосечовини, не мають певного складу, тому їх прожарюють при помірній температурі у відновлювальній атмосфері та зважують у вигляді металу.

Осадження у вигляді комплексних сполук з тіоанілідом. Іридій (III) з тіоанілідом утворює сполуку визначеного складу $\text{Ir}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3$. Коефіцієнт перерахунку на метал 0.2293. Інші платинові метали необхідно відділяти.

В розчин натрій хлороіридату, що містить 1 ÷ 20 мг іридію, для відновлення $\text{Ir}(\text{IV})$ до $\text{Ir}(\text{III})$ додають етанол та випарюють на водяній бані до сухого стану в присутності невеликої кількості NaCl . Сухий залишок розчиняють приблизно в 50 cm^3 води та нагрівають до кипіння. До киплячого розчину додають 1 ÷ 2 %-ний розчин тіоаніліду в льодяній ацетатній кислоті не менш, ніж в 3-кратному надлишку по відношенню до кількості, розрахованої для утворення сполуки $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3\text{Ir}$. Розчин кип'ятять не менш, ніж одну годину.

Осад відфільтровують через зважений фільтруючий тигель № 3, промивають 10 cm^3 підігрітого етанолу або льодяної ацетатної кислоти, потім гарячою водою до відсутності реакції на тіоанілід у фільтраті (в присутності тіоаніліду йодкрахмальний папірець знебарвлюється). Тигель з осадом висушують в сушильній шафі при 115 ÷ 120 °С до постійної ваги і зважують.

Якщо іридій визначають у вигляді металу, осад обережно спалюють, прожарюють, відновлюють в струмені H_2 і після охолодження у струмені CO_2 зважують металевий іридій.

Об'ємні методи

В основі всіх титрометричних методів визначення іридію лежать реакції окиснення-відновлення



Титрування іридію (IV) відновниками

В якості титрантів використовують як відносно слабкі агенти – ферум (II) сульфат, калій фероціанід, гідрохінон, аскорбінову кислоту, так і досить сильні відновники, наприклад, солі титану (III) та купруму (I). Кінцеву точку титрування при відносно великих кількостях іридію визначають візуально (з індикаторами) або потенціометричним методом. При титруванні малих кількостей (до 1 мг) кінцеву точку зручно визначати амперометрично.

У всіх відновних титруваннях не заважає родій, але заважають золото, рутеній та осмій. При використанні слабких відновників визначенню іридію не заважають також паладій та платина. Сильні відновники титрують і ці метали. Так, при використанні CuCl можна потенціометрично визначити суму $\text{Ir} + \text{Pt}$, а в чітко обмежених умовах послідовно іридій та платину. Потенціометричне титрування калій йодидом дозволяє визначити суму $\text{Ir} + \text{Pd}$. Найменш вибіркового з усіх відновників – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. З усіх запропонованих титрантів-відновників зручніше всього працювати з гідрохіноном внаслідок стійкості його розчинів.

Титруванню відновниками зазвичай передуює окиснення Ir (III) до Ir (IV) . З цієї причини, в досліджуваному розчині не повинні бути присутніми ніякі відновники та органічні речовини, які могли б ускладнювати повне окиснення іридію. Для окислення іридію (III) застосовують хлорну воду, нітратну кислоту або розчин H_2O_2 в хлоридній кислоті (1 : 1). Якщо кінцеву точку титрування визначають візуально або амперометрично, надлишок окиснювача перед титруванням видаляють. При потенціометричному визначенні окиснювач не заважає, тому що він титрується на початку з окремим стрибком потенціалу.

Потенціометричне та візуальне титрування іридію (IV) гідрохіноном, сіллю Мора, аскорбіновою кислотою. Розчин, що містить суміш іридій (III) та (IV), хлоридів підкисляють HCl та оброблюють окиснювачем (сумішшю HCl та HNO_3 , хлорною водою, H_2O_2). Після кип'ятіння з окиснювачем розчин випарюють на водяній бані до сухих солей. HNO_3 видаляють багатократним випарюванням з HCl . Сухий залишок розчиняють в $50 \div 80 \text{ см}^3$ $0.5 \div 1 \text{ N HCl}$ і титрують розчином відновника при кімнатній температурі. При визначенні 1 – 15 мг іридію застосовують $0.01 \div 0.05 \text{ N}$ розчини відновників.

У випадку потенціометричного титрування, в якості індикаторного електрода використовують платиновий дріт, електродом порівняння служить насичений каломельний електрод. При візуальному титруванні точку еквівалентності визначають за допомогою індикаторів: дифеніламіну, о-дианізидину, дихлорбензидину, о-фенантроліну.

Амперометричне титрування іридій (IV) гідрохіноном. Розчин хлоридного комплексу іридію випарюють майже до сухого стану в присутності NaCl. Приливають 25 см³ HCl (1 : 1) і кілька крапель H₂O₂, прикривши стакан годинниковим склом, нагрівають на водяній бані поки виділення бульбашок майже не скінчиться. При цьому іридій (III) окиснюється до іридію (IV). Розчин кип'ятять на плитці ще близько 5 хвилин для видалення хлору, який утворився при взаємодії HCl з H₂O₂, охолоджують та переносять в стакан для титрування. Розводять до 10 ÷ 30 см³ 0.1 N розчином NaCl і титрують гідрохіноном (1 см³ розчину реагенту відповідає 0.1 або 1.0 мг іридію).

Титрування проводять по катодній хвилі відновлення іридію (IV) при потенціалі, що відповідає його граничному струму від + 0.4 до – 0.5 В. Індикаторним електродом служить обертовий платиновий електрод, електродом порівняння – насичений каломельний. Метод придатний для визначення 10⁻⁵ ÷ 10⁻³ М іридію. Визначенню не заважають родій, платина, паладій, купрум, нікель, селен, телур. Ферум може бути зв'язаним в комплекс додаванням 2 см³ 60 %-ної H₃PO₄.

Титрування іридію (III) окиснювачами

Реакції, основані на окисненні іридію (III) до іридію (IV), застосовуються досить рідко. Іридій (III) титрують калій манганатом (VII) або церій (IV) сульфатом. Окисненню передуює переводу всього іридію в форму іридій (III), для чого використовують відновники – FeSO₄ або CuCl.

Визначенню іридію при окиснювальних титруваннях не заважають родій, платина (IV) та деякі неблагородні метали (ферум (III), кобальт (III) та ін.). Запропоновані методи сумарного визначення іридію та платини. Паладій в таких методах визначенню не заважає.

Потенціометричне титрування іридію (III) калій манганатом (VII). До розчину хлоридного комплексу іридію (III), підкисленому 5 ÷ 10 %-ною сульфатною кислотою, додають малими порціями розчин калій манганату (VII) до стрибка потенціалу в точці еквівалентності. Якщо в розчині разом з іридієм (III) присутній іридій (IV), додають розчин солі Мора в кількості, достатній для відновлення Ir (III) до Ir (IV) та деякий її надлишок, а потім титрують розчином KMnO₄. Титрування в цьому разі проходить з двома стрибками потенціалу: перший – за рахунок окиснення Fe (II) до Fe (III), другий – окиснення Ir (III) до Ir (IV). При розрахунку вмісту іридію із загального об'єму витраченого на

титрування розчину окиснювача віднімають об'єм, який пішов на титрування феруму (II).

Спектрофотометричні методи

В спектрофотометричних методах визначення іридію застосовують реакції декількох типів:

1) утворення забарвлених комплексів іридію (IV) з неорганічними лігандами – хлороіридіату, сульфатів та фосфатів, аквогідроксокомплексів, гідроксосполук, сполук з галогенідами стануму;

2) утворення забарвлених комплексів іридію з органічними лігандами різних класів – п-нітрозодиметиланіліном, 2,4-піридилазорезорцином, 4,4,4-трифтор-1,2-тієнол-1,3-бутадієном та оксихіноліном;

3) окиснення іридієм (IV) органічних сполук: бензидину, одіанізидину, лейкооснов малахітового зеленого та кристалічного фіолетового з утворенням забарвленої окисненої форми реагенту.

Іридій галогеніди та його комплекси з станум (II) галогенідами утворюють з органічними основами, наприклад, похідними антипірину та тетрафенілфосфонію, забарвлені йонні асоціати, які екстрагуються органічними розчинниками.

З усіх відомих методів найбільш чутливими є такі, що використовують станум галогеніди. Однак застосованими вони можуть бути лише за відсутності інших платинових металів. Інший вельми чутливий реагент – лейкокристалічний фіолетовий – більш вибірковий: з благородних металів заважають тільки золото та родій.

Найбільш цікавими є методи, які дозволяють визначати іридій в присутності родію, тому що ці метали, що супроводжують один одного і їх важко розділити. В присутності обмежених кількостей родію, іридій можна визначати за фіолетовим або малиновим забарвленням, яке виникає при випарюванні розчинів з висококиплячими кислотами (H_3PO_4 , H_2SO_4) та окиснювачами [HNO_3 , HClO_4 , Ce(IV)]. Ці методики дозволяють проводити визначення в присутності платини.

З інших способів визначення, що включають екстракцію і допускають присутність значно переважаючих кількостей родію, відомі методи, основані на утворенні йонних асоціатів $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ з диантипірилпропілметаном або тетрафенілфосфонієм. Для визначення іридію в присутності платини та паладію рекомендують оксихінолін та оксихінальдін.

Визначення іридію за забарвленням його комплексів з неорганічними лігандами

Метод визначення іридію по власному забарвленню гексахлоріридіату оснований на вимірюванні поглинання при 488 нм в спектрі йону $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Комплексні хлориди іридію (III), родію (III) та платини (II) і (IV) в цій області спектру не поглинають. Метод прийнятний для визначення від 1.6 до

160 мкг/см³ іридію в гідрогенхлоридних розчинах, які містять (в % по відношенню до іридію): платини 5 ÷ 40, паладію – 60, рутенію – 2, купруму – 60, феруму – 25 та нікелю – 100, а також значні кількості родію.

Визначення іридію в присутності родію за власним забарвленням гесахлоріридіату. Досліджуваний розчин, який зазвичай містить суміш Ir (IV) з Ir (III), переносять в мірну колбу місткістю 200 см³ та доводять до мітки 2 М НСІ. Відбирають дві аліквотні частини із вмістом іридію від 4 до 50 мг. В одній з них весь іридій окиснюють до Ir (IV), в другій – весь іридій відновлюють до Ir (III). Для окиснення іридію, до першої аліквоти приливають 5 ÷ 6 см³ хлорної води і кип'ятять протягом 5 ÷ 10 хвилин. Потім додають ще 2 см³ хлорної води і кип'ятять ще 1 ÷ 2 хвилини. Надлишок хлорної води не заважає. (Іридій можна також окиснювати нітратною кислотою або Н₂О₂). Другу аліквотну частину розчину, призначену для відновлення іридію, нагрівають до 60 ÷ 70 °С і додають 1 ÷ 3 см³ 10 %-ного розчину гідроксиламіну.

Обидва розчини охолоджують, переносять в мірні колби (місткістю 50 см³ або 25 см³), доводять до мітки 2 М НСІ та вимірюють при 488 нм оптичну густину "окисненого" розчину. В якості розчину порівняння використовують "відновлений" розчин.

При побудові калібрувальних графіків в якості розчинів порівняння використовують розчин іридію (III). Застосовують кювети з товщиною шару поглинання 5 ÷ 50 мм.

Методики, що використовують станум (II) галогеніди, як було зазначено, відносяться до найбільш чутливих. Стійкість комплексів іридію з цими галогенідами зростає із збільшенням атомного номеру галогену. Забарвлення сполуки із станум (II) хлоридом нестійке і для кількісних цілей використанням бути не може.

В той же час, при взаємодії іридію хлориду із станум (II) бромідом або станум (II) хлоридом в розчині бромидної кислоти виникає інтенсивне жовте забарвлення, придатне для фотометричного визначення. Найбільша інтенсивність поглинання світла спостерігається у випадку станум (II) броміду, найменша у випадку станум (II) йодиду. Однак ці методи можуть бути використаними лише за відсутності інших металів платинової групи.

Визначення іридію за допомогою станум (II) броміду. Ця методика рекомендується для визначення іридію в межах концентрацій 0.5 ÷ 3.0 мкг/см³. Оптимальні концентрації станум- (II) та бромід-йонів дорівнюють, відповідно, 0.05 та 2 М. Речовини, що окиснюють іридій (III), повинні бути попередньо розкладені, так само, як і органічні речовини, якщо також присутні в розчині. Визначенню іридію не заважають (в мкг/см³): купрум – 40, нікель – 20, кобальт – 10, ферум – 16, стибій – 80,

хром – 13, титан – 6. Метод зручно використовувати після екстракційного відділення родію.

Досліджуваний розчин іридію поміщають в пробірку місткістю 20 см^3 та розводять водою до 5 см^3 . Додають 5 см^3 концентрованої бромідної кислоти, поміщають пробірку в киплячу водяну баню і нагрівають протягом 10 хвилин, після чого охолоджують у воді до $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Додають 5 см^3 25 %-ного розчину SnCl_2 в 40 %-ній HBr . Розчин перемішують, пробірку занурюють в гарячу воду на 2 хвилини, протягом яких реакційну суміш розігрівують приблизно до $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ (дуже важливо контролювати температуру!). Потім суміш охолоджують приблизно до $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, доводять об'єм до точно 50 см^3 та вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 402 нм, використовуючи в якості розчину порівняння чистий розчин SnCl_2 в HBr .

Визначенню іридію не заважає H_2SO_4 (менше 2 см^3) в тому випадку, коли розчин нагрівають з H_2SO_4 на водяній бані не більше 2 хвилин. Присутність більш, ніж 2 см^3 концентрованої H_2SO_4 приводить до підвищення оптичної густини. Якщо розчин попередньо був нагрітий до початку утворення парів SO_3 , оптична густина може бути заниженою. Щоб цього уникнути, розчин після припинення виділення диму охолоджують, додають концентровану HBr та кип'ятять в малому стакані, накритому годинниковим склом, поки об'єм розчину не досягне $1 \div 2\text{ см}^3$. Після цього його охолоджують, переносять в пробірку місткістю 20 см^3 , додають 5 см^3 HBr і далі поступають так, як описано вище.

Визначення іридію за допомогою органічних реагентів

Кількість органічних реактивів, що застосовуються для спектрофотометрії іридію, порівняно з їхньою кількістю для інших платинових металів дуже невелика. Методика з п-нітрозодиметиланіліном не селективна. Також не вибіркова реакція з Трилоном Б в лужному середовищі. Оптичні характеристики утворених сполук ідентичні отриманим в лужних розчинах іридію у відсутності Трилону Б. Метод придатний для визначення відносно великих кількостей іридію.

Комплекси іридію з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН), 4,4,4-трифтор-1,2-тієніл-1,3-бутадієном, оксихіноліном та оксихінальдином екстрагуються органічними розчинниками та використовуються в екстракційно-фотометричних методах. Визначення іридію з ПАН заважають паладій та платина. Другий реагент більш вибіркового, але важкодоступний. За допомогою оксихіноліну та оксихінальдину можна визначати іридій в присутності платини та паладію, однак методика дуже тривала і характеризується поганою відтворюваністю.

4.12. Методи визначення платини

Якісне визначення

Відомі якісні реакції на платинові метали дозволяють визначати ці елементи головним чином в розчинах їхніх комплексних хлоридів. Переважна більшість реакцій не специфічна, що викликає необхідність в попередньому відділенні платинових металів один від одного.

Для якісного відкриття платинових металів в матеріалах складного складу необхідна, таким чином, попередня підготовка проби, яка найчастіше полягає у відділенні домішок, відділенні металів один від одного та переведенні платинових металів в хлоридні йонні форми.

Для якісного відкриття платинових металів найчастіше використовують неорганічні та органічні реагенти, які утворюють з ними забарвлені сполуки. При визначеннях використовують також властивість платинових металів відновлюватися до металевого стану, мікрокристалоскопічні методи та реакції, основані на каталітичних властивостях платинових металів. Нижче наведені тільки деякі, найбільш характерні та найчастіше застосовані реакції для визначення платини.

Визначення з калій та амоній хлоридом. При взаємодії калій або амоній хлориду з дигідрогенгексахлороплатинатом H_2PtCl_6 випадає осад солей $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ або $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (жовті октаедри). В присутності сполук чотиривалентного іридію жовтий осад гексахлороплатинату, залежно від кількості іридію, забарвлюється в оранжевий або червоний колір. Зеленовато-жовте та зелене забарвлення вказує на присутність родію. Чутливість методу – 10 мкг/см^3 .

Визначення з калій йодидом. Під дією надлишку калій йодиду на нейтральний розчин хлоридного комплексу платини розчин забарвлюється в рожевий колір при малому вмісті платини та в червоний – при великому. Чутливість реакції – 2 мкг/см^3 . Граничне розведення – $1 : 100000$. Телур дає ту ж реакцію, що й платина, але забарвлення зникає при нагріванні. Визначенню заважають золото та паладій. Щоб запобігти їх впливу, до розчину додають спочатку розведений розчин аміаку, а потім – оксалатну кислоту.

Визначення із станум (II) хлоридом. Станум (II) хлорид забарвлює гідрогенхлоридний розчин хлоридного комплексу платини в жовтий або оранжевий колір. Чутливість реакції – 0.1 мкг/см^3 . Визначенню заважають інші платинові метали та золото. За допомогою цього реагенту визначають платину в присутності паладію та золота крапельним методом.

На фільтрувальний папір наносять талію нітрат, потім досліджуваний розчин і знову талій нітрат. Аміаком вимивають з паперу талієві солі, комплексні хлориди паладію та золота, і наносять розчин SnCl_2 . Пляма

забарвлюється в жовтий колір. Граничне розведення – 1 : 80000. Чутливість – $0.025 \text{ мкг, см}^3 / 0.02 \text{ см}^3$.

Кількісне визначення

Чиста платина

Аналіз чистої платини характеризується складністю, багатостадійністю і потребує використання дорогого спектрального обладнання. Стандартизовані методи визначення платини в чистому металі (> 99.9 %) характеризуються тим, що масову частку основного компонента не визначають, а встановлюють масові частки домішок паладію, іридію, родію, рутенію, золота, срібла, феруму, нікелю, купруму, плюмбуму, силіцію, цинку, алюмінію, стануму, стибію та магнію і розраховують масову частку платини за принципом "100% мінус масова частка суми домішок". Для цього діючими нормативними документами встановлені спектрометричний та спектрографічний методи визначення масової частки.

Спектрометричний метод

Для видалення поверхневих забруднень платину протягом 2 хвилин кип'ятять в 1 : 1 розчині хлоридної кислоти, промивають водою та висушують. Наважку порошкоподібної платини масою 30 г вносять у прес-форму та пресують. Таблетку поміщають на охолоджувану водою підставку штатива спектрометра. Протиелектродом служить платиновий стрижень.

Таблетка та протиелектрод служать електродами низьковольтної уніполярної іскри. Проба платини служить анодом (+), а протиелектрод катодом (–). Режим розряду характеризується параметрами: напруга – 800 В, ємність – 2 мкФ, опір – 0 Ом, індуктивність 360 мкГи, розрядний струм – 1.2 А, міжелектродна відстань – 55 мм. Час обробки електричною іскрою – $15 \div 20$ с, час накопичення (інтегрування) – 20 ± 2 с.

Пробу (таблетку) обробляють іскрою не менше чотирьох раз, кожного разу на новому місці. За остаточний результат приймають середнє арифметичне чотирьох визначень.

Спектрографічний метод

Для видалення поверхневих забруднень платину протягом 2 хвилин кип'ятять в 1:1 розчині хлоридної кислоти, промивають водою та висушують. Наважки масою 150 мг поміщають в кратери графітових електродів. Протиелектродом служать графітові стрижні, заточені на зрізаний конус. Обробку проводять струмом $10 \div 12$ А при експозиції 60 секунд.

Градуювальні зразки для спектрального аналізу готують безпосереднім введенням розрахованої кількості порошкоподібних домішок в спектрально чисту платину (масова частка платини не менше 99.98 %). Наважки платини з невеликою кількістю домішок пресують в таблетку (щоб запобігти втрати домішок), після чого таблетку поміщають в графітовий

тигель та плавлять при 1950 °С протягом 20 хвилин. Після плавки зливки очищують від зовнішніх механічних включень, промивають в 1 : 1 хлоридній кислоті та стругають на стружки крупністю 1 мм. Готують серію з шести градувальних зразків в діапазоні масових часток домішок від 0.005 % до 0.1 %.

Спектри градувальних та досліджуваних зразків фотографують на спектрографі. Зразок, що аналізують, служить анодом. Відстань між електродами (близько 2.5 мм) регулюють в процесі експонування спектрів. Від кожної наважки отримують по одному спектру. Фотоплатівки проявляють, ополіскують, фіксують, промивають в проточній воді, висушують та фотометрують.

Для всіх елементів внутрішнім стандартом служать лінії платини. За допомогою мікрофотометра вимірюють величину почорніння аналітичних ліній та ліній внутрішнього стандарту. Градувальні графіки будують в координатах $\lg C - \lg(S_{\text{проби}} / S_{\text{внутр. стандарту}})$. За градувальними графіками визначають концентрації домішок в пробах. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне чотирьох паралельних визначень.

Атомно-емісійний метод з індуктивно зв'язаною плазмою.

Стандартний метод визначення масових часток домішок алюмінію, бісмуту, феруму, золота, іридію, кадмію, кальцію, силіцію, магнію, мангану, купруму, молібдену, арсену, нікелю, стануму, паладію, родію, рутенію, плюмбуму, срібла, телуру, хрому, цинку та цирконію в діапазоні від 0.0005 % до 0.0500 % в афінованій платині. Метод оснований розпиленні розчину проби в плазму з метою збудження атомів проби в індуктивно зв'язаній плазмі та вимірювання інтенсивності аналітичної лінії елемента, що визначається. Зв'язок інтенсивності лінії з концентрацією елемента в розчині встановлюють за допомогою градувальної залежності. Аналіз виконують в наступній послідовності.

1. Підготовка до аналізу проб домішок (для ілюстрації поданий метод приготування стандартного розчину срібла). Готують основні розчини, які містять елементи, що визначаються (окремо для кожного елемента). Розчин, що містить 1 мг/м³ срібла: "Наважку срібла масою 100.0 мг розчиняють в 10 см³ нітратної кислоти при нагріванні. Розчин охолоджують, переносять в мірну колбу місткістю 100 см³, доводять до мітки розчином хлоридної кислоти (1:1) та перемішують.

2. Приготування проміжних розчинів. Розчин А1: піпеткою відбирають 10.00 см³ основного розчину платини та переносять в мірну колбу місткістю 100 см³. Розчин Б1: піпеткою відбирають 10.00 см³ розчину А1 та поміщають в мірну колбу місткістю 100 см³. Об'єм розчину доводять до мітки розчином хлоридної кислоти (1:5) та перемішують.

3. Приготування зразків для градування. Піпетками згідно із визначеною заздалегідь картою, відбирають аліквотні частини розчинів домішок, що визначаються, поміщають їх в мірні колби місткістю 25 см³, додають по 10 см³ розчину, що містить 100 мг/см³ платини, доводять до мітки розчином хлоридної кислоти (1:5), перемішують та відразу переливають в пластикові ємності з накривками або корками, які забезпечували б необхідну герметизацію.

4. Підготовка проби до аналізу. Відбирають пробу від зливка або порошку афінованої платини. Від лабораторної проби платини відбирають дві наважки масою 1.00 г кожна і розчиняють їх в царській водці. Спочатку суміші кислот беруть 20 см³, а потім кожні 30 хвилин і до повного розчинення додають по 5 см³ царської водки, випарюють розчин до 3-5 см³, додають 10 хлоридної кислоти (1:5). Розчин переносять в мірну колбу місткістю 25 см³, доводять до мітки розчином хлоридної кислоти (1:5), перемішують і відразу переносять в пластикову ємність. Отриманий розчин надходить на визначення.

5. Проведення вимірювань. Спектрометр готують до роботи згідно з інструкцією по експлуатації. Для побудови градувальних залежностей використовують приготовані градувальні розчини. При виконанні вимірювань послідовно вводять в плазму зразки для градування та за винятком фону визначають інтенсивності аналітичних ліній домішкових елементів (три паралельних вимірювання). Будують градувальні графіки в координатах "середнє значення інтенсивності – масова концентрація елементу". Вводять в плазму розчини проб, що аналізуються. За допомогою градувальної залежності знаходять в пробі платини масові частки домішкових елементів.

6. Розрахунок масової частки платини. Масову частку платини в пробі визначають за різницею між 100 % та сумою масових часток домішок.

Сплави платини

Окиснювально-відновлювальні методи

Платина, як і інші метали платинової групи, проявляє в сполуках різні ступені окиснення. Тому окиснювально-відновлювальними реакціями широко користуються при аналізі. Позитивні значення окиснювально-відновлювальних потенціалів систем "метал / йон" визначають їх здатність легко відновлюватися до елементного стану. Виділення платини з розчинів різними відновниками є найбільш підходящою реакцією для відділення її від інших платинових елементів, відокремлення від домішок та кінцевого визначення.

Окиснювально-відновлювальна рівновага



використовується при аналізі для об'ємного визначення платини. Здатність сполук платини відновлюватися до металевого стану сильними відновниками використовується для кількісного вагового визначення платини або для вилучення платини з розчинів, що містять недорогочінні метали. В якості відновників застосовують в цьому випадку гідроген в момент виділення (цинк, магній, ферум в кислому середовищі), гідразин, гідроксиламін, форміатну кислоту, натрій форміат, каломель, хром (II) хлорид, титан (II) хлорид, аскорбінову кислоту та ін.

Відновлення платини (IV) до платини (II) можна проводити наступними відновниками: солями феруму (II), аскорбіновою кислотою, оксалатною кислотою, солями купруму (I) та ін.

Осадження металевої платини відновленням натрій форміатом. Розчин, що аналізують, нагрівають до кипіння та нейтралізують натрій гідрогенкарбонатом до переходу забарвлення індикатора бромкрезолового пурпурного ($\text{pH}=6$). Додають 0.1 г натрій форміату та кип'ятять 45 хвилин. Дають відстоятися 10 годин, відфільтровують осад, промивають його 200 cm^3 води, висушують та зважують.

Примітки: 1. Якщо перед визначенням платини проводили осадження паладію диметилглюксимом, розчин спочатку необхідно випарити досуха, прожарити осад протягом 5 хвилин, після цього обробити осад царською водкою, випарити на водяній бані досуха з додаванням натрій хлориду та повторити випарювання тричі, кожен раз додаючи HCl .

2. Якщо перед виділенням платини проводили розчинення металу в царській водці, розчин для видалення нітратної кислоти перед початком аналізу тричі випарюють насухо на водяній бані в присутності натрій хлориду, додаючи кожного разу хлоридну кислоту.

3. Якщо перед осадженням платини проводили відокремлення золота оксалатною кислотою, розчин, що містить платину (а також паладій), для розкладення оксалатної кислоти випарюють насухо, приливають сульфатну кислоту та нагрівають до початку утворення пари сульфур триоксиду. Залишок оброблюють 1н хлоридною кислотою в присутності хлору, випарюють насухо на водяній бані та осад розчиняють у воді так, щоб концентрація HCl не перевищувала 0.5 н, після чого проводять осадження спочатку паладію, а після – платини.

4. Платина утворюється в тонко подрібненому стані, в якому вона адсорбує різні забруднення (мідь та ін.).

Осадження у вигляді металу відновленням цинком

Осадження проводять цинковим пилом у середовищі розведеної хлоридної кислоти (0.5 cm^3 концентрованої кислоти на 85 cm^3 води). Після осадження платини зливають прозору рідину, а осад обробляють 2 н

нітратною кислотою, відфільтровують і промивають. Дорогоцінні метали лишаються нерозчиненими. Осад рідко буває чистим, у зв'язку з чим цей метод використовують лише для попереднього грубого визначення масової частки платини.

Осадження у вигляді амоній гексахлороплатинату

Арбітражний метод визначення масової частки платини за Міжнародним стандартом ISO 11210:1995 Determination of platinum in platinum jewellery alloys – Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate. (Визначення масової частки платини в платинових ювелірних сплавах – Гравіметричний метод визначення після осадження діаммонію гексахлороплатинату)».

Метод дозволяє здійснювати пряме визначення масової частки платини в широкому колі її сплавів як ювелірного, так і технічного призначення. Використовується для визначення платини переважно в сплавах, що містять 85 %, 90 % та 95 % платини. Такі сплави можуть в якості лігатурних компонентів містити паладій, іридій, родій, купрум, кобальт, золото, рутеній, галій, хром, індій та менш, ніж 5 % вольфраму. Визначенню заважають осмій (IV), рутеній (IV) та іридій (IV), які осаджуються разом з платиною.

Розчин, що аналізується, нагрівають до 80°C та додають твердий амоній хлорид до насичення розчину. Після цього приливають етанол в кількості, що перевищує об'єм розчину вдвічі, та дають відстоятися протягом 12 годин. Утворений осад відфільтровують через пористий фарфоровий тигель, промивають 80%-ним етанолом, висушують та прожарюють у відновлювальній атмосфері (гідроген) спочатку в закритому накривкою тиглі; в кінці прожарювання накривку знімають. Отриману металеву платину зважують.

Якщо сплави містять більш, ніж 5 % іридію, родію або рутенію, або більше, ніж 0.5 % золота, метод модифікують, що пов'язано з тим, що за певних умов разом з $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ може осаджуватися іридій, родій та рутеній, а також деяку частину паладію у формі діамонію тетрахлоропаладіату $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ і золота у формі діамонію трихлороаурату $[(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_3]$. У розчинах з високою концентрацією NH_4Cl тенденцію до осаження має також купрум.

Якщо у зразку міститься більш, ніж 0,5 % золота, перед осадженням платини його після видалення HNO_3 відділяють відновлювальним осадженням розчином SO_2 в хлоридній кислоті. Газоподібний сульфур диоксид пропускають через розчин до припинення осаження золота. Осад відфільтровують і при необхідності зважують. Перед осадженням платини, з

системи видаляють також рутеній, для чого через розчин пропускають хлор і відфільтровують утворений осад.

Якщо платинові сплави містять більш, ніж 10 % іридію або родію, або більш, ніж 5 % рутенію, розчинення проби в царській водці проводять під тиском в закритому контейнері.

Метод характеризується відносно високою точністю – розбіжність результатів подвійних визначень не повинна перевищувати 0.3 ‰.

Визначення у вигляді платини осадженням з меркурій (I) хлоридом.

Ще один арбітражний метод аналізу, що виконується згідно з міжнародним стандартом ISO 11489:1995 Determination of platinum in platinum jewellery alloys – Gravimetric determination by reduction with mercury (I) chloride. [Визначення масової частки платини в платинових ювелірних сплавах – Гравіметричний метод визначення з використанням відновлення за допомогою ртуті (I) хлориду]. Як і попередній, метод використовується при визначенні платини в платинових ювелірних сплавах 850, 900 та 950 проби, переважно у платинових сплавах, що містять паладій, іридій, родій, купрум, кобальт, золото, рутеній, галій, хром, індій та менш, ніж 5 % вольфраму.

Зразок розчиняють в царській водці. Після видалення всіх нітратів випарюванням, залишок розчиняють в HCl. З отриманого розчину платину висаджують меркурій (I) хлоридом. Прожарюванням видаляють ртуть та зважують платину. Якщо в пробі присутні золото та паладій, вони також висаджуються при відновленні. Їх масову частку визначають незалежним методом, наприклад, методом атомно-абсорбційної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP), та вносять відповідні поправки в результат.

Якщо сплави містять більш, ніж 5 % іридію, родію або рутенію, методика виконання вимірювань залишається незмінною, але розчинення платини ведуть під тиском.

Методу притаманний недолік, пов'язаний з виділенням при прожарюванні осаду летких парів високотоксичної ртуті, які концентруються в холодних зонах, тому процес необхідно вести в умовах запобігання потраплянню в атмосферу ртуті.

Колориметричні методи

Платину можна визначати колориметричним методом в широкому інтервалі концентрацій: від сотих долей до сотень мікрограмів на кубічний дециметр. В якості реагентів, що утворюють забарвлені сполуки з платиною, застосовують станум (II) хлорид та низку органічних сполук із вмістом нітрогену і сульфуру: фенілендіамін, антранілова кислота, фенілтіосемікарбазид.

Колориметричні методи визначення платини, однак, характеризуються низькою селективністю. Визначенню заважають метали платинової групи, особливо паладій. Виключення з правила – швидкий та достатньо селективний метод визначення із станум (II) хлоридом.

Визначення із станум (II) хлоридом

Станум (II) хлорид є чутливим реагентом для колориметричного визначення платини в межах концентрацій $0.2 \div 6.0$ мкг/дм³. В середовищі $1.5 \div 2.5$ н хлоридної кислоти SnCl_2 відразу після додавання реактиву утворює комплексну сполуку, що має забарвлення від жовтого до коричнево-чорного та зберігається у часі. Утворену забарвлену сполуку можна екстрагувати простими та складними ефірами. Молярний коефіцієнт світлопоглинання $\epsilon \sim 10\,000$ при 405 нм.

Йони, що заважають. Паладій (II) дає ту ж реакцію, але забарвлення паладію можна елімінувати додаванням спочатку аміаку до лужної реакції, а потім повторним підкисленням розчину. Ту ж реакцію дає й рутеній, але забарвлення від рутенію в 10 разів менш інтенсивне і сполука, що утворюється, ефірами не екстрагується. Також не екстрагується і відповідна сполука осмію. Родій та іридій, хоч сполуки їх і переходять в ефірний шар, забарвлення дають дуже слабке. Золото не осаджується, ферум та купрум в кількості до 200 мкг/дм³ визначенню не заважають.

Визначення по забарвленню йодного комплексу

При додаванні йодиду до розчину, солі платини (IV) утворюють коричнювато-розові йони PtI_6^{2-} . Середовище не повинне бути дуже кислим. Поріг чутливості – близько 0.5 мкг/дм³.

Йони, що заважають. В цих умовах забарвлені йони утворюють: паладій (III), золото (III), ферум (III), купрум, бісмут, стибій (III) та ін. Родій також дає забарвлену сполуку, яка однак утворюється дуже повільно. Меркурій (II), сульфат(VI)- та тіосульфат-йони реакцію сповільнюють. Заважають окисники та відновники.

Метод розкладення проби

Розчинення металеві платини та її сплавів

Пробу розчиняють в царській водці. Якщо в ній достатньо багато срібла, її можна розчинити також в нітратній кислоті. Платина при цьому переходить в розчин разом із сріблом. Якщо ж срібла мало, нітратна кислота діє на платину дуже повільно. Сплав, що містить 70% платини та 30% іридію дії царської водки не піддається. У всіх випадках сплави платинових металів потрібно попередньо сильно подрібнювати.

Після обробки нітратною кислотою або царською водкою, розчин випарюють досуха на водяній бані з додаванням невеликої кількості натрій хлориду. Осад змочують концентрованою HCl та знову випарюють досуха.

Цю операцію повторюють тричі. Таким чином нітратна кислота видаляється повністю, що необхідно для проведення наступних операцій відновлення. Після розведення водою отриманого кислого розчину можна відфільтрувати осад AgCl .

Металеві родій, рутеній, осмій та іридій дії царської водки піддаються слабо, але у сплавах з великим вмістом платини вони в розчин переходять. При випарюванні одночасно відганяється і осмій тетроксид.

Розкладення платинових сплавів можна також проводити сплавленням із сумішшю 3 частин NaOH з однією частиною Na_2O_2 .

Контрольні запитання до розділу 4

1. Назвіть якісні методи визначення золота.
2. Надайте характеристику кількісним методам визначення золота.
3. Купелювання золотих сплавів. Основні явища в процесі аналізу.
4. Якісні методи визначення срібла.
5. Кількісні методи визначення срібла.
6. Потенціометричне визначення масової частки срібла у сплавах.
7. Якісні методи визначення платини.
8. Кількісні методи визначення платини.
9. Метод визначення платини осадженням діамоній гесахлороплатинату.
10. Якісні методи визначення паладію.
11. Кількісні методи визначення паладію
12. Метод визначення паладію осадженням паладій диметилгліоксимату.
13. Методи визначення родію.
14. Методи визначення рутенію.
15. Методи визначення осмію.
16. Методи визначення іридію.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пробоотбирание и анализ благородных металлов, Справочник под ред. И.Ф. Барышникова, изд. 2, - М.: Металлургия, 1978. -
- 2 Аналитическая химия металлов платиновой группы / под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшала, В.М. Иванова. - М.: Едиториал УРСС, 2003.- 592 с.
- 3 Бимиш Ф.Е. Аналитическая химия благородных металлов - М.: Мир, 1969.
- 4 Артюх Т.М. Діагностика та експертиза коштовностей. – К.: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, Альтерпрес, 2004. – 480 с.
- 5 В.П. Андронов, Л.А. Высоцкий, Е.А. Маренков, Опробование драгоценных металлов в полуфабрикатах, изделиях и отходах производства, М., "Металлургия", 1980.
- 6 Л.И. Антропов, Теоретическая электрохимия, изд. 3-е, М., "Высшая школа", 1975.
- 7 В.П. Афонин, Н.Н. Николаев, Р.И. Плотников, Рентгенофлуоресцентный анализ, Новосибирск, «Наука», изд. СО АН СССР, 1991.
- 8 А.К. Бабко, И.В. Пятницкий, Количественный анализ, 2е изд., М. «Высшая школа», 1962.
- 9 Э. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования, т. 2, М.-Л., ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
- 10 Благородные металлы, справочник под ред. Е.М. Савицкого, М., "Металлургия", 1983.
- 11 Б.З. Брицке, Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ, М. "Наука", 1983.
- 12 Ф. Бурриель-Марти, Х. Рамирес-Муньос, Фотометрия пламени, М. Изд. Иностранной литературы, 1962.
- 13 Ф.И. Бусев, В.М. Иванов, Аналитическая химия золота, М., «Наука», 1973.
- 14 С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская, О.М. Ивонина, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, А.Н. Федорова, Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, М., "Наука", 1965.
- 15 И.М, Кольтгоф, Е.Б. Сэндел, Количественный анализ, 2 издание, М.-Л., «Госхимиздат», 1941.
- 16 И.М. Кустанович, Спектральный анализ, М., «Высшая школа», 1967.
- 17 С. Ливингстон, Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины, М. «Мир», 1978.

- 18 Б.В. Львов, Атомно-абсорбционный спектральный анализ, М., «Наука», 1966.
- 19 Р. Паддефт, Химия золота, М. «Мир», 1982.
- 20 В.И. Посыпайко, Н.А. Васина, Аналитическая химия и технический анализ, М., "Высшая школа", 1979.
- 21 В. Прайс, Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия, М. «Мир», 1976.
- 22 И.Н. Плаксин, Опробование и химический анализ, М., "Металлургиздат", 1947.
- 23 Справочник пробирера, под ред. Д.Г. Гребенкина, М., «Госфиниздат», 1953.
- 24 ГОСТ 12226-80, Платина. Методы анализа.
- 25 ГОСТ Р 52519-2006, Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.
- 26 С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский, Аналитическая химия платиновых металлов, М., «Наука», 1973.
- 27 Ю.С. Ляликов, Физико-химические методы анализа, пятое изд., М., «Химия», 1974.
- 28 Про затвердження Порядку взяття (надання) проб і зразків товарів, здійснення досліджень (аналізу, експертизи) з метою їх митного оформлення, а також розпорядження зразками: Постанова Кабінету Міністрів України від 12 грудня 2002 року № 1862.
- 29 ДСТУ 3527-97 Вироби золотарські з коштовних металів. Загальні технічні умови – К.: Держстандарт України, 1998. – 29 с.
- 30 ТУ У 27.4-00201514-010:2005; ТУ У 27.4-30913759-001:2006;
- 31 ДСТУ 3375-96 Вироби золотарські. Терміни та визначення. – К.: Держстандарт України, 1998. – 29 с.
- 32 Про державне регулювання видобутку, виробництва і застосування дорогоцінних металів і дорогоцінного каміння та контроль за операціями з ними: Закон України від 18.11.97 № 637/97–ВР (із змінами та доповненнями) // Дорогоцінні метали і дорогоцінне каміння. Законодавчі і нормативно-правові акти. – К.: «АртЕк», 2006. – С. 9–21.
- 33 37.Орловский В.И. Товароведение ювелирных товаров и часов. – М.: Экономика, 1983. – 176 с.
- 34 ГСТУ 201-11-98. Вироби ювелірні за замовленням населення. Загальні технічні умови.
- 35 ГОСТ 30649-99. Сплавы на основе благородных металлов ювелирные. Марки. – К.: Госстандарт Украины, 2002.
- 36 Галузевий стандарт України. Сплави дорогоцінних металів ювелірні. – К.: М-во фінансів України, 2003. – 83 с.

37 ISO 9202 «Коштовності – чистота сплавів дорогоцінних металів».

38 ГОСТ 6835-72. Золото и золотые сплавы. Марки. – К.: Госстандарт Украины, 1973.

39 ГОСТ 6835-80. Золото и золотые сплавы. Марки. – К.: Госстандарт Украины, 1981.

40 Отечественные лигатуры для новых серебряных ювелирных сплавов. Ю.Глухов, И.Яцик, А.Самсонов, А.Беленький //Вісн. ювеліра України. –2004. – № 3. – С. 28–30.

41 Про затвердження Інструкції про здійснення державного експертно-пробірного контролю за якістю ювелірних та побутових виробів з дорогоцінних металів: Наказ М-ва фінансів України від 20.10. 99 № 244 // Дорогоцінні метали і дорогоцінне каміння. Законодавчі і нормативно-правові акти – К.: «АртЕк», 2001. – С. 226–296.

42 Про порядок реалізації ювелірних та інших побутових виробів із золота, срібла, платини, металів платинової групи, дорогоцінних каменів і перлів, а також лому і окремих частин таких виробів, на які накладено арешт: Наказ М-ва фінансів України від 20.05.2004 р. № 338.

43 Про затвердження Інструкції про порядок здійснення перевірок щодо додержання чинного законодавства при виконанні операцій з дорогоцінними металами і дорогоцінним камінням: Наказ М-ва фінансів України від 18. 05. 01 № 240 //Дорогоцінні метали і дорогоцінне каміння. Законодавчі і нормативно-правові акти. – К.: «АртЕк», 2001. – С. 190–196.

44 ГОСТ 12551.1-82 Сплавы платино-медные. Методы определения меди.

45 ГОСТ 12551.2-77 Сплавы платино-медные. Метод спектрального анализа,

46 ГОСТ 12553.1-77 Сплавы платино-палладиевые. Методы определения палладия,

47 ГСТУ 47-083-02.6-2002 Сплави дорогоцінних металів ювелірні. Сплави на основі платини. Методи визначення платини

48 ГОСТ 6835-72. Золото и золотые сплавы. Марки. – К.: Госстандарт Украины, 1973.

49 ГОСТ 6835-80. Золото и золотые сплавы. Марки. – К.: Госстандарт Украины, 1981.

50 ГСТУ 47-083-02.8-2002. Сплави дорогоцінних металів ювелірні. Методи випробування на пробірному камені ювелірних побутових виробів з дорогоцінних металів, виробів та матеріалів що містять дорогоцінні метали. – К.: М-во фінансів України, 2003, – 152 с.

51 ГСТУ 75.1–00013480–004–2003. Сплави дорогоцінних металів ювелірні. – К.: М-во фінансів України, 2003. – 152 с.

52 Директива Европейского Парламента и Совета ЕС 94/27/ЕС от 30 июня 1994 г. //Official Journal of the European Communities No. L 199, – 22. 07. 1994.

53 EN 1811 Norme Europeene (Європейський стандарт) «Стандартний метод визначення виходу нікелю з продуктів, призначених до прямого і тривалого контакту зі шкірою», листопад 1998 року.

54 D.A. Skoog, J.J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, Fourth Edition, Saunders College Publishing, Fort-Worth, Philadelphia, San Diego, New York, Orlando, Austin, San Antonio, Toronto, Montreal, London, Sydney, Tokyo, 1992.

55 A. Walsh, J.B. Willis, Atomic Absorption Spectrometry, Chap.6 in “Standard Methods of Chemical Analysis”, 6th ed. Vol 3A (F.J. Welcher, Ed.), Van Nostrand, Princeton, N.J., 1966.

56 Standard ISO 11210 Determination of platinum in platinum jewellery alloys. Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate.

57 Standard ISO 11426 Determination of gold in gold jewellery alloys. Cupellation method (fire assay).

58 Standard ISO 11489 Platinum alloys for jewellery. Determination of platinum. Gravimetric determination by reduction with mercury (I) chloride.

59 Standard ISO 11490 Palladium alloys for jewellery. Determination of palladium. Gravimetric method with dimethylglyoxime.

60 Standard ISO 11494 Determination of platinum in platinum jewellery alloys. Method using inductively coupled plasma emission spectrometry on a solution with yttrium as internal standard.

61 Standard ISO 13756 Silver alloys for jewellery. Determination of silver. Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride.

62 J.A. Visman, A General Sampling Theory, Materials Research and Standards, Vol. 9, No. 11, November 1969.

ДОДАТКИ

Температури прожарювання або висушування деяких сполук при проведенні гравіметричного аналізу

Сполука	Температура, °C
1	2
AgCl	110
AgCN	100
AgCNO	100
Al(C₉H₉ON) (оксихінолят)	110 – 140
Al₂O₃ (прожарюванням гідроксиду, оксихіноляту)	> 1200
AlPO₄	900 – 1000
BaCrO₄	110
BaSO₄	800 – 1000
BeO (прожарюванням гідроксиду, оксихіноляту)	1100
Be₂P₂O₇	> 650
CaF₂	> 400
CaO (прожарюванням оксалату, карбонату)	> 850
CdSO₄	350 – 400
CeO₂	800
Co[C₁₀H₆O(NO)]₂ (α-нітрозо-β-нафтолат)	130
CoSO₄	450 – 500
Fe₂O₃	900 – 1200
Ga₂O₃	> 400
GeO₂	1000
In₂O₃	350 – 800
K[(C₆H₅)B]	110
KClO₄	300
K₂SO₄	400 – 800
Li₂SO₄	160 – 600
Mg₂P₂O₇	1000
Mn₃O₄	900 – 1000
MoO₃	~ 600
NaCl	400 – 500
Na₂SO₄	> 400
Nb₂O₅	> 1000
Ni(C₄H₇N₂O₂)₂ (диметилгліоксимін)	110
Ni(C₇H₆O₂N)₂ (саліцилальдоксимін)	110
NiSO₄	400 – 500
PbSO₄	600 – 800
Pd(C₄H₇O₂N₂)₂ (диметилгліоксимін)	110

1	2
<i>Se</i>	100
<i>SiO₂</i>	> 1000
<i>SnO₂</i>	1100 – 1200
<i>SrSO₄</i>	~ 800
<i>Ta₂O₅</i>	> 1000
<i>ThO₂</i>	950
<i>TiO₂</i>	> 700
<i>Tl[(C₆H₅)₄B]</i>	100
<i>Tl₂CrO₄</i>	110
<i>TlI</i>	110
<i>U₃O₈</i>	900 – 1000
<i>WO₃</i>	850
<i>ZnO</i>	1000
<i>ZnSO₄</i>	400 – 500
<i>ZrO₂</i>	1000

Сполуки, рекомендовані для приготування стандартних розчинів деяких елементів

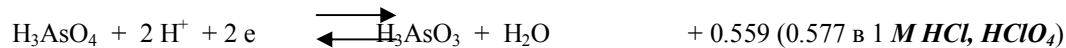
Елемент	Сполука	Молекулярна маса	Розчинник
Алюміній	Металевий <i>Al</i>	26.98	Гаряча розведена <i>HCl</i>
Арсен	<i>As₂S₃</i>	197.84	Розведена <i>HCl</i>
Барій	<i>BaCO₃</i>	197.35	Розведена <i>HCl</i>
Бісмут	<i>Bi₂O₃</i>	465.96	<i>HNO₃</i>
Бор	<i>H₃BO₃</i>	61.83	<i>H₂O</i>
Бром	<i>KBr</i>	119.01	<i>H₂O</i>
Ванадій	<i>V₂O₅</i>	181.88	Гаряча <i>HCl</i>
Вольфрам	<i>NaWO₄•2H₂O</i>	329.86	<i>H₂O</i>
Йод	<i>KJO₃</i>	214.00	<i>H₂O</i>
Кадмій	<i>CdO</i>	128.40	<i>HNO₃</i>
Калій	<i>KCl</i>	74.56	<i>H₂O</i>
	<i>KHC₈H₄O₄</i>	204.23	<i>H₂O</i>
	<i>K₂Cr₂O₇</i>	294.19	<i>H₂O</i>
Кальцій	<i>CaCO₃</i>	100.09	Розведена <i>HCl</i>
Кобальт	Металевий кобальт	58.93	<i>HNO₃</i>
Купрум	Металева мідь	63.55	Розведена <i>HNO₃</i>
Лантан	<i>La₂O₃</i>	325.82	Гаряча <i>HCl</i>
Літій	<i>Li₂CO₃</i>	73.89	<i>HCl</i>
Магній	<i>MgO</i>	40.31	<i>HCl</i>
Манган	<i>MnSO₄•H₂O</i>	169.01	<i>H₂O</i>
Меркурій	<i>HgCl₂</i>	271.50	<i>H₂O</i>
Молібден	<i>MoO₃</i>	143.94	1 <i>M NaOH</i>
Натрій	<i>NaCl</i>	58.44	<i>H₂O</i>
	<i>Na₂C₂O₄</i>	134.00	<i>H₂O</i>
Нікель	Металевий нікель	58.70	Гаряча <i>HNO₃</i>
Плюмбум	<i>Pb(NO₃)₂</i>	331.20	<i>H₂O</i>
Силіцій	Металевий кремній	28.09	Концентрований <i>NaOH</i>
	<i>SiO₂</i>	60.08	<i>HF</i>
Срібло	<i>AgNO₃</i>	169.87	<i>H₂O</i>
Станум	Металеве олово	118.69	<i>HCl</i>
Стибій	<i>KSbOC₄H₄O₆ • ½ H₂O</i>	333.93	<i>H₂O</i>
Стронцій	<i>SrCO₃</i>	147.63	<i>HCl</i>
Титан	Металевий <i>Ti</i>	47.90	<i>H₂SO₄ 1:1</i>
Уран	<i>U₃O₈</i>	842.09	<i>HNO₃</i>
Ферум	Металеве залізо	55.85	Гаряча <i>HCl</i>
Фосфор	<i>KH₂PO₄</i>	136.09	<i>H₂O</i>
Фтор	<i>NaF</i>	41.99	<i>H₂O</i>
Хром	<i>K₂Cr₂O₇</i>	294.19	<i>H₂O</i>
Церій	<i>(NH₄)₂Ce(NO₃)₆</i>	548.23	<i>H₂SO₄</i>
Цинк	<i>ZnO</i>	81.37	<i>HCl</i>

Деякі стандартні електродні потенціали, *V*

Алюміній



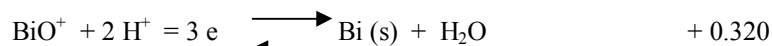
Арсен



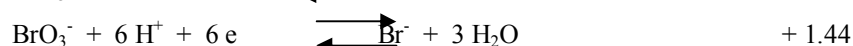
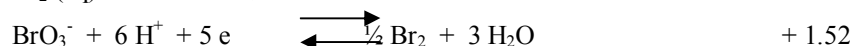
Барій



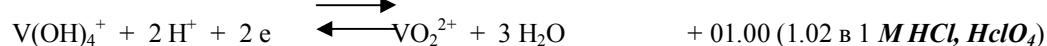
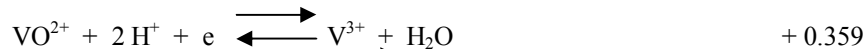
Бісмут



Бром



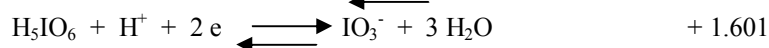
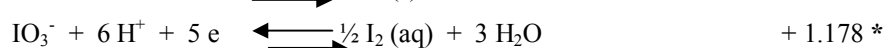
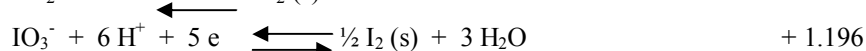
Ванадій



Гідроген



Йод



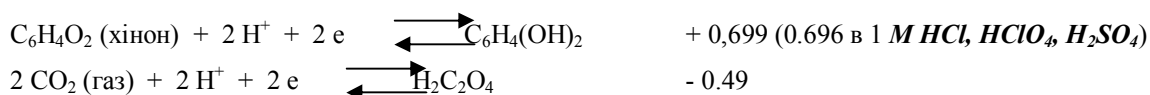
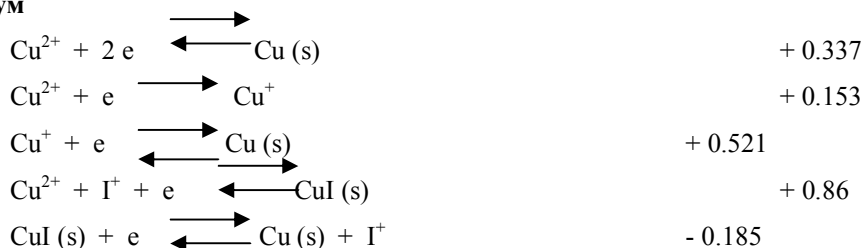
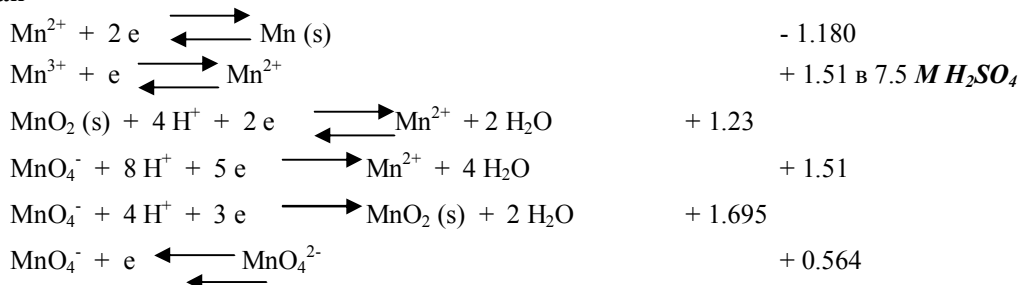
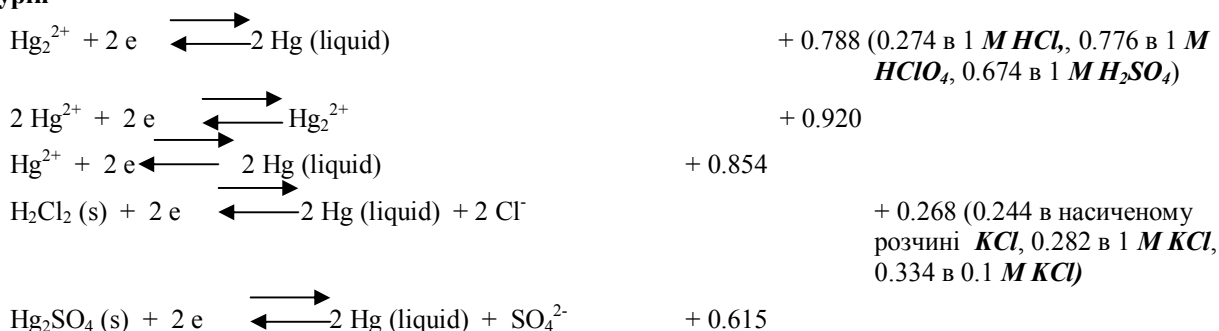
Кадмій

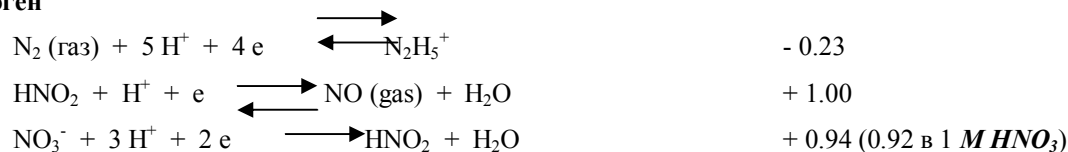
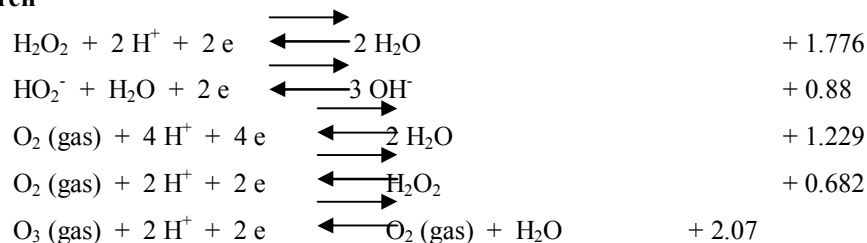
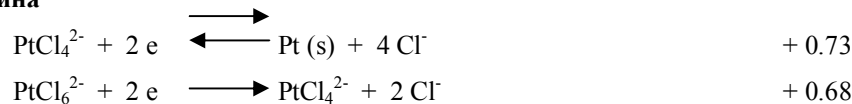
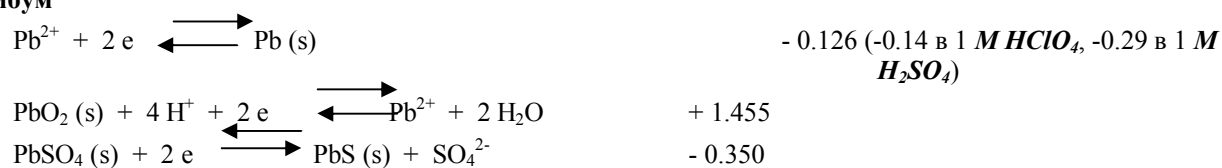
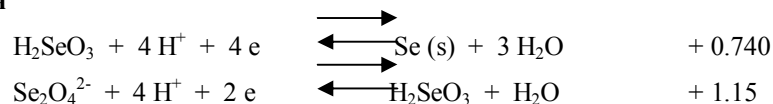
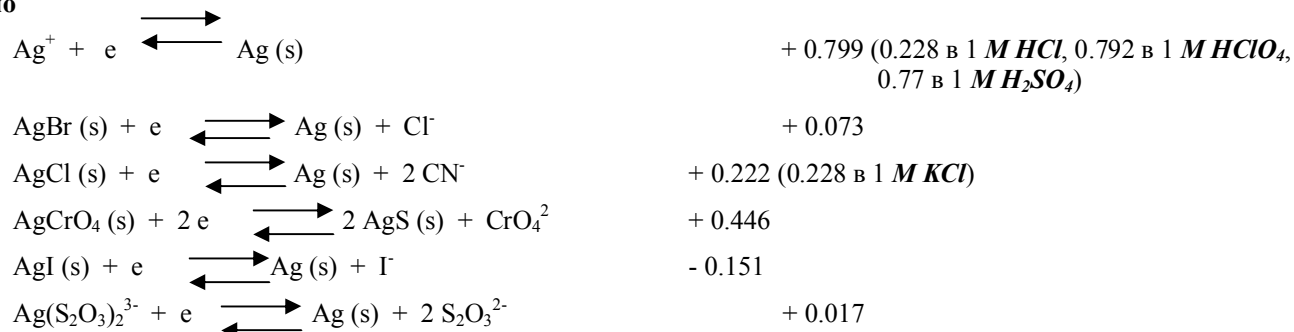
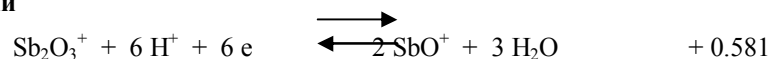


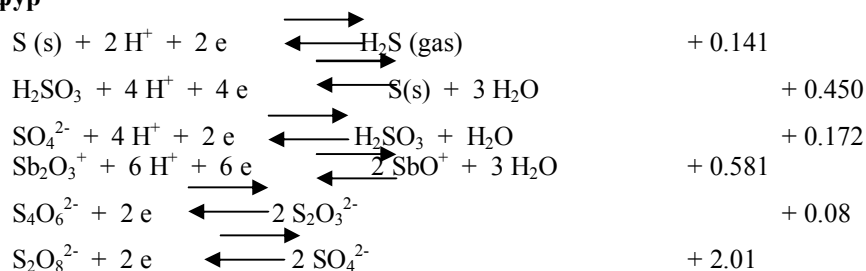
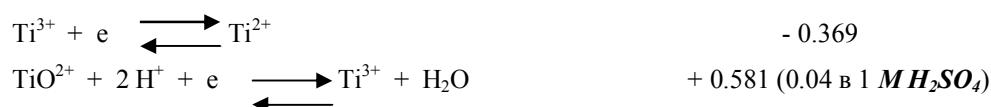
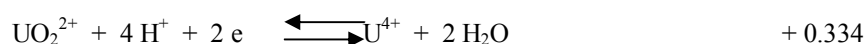
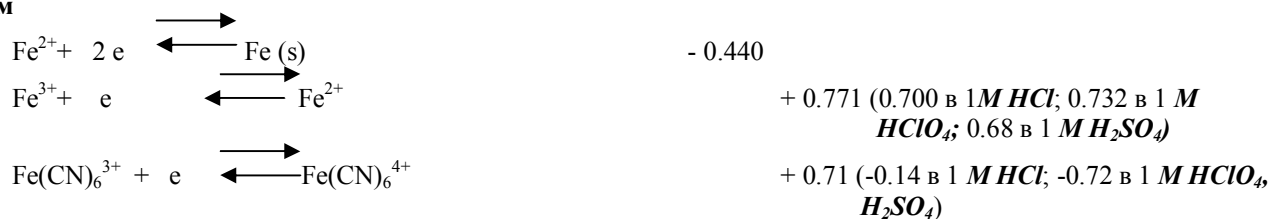
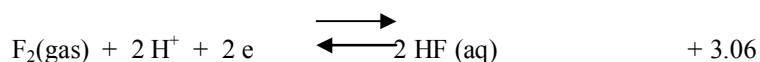
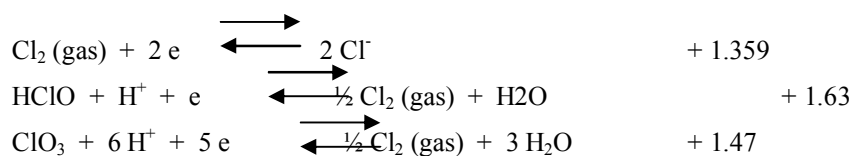
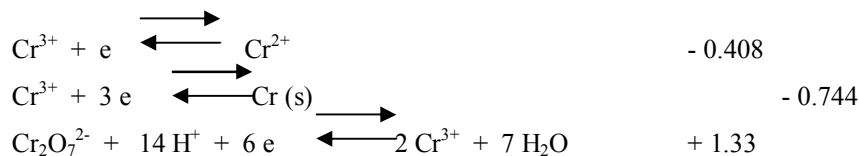
Калій



Кальцій

**Карбон****Кобальт****Купрум****Літій****Магній****Манган****Меркурій****Натрій****Нікель**

Нітроген**Оксиген****Паладій****Платина****Плюмбум****Селен****Срібло****Станум****Стибій**

Сульфур**Талій****Титан****Уран****Ферум****Фтор****Хлор****Хром****Церій****Цинк**

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ ISO 9202

Jewellery – Fineness of precious metal alloys

Вироби ювелірні - Проби сплавів дорогоцінних металів

1 Галузь застосування

Цей стандарт установлює діапазон проб сплавів дорогоцінних металів (в тому числі припоїв), рекомендованих до використання в галузі виготовлення ювелірних виробів.

ПРИМІТКА 1 До уваги треба приймати встановлені національними законодавствами відповідних країн вимоги стосовно позначення, способу клеймування та маркування завершених виробництвом виробів.

2 Терміни та поняття

З метою користування, в цьому стандарті використані такі визначення.

2.1 проба (fineness): показує мінімально допустиму масову частку дорогоцінного металу, зазначену в розмірності вагових частин на одну тисячу вагових частин сплаву.

3 Діапазон проб

Проби виражені мінімальним числом (див. таблицю 1). Не дозволяється використання негативного допуску.

Таблиця 1. Величини подані в розмірності часток на тисячу

Сплави дорогоцінного металу	Проба
Сплави золота	375
	585
	750
	916
Сплави платини	850
	900
	950
Сплави паладію	500
	950
Сплави срібла	800
	(835)
	925
ПРИМІТКИ 1. Переважними до використання є не подані в дужках значення. 2. При подальших переглядах цього стандарту передбачено введення стандарту проби платини, що дорівнює 750 ‰.	

4 Аналітичні методи визначення проби

Для визначення проби необхідно користуватися визнаними методами аналізу.

ПРИМІТКА Визнані ISO методи випробування будуть викладені в спеціалізованих стандартах. Посилання на них будуть зроблені після їх публікації.

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ

ISO 10713

Jewellery – Gold Alloy Coatings

Вироби ювелірні – Покриття з золотих сплавів

1 Сфера застосування

В цьому стандарті встановлюються вимоги до товщини та проб золотих покриттів. Крім того, даються визначення термінів, що використовуються для охарактеризування покриттів золотими сплавами.

Вимоги стандарту не застосовуються до годинникових браслетів, які постійно прикріплені до корпусу.

2 Нормативні посилання

Зазначені нижче стандарти містять дані, які через посилання в тексті є частиною положень цього стандарту. На час публікації, всі наведені документи були в силі. Всі стандарти є об'єктом перегляду, так що сторони, що вступають в договірні відносини, де використовуються положення цього стандарту, мають встановити можливість використання більш пізніх редакцій наведених нижче стандартів. Регістри чинних на поточний момент Міжнародних стандартів ведуть члени ІЕС та ІСО.

ISO 3160-2:1982, *Watch cases and accessories — Gold alloy coverings — Part 2: Determination of fineness, thickness and corrosion resistance* (Корпуси годинників та приналежності – Покриття золотими сплавами – Частина 2: Методи визначення проби, товщини та корозійної стійкості).

ISO 3497:1990, *Metallic coatings — Measurement of coating thickness — X-ray spectrometric methods* (Металеві покриття – Методи визначення товщини покриття – Спектрометричні методи з використанням рентгенівського випромінювання).

ISO 3543:1981, *Metallic and non-metallic coatings — Measurement of thickness — Beta backscatter method* (Металеві та неметалеві покриття – Методи визначення товщини – Метод фіксації розсіяного відбитого бета-випромінювання).

ISO 9220:1988, *Metallic coatings — Measurement of coating thickness — Scanning electron microscope method* (Металеві покриття – Метод вимірювання товщини покриття – Метод з використанням скануючого електронного мікроскопа).

3 Вимоги до товщини покриттів та важливі терміни

Ювелірні вироби з покриттями золотими сплавами можуть бути описаними наведеними в таблиці 1 термінами за умови, що їхня товщина відповідає наведеним в таблиці значенням.

ПРИМІТКА 1 Ця вимога до покриття може також визначатися відношенням маси чистого золота до загальної маси виробу. Визначений таким способом вміст чистого золота зазвичай в практиці ювелірної торгівлі позначається в "міллімах" (тисячних долях). В цьому разі відповідність покриття встановленим вимогам слід розраховувати з використанням параметрів маси виробу, зазначеного в міллімах параметру маси покриття, поверхні виробу та густини чистого золота. Однак, для узгодження з встановленим цим стандартом правилами, виражена в міллімах товщина покриття повинна бути меншою мірою еквівалентна тій, що вказана в таблиці 1.

4 Методи визначення товщини покриттів

Вимірювання товщини здійснюються у відношенні не якоїсь конкретної частини виробу з покриттям, а до загальної кількості чистого золота, необхідного для досягнення необхідної товщини по всій поверхні виробу.

4.1 Основний метод (руйнівний)

При арбітражних визначеннях в обов'язковому порядку використовується метод розчинення та хімічного аналізу. Середню товщину покриття слід розраховувати з використанням параметрів маси чистого золота, густини чистого золота та поверхні, на яку нанесене покриття.

Деталі методу розчинення описані в стандарті ISO 3160-2.

4.2 Вторинні методи (неруйнівні)

За згодою виробника з покупцем, можуть бути використані наступні методи:

- a) метод фіксації розсіяного відбитого бета-випромінювання за стандартом ISO 3543;
- b) спектрометричний метод з використанням рентгенівського випромінювання за стандартом ISO 3497;
- c) метод з використанням скануючого електронного мікроскопа за стандартом ISO 9220.

ПРИМІТКА 2 Зазначені неруйнівні методи рекомендуються для здійснення контролю виробництва та безперервного контролю якості. Однак, при цьому можна визначити тільки локальну товщину. Відповідно, виробник та покупець повинні узгодити кількість вимірювань та місця, де вимірювання здійснюватимуться.

При вимірюваннях можуть бути використані інші методи тестування, якщо буде показано, що вони дають ті ж або кращі результати порівняно з методами, описаними в цьому стандарті.

5 Клеймування

5.1 Вироби, відповідно до наведених у таблиці 1 вимог та позначень, можуть бути клеймовані наступним чином:

L: у випадку, коли покриття нанесене механічним способом;

P: у випадку, коли покриття нанесене будь-яким іншим способом.

До позначення, згідно з наведеним в таблиці 1 буквенним кодуванням, може бути додане позначення відповідної категорії.

ПРИКЛАД

Клеймо "P — B" використовується для нанесених гальванічним способом покриттів пробою не менш, ніж 585/1000 і мінімальною товщиною 3 мікрони.

5.2 Якщо на виробі мається будь-яке клеймування, то це може бути тільки іменник виробника або клеймо відповідальності.

5.3 Не дозволяється клеймувати або маркувати вироби, які мають лише позолоту.

5.4 На жодному з виробів не дозволяється вибивати вміст чистого золота, або пробу будь-якого покриття в розмірності частин на тисячу.

Таблиця 1. Терміни, метод виробництва та вимоги до покриття

Терміни				Спосіб виробництва	Покриття			
Українською	Англійською	Французькою	Німецькою		Категорія	Мінімальна товщина		Мінімальна проба
						Чистого золота ¹⁾	Золотого сплаву	
Накатане золото	Rolled gold	Plaqué or (laminé) Double or (laminé)	Golddouble Walzgolddouble	Механічний	A	-	5 мікронів	375/1000
					B	-	3 мікрони	
					C	0.5мікрону	-	1)
Вкрите золотом	Gold plated	Plaqué or Double or	Golddouble Goldplattiert	Будь-який інший	A	-	5 мікронів	585/1000
					B	-	3 мікрони	
					C	0.5 мікрону	-	1)
Позолочене	Gilt	Dóré	Vergoldet	Будь-який інший	-	0.5 мікрону	-	585/1000

1) Якість цього покриття визначається кількістю чистого золота, навіть якщо покриття складається із сплаву золота. Відповідно, фактична товщина накладеного сплаву золота буде варіюватися відповідно до типу використаного сплаву і становитиме:

Золотий сплав 375/1000 = 2.3 мікрону

Золотий сплав 417/1000 = 1.9 мікрону

Золотий сплав 585/1000 = 1.2 мікрону

Золотий сплав 667/1000 = 1.0 мікрону

Золотий сплав 750/1000 = 0.835 мікрону

Золотий сплав 1000/1000 = 0.5 мікрону

Фактична товщина покриття вказаних вище покриттів золотими сплавами відповідає товщині чистого золота 0.5 мікрону.

ПРИМІТКА – Величини, що відповідають покриттям категорії C, в розрахунку на чисте золото безпосередньо отримуються при використанні методу випробування, рекомендованого пунктом 4.2.

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ

ISO 11210

Determination of platinum in platinum jewellery alloys — Gravimetric method after precipitation of diammonium hexachloroplatinate

**Визначення масової частки платини в ювелірних сплавах платини —
Гравіметричний метод визначення осадженням діамоній гексахлороплатинату**

1 Галузь застосування

Даний Міжнародний стандарт описує гравіметричний метод визначення масової частки платини в ювелірних сплавах платини, що, переважно, мають пробу, зазначену в стандарті ISO 9202.

Такі сплави можуть містити паладій, іридій, родій, мідь, кобальт, золото, рутеній, галій, хром, індій та менш, ніж 5 % вольфраму. При роботі із сплавами, що містять паладій, іридій, родій, золото або рутеній, зазначені деякі модифікації методу визначення.

2 Нормативне посилання

Цей стандарт містить положення, які через посилання в даному тексті становлять базу даного Міжнародного стандарту. На час публікації всі цитовані посилання знаходилися в силі. Всі стандарти можуть бути переглянуті і всі учасники угод по підтриманню цього Міжнародного стандарту мають використовувати можливість користування найостаннішим виданням вказаного нижче стандарту. Регістри чинних на поточний момент стандартів ведуться IEC і ISO.

ISO 9202:1991, Ювелірні вироби — Проби сплавів дорогоцінних металів.

3 Принцип визначення

Зразок розчиняють в царській водці. Після розчинення зразку розчин переводять у слабокислий стан та висаджують платину у вигляді діамоній гексахлороплатинату. Осад переводять у форму металеві платини. Масову частку інших елементів, які входять до сплаву та були осаджені разом з платиною, визначають методом повторного розчинення платинової губки, вимірювання їхньої масової частки, наприклад, методом атомної абсорбції чи емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP), і відповідно коригують результат визначення масової частки платини.

4 Реактиви

Якщо інше не зазначене, при виконанні аналізу використовують лише реактиви кваліфікації аналітичного ступеню чистоти та дистильовану або рівну їй за чистотою воду.

4.1 Хлоридна кислота, від 36 % до 38 %, $\rho_{20} = 1.19 \text{ г/см}^3$.

4.2 Розведена хлоридна кислота, 18 %, $\rho_{20} = 1.09 \text{ г/см}^3$.

4.3 Нітратна кислота, 69 %, $\rho_{20} = 1.41 \text{ г/см}^3$.

4.4 Розчин амоній хлориду (NH_4Cl), насичений на холоді.

4.5 Газ з відновлювальними властивостями, наприклад, водень або суміш водню та нітрогену.

4.6 Інертний газ, наприклад, диоксид вуглецю або нітроген.

4.7 Царська водка (суміш 3 об'ємів хлоридної кислоти по п. 4.1 та 1 об'єму нітратної кислоти по п. 4.3).

ПОПЕРЕДЖЕННЯ — Суміш 3 об'ємів хлоридної кислоти та 1 об'єму нітратної кислоти є небезпечною; при роботі з нею необхідно обов'язково користуватися захисними окулярами або щитком. Розчинення треба проводити в добре вентильованій витяжній шафі.

5 Обладнання

Звичайне лабораторне обладнання, а також

5.1 Апарат для відновлення, див. рис. А. 1 в Додатку А.

5.2 Атомно-емісійний спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP), здатний визначати слідові кількості металів.

5.3 Муфельна піч, здатна до розігріву не менш, ніж 1000 °С.

5.4 Знезолений фільтрувальний папір, здатний затримувати частинки розміром 3 мікрони.

6 Методика відбору проби

Методика відбору проби від ювелірних сплавів платини повинна узгоджуватися до опублікування відповідного стандартизованого методу.

7 Методика виконання вимірювань

7.1 Ювелірні сплави платини, що містять не більш, ніж 5 % іридію, родію, рутенію або вольфраму

З точністю до 0.01 мг зважують зразок, що містить від приблизно 250 до 300 міліграмів платини, та поміщають його у скляний стакан місткістю 100 см^3 . При помірному нагріві в стакані, накритому годинниковим склом, здійснюють розчинення зразку у царській водці по п. 4.7.

Відфільтровують всі матеріали, що не розчинилися по завершенні операції, та, зважаючи на їхній склад, коректують при потребі результати визначення.

Не доводячи до сухого стану, випарюють розчин п'ять разів слідкуючи, щоб температура не перевищувала 90 °С, додаючи кожного разу перед поновленням випарювання по 2 см^3 розведеної хлоридної кислоти по п. 4.2.

Якщо температура перевищуватиме зазначену, платина може відновитися до **Pt (II)**, або навіть до **Pt (I)**, що вимагатиме повторного окислення з використанням приблизно 0,1 см^3 нітратної кислоти по п. 4.3. Після завершення останнього випарювання, розчиняють все ще вологу сіль платини в 1 см^3 розведеної хлоридної кислоти по п. 4.2 та додають 4 см^3 води. До отриманого прозорого розчину при температурі 85 ± 5 °С додають 40 см^3 насиченого розчину амоній хлориду по п. 4.4. Платина висаджується у вигляді жовтої **(NH₄)₂PtCl₆**. Розчин разом з висадженням при цій температурі **(NH₄)₂PtCl₆** випарюють до майже сухого стану. Продовжують помірне нагрівання до припинення виділення гідрогенхлориду. Дають осад охолонути. При перемішуванні додають воду в кількості, достатній для розчинення кристалів амонію хлориду, що залишилися.

З використанням фільтрувального паперу по п. 4.4 негайно відфільтровують змочений розчином амоній хлориду по п. 4.4 осад **(NH₄)₂PtCl₆** і ретельно промивають його розчином амоній хлориду. Другим листом фільтрувального паперу витирають скляний стакан та годинникове скло. По завершенні розкладу залишків амоній хлориду, підходящим методом, наприклад, методом атомної абсорбції або з використанням емісійного ICP-спектрометру по п. 5.2, перевіряють фільтрат на відсутність платини і за необхідності відповідно коректують результат.

ПРИМІТКА 1 Амоній хлорид розкладається при температурі 340 °С.

Фільтрувальний папір з осадом завертають в другий фільтр, поміщають у порцеляновий тигель та накривають тонким шаром (2 мм) амоній хлориду. Після цього цей тигель поміщають в другий тигель із кришкою. Уважно при поступовому підвищенні температури нагрівають вміст тиглів на електричній плитці. Нагрівання починають при температурі від 50 °С до 70 °С і поступово підвищують температуру до 340 °С. Нагрівання продовжують до повного видалення **NH₄Cl**. Не допускаючи займання, при температурі від 500 °С до 600 °С озолують фільтрувальний папір по п. 5.4. Після його завершення, кришку та протягом 1-3 годин прожарюють тигель в муфельній печі по п. 5.3 при температурі від 900 °С до 1000 °С. Для того, щоб бути певним в повноті розкладу, тверду фазу з тиглю в процесі прожарювання можна розбити на декілька шматків.

Якщо в платиновій губці містяться паладій, іридій, родій або мідь, прожарювання може супроводжуватися суттєвим поглинанням кисню. Відновлення при температурі від 600 °С до 700 °С в апараті для відновлення по п. 5.1 протягом 10 хвилин з наступним охолодженням в току інертного газу по п. 4.6 забезпечує присутність в губці тільки металевих елементів.

Зважують отриманий зразок металевої платини.

З використанням підходящого методу, наприклад, методом атомної абсорбції або з використанням ICP-спектрометру по п. 5.2, вимірюють масову частку елементів, що були висаджені разом з платиною.

7.2 Ювелірні сплави платини, що містять більш, ніж 5% іридію, родію або рутенію, або більше, ніж 0.5% золота

Наведена методика відноситься до випадку, коли була висаджена вся платина, що містилася у зразку. Однак, при певних умовах разом з $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ може осаджуватися іридій, родій та рутеній, а також деяка частина паладію в формі діамоній тетрахлорпаладіату $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$. Крім того, якщо в пробі присутнє більш, ніж 5 частин на тисячу золота, воно може осаджуватися у формі діамоній трихлораурату $(\text{NH}_4)_2\text{AuCl}_3$ разом з амоній хлоридом. У розчинах з високою концентрацією амонію хлориду тенденцію до осадження має також купрум.

Присутність таких домішок у фінальному зразку платини може бути виявлена наступним його розчиненням в 20 cm^3 царської водки по п. 4.7 і вимірюванням складу розчину з використанням, наприклад, методу атомно-абсорбційної спектроскопії.

Якщо у зразку міститься більш, ніж 0,5 % золота, перед осадженням платини його необхідно відокремити. Така операція здійснюється методом відновлювального осадження з використанням розчину сульфур диоксиду в хлоридній кислоті після видалення нітратної кислоти. Газоподібний сульфур диоксид пропускають через розчин, до припинення осадження золота. Осад відфільтровують і, при необхідності, зважують.

Якщо платинові сплави містять більш, ніж 10 % іридію або родію, чи більш, ніж 5 % рутенію, може статися, що розчинення зразка в царській водці по п. 4.7 треба буде проводити в закритому контейнері під тиском.

Перед осадженням платини, з розчину слід видалити рутеній, для чого через розчин треба пропустити хлор і відфільтрувати осад.

8 Вираження результатів

8.1 Метод виконання розрахунків

8.1.1 Якщо в кінцевому зваженому зразку міститься виключно платина, розрахунок масової частки платини W_{Pt} в розмірності часток на тисячу (‰) здійснюють за формулою

$$W_{\text{Pt}} = (m_3 + m_2) / m_1$$

де m_1 маса зразка в міліграмах;
 m_2 маса фільтрату в міліграмах;
 m_3 кінцева маса в міліграмах.

8.1.2 Якщо в пробі, отриманій після закінчення обробки, містяться інші елементи, розрахунок вмісту платини, W_{Pt} в розмірності часток на тисячу (‰), здійснюється за формулою

$$W_{\text{Pt}} = [(m_3 + m_2 - m_x) / m_1] \times 10^3$$

де m_x – загальна маса інших елементів в міліграмах.

8.2 Повторюваність

Результати двох паралельних вимірювань повинні співпадати з точністю не менш, ніж 3 масові частини на тисячу (‰) частин платини. Якщо розбіжність більша зазначеної, випробування необхідно повторити.

9 Звіт про результати випробувань

Звіт про результати випробувань має містити наступні дані:

- характеристику зразка, в тому числі його походження, дату отримання, форму знаходження;
- метод відбору проби;
- метод аналізу з посиланням на цей Міжнародний стандарт;
- вміст платини у зразку в розмірності масових часток на тисячу (‰), в тому числі результаті індивідуальних вимірювань і середнє значення;
- якщо такі були, відхилення від методу, рекомендованого цим Міжнародним стандартом;
- будь-які незвичні явища, що проявилися в процесі визначення;
- дату випробувань;

- h) назву лабораторії, що виконала аналіз;
- i) підписи керівника лабораторії та виконавця.

Додаток А

(інформативний)

Апарат Роуза (Rose) для відновлювання

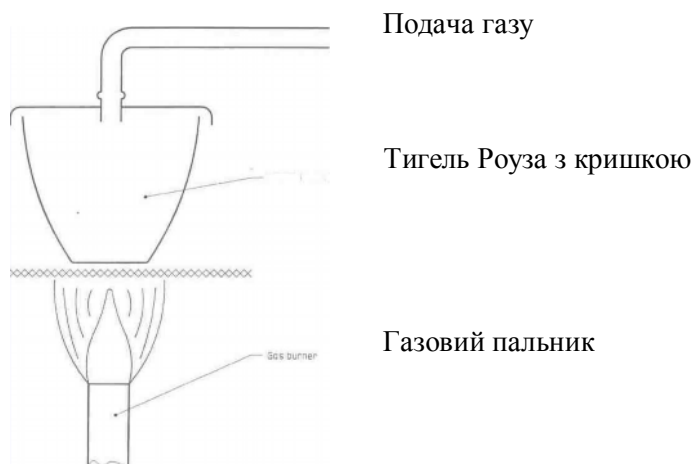


Рисунок А.1 — Апарат для відновлювання

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ ISO 11426

Determination of gold in gold jewellery alloys — Cupellation method (fire assay) [Визначення масової частки золота в ювелірних сплавах золота — Метод купелювання (пробірної плавки)]

1 Галузь застосування

Цей Міжнародний стандарт визначає порядок проведення аналізу методом купелювання (пробірної плавки) при визначенні масової частки золота в ювелірних сплавах золота. Масова частка золота в сплавах має бути переважно в межах від 333 до 999 частин на тисячу (‰).

Наведений порядок дій застосовується переважно до сплавів золота, що містять срібло, мідь та цинк. Також в стандарті наведені деякі модифікації порядку дій при аналізі сплавів так званого білого золота, які містять нікель та/або паладій, а також при аналізі сплавів, які містять 990 або більше частин золота на тисячу (‰).

Цей метод має використовуватися як арбітражний при визначенні проби в сплавах, нормованих стандартом ISO 9202.

2 Нормативні посилання

В даному стандарті містяться положення, які через посилання в його тексті встановлюють правила користування даним Міжнародним стандартом. На час його публікації всі зазначені посилання були чинними. Всі стандарти є предметом перегляду і сторони, зацікавлені в користуванні цим Міжнародним стандартом, мають провести пошук та користуватися останніми версіями наведеного нижче порядку проведення робіт. Регістри чинних на поточний момент міжнародних стандартів ведуть IEC та ISO.

ISO 9202:1991, Jewellery — Fineness of precious metal alloys [Ювелірні вироби – Проби сплавів дорогоцінних металів]

3 Принцип

Сплави золота інквартують сріблом, загортають в свинець та купелюють в печі для купелювання поки не буде отриманий корольок дорогоцінного металу. Після розплескування та прокатки, срібло вилучають (розварюють) нітратною кислотою та зважують золото, що залишилося. Можливі систематичні похибки при виконанні аналізу елімінують паралельним купелюванням сумішей чистих металів.

ПРИМІТКА — Сплави білого золота, які містять паладій та/або нікель, а також сплави, що містять 990 і більше частин золота на тисячу (‰) аналізують з деякими відмінностями від стандартних процедур.

4 Реагенти

При виконання аналізу, якщо не буде зазначено інакше, використовують реагенти тільки аналітичної чистоти і тільки дистильовану воду або воду аналогічної чистоти.

4.1 Нітратна кислота, 33 % (мас) ($p_{20} = 1,2 \text{ г/см}^3$), не повинна містити галоїдних сполук.

4.2 Нітратна кислота, 49 % (мас) ($p_{20} = 1,3 \text{ г/см}^3$), не повинна містити галоїдних сполук.

4.3 Свинець у формі шроту або гранул, чистоти для визначення проби, вільний від домішок дорогоцінних металів та вісмуту.

4.4 Срібло, для інквартції, мінімальна чистота 999.9 частин на тисячу по масі (‰), вільне від домішок золота та металів платинової групи.

4.5 Чисте золото, для приготування стандартних сумішей:

- при визначенні масової частки золота в сплавах із вмістом від 333 до 990 частин на тисячу по масі (‰), чистота повинна бути не менш, ніж 999.9 частин на тисячу по масі (‰);
- при визначенні масової частки золота в сплавах із вмістом більш, ніж 990 частин на тисячу по масі (‰), чистота повинна бути не менш, ніж 999.99 частин на тисячу по масі (‰).

4.6 Паладій, для приготування стандартних сумішей, чистота повинна бути не менш, ніж 999.9 частин на тисячу по масі (‰), вільний від золота та інших металів платинової групи.

- 4.7 Нікель**, для приготування стандартних сумішей, чистота повинна бути не менш, ніж 999 частин на тисячу по масі (%), вільний від золота та металів платинової групи.
- 4.8 Мідна фольга або дріт**, мінімальна чистота 999 частин на тисячу по масі (%), не повинна містити золота та металів платинової групи.
- 4.9 Динатрій тетраборат ($Na_2B_4O_7$)**, безводний.

5 Апаратура

Звичайна лабораторна апаратура, а також:

- 5.1 Піч для купелювання** з окислювальною атмосферою.
УВАГА — Стандартна муфельна піч для виконання цього аналізу непридатна.
- 5.2 Магнетитові капелі**, зазвичай діаметром 22 міліметри для абсорбції 6 грамів свинцю, або 26 міліметрів для абсорбції 10 грамів свинцю, або блоки капелей із аналогічною абсорбційною ємністю.
- 5.3 Склянки для розварювання або платинова корзина.**
- 5.4 Чашки для розварювання**, в тому числі дозволяється використовувати неглазуровані порцелянові тиглі.
- 5.5 Щипці для купелювання.**
- 5.6 Пробірні плоскогубці.**
- 5.7 Поліроване ковадло**, замість якого можна використовувати прес з відполірованою поверхнею пресування.
- 5.8 Полірований молоток** з мінімальною масою 400 грамів, який можна замінити пресом із відполірованою поверхнею пресування.
- 5.9 Чашки для шерберування** зазвичай діаметром 50 мм.
- 5.10 Ювелірна валки.**
- 5.11 Щипці для виймання тиглів із платиновими наконечниками.**
- 5.12 Волосяна щітка** із жорсткою щетиною або з нейлону, але не латунна.

6 Відбір проб

Методика відбору проб сплавів золота повинна узгоджуватися, поки не буде опублікований відповідний стандартний метод.

Для виробів з покриттям необхідно здійснити необхідні запобіжні дії, щоб уникнути проведення визначень із їх включеннями.

7 Порядок виконання вимірювань

ПРИМІТКА — У випадках, коли склад сплаву невідомий, для оцінки проби золота використовують попереднє визначення. Для того, щоб розрізнити сплави білого золота на основі паладію та нікелю також може бути використаний метод випробування на пробірному камені. Якщо в процесі розварювання корольок розсипається, це часто свідчить про надлишок срібла.

7.1 Жовті сплави золота

7.1.1 Зразки, що аналізуються

Два зразки сплаву переважно масою від 125 до 250 **мг** зважують з точністю до $\pm 0,01$ **мг** та загортають в свинцеву фольгу по п. 4.3 кваліфікації для пробірного аналізу. Маса фольги (або суми фольги та шроту) повинна бути не менш, ніж 4 грами для наважок жовтого золота масою до 200 **мг** та 6 грамів для наважок від 201 **мг** до 300 **мг** (250 **мг**). Додають чисте срібло по п. 4.4 в кількості необхідній для досягнення співвідношення 2,3÷3 до присутнього золота. Свинцеву фольгу скатують та обжимають в щільну кульку.

7.1.2 Зразки для аналізу, скомбіновані з чистих металів

Аналогічно порядку, викладеному в п. 7.1.1, зважують не менш, ніж два зразки сумішей чистого золота по п. 4.5 та чистого срібла по п. 4.4 масою, що відповідає очікуваним кількостям золота та срібла в дослідних зразках (в тому числі з урахуванням кількості доданого для інквартування срібла). При додаванні відповідної кількості міді до уваги приймається загальний вміст кольорових металів в дослідних зразках.

Обробку синтетичних зразків сумішей чистих металів та дослідних зразків ведуть відповідно до вимог п.п. 7.1.3 та 7.1.4.

7.1.3 Купелювання та обробка корольків дорогоцінних металів

Щільно загорнуті в свинцеву фольгу дослідні зразки та синтетичні зразки чистих металів по п. 7.1.2 переносять в магнетитові капелі по п. 5.2, що в печі для купелювання по п. 5.1 попередньо були розігріті до температури не менш, ніж 1000 °C.

Капелі з синтетичними зразками розміщують в розігрітій до температури 1050÷1150°C печі для купелювання в безпосередній близькості до відповідних їм дослідних зразків. Нагрівання в окислювальній атмосфері продовжують до закінчення процесу (близько 25 хвилин). Перед тим, як вийняти корольки дорогоцінних металів з капелі за допомогою пробірних плоскогубців по п. 5.6, дають їм охолонути. Корольки обтирають та зачищають знизу щіткою по п. 5.12 для видалення залишків матеріалу капелі. За допомогою полірованого молотка по п. 5.8 розплескують корольки на полірованому ковадлі по п. 5.7 та випалюють їх при температурі червоного світіння.

Прокатують корольки в смужки товщиною від 0.12 до 0.15 **мм** та повторно випалюють. Стрічки згортають в корточки без привнесення в них або втрати маси золота.

ПРИМІТКА — Капелі слід уважно роздивитися для того, щоб упевнитись в тому, що з них вийнято все золото, що містилося в зразках. Залишки у вигляді дрібних крапель вказують на необхідність проведення повторного визначення в капелі меншого розміру.

7.1.4 Розварювання золото-срібних зразків

УВАГА — При проведенні операції розварювання в азотній кислоті витяжну шафу тримають в чистоті та використовують виключно в цьому застосуванні.

Корточки дорогоцінних металів поміщають у склянки для розварювання по п. 5.3. Спочатку корточку занурюють в 20 **см³** нітратної кислоти по п. 4.1 при температурі меншою мірою на 5 °C нижчій від температури кипіння та доводять до кипіння.

Нагрівання, залежно від того, що триватиме довше, продовжують протягом 15 хвилин або до припинення виділення парів нітрогеноксидів. Декантують рідину, промивають теплою водою та занурюють в 20 **см³** нітратної кислоти по п. 4.2. Акуратно кип'ятять протягом 15 хвилин та декантують. Промивають, занурюють в 20 **см³** нітратної кислоти по п. 4.2 та кип'ятять протягом 10 хвилин. Декантують та теплою водою (від 60 °C до 70 °C) до відсутності в промивних водах срібла нітрату промивають золото, що не розчинилося. Золоті корточки переносять в невеликі пористі склянки для розварювання (золоті тиглі) по п. 5.4, висушують їх та протягом 5 хвилин прожарюють при температурі від 700 °C до 750 °C. Золотий корточці дають охолонути та зважують.

При випробуванні серії зразків однакового складу, замість використання декількох склянок для розварювання корточки дорогоцінних металів можна розварювати у корзині із платино-іридієвого або платино-родієвого сплаву, куди поміщають декілька кварцових скляночок з перфорованими денцями. Корточки поміщують в скляночки та поступово занурюють корзину в нітратну кислоту по п. 4.1 з температурою близько 90 °C. Доводять кислоту до кипіння та, залежно від того, що довше, кип'ятять при слабому нагріванні 15 хвилин або до припинення виділення парів нітрогеноксидів.

Виймають корзину з кислоти, промивають водою та повторюють обробку у другій ванні з нітратною кислотою по п. 4.2 з повторним кип'ятінням протягом 15 хвилин.

Виймають корзину з кислоти, промивають водою до відсутності срібла нітрату та дають висохнути. Наприкінці корзину із золотими зразками поміщають приблизно на 5 хвилин в муфельну піч, нагріту до температури 700÷750 °C. Після охолодження, золоті зразки зважують.

7.2 Білі сплави золота із вмістом нікелю

За присутності нікелю, можуть бути використані дві викладені в даному стандарті еквівалентні модифікації методу. Вони включають або використання додаткової кількості свинцю, або шерберування.

7.2.1 Купелювання з додатковою кількістю свинцю

При використанні стандартної кількості свинцю, перевести в капель весь нікель, що міститься у сплаві, важко. Ефективне купелювання потребує додавання ще 4 грамів свинцю по п. 4.3 та використання

більших капелей. Цей додатковий свинець може бути використаним на початку випробувань за умови використання капелі, достатньо великої для розміщення збільшеної кількості розплаву. В іншому варіанті (краще) свинцеву кульку додають до гарячого королька дорогоцінного металу в капелі після того, як на першій стадії виконання визначення припиниться виділення пари плюмбум оксиду. Якщо піч для купелювання по п. 5.1 не адаптована для виконання такої операції, зазначені дії слід виконувати з великою обережністю.

Синтетичні зразки з чистих металів повинні містити приблизно ті ж кількості нікелю, що й зразок сплаву.

7.2.2 Шерберування

Визначення масової частки золота в сплавах білого золота, які містять нікель, передбачає попередню стадію шерберування – загортання зразка сплаву в 2 грами свинцевої фольги по п. 4.3. Зразок, що містить від 125 до 250 міліграмів золота, інквартують сріблом в кількості, яка в $2.3 \div 3$ рази перевищує кількість наявного чистого золота. Цю капсулу поміщають в чашку для шерберування по п. 5.9 разом з 15 грамами свинцю, $1.5 \div 2$ грамами безводного динатрій тетраборату по п. 4.9 та нагрівають в печі до 1000°C . Може статися, що для окислення збільшеної кількості свинцю знадобиться подавати більше повітря. Через 20 – 30 хвилин, коли поверхню чашки вкриє рідкий шлак, температуру на короткий час (приблизно на 2 хвилини) підвищують до 1100°C . Чашку виймають з печі за допомогою щипців для купелювання, дають охолонути та виймають із шлаку гранулу свинцю. Цю гранулу, що містить внесені з пробою золото та срібло, купелюють в умовах, описаних в п. 7.1.3.

Синтетичні зразки чистих металів готують з відповідним додаванням нікелю та обробляють аналогічно.

7.3 Сплави білого золота із вмістом паладію (нікель відсутній)

При роботі із сплавами білого золота із вмістом паладію, залишкові кількості останнього металу можуть залишатися в корточці після однократного купелювання та розварювання. При роботі з такими сплавами, корточки після обробки зразку та синтетичні проби чистих металів слід купелювати повторно з використанням 4 грамів свинцю, срібла в кількості, що в 2.5 рази перевищує масу золота та малим шматочком (приблизно 50 мг) міді по п. 4.8. Процес розварювання повторюють та зважують отримані корточки.

Синтетичні зразки чистих металів повинні містити приблизно ті ж кількості паладію, що й зразок сплаву.

7.4 Сплави золота, що містять більш, ніж 40 % срібла

З такими сплавами слід поводитися так же, як із сплавами жовтого золота з поправкою на збільшений вміст срібла при розрахунку його кількості для інквартування.

7.5 Сплави, що містять 99.9 % золота

При аналізі зразків, що містять близько 99.9 % золота, необхідно дотримуватися підвищеної точності виконання дій та більш жорсткого контролю дотримання рекомендованих параметрів.

Для досягнення найкращих результатів, дотримуються послідовності дій, викладених в п. 7.1, з наступними модифікаціями:

- а) Зважують не менш, ніж 250 міліграмів сплаву, до зразка додають 20 ± 5 міліграмів міді по п. 4.8 та зазначену в п. 7.1.1 інквартацийну кількість срібла.
- б) У відношенні синтетичних зразків чистих металів поступають тим же чином, що й при аналізі проб, однак для приготування штучних сумішей використовують золото чистотою 99.999 % по п. 4.5 і уважно стежать, щоб маса доданого інквартацийного срібла знаходилася в тому ж діапазоні (± 10 мг), що й у досліджуваних зразків. При аналізі завжди використовують не менш, ніж дві синтетичні проби чистих металів.
- в) Купелювання проводять не менш, ніж з 2 грамами свинцю по п. 4.3.
ПРИМІТКА – тривалість купелювання становить приблизно 15 хвилин.
- г) Після завершення купелювання, всі корольки розплюскують таким чином, щоб вони мали приблизно однакові форму та товщину; і для досягнення однаковості рекристалізації прожарюють їх в муфельній печі при температурі червоного світіння.

- д) Розварювання зразків здійснюють в умовах, зазначених в п. 7.1.4. Звертають увагу на те, щоб кількість кислоти та час розварювання для всіх зразків серії були однаковими. Врешті всі корточки чистого золота висушують та прожарюють в однакових умовах. Для розварювання в цьому разі бажано користуватися корзиною по п. 5.3.

8 Вираження результатів визначення

8.1 Метод розрахунку

Масову частку золота у сплаві, w_{Au} в розмірності масових частин на тисячу (‰), розраховують за формулою

$$w_{Au} = \frac{m_2 + \Delta}{m_1} \times 10^3$$

- де m_1 маса зразка в міліграмах;
 m_2 маса корточки, отриманої із зразка в міліграмах;
 Δ середня маса чистого золота мінус маса корточки, отриманої із синтетичного зразка чистих металів в міліграмах.

8.2 Повторюваність

Результати паралельних визначень не повинні відрізнятися більше, ніж на 0.5 масових частин на тисячу (‰) при аналізі сплавів жовтого золота та на 1 масову частину на тисячу (‰) при аналізі сплавів білого золота, а також менш, ніж на 0.2 масові частини на тисячу (‰) при аналізі сплавів, що містять не менш, ніж 990 ‰ золота. Якщо різниця більша, визначення повторюють.

При аналізі сплавів, що містять не менш, ніж 990 ‰ золота, величини Δ для чистих зразків (див. п. 8.1) в паралельних визначеннях не повинні відрізнятися більш, ніж на 0,04 мг. Якщо різниця більша, визначення повторюють.

9 Звіт про результати визначень

Звіт про результати визначень повинен містити наступну інформацію:

- відомості про зразок, в тому числі його походження, дату отримання, форму;
- метод відбору проби;
- використаний метод визначення з посиланням на цей Міжнародний стандарт;
- вміст золота у зразку в розмірності масових частин на тисячу (‰), як в одиночних визначеннях, так і середнє значення;
- якщо такі були, будь-які відхилення від методів, встановлених цим Міжнародним стандартом;
- будь-які незвичні ефекти, що проявлялися при виконанні випробувань;
- дату випробувань;
- відомості про лабораторію, що виконувала аналіз;
- підпис керівника лабораторії та особи, що здійснювала випробування.

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ ISO 11489

Platinum alloys for jewellery. Determination of platinum. Gravimetric determination by reduction with mercury (I) chloride

Сплави платинові ювелірні. Визначення платини. Метод гравіметричний з відновленням меркурій (I) хлоридом

1 Галузь застосування

Цей стандарт установлює гравіметричний метод визначення платини в платинових ювелірних сплавах, переважно тих, що мають пробу, яка знаходиться у діапазоні, встановленому стандартом ISO 9202.

Метод застосовується головним чином до платинових сплавів, що містять паладій, іридій, родій, мідь, кобальт, золото, рутеній, галій, хром, індій та менш, ніж 5 % вольфраму. За наявності паладію, іридію, родію, золота або рутенію, метод застосовується з зазначеними в цьому стандарті модифікаціями.

2 Нормативні посилання

Цей стандарт містить положення, які через посилання в даному тексті на момент публікації знаходилися в силі і є його складовими частинами. Всі цитовані стандарти підлягають перегляду, тому всі учасники робіт, при виконанні яких використовується цей стандарт, мають, по можливості, користуватися його останньою версією. Регістри чинних на поточний момент стандартів ведуться членами ІЕС (Міжнародної електротехнічної комісії) та ISO (Міжнародної організації із стандартизації).

ПРИМІТКА: ISO 9202:2005 – Вироби ювелірні. Проби сплавів дорогоцінних металів

3 Суть методу

Зразок розчиняють в царській водці. Після видалення всіх нітратів випарюванням, залишок розчиняють у хлоридній кислоті, після чого платину з отриманого розчину висаджують меркурій (I) хлоридом. Прожарюванням видаляють ртуть та зважують платину. Якщо в пробі присутні золото та паладій, вони також висаджуються при відновленні. Масову частку цих металів визначають незалежним методом, наприклад, методом атомно-абсорбційної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ІСР), та вносять відповідні поправки в результат.

4 Реактиви

Якщо інше не зазначене, при виконанні аналізу використовуються реактиви лише аналітичної чистоти та лише дистильована вода або вода еквівалентної чистоти.

4.1 Хлоридна кислота, 36 - 38 % (мас.), $\rho_{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$.

4.2 Розведена хлоридна кислота, 18 % (мас.), $\rho_{20} = 1,09 \text{ г/см}^3$.

4.3 Розведена хлоридна кислота, 8,5 % (мас.), $\rho_{20} = 1,04 \text{ г/см}^3$.

4.4 Нітратна кислота, 69 % (мас.), $\rho_{20} = 1,41 \text{ г/см}^3$.

4.5 Меркурій (I) хлорид (Hg_2Cl_2), у вигляді суспензії.

В стакані в 300 см^3 води розчиняють 200 г дигідрату ртуть (I) нітрату $[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ та додають приблизно 50 см^3 нітратної кислоти – кількості, достатньої для розчинення основної частини ртуть (I) нітрату. Розводять розчин 4 дм^3 води та додають 400 см^3 насиченого на холоді розчину амонію хлориду. Дають відстоятися осад ртуті (I) хлориду, декантують рідину та промивають осад приблизно 20 разів для видалення нітрат-іону. Додають 2 дм^3 води та відстоюють у закритій склянці.

ПРИМІТКА 1 Суспензія є стабільною та може використовуватися після відстоювання декілька місяців.

4.6 Фторидна кислота, 40 % (мас.), $\rho_{20} = 1,13 \text{ г/см}^3$.

4.7 Розведена сульфатна кислота, 50 % (мас.), $\rho_{20} = 1,42 \text{ г/см}^3$.

4.8 Газ із відновлювальними властивостями, наприклад, водень або суміш водню з нітрогеном.

4.9 Інертний газ, наприклад, карбон діоксид або нітроген.

4.10 Царська водка,

Змішують 3 об'єми хлоридної кислоти згідно 4.1 та 1 об'єм нітратної кислоти згідно 4.4.

УВАГА! — Царська водка потенційно небезпечна. При роботі з нею необхідно користуватися захисним щитком або окулярами. Розчинення повинно здійснюватися у добре вентильованій витяжній шафі.

5 Апаратура

Звичайна лабораторна апаратура, а також

5.1 Апарат для відновлення, див. рис. А1 в Додатку А.

5.2 Платинові чашки об'ємом 10 см³.

5.3 Атомно-абсорбційний спектрометр або емісійний спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP), або інший прилад для визначення слідових кількостей металів.

5.4 Муфельна піч, здатна досягти температури не менш, ніж 900°C.

5.5. Знезолений фільтрувальний папір, здатний затримувати частки розміром в 3 мкм.

6 Відбір проби

Процедура відбору проби платинових ювелірних сплавів повинна узгоджуватися доки не буде опублікований відповідний стандартний метод.

7 Проведення випробування

7.1 Платинові ювелірні сплави, що містять не більш, ніж 5 % іридію, родію або рутенію

З точністю до ± 0.01 мг зважують зразок, що містить приблизно від 250 мг до 300 мг платини та поміщають його у скляний стакан. Зразок розчиняють при помірному нагріві в 20 см³ царської водки по п. 4.10.

На цій стадії відділяють та з метою можливої корекції результатів визначають склад будь-яких матеріалів, що не розчинилися.

На електроплитці до майже сухого стану випаровують утворений розчин. Залишок вологих солей розчиняють в 10 см³ розведеної хлоридної кислоти по п. 4.2 та утворений розчин знову випаровують до майже сухого стану. Операцію розчинення в хлоридній кислоті повторюють тричі, після чого остаточно обробляють залишок, що не розчинився, 10 см³ розведеної хлоридної кислоти згідно п. 4.2 і розводять розчин гарячою водою до загального об'єму 300 см³.

Нагрівають розчин до кипіння та, продовжуючи кип'ятити, при збовтуванні порціями від 5 см³ до 10 см³ додають суспензію ртуть (I) хлориду. Додавання продовжують, доки початково чорний осад не змінить колір на сірий внаслідок присутності надлишку ртуть (I) хлориду. За температури вище 85 °C осаду дають відстоятися протягом 15 хв. та фільтрують через подвійний фільтр по п. 5.5. Розведеною хлоридною кислотою по п. 4.3 ретельно змочують осад та ополіскують стакан. Прийнятним способом аналізують фільтрат на наявність платини та, за її присутності, проводять корекцію результатів.

Згортають фільтрувальний папір з осадом, переносять його в попередньо зважений глазуrowаний порцеляновий тигель та в потоці повітря висушують при температурі 120 °C. Протягом приблизно 30 хвилин температуру поступово підвищують до 400 °C. Швидкість нагрівання до 400 °C уважно контролюють, оскільки швидке випаровування ртуті може призвести до втрат платини. Після того, як температура досягне 400 °C, тигель з його вмістом протягом 60 хв. нагрівають до 900 °C в муфельній печі по п. 5.4

УВАГА! — Пари ртуті наносять шкоду здоров'ю. Процес необхідно проводити з дотриманням всіх необхідних заходів по запобіганню їх потраплянню в атмосферу.

Охолоджують тигель з платиновою губкою. За присутності паладію губка абсорбує кисень, для запобігання чому її нагрівають в атмосфері газу з відновлювальними властивостями по п. 4.8 в апараті для відновлення по п. 5.1 та охолоджують в інертній атмосфері по п. 4.9. Щоб упевнитися, що масова частка платини є близькою до очікуваної, на цій стадії можна зробити контрольне зважування.

Переносять губку в платинову чашку та очищують її змочуванням малою кількістю хлоридної кислоти по п. 4.6 та трьома каплями розведеної сульфатної кислоти по п. 4.7. Нагрівання продовжують до появи диму, після чого охолоджують, додають невелику кількість гарячої води, відфільтровують та промивають гарячою розведеною хлоридною кислотою по п. 4.3. Озолюють фільтр із губкою в

порцеляновому тиглі та прожарюють при 700 °С в муфельній печі по п. 5.4. Потім губку повторно обробляють в апараті для відновлення по п. 5.1 та перед остаточним зважуванням охолоджують в інертній атмосфері по п. 4.9.

В охолодженій губці відповідним методом, таким, як атомна абсорбція або емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою (ІСР), визначають масову частку золота і паладію та відповідним чином коригують результат. Може статися, що в остаточній отриманій губці присутні також іридій, родій та рутеній. Їхню присутність в губці визначають відповідним методом, таким, як атомна абсорбція або емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою (ІСР) і вносять в результат відповідні корективи.

7.2 Платинові ювелірні сплави, що містять більш, ніж 5 % іридію, родію або рутенію

Роботу виконують відповідно до п. 7.1, однак в цьому разі розчинення проводять під тиском.

8 Опрацювання результатів

8.1 Метод розрахунку

8.1.1 Якщо зважений кінцевий матеріал містить виключно платину, її масову частку W_{Pt} в розмірності часток на тисячу (‰) розраховують за формулою:

$$W_{Pt} = [(m_3 = m_2) / m_1] \times 10^3$$

де m_1 – маса зразка в міліграмах;
 m_2 – маса платини у фільтраті в міліграмах;
 m_3 – кінцева маса в міліграмах.

8.1.2 Якщо зважений кінцевий матеріал містить також інші елементи, масову частку платини W_{Pt} в розмірності часток на тисячу (‰) розраховують за формулою

$$W_{Pt} = [(m_3 + m_2 - m_x) / m_1] \times 10^3$$

де m_x – загальна маса інших елементів в міліграмах.

8.2 Збіжність

Результати подвійних визначень повинні сходитися з точністю менш, ніж 3 частки на тисячу масових часток платини (‰). Якщо розбіжність більша за вказану, аналіз необхідно повторити.

9 Протокол випробувань

Протокол випробування повинен містити наступну інформацію:

- ідентифікацію зразка, в тому числі його походження, дату надходження, форму;
- метод відбору проби;
- використаний метод аналізу з посиланням на цей Міжнародний стандарт;
- масову частку платини у зразку в частках на тисячу (‰), в тому числі в окремих визначеннях та середній результат;
- якщо такі були, будь-які відхилення від методу, описаного у цьому стандарті;
- будь-які відмінності, виявлені під час визначення;
- дату випробувань;
- інформацію про лабораторію, що виконала аналіз;
- підпис керівника лабораторії та особи, що здійснила визначення.

Додаток А

(довідковий)

Апарат Роуза (Rose) для відновлення

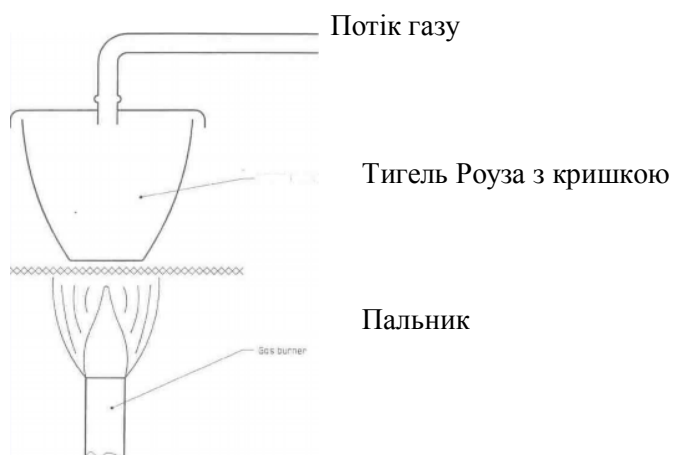


Рисунок А.1 — Апарат для відновлення

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ ISO 11490

Palladium Alloys for Jewellery - Determination of palladium - Gravimetric method with dimethylglyoxime

Сплави паладієві ювелірні – Визначення паладію – Метод гравіметричний з диметилгліоксимом

1 Галузь застосування

Цей Міжнародний стандарт містить детальний виклад гравіметричного методу визначення паладію в паладієвих ювелірних сплавах, переважно тих, що мають пробу, яка знаходиться у діапазоні, встановленому стандартом ISO 9202.

Такі сплави можуть містити срібло, іридій, галій, мідь, кобальт, нікель, олово та рутеній. Елементи, що осаджуються одночасно з паладієм, можуть бути визначеними відповідними методами, після чого в результати вноситься відповідна поправка.

2 Нормативні посилання

Цей стандарт містить положення, які через посилання в даному тексті на момент публікації знаходилися в силі і є його складовими частинами. Всі цитовані стандарти підлягають перегляду, так що всі учасники робіт, при виконанні яких використовується цей стандарт, мають, по можливості, користуватися його останньою версією. Регістри чинних на поточний момент стандартів ведуться членами ІЕС (Міжнародної електротехнічної комісії) та ISO (Міжнародної організації із стандартизації).

ПРИМІТКА – ISO 9202:2005 – Вироби ювелірні. Проби сплавів дорогоцінних металів

3 Сутність методу

Зразок розчиняють в царській водці. Паладій висаджують диметилгліоксимом. Срібло, якщо воно присутнє, відділяють у вигляді срібла хлориду. Сполуку паладію з диметилгліоксимом переводять в металевий паладій прожарюванням, після чого масу паладію визначають гравіметричним методом.

4 Реактиви

Якщо інше не обумовлено, при виконанні аналізу використовують реактиви тільки аналітичної чистоти та тільки дистильовану воду або воду еквівалентної чистоти.

4.1 Нітратна кислота, 59 % (мас.), $\rho_{20} = 1,41 \text{ г/см}^3$.

4.2 Хлоридна кислота, 38 % (мас.), $\rho_{20} = 1,19 \text{ г/см}^3$.

4.3 Розведена хлоридна кислота, 8,5 % (мас.), $\rho_{20} = 1,04 \text{ г/см}^3$.

4.4 Розчин диметилгліоксиму. Розчиняють 10 г диметилгліоксиму в одному дм^3 етанолу.

4.5 Амоній хлорид.

4.6 Розведена нітратна кислота, 1,39 % (мас.), $\rho_{20} = 1,00 \text{ г/см}^3$. До 1000 см^3 води обережно додають 10 см^3 нітратної кислоти по п. 4.1 та перемішують.

4.7 Фторидна кислота, 40 % (мас.), $\rho_{20} = 1,13 \text{ г/см}^3$.

4.8 Розведена сульфатна кислота, 49 % (мас.), $\rho_{20} = 1,4 \text{ г/см}^3$.

До 100 см^3 води обережно додають 100 см^3 сульфатної кислоти [98 % (мас.). $\rho_{20}=1,86 \text{ г/см}^3$] та перемішують.

4.9 Газ для відновлення, наприклад, гідроген або гідроген/нітрогенова суміш.

4.10 Стиснений інертний газ, зазвичай карбон диоксид або нітроген.

4.11 Царська водка. Змішують 3 об'єми хлоридної кислоти по п. 4.2 та один – нітратної кислоти по п. 4.1.

УВАГА ! — Царська водка є потенційно небезпечною. При роботі з нею слід користуватися захисними окулярами або щитком. Розчинення необхідно проводити у добре вентильованій витяжній шафі.

5 Апаратура

Звичайна лабораторна апаратура, а також

- 5.1 Апарат для відновлення** (див. додаток А рис. А.1)
- 5.2 Платинові тарілки** об'ємом 10 см^3 .
- 5.3 Атомно-абсорбційний спектрометр, або емісійний спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP)**, або інша апаратура для визначення слідових кількостей металів.
- 5.4 Муфельна піч** з температурою нагріву не менш, ніж 900 °С.
- 5.5 Знезолений фільтрувальний папір**, здатний затримувати частинки розміром більш, ніж 3 $\mu\text{м}$.

6 Відбір проб

Метод відбору проб паладієвих сплавів повинен узгоджуватися доки не буде опублікований відповідний стандартний метод. При роботі із виробами з покриттям необхідно притримуватися необхідних заходів із запобігання потраплянню покриття в проби.

7 Проведення визначень

7.1 Зразок паладію розкатують до товщини менш, ніж 0,5 мм , та з точністю $\pm 0.01 \text{ мг}$ зважують пробу вагою від 150 до 200 мг . Переносять її у стакан високої форми місткістю 800 см^3 . Додають 10 см^3 нітратної кислоти по п. 4.1, накривають стакан годинниковим склом та протягом 20 хвилин витримують при температурі від 70 °С до 80 °С, після чого для завершення розчинення додають 30 см^3 хлоридної кислоти по п. 4.2.

7.2 Якщо під час роботи утворюється нерозчинний срібло хлорид, то для того, щоб упевнитись, що весь метал розчинився, утворений осадок подрібнюють за допомогою скляної палички.

7.3 Знімають годинникове скло та обережно випаровують вміст до сухого стану. Розчиняють залишок в 10 см^3 хлоридної кислоти по п. 4.2 та розводять до приблизно 100 см^3 .

7.4 Якщо утворюється осад, дають йому відстоятися у темному місці протягом 12 годин. Осад відфільтровують та промивають розведеною нітратною кислотою по п. 4.6 та за допомогою апаратури по п. 5.3 збирають його для визначення слідів паладію.

7.5 Додають 20 см^3 хлоридної кислоти для розчинення осаду по п. 7.3 (або фільтрату та промивних вод по п. 7.4) та доведення утвореного розчину до прозорого стану. Розводять до приблизно 400 см^3 , охолоджують до 15 °С та порціями по 5 см^3 додають розчин диметилглюксиму по п. 4.4 в кількості до 30 см^3 на кожні очікувані 100 мг паладію.

7.6 Залишають відстоятися протягом 1 години, відфільтровують та промивають розведеним водою в 10 разів розчином диметилглюксиму по п. 4.4. Об'єднують фільтрат та промивні води, за допомогою апаратури по п. 5.3 визначають паладій та остаточно коректують результат.

7.7 Переносять осад та фільтр у відтарований порцеляновий тигель. Для надання плоскої поверхні приминають фільтр та протягом 3 годин висушують його в сушильній шафі при температурі від 110 °С до 120 °С. Для запобігання втрат паладію при прожарюванні, висушений фільтр накривають шаром амоній хлориду по п. 4.5 товщиною близько 3 мм (приблизно 4 г на тигель діаметром 40 мм).

7.8 Акуратно (протягом приблизно 40 хвилин) нагрівають тигель, спочатку обвуглюючи папір, а після цього розкладаючи комплекс паладію та видаляючи амоній хлорид. Після закінчення виділення парів, протягом 1 години прожарюють при температурі 800 ± 50 °С.

ПРИМІТКА: Амоній хлорид розкладається при 340 °С.

7.9 Для відновлення частково окисленого паладію до металу, матеріал нагрівають в присутності газу з відновлюваними властивостями по п. 4.9 та дають охолонути в інертній атмосфері по п. 4.10.

7.10 Зважують продукт для визначення приблизної маси паладію.

7.11 Переносять забруднений паладій у платинову чашку по п. 5.2. Змочують вміст чашки фторидною кислотою по п. 4.7 та додають 3 краплі розведеної сульфатної кислоти по п. 4.8. Нагрівають до початку виділення з розчину диму. Охолоджують, екстрагують залишки невеликою кількістю гарячої води. Відфільтровують осад та промивають фільтр водою. Об'єднують фільтрат з промивними водами від

попередньої фільтрації. Переносять паладій із фільтром у тигель, прожарюють при температурі приблизно 700 °С та проводять відновлення відповідно до п. 7.9. Для отримання кінцевої маси повторно зважують.

7.12 При виникненні сумнівів у правильності визначення маси паладію, його слід розчинити у царській водці по п. 4.11, спектрометричним методом визначити масові частки домішок та відняти відповідні кількості від кінцевої маси паладію. Іншим способом перевірки є очистка паладію шляхом повторення операцій по п.п. 7.1 – 7.11.

7.13 Об'єднані фільтрати та промивні води інструментальним способом, зазвичай атомно-абсорбційним методом або за допомогою емісійного спектрометру з індукційно зв'язаною плазмою по п. 5.3, перевіряють на вміст паладію. Надлишок диметилгліоксиму розкладають випарюванням до сухого стану з наступною обробкою осаду царською водкою. Отриманий розчин порівнюють із стандартними розчинами паладію, що містять еквівалентні кількості кислот та спектральних буферів.

8 Опрацювання результатів

8.1 Метод розрахунку

8.1.1 Якщо зважений кінцевий матеріал містить виключно паладій, вміст паладію W_{Pd} в розмірності часток на тисячу (‰) розраховують за формулою

$$W_{Pd} = [(m_3 + m_2) / m_1] \times 10^3$$

де m_1 - маса зразку в міліграмах;
 m_2 - маса паладію у фільтраті в міліграмах;
 m_3 - кінцева маса в міліграмах.

8.1.2 Якщо зважений кінцевий матеріал містить також інші елементи, вміст паладію w_{Pd} в розмірності часток на тисячу (‰) розраховують за формулою

$$W_{Pd} = [(m_3 + m_2 - m_x) / m_1] \times 10^3$$

де m_x - загальна маса інших елементів в міліграмах.

8.1.3 Вміст паладію w_{Pd} в розмірності часток на тисячу (‰) коректують на масу паладію в осадженому в операції по п. 7.4 срібла хлориді m_y за формулою

$$W_{Pd} = [(m_3 + m_2 - m_x + m_y) / m_1] \times 10^3$$

де m_y - маса паладію в хлориді срібла у міліграмах.

8.2 Збіжність

Результати подвійних визначень повинні сходитися з точністю менш, ніж 5 масових часток на тисячу часток паладію (‰). Якщо розбіжність більша за вказану, аналіз необхідно повторити.

9 Протокол випробувань

Протокол випробувань включає наступну інформацію:

- а) ідентифікацію зразка, в тому числі його походження, дату надходження, форму;
- б) метод відбору проби;
- в) використаний метод з посиланням на цей стандарт;
- г) вміст паладію у зразку в частках на тисячу (‰), в тому числі в окремих визначеннях та середній;
- д) якщо такі були, будь-які відхилення від методу, описаного у цьому стандарті;
- е) будь-які відмінності, виявлені при визначенні;
- є) дату випробувань;
- ж) інформацію про лабораторію, що виконала аналіз;
- з) підпис керівника лабораторії та особи, що здійснила визначення.

Додаток А

(довідковий)

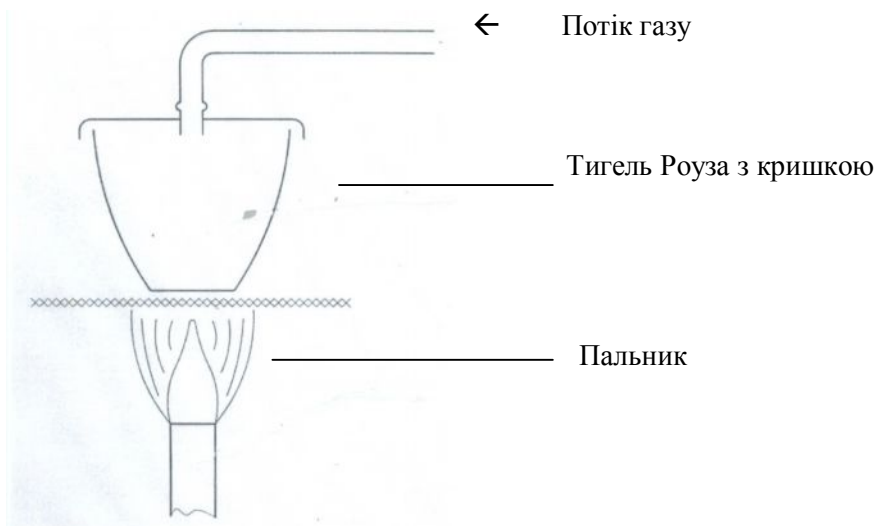
Апарат Роуза (Rose) для відновлення

Рисунок А.1 — Апарат для відновлення

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ

ISO 11494

Determination of platinum in platinum jewellery alloys — Method using inductively coupled plasma emission spectrometry on a solution with yttrium as internal standard

Визначення платини в платинових ювелірних сплавах – Метод аналізу розчину з ітрієм в якості внутрішнього стандарту способом емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою

1. Галузь застосування

Даний стандартний метод визначає порядок дій з визначення масової частки платини способом емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою в платинових ювелірних сплавах з пробами, які, переважно, відповідають діапазону проб, встановлених стандартом ISO 9202.

Масова частка платини в сплавах варіюється між 850 ‰ та 970 ‰. Платинові ювелірні сплави можуть містити іридій, паладій, золото, родій, мідь, кобальт, рутеній, галій, хром, індій та менш, ніж 5 % вольфраму. Інтерференційного впливу присутніх в сплаві домішок на процес визначення не виявлено.

2. Нормативні посилання

В названих нижче стандартах містяться положення, які через посилання в даному тексті складають частину матеріалів цього Міжнародного стандарту. На час публікації вказані посилання були чинними. Всі стандарти є предметом перегляду і всім користувачам цього стандарту рекомендується користуватися останніми діючими редакціями вказаних нижче стандартів. Регістри чинних міжнародних стандартів ведуться комітетами ІЕС та ІСО.

ISO 9202: Ювелірні вироби — Проби сплавів дорогоцінних металів. Терміни та визначення

3. Коротке описання методу

Зразок точно відомої маси розчиняють в царській водці та доводять до точно визначеного об'єму. Точно зважену порцію (аліквоту) цього зразка змішують з буферним розчином та внутрішнім стандартом і доводять до точно визначеного об'єму.

З використанням емісійного спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою визначають вміст платини, порівнюючи співвідношення інтенсивності ліній спектральної емісії платини (при 265.95 нм, 214.42 нм, 299.80 нм або 306.47 нм) та ітрію (371.03 нм) з інтенсивністю ліній емісії розчинів, що містять відомі маси платини та ітрію.

В разі, коли сплав містить рутеній, родій, іридій хром або вольфрам, метод потребує незначної модифікації.

4. Реагенти

При виконанні аналізу, якщо інше не зазначене, використовують реагенти тільки аналітичної чистоти та тільки дистильовану воду або воду еквівалентної чистоти. Всі реагенти не повинні містити платини.

4.1 Хлоридна кислота HCl ($\rho = 1.16 \text{ г/см}^3$), 32 % HCl (мас.)

4.2 Нітратна кислота HNO_3 ($\rho = 1.41 \text{ г/см}^3$), 65 % HNO_3 (мас.)

4.3 Чиста платина сертифікована незалежною стороною. Масова частка платини повинна бути не менше, ніж 99.99 %.

4.4 Буферний розчин:

Беруть 26.8 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 7.3 г $NaNO_3$ та приблизно 680 мг $YCl_3 \cdot 6H_2O$, розчиняють в 200 см³ води та доводять водою до 1000 см³.

5. Обладнання

Звичайне лабораторне обладнання, а також:

5.1 Емісійний ІСР-спектрометр (спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою), що дає можливість одночасного визначення інтенсивностей емісійної лінії платини при 306.47 нм та емісійної лінії внутрішнього стандарту (Y) при 371.03 нм.

За прийнятний вважають спектрометр з наступними характеристиками:

— Лінійне розрізнення: 0.5 нм/мм

- Оптичне розрізнення: 0.02 *нм*
- Робоча потужність високої частоти: 1.200 *Вт*
- Стандартний пальник
- Міні-пальник

5.2 Мікроваги з точністю зважування 0.001 *мг*

5.3 Аналітичні ваги з точністю зважування 0.01 *мг*

6. Порядок відбору проб

Порядок відбору проб ювелірних сплавів платини повинен узгоджуватися до реєстрації відповідного стандартизованого методу.

7. Методика виконання вимірювань

7.1 Калібрувальні розчини

З точністю не нижче, ніж 0.01 *мг* зважують приблизно 100 *мг* платини по п. 4.3, розчиняють її в гарячій суміші 30 *см³* хлоридної кислоти по п. 4.1 та 10 *см³* нітратної кислоти по п. 4.2 в тарованій мірній колбі місткістю 100 *см³*. Додають воду поки маса розчину не становитиме приблизно 100 *г*. Масу реєструють з точністю не нижче, ніж 0.01 *г*. Приготований таким чином базовий розчин платини використовують для приготування калібрувальних розчинів.

З точністю не нижче 0.001 *г* зважують порції приблизно в 8.25; 8.75; 9.25 та 9.75 грамів базового розчину платини та переносять їх в мірні колби місткістю 100 *см³*. Додають по 10 грамів зваженого з точністю не менш, ніж 0.01 *г* буферного розчину по п. 4.4. Додають 50 *см³* *HCl* та доводять об'єми до мітки. Ретельно перемішують.

7.2 Робочі розчини

З точністю не менш, ніж 0.01 *мг* зважують приблизно 100 *мг* зразку і розчиняють його в умовах п. 7.1. З точністю не менш, ніж 0.001 *г* зважують приблизно 10 грамів приготованого таким чином “базового розчину зразка” в мірну колбу місткістю 100 *см³* та додають 10 грамів зваженого з точністю не менш, ніж 0.01 *г* буферного розчину по п. 4.4. Додають 50 *см³* *HCl* по п. 4.1 та доводять об'єм до 100 *см³*. Ретельно перемішують.

Оскільки буферний розчин по п. 4.4 не містить чітко визначеної кількості ітрію, кожен порцію, додану до калібрувальних розчинів і до розчину зразка, слід відбирати з одного й того ж базового розчину.

ПРИМІТКА Слід приділяти увагу можливості того, що менші зразки піддаються впливу варіацій гомогенності відібраного для аналізу матеріалу більшою мірою.

7.2.1 Платинові сплави із вмістом рутенію, родію, іридію або вольфраму

Платинові сплави, що містять більш, ніж 5 % зазначених елементів, можуть вимагати розчинення під тиском або потребуватимуть попереднього інквартування еквівалентною кількістю вільної від міді платини. Кількість використаної міді потребуватиме зміни кількості використаного буферного розчину по п. 4.4.

7.2.2 Платинові сплави із вмістом рутенію, родію, іридію та хрому

Отримані результати у всіх випадках бажано порівнювати за інтенсивністю чотирьох аналітичних ліній платини (265.95 *нм*, 214.42 *нм*, 299.80 *нм* та 306.47 *нм*). У випадку ювелірних сплавів із вмістом рутенію, родію та/або хрому може спостерігатися перекривання лінії платини при 265.95 *нм*. В таких випадках для розрахунків використовують лінію платини при 214.42 *нм*. Якщо сплав містить більш, ніж 1 % іридію, використовують лінію платини при 299.80 *нм*.

7.3 Вимірювання

Процесор ІСР-спектрометра використовується для введення програми вимірювань, при реалізації котрої вимірювання інтенсивності лінії *Pt* при 265.95 *нм* (214.42 *нм*, 299.80 *нм* або 306.47 *нм*), а також внутрішнього стандарту елементу *Y* при 371.03 *нм* здійснюється одночасно. Пальнику індукційно-зв'язаної

плазми перед вимірюванням дають стабілізуватися протягом 15 хвилин після запалення. Калібрувальні розчини та робочі розчини аспірують в однакових умовах.

Кожен стандарт та робочий розчин перед початком вимірювань подають в плазму протягом 30 секунд. Вимірювання повторюють 5 разів з 5-секундним періодом інтегрування при кожному вимірюванні. Приблизне значення визначають відповідно до порядку дій, викладених в розділах від 7.4.1 до 7.4.6. Точне значення маси платини в робочому розчині розраховують за результатами вимірювань двох калібрувальних розчинів, між якими розташована величина параметру робочого розчину, що визначається, (див. 7.4.7).

7.4 Розрахунки

ПРИМІТКА Метод внутрішньої стандартизації оснований на лінійній залежності відношення інтенсивності оптичних густин I_{Pt}/I_Y та концентрацій C_{Pt}/C_Y , або, краще, співвідношення мас m_{Pt}/m_Y . Для того, щоб отримати точний об'єм вимірюваних розчинів, використання однієї й тієї ж маси ітрію (розчину буфер/розчин внутрішнього стандарту) при приготуванні всіх розчинів не обов'язкове. Достатньо точності виконання мірних колб місткістю 100 cm^3 . Інша суттєва перевага методу порівняння однієї й тієї ж маси полягає в тому, що всі розрахунки можуть бути виконані з використанням параметру m_{Pt} замість номінального значення m_{Pt}/m_Y .

У загальному випадку, процесор спектрометру розраховує коефіцієнти одночасно зареєстрованих величин емісії платини та ітрію.

7.4.1 Приблизний розрахунок

Якщо середнє значення п'яти результатів визначення коефіцієнту інтенсивності (Q) розчину дорівнює

$$Q = 1/5 \left(\sum_{N=1}^5 [I_{Pt}/I_Y] \right),$$

це середнє значення характеризується відносним стандартним відхиленням (RSD) від Q не більше, ніж 0,2 %.

$$RSD \text{ величини } Q = 5 \leq 0.2 \%$$

Через відхилення m_{IS} буферного/стандартного розчину від номінальної ваги ($m_{IS} = 10.0002$), кожен з коефіцієнтів вимірювання інтенсивності робочих розчинів коректують на відповідну дійсну вагу буферного розчину W_{IS} , використаного для приготування даного розчину:

$$Q^C = Q \times (W_{IS, n} / m_s)$$

де $W_{IS, n}$ фактична вага в грамах буферного розчину,

m_{IS} номінальна вага в грамах буферного розчину/розчину внутрішнього стандарту.

Для побудови калібрувальної кривої використовують скоректовані коефіцієнти інтенсивності точних мас платини в калібрувальних розчинах $m_{Pt, CS, n}$ [мг]. Ці маси розраховують індивідуально для кожного калібрувального розчину з використанням наступного рівняння:

$$m_{Pt, ss, n} = (W_{Pt, ss} / m_{ss}) \times W_{Pt, ss, n}$$

де $W_{Pt, ss}$ вага в міліграмах платини, використаної для приготування базового розчину Pt ;

$M_{ss, Pt}$ маса в грамах приготованого базового розчину платини;

$W_{ss, Pt, n}$ вага в грамах базового розчину платини, використаного для приготування калібрувального розчину.

З використанням скоректованих коефіцієнтів інтенсивності Q^C та відповідних ним масам платини $m_{Pt, CS, n}$ з використанням методу найменших квадратів будують калібрувальну залежність, яка повинна знаходитися в межах лінійного динамічного діапазону приладу:

$$M_{Pt} = A_0 \times A_1 \times Q^C \text{ [мг]}$$

Підставляючи скоректоване середнє Q^C зразку в останнє рівняння, розраховують приблизне значення маси платини в міліграмах m^I_{Pt} :

$$m^I_{Pt} = A_0 \times A_1 \times Q^C_s \text{ [мг]}$$

7.4.2 Розрахунок маси у зразку

Для визначення кількості платини в розчині зразка використовують дві найближчі до приблизного значення m_{Pt}^I точки калібрувальної залежності, які відповідають: a – для меншої маси, та b – для більшої:

$$m_{Pt} = [(b - a) \times (Q_a^C - Q_b^C)] / (Q_b^C - Q_a^C) + a$$

де a – маса платини в калібрувальному розчині в мг, врахована за “нижчий стандарт” калібрувальної залежності;
 b – маса платини в калібрувальному розчині в мг, врахована за “вищий стандарт” калібрувальної залежності;
 Q_a^C – скоректоване значення відношення інтенсивності I_{Pt}/I_Y “нижчого стандарту”;
 Q_b^C – скоректоване значення відношення інтенсивності I_{Pt}/I_Y “вищого стандарту”;
 Q_c^C – скоректоване значення відношення інтенсивності I_{Pt}/I_Y розчину зразка.

Остаточну масу платину $m_{Pt, fin}$ в розчині зразка розраховують з середнього значення п’яти паралельних вимірювань з використанням рівняння:

$$M_{Pt, fin} = 1/5 \left(\sum_{N=1}^5 m_{Pt} \right)$$

Відносне стандартне відхилення RSD цього середнього значення не повинно бути вищим від 0.3 %.

Після розрахунку середнього значення $m_{Pt, fin}$ у зразку з використанням п’яти паралельних аналізів розчину зразка (в розмірності ‰), остаточний розрахунок ведуть за рівнянням:

$$m_{Pt} = [(m_{Pt, fin} \times m_{ss, sa}) / (W_{sa} \times W_{ss, sa})] \times 1000$$

де W_{sa} – вага в мг зразка, використаного для приготування базового розчину;
 $M_{ss, sa}$ – маса в г готового базового розчину;
 $W_{ss, sa}$ – маса в г базового розчину, використаного для приготування досліджуваного розчину.

8 Відтворюваність

Результати двох паралельних визначень платини не повинні відрізнятися більш, ніж на 3‰ (частини на тисячу). Якщо розходження перевищує цю величину, аналіз слід повторити.

9 Звіт про результати випробувань

Звіт про результати випробувань повинен містити посилання на цей метод, а також, крайньою мірою, наступну інформацію:

- ідентифікацію зразка, в тому числі дані про походження, дату отримання, форму знаходження;
- методику відбору проби;
- посилання на використаний метод;
- вміст платини у зразку в розмірності % або ‰ як в одиничних визначеннях, так і середнє значення;
- якщо такі були, відхилення від цього стандартного методу;
- найменування спектральних ліній платини та внутрішнього стандарту, використані при розрахунках;
- будь-які незвичайні явища, що реєструвалися при визначенні;
- дату випробувань;
- ідентифікаційні дані лабораторії, що здійснювала випробування;
- підписи керівника лабораторії та оператора.

МІЖНАРОДНИЙ СТАНДАРТ ISO 13756

Silver Alloys for Jewellery - Determination of silver - Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride

Сплави срібні ювелірні – Визначення срібла – Метод об'ємний (потенціометричний) з використанням натрій хлориду або калій хлориду

1 Галузь застосування

Цей стандарт встановлює волюмометричний метод визначення срібла в ювелірних сплавах срібла, переважно в діапазоні проб, зазначених в стандарті ISO 9202. Такі сплави можуть містити мідь, цинк, кадмій та паладій. За винятком паладію, який необхідно осадити до титрування, ці елементи визначенню масової частки срібла не заважають.

ПРИМІТКА — Цей метод використовується як альтернатива методу ISO 11427 “Determination of silver in silver jewellery alloys – Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium bromide”, що визнано за арбітражний.

2 Нормативні посилання

Цей стандарт містить положення, які через посилання в даному тексті на момент публікації знаходилися в силі і є його складовими частинами. Всі цитовані стандарти підлягають перегляду, тому всі учасники робіт, при виконанні яких використовується цей стандарт, мають, по можливості, користуватися його останньою версією. Регістри чинних на поточний момент стандартів ведуться членами ІЕС (Міжнародної електротехнічної комісії) та ISO (Міжнародної організації із стандартизації).

3 Сутність методу

Пробу розчиняють в розведеній нітратній кислоті. Масову частку срібла в отриманому розчині визначають титруванням стандартним розчином натрій хлориду або калій хлориду з потенціометричним способом індикації точки еквівалентності.

4 Реактиви

Якщо не зазначено інше, при виконанні аналізу використовуються реактиви тільки аналітичної чистоти та тільки дистильована вода або вода еквівалентної чистоти.

4.1 Нітратна кислота, 33 % (мас.), ($\rho_{20} = 1,2 \text{ г/см}^3$), що містить менш, ніж $5 \times 10^{-4} \%$ (мас.) галогенід-іонів.

4.2 Розчин натрію хлориду, $C_{NaCl} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. В воді розчиняють 5,84 г висушеного при 105°C натрій хлориду та доводять об'єм до 1000 см^3 .

4.3 Розчин калію хлориду, $C_{KCl} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. В воді розчиняють 7,44 г висушеного при 105°C калій хлориду та доводять об'єм до 1000 см^3 .

4.4 Розчин динатрій диметилглюксимату октагідрату. В 1000 см^3 води розчиняють 10 г динатрій диметилглюксимату октагідрату.

4.5 Срібло з мінімальною чистотою 999,9 частин на тисячу за масою (‰).

5 Апаратура

Звичайна лабораторна апаратура, а також:

5.1 Електричний дозатор або бюретка-дозатор, з'єднані з потенціометром або автоматичним титратором здатні забезпечити дозування до досягнення точки еквівалентності порціями по $0,05 \text{ см}^3$.

5.2 Апарат для титрування, що є комбінацією срібного електроду або покритого сріблом хлоридом срібного електроду в парі з електродом порівняння системи $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ або іншим прийнятним електродом порівняння.

ПРИМІТКА 1 — Покриття срібла хлориду може бути отримане електролізом срібного електроду, анодно завішеного в розведений розчин хлоридної кислоти ($C_{HCl} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Після необхідної підготовки поверхні, на електрод приблизно на 1 годину накладають анодний струм густиною 1 мА/см^2 , доки електрод не буде повністю покритий сріблом хлоридом.

6 Відбір проб

Метод відбору проб срібла та срібних сплавів повинен узгоджуватися доки не буде опублікований відповідний стандарт. При відборі проб від виробів з покриттями необхідно дотримуватися необхідних узгоджених заходів із запобігання попаданню покриття у пробу.

7 Проведення вимірювань

7.1 Розмір наважки

Пробу, що використовують для титриметричного визначення, містить від 300 до 500 мг срібла, зваженого з точністю до 0.01 мг .

7.2 Визначення титру стандартного розчину натрій хлориду або калій хлориду

7.2.1 Приготування стандартних розчинів срібла

З точністю до 0.01 мг зважують три зразки, в кожному з яких міститься від 300 до 500 мг срібла по п. 4.5 та переносять їх в скляні стакани. В кожен із стаканів для розчинення срібла додають 5 см^3 нітратної кислоти по п. 4.1 та повільно нагрівають. Слідкують, щоб стакани були накриті годинниковим склом. Нагрівають до припинення виділення парів нітрогеноксидів. Дають охолонути. Наліт на годинниковому склі змивають в стакан. Поміщають розчин в апарат для титрування по п. 5.2. З дотриманням необхідних умов вимірювань та перемішування, додають достатню для роботи апарату для титрування по п. 5.2 мінімальну кількість води в діапазоні від 20 см^3 до 60 см^3 .

ПРИМІТКА 2 — Маса стандартних зразків срібла повинна з точністю до 20 мг відповідати масі срібла у зразках, що випробуються.

7.2.2 Титрування стандартних розчинів срібла

За допомогою бюретки-дозатора по п. 5.1 при постійному перемішуванні додають стандартний розчин натрію хлориду по п. 4.2, або калію хлориду по п. 4.3 у кількості, достатній для висадження приблизно 95 % (по масі) срібла, що міститься в розчині. Залишок срібла титрують таким чином, щоб при додаванні розчину натрій хлориду або калій хлориду порціями по 0.05 см^3 методом інтерполяції можна було б визначити точку еквівалентності.

ПРИМІТКА 3 — При використанні автоматичного титратора з так званим динамічним дозуванням, об'єм дози при титруванні може регулюватися автоматично на підставі вимірювання різниці потенціалів електродів, занурених у ємність для титрування по п. 5.2.

7.2.3 Розрахунок титру стандартного розчину натрій хлориду або калій хлориду

Титр стандартного розчину натрій хлориду або калій хлориду, F , розраховується за формулою

$$F = m_{Ag} / V_s$$

де m_{Ag} - маса срібла в міліграмах;

V_s - об'єм стандартного розчину хлориду натрію або хлориду калію, см^3 , що пішов на титрування до точки еквівалентності.

Відносні значення титру в паралельних визначеннях не повинні відрізнятися одне від одного більш, ніж на 0,05 % по масі. Для досягнення максимальної точності, при подальших розрахунках використовується середнє значення F . Титр стандартного розчину натрій хлориду або калій хлориду необхідно встановлювати безпосередньо перед визначенням об'ємів дозування.

7.3 Методика визначення

7.3.1 Приготування розчинів, що випробуються

З точністю до 0.01 *мг* зважують та переносять у скляні стакани проби для визначення, кожна з котрих містить від 300 до 500 *мг* срібла,. В кожен із стаканів додають 5 *см*³ нітратної кислоти по п. 4.1 та повільно нагрівають для розчинення сплаву. Верх стаканів накривають годинниковим склом. Нагрів продовжують до припинення виділення нітрогеноксидів. Дають охолонути. Наліт на годинниковому склі змивають в стакани. Переносять в апарат для титрування по п. 5.2. Воду додають аналогічно методу 7.2.1.

7.3.2 Осадження паладію

Присутній паладій необхідно осадити, для чого додають водний розчин октагідрату диметилглюксимату динатрію по п. 4.4. Перед початком титрування на кожні 100 *мг* паладію додають 50 *см*³ цього розчину.

7.3.3 Титрування розчинів, що випробуються

Діють у точній відповідності до умов титрування стандартних розчинів. Може статися, що знадобиться попередньо приблизно визначити масову частку срібла.

8 Опрацювання результатів

8.1 Метод розрахунку

8.1.1 Оскільки титр натрій хлориду або калій хлориду, *F* (7.2.3), виражають в міліграмах срібла на кубічний сантиметр розчину, масу срібла в досліджуваному розчині в міліграмах, *m*, розраховують за формулою

$$M_{Ag} = F \times V_s$$

Масову частку срібла у зразку, *w*_{Ag}, в частинах на тисячу (‰) розраховують за формулою

$$W_{Ag} = (M_{Ag} / m_s) \times 10^3$$

де *m*_s – маса зразка по п. 7.1, що випробується, *мг*

8.2 Збіжність

Результати подвійних визначень повинні сходитися з точністю не менш, ніж 1 масова частка на тисячу часток срібла (‰). Якщо розбіжність більша за вказану, аналіз необхідно повторити.

9 Протокол випробувань

Протокол випробувань повинен містити наступну інформацію:

- а) ідентифікацію зразка, в тому числі його походження, дату надходження, форму;
- б) метод відбору проби;
- в) використаний метод з посиланням на цей стандарт;
- г) вміст срібла у зразку в частках на тисячу (‰), в тому числі в окремих визначеннях та середній;
- д) якщо такі були, будь-які відхилення від методу, описаного у цьому стандарті;
- е) будь-які відмінності, виявлені під час визначення;
- є) дату випробувань;
- ж) інформацію про лабораторію, що виконала аналіз;
- з) підпис керівника лабораторії та особи, що здійснила визначення.

КОМІТЕТ ЄВРОПЕЙСЬКИХ СТАНДАРТІВ

ТЕХНІЧНИЙ ЗВІТ

CR 12471

Серпень 2002 р.

Screening tests for nickel release from alloys and coatings in items that come into direct and prolonged contact with the skin

Скринінгові визначення рівня вилугування нікелю із сплавів та покриттів на виробках, що знаходяться в безпосередньому та тривалому контакті із шкірою

Вступ

Цим документом встановлюється простий, швидкий та недорогий метод якісного визначення рівня вилугування нікелю з (головним чином) споживчих виробів. Він має особливе значення в застосуваннях, пов'язаних з викликаними алергією на нікель контактними дерматитами. Описана методика випробувань характеризується швидкістю та простотою, а дві з її модифікацій можуть бути використані поза межами лабораторії.

Директивою Європейського парламенту та Ради Європи 94/27/EC (OJ No. L 188 від 22.07.94) встановлена гранична допустима швидкість вилугування нікелю з виробів в $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{тиждень}$. Хоч даний документ і дозволяє отримати інформацію стосовно граничного допустимого рівня вилугування нікелю, результати, отримані при випробуваннях згідно з даною процедурою не дають підтвердження відповідності виробу вимогам Директиви. Для того, щоб достовірно показати відповідність вимогам Директиви, необхідно, провести випробування виробів згідно з методикою Європейських стандартів EN 1810, EN 1811 або EN 12472. Вибір залежить від природи виробу, що підлягає випробуванням.

1 Галузь застосування

В цьому документі подається базован перш за все на використанні диметилглюксиму методика скринінгових випробувань на рівень вилугування нікелю з виробів, що знаходяться в безпосередньому тривалому контакті із шкірою.

Випробування носять якісний, а не кількісний характер.

ПРИМІТКА – Можливість проведення кількісної оцінки рівня вилугування нікелю дає стандарт EN 1811.

2 Коротка інформація про методи випробувань

Методи випробувань базуються на утворенні забарвленого комплексу йонів нікелю при контакті з диметилглюксимом або дитіооксамидом. Для підвищення чутливості методу, для ініціювання корозії здійснюють попередню обробку поверхні штучним потом при нагріванні, реалізуючи таким чином методику, яка імітує вплив поту на виріб, що знаходиться в контакті із шкірою. Даний метод скринінгу дозволяє отримати результати за короткий час. Результат носить індикативний характер та дозволяє провести оцінку ступіні вилугування нікелю з виробів.

3 Реагенти

Всі реагенти повинні мати кваліфікацію “чистий для аналізу”, або вищу.

- 3.1 Деіонізована вода
- 3.2 Аміак водний, приблизно 10 % (мас.) NH_3
ПРИМІТКА – Цей розчин можна готувати з більш концентрованого розчину аміаку; наприклад, з розчину концентрацією 24 % або 30 % (мас.) NH_3 .
- 3.3 Натрій хлорид, $NaCl$
- 3.4 Молочна кислота, $CH_3CHOHCOOH$, $\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$, $> 88 \%$
- 3.5 Сечовина, $CO(NH_2)_2$
- 3.6 Диметилгліоксим, $C_4H_8N_2O_2$, 99 %, або індикаторні стрічки на нікель, що містять диметилгліоксим чи інший кольоровий реагент з приблизно тією ж вибірковістю та чутливістю до нікелю.
- 3.7 Етанол, C_2H_5OH , $> 95 \%$
- 3.8 Дигідрогендіоксид, H_2O_2 , приблизно 30 % (об.) розчин (не потрібен при виконанні попередніх тестів по п. 5.3.4 та при польових випробуваннях по п. 5.3.6).
- 3.9 Дитіооксамид (рубенова кислота), $C_2H_4N_2S_2$ (не потрібен при виконанні попередніх тестів або при польових випробуваннях).
- 3.10 Натрій ацетат тригідрат, $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$. (не потрібен при виконанні попередніх тестів або при польових випробуваннях).
- 3.11 Льодяна ацетатна кислота, $C_2H_4O_2$. (не потрібна при виконанні попередніх тестів або при польових випробуваннях).

4 Обладнання

- 4.1 Плоскодонна чашка, виготовлена із скла або іншого неметалевого матеріалу (не потрібна при виконанні попередніх тестів).
- 4.2 Термометр ($0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) $\pm 1^\circ\text{C}$
- 4.3 Піпетка Пастера, або, при виконанні польових тестів, бутель з крапельною подачею доз об'ємом близько 50 мікролітрів.
- 4.4 Палички з ватними наконечниками (білі).
- 4.5 pH метр або індикаторний папір з вузьким інтервалом індикації.
- 4.6 Лабораторна сушильна шафа, здатна підтримувати температуру $50^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ (необхідна при виконанні лабораторних випробувань по п. 5.3.5)
- 4.7 Апарат для нагрівання/висушування (необхідний тільки при виконанні польових випробувань).
 - 4.7.1 Ручний фен, або
 - 4.7.2 Апарат, що складається з електролампи рефлекторного типу (IEC 887: R80; потужність від 60 **Вт** до 100 **Вт**) змонтованої над плоскою поверхнею у вертикальному положенні так, щоб передня поверхня лампи була направлена вниз, а відстань від передньої поверхні колби лампи до поверхні основи варіювалася в діапазоні від 40 **мм** до 120 **мм**.

5 Порядок виконання вимірювань

5.1 Приготування розчинів

Якщо інше не зазначене, наведені розчини стабільні протягом 6 місяців при температурі нижче 25°C .

- 5.1.1 Спиртовий розчин диметилгліоксиму, 0,8 % (мас.). 0,8 $\pm 0,05$ г диметилгліоксиму по п. 3.6 розчиняють в етанолі по п. 3.7 та доводять об'єм до 100 **см**³.
- 5.1.2 Штучний піт. В 2-літровий стакан вносять 1 $\pm 0,02$ г сечовини по п. 3.5, 5 $\pm 0,1$ г натрій хлориду по п. 3.3 та 1,13 $\pm 0,02$ г (940 **μл** ± 20 **μл**) молочної кислоти по п. 3.4. Додають 1000 **см**³ деіонованої води по п. 3.1 та перемішують. За допомогою pH -метра або індикаторного паперу по п. 4.5 шляхом додавання при перемішуванні по краплях розчину аміаку по п. 3.2 доводять pH до $6,5 \pm 0,2$. Штучний піт є стабільним протягом 6 місяців при умові зберігання в темному місці в закритому контейнері при температурі нижче 8°C .

ПРИМІТКА – Краще користуватися pH -метром, а не індикаторним папером.

5.1.3 Дитіооксамид, 0,5% (об.) спиртовий розчин. Зважують $0,5 \pm 0,05$ г дитіооксамиду по п. 3.9, розчиняють його в етанолі по п. 3.7 та доводять до 100 см^3 .

5.1.4 Буферний розчин натрій ацетату, $pH = 4.5$. Зважують 5,6 г тригідрату натрій ацетату по п. 3.10 і додають $2,4 \text{ см}^3$ льодяної ацетатної кислоти по п. 3.11. Розчиняють у воді і доводять об'єм до 10 см^3 .

5.2 Підготовка зразка

5.2.1 Поверхнями, що підлягають випробуванню, вважають такі, що вступають в безпосередній тривалий контакт із шкірою. Поверхню виробу, що підлягає випробуванню, очищають етанолом по п. 3.7 з використанням палички з ватним тампоном по п. 4.4.

ПРИМІТКА 1 – Стадія очистки ставить за мету видалення поверхневих забруднень та виділень шкіри, що потрапили на неї при обробці, але не будь-яких захисних покриттів. Однак, при цьому важливо убити будь-які нікелеві солі, присутні на поверхні, що випробується. Якщо в умови визначення входить виявлення присутності поверхневих включень нікелю, стадію очистки не застосовують.

ПРИМІТКА 2 – Виріб може складатися з деталей, виготовлених з різних матеріалів, кожен з яких може потребувати окремого випробування в разі, якщо він знаходиться в безпосередньому тривалому контакті із шкірою.

ПРИМІТКА 3 – Наявність об'єктів із вмістом нікелю (скріпок, заклепок, монет, тощо) помилково може дати позитивні результати у випадках, коли ці об'єкти вступають в контакт з випробуваними виробами, поверхнями, присутніми на руках реагентами. Цю можливість слід виключити запобіганням наявності об'єктів із вмістом нікелю, миттям рук перед виконанням тестів та проведенням холостих дослідів.

5.2.2 Наявність покриттів, таких, як фарби, лаки та електролітичні покриття, може заважати виявленню об'єкту, що вилуговуватиме нікель. Відповідно, для оцінки рівня вилугування нікелю слід проводити абразивну зачистку поверхні перед випробуванням, особливо, коли при тестуванні незачищеного виробу був отриманий негативний результат (див. п. 6.2). Зачистку можна проводити наждачними папером або іншим матеріалом, що не містить нікелю.

УВАГА Ця операція може привести до пошкодження виробу.

ПРИМІТКА – При отриманні в цих умовах позитивного результату, необхідно провести випробування згідно з вимогами стандарту EN 12472 з метою визначення відповідності вимогам Директиви ЄС 94/27/ЄС.

5.3 Методи випробування

5.3.1 Особа, що проводить випробування, повинна мати нормальне сприймання кольорів з тим, щоб мати змогу розрізнити червоний та рожевий кольори.

5.3.2 Там, де це необхідно, слід провести перевірку тестових розчинів, проводячи тестові випробування на поверхні, з якої нікель вилугується, наприклад, на мідно-нікелевій монеті.

5.3.3 При проведенні будь-якого з типів випробувань – попередніх по п. 5.3.4 та/або лабораторних по п. 5.3.5 або польових по п. 5.3.6 необхідно:

а) Якщо при проведенні попередніх випробувань був отриманий позитивний результат (поява червоного забарвлення), не проводити наступні випробування за виключенням випадків, коли є підозра на присутність заліза (див. п. 5.3.8);

б) Якщо при проведенні попередніх випробувань був отриманий негативний результат (відсутність червоного забарвлення), провести лабораторний тест по п. 5.3.5, або польовий по п. 5.3.6.

ПРИМІТКА – Попередні випробування можуть дати позитивний результат тільки при появі солей нікелю, або при випробуваннях виробу без слідів попередньої корозії (див. Статтю 2).

5.3.4 Для попереднього визначення факту вилугування нікелю змочують паличку з ватним тампоном по п. 4.4 однією або двома краплями розчину диметилглюксиму по п. 5.1.1 та однією краплею розчину аміаку по п. 3.2. Тампон перевіряють на відсутність забарвлення. Поверхню, що підлягає випробуванню, протягом 15 секунд із зусиллям натирають ватним тампоном. Поміщають вату на білий фон. Поява червоного забарвлення від слабо-рожевого до темно-вишневого відтінку свідчить про наявність вилугування нікелю.

- 5.3.5** Для проведення лабораторних випробувань виріб, що випробується, поміщають на тарілку по п. 4.1 та попередньо нагрівають до приблизно 50 °С. За допомогою піпетки Пастера на поверхню, що випробується, наносять одну краплю штучного поту по п. 5.1.2. Поверхню виробу висушують в лабораторній сушильній шафі по п. 4.6 до повного видалення рідини. Температуру підтримують на рівні 50 ± 3 °С. Час висушування – приблизно 15 хвилин. Тест на нікель, залежно від обставин, виконують в умовах пунктів 5.3.7, 5.3.8 або 5.3.9.
- 5.3.6** Для проведення польових тестів виріб поміщають на тарілку по п. 4.1 та за допомогою піпетки Пастера або бутля з крапельною подачею по п. 4.3 наносять на поверхню, що випробується, одну краплю штучного поту по п. 5.1.2 і повністю висушують поверхню за допомогою фена по п. 4.7.1. За необхідності, виріб зберігають із застосуванням будь-яких придатних пристроїв. В безпосереднє сусідство із виробом, що випробується, поміщають термометр по п. 4.2. Температура не повинна перевищувати 50 °С.

Як альтернатива, виріб, що випробується, може висушуватися теплом електричної лампи з використанням обладнання, описаного в п. 4.7.2. Електролампу включають та дають розігрітися. Піднімають або опускають патрон лампи для досягнення постійної температури приблизно в 50 °С безпосередньо над розташованою під лампою поверхнею. Виріб попередньо розігрівають протягом 10 хвилин, після чого на поверхню, що випробується, наносять одну краплю штучного поту. Дають поверхні повністю висохнути.

Тестують поверхню на рівень вилугування нікелю (5.3.7).

- 5.3.7** Випробування на рівень вилугування нікелю: виробу дають охолонути протягом приблизно 5 хвилин. Змочують паличку з ватним тампоном по п. 4.4 однією або двома краплями розчину диметилгліоксиму по п. 5.1.1 та однією краплею розчину аміаку по п. 3.2. Перевіряють на відсутність забарвлення. Протягом приблизно 5 секунд поверхню, що випробується, обережно протирають ватним наконечником. Розглядають паличку на білому фоні. Поява червоного забарвлення від слабо-рожевого до темно-вишневого відтінку свідчить про наявність вилугування нікелю.

Визначення нікелю за допомогою індикаторного паперу: Виробу дають охолонути та відразу ж на висушені солі наносять одну краплю розчину аміаку по п. 3.2. На 5 секунд поміщають стрічку індикаторного паперу по п. 3.6 на досліджувану поверхню. Розглядають стрічку на білому фоні. Поява червоного забарвлення від слабо-рожевого до темно-вишневого відтінку свідчить про наявність вилугування нікелю.

ПРИМІТКА – Внаслідок корозії, викликаній штучним потом, та утворенням солей на поверхні, для проведення випробувань по п. 5.3.7 потребує менше часу та меншого тиску, ніж при виконанні попереднього тестування в умовах п. 5.3.4.

- 5.3.8** Перевірка на заважання з боку феруму (тільки лабораторні тести): при випробуваннях виробів з неіржавіючої сталі або інших виробів із вмістом заліза присутність йонів двовалентного феруму може призвести до появи забарвлення від червоного до рудо-коричневого відтінку, поява якого може завадити визначенню нікелю. З метою виключення впливу феруму, випробування в умовах п. 5.3.7 модифікують наступним чином. Після того, як виріб охолоне протягом приблизно 5 хвилин, ватний наконечник на паличці по п. 4.4 змочують однією-двома краплями розчину диметилгліоксиму по п. 5.1.1 та однією краплею розчину аміаку по п. 3.2. На поверхню, що підлягає випробуванню, наносять краплю водню пероксиду по п. 3.8. Таким чином йони двовалентного феруму (Fe^{2+}) переводяться в йони тривалентного феруму (Fe^{3+}). Акуратно протирають поверхню ватним наконечником протягом 5 секунд. Розглядають паличку на білому фоні. Поява рудого забарвлення свідчить про наявність вилугування нікелю. Поява інших кольорів може маскувати блідо-рожеве забарвлення і таким чином маскувати присутність нікелю.

ПОПЕРЕДЖЕННЯ 30 %-ний (об.) розчин водню пероксиду – корозійна рідина і може викликати опіки. При контакті із займистими матеріалами може викликати появу полум'я.

При використанні стрічок індикаторного паперу в результаті їхнього знаходження на повітрі протягом 15 хвилин окислення може відбутися внаслідок контакту з киснем повітря, а не бути наслідком нанесення на поверхню розчину водню пероксиду.

ПРИМІТКА – Деякі види індикаторного паперу містять агенти, що маскують присутність феруму. Для отримання більш детальної інформації звертайтеся до інструкцій виробників.

5.3.9 Підтвердження факту вилугування нікелю: За бажанням, факт вилугування нікелю з виробу може бути підтверджено повторенням дій з підготовки зразка у відповідності до вимог п. 5.2 та проведенням лабораторних тестів по п. 5.3.5. Ці дії не повинні здійснюватися безпосередньо після виконання робіт з визначення рівня вилугування нікелю по п. 5.3.7.

Об'єкту дають охолонути протягом приблизно 5 хвилин. Ватним наконечником палички, змоченим 1 краплею ацетатного буферу по п. 5.1.4 та однією-двома краплями розчину дитіооксамиду по п. 5.1.3 протягом 5 секунд акуратно протирають поверхню, що випробується. Паличку розглядають на білому фоні. Поява чорно-фіолетового забарвлення свідчить про наявність вилугування нікелю.

ПРИМІТКА – Цей вид випробувань не призначений замінити випробування з диметилглюксімом (див. п. 5.3.7) і рекомендується головним чином для отримання свідчення про факт вилугування нікелю. Однак, внаслідок того, що він дозволяє розрізнити вилугування нікелю та феруму, при випробуванні виробів із вмістом заліза, наприклад, неіржавіючої сталі, він може проводитися на додаток до робіт по п. 5.3.7 та/або 5.3.8 а також використовуватися як допоміжний при інтерпретації результатів.

6 Інтерпретація результатів

6.1 Позитивний результат

Поява червоного забарвлення з відтінками від слабо-рожевого до інтенсивно-вишневого при використанні тестів з диметилглюксімом свідчить про те, що рівень вилугування нікелю з поверхні, що випробується, вірогідно, перевищує $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ і в звіті про результати слід вказувати про позитивний результат. Поява чорно-фіолетового кольору при використанні дитіооксамиду підтверджує позитивний результат результатів випробувань з диметилглюксімом.

6.2 Негативний результат

Відсутність забарвлення при виконанні обох видів випробувань свідчить про відсутність вилугування нікелю і в звіті про результати випробувань слід вказувати на негативний результат. Однак, свідчення слід видавати з обережністю, оскільки виконувалися вони протягом нетривалого часу та в умовах, які не відповідають зазначеним в стандарті EN 1811. Остаточне підтвердження відсутності вилугування нікелю підтверджують, залежно від конкретних умов, проведенням випробувань за методиками стандартів EN 1811 або EN 12472 (після виконання робіт по методиці стандарту EN 1811).

6.3 Невизначені результати

Крім нікелю, поява забарвлення може бути викликаною такими металами, як кобальт, мідь та паладій, що може маскувати появу червоного забарвлення, пов'язаного з нікелем. Якщо отримані кольори відрізняються від червоного, слід звітувати про невизначений результат. В таких випадках бажано використовувати відповідний стандартизований метод, EN 1811 або EN 12472 (після виконання визначень за стандартом EN 1811).

7 Звіт про результати

Звіт про результати випробувань повинен містити, меншою мірою, такі відомості:

- а) Ідентифікацію зразку, в тому числі відомості про його походження, дату отримання, форму зразка.
- б) Посилання на цей документ а також різновид(и) виконаних тестів.
- в) Рівень вилугування нікелю, визначений у відповідності із вимогами Статті 6 (тобто позитивний, негативний або невизначений результат), із зазначенням частин виробу, які піддавалися випробуванню.
- г) Будь-які відхилення від процедури випробувань.
- д) Будь-які особливі явища, що мали місце під час випробувань.
- е) Дату випробувань.
- є) Підпис виконавця.

Бібліографія

Директива Європейського парламенту та Ради Європи 94/27/ЕС від 30 червня 1994 р., видана на дванадцять змін Директиви 76/769/ЕЕС із зближення законодавств, положення та адміністративні документи країн-членів ЄС стосовно обмежень маркетингу та використання деяких видів небезпечних речовин та препаратів, *Офіційний журнал Європейського Союзу (ОJ) № L 188, 22.7.1994, стор. 1*

[1] EN 1810:1998 Збірні вироби, що проколюють тіло – Стандартний метод визначення вмісту нікелю методом атомно-абсорбційної спектроскопії

[2] EN 1811:1998 Стандартний метод визначення рівня вилугування нікелю з продуктів, що знаходяться в безпосередньому тривалому контакті із шкірою

[3] EN 12472:1998 Метод імітування зносу та корозії при визначенні рівня вилугування нікелю із виробів з покриттям

ПРИМІТКА Зазначені стандарти зареєстровані в Офіційному журналі Європейського Союзу в якості гармонізованих (ОJ) №. С 205, 20.7.1999, стор. 5.

ЄВРОПЕЙСЬКИЙ СТАНДАРТ EN 1811

Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin

Арбітражний метод визначення ступеню вилуговування нікелю з продуктів, призначених для використання в тривалому контакті із шкірою

Цей Європейський стандарт затверджено CEN (Європейським комітетом з питань стандартизації) 10 жовтня 1998 р.

Вступ

Про небажані реакції шкіри на контакт з нікелем відомо багато десятиріч. Нікель на даний час в Європі є найчастішою причиною виникнення контактної алергії. Алергічну реакцію на нікель має 10-20 % жіночого населення. Абсорбція шкірою йонів нікелю, які вилуговуються з деяких матеріалів з його вмістом при тривалому безпосередньому контакті із шкірою викликає сенсibilізацію. Подальша експозиція розчинних солей нікелю призводить до виникнення контактних дерматитів. Відомо, що виникнення сенсibilізації до нікелю вимагає більш високих рівнів експозиції, ніж ті, за яких алергії виникають у вже сенсibilізованих осіб. Для окремих осіб характерні широкі варіації в ступіні чутливості до нікелю. Ця характерна для всього світу медична проблема викликала необхідність нагального впровадження ряду заходів, направлених на зменшення частоти її прояву. В числі їх знаходиться цей стандарт, направлений на впровадження модельних хімічних методів передбачення реакції шкіри на тривалий прямий контакт виробів із вмістом нікелю, які, наскільки це можливо, корелюють з неоднозначною біологічною реакцією людей. Стандарт встановлює метод визначення кількості вилугуваного нікелю з виробу, зануреного на один тиждень у штучний піт. Це є першою спробою стандартизувати метод випробувань, який раніше використовувався в наукових дослідженнях. Вірогідно, знадобиться невдовзі його переглянути у світлі отриманого досвіду. В стандарті також описані методи підготовки до випробувань стандартних матеріалів, призначених допомогти лабораторії досягти прийнятної точності.

Обмежені клінічні дослідження з залученням чутливих до нікелю осіб, проведені із застосуванням невеликої кількості сплавів із вмістом нікелю, а також виробів з нікелевим покриттям, показали, що верхня та нижня межа результатів, отриманих сучасними аналітичними методами, добре кореспондують з отриманою алергічною реакцією. Проведені дослідження дозволили встановити схвалене Європейським парламентом та Директивою Ради Європи 94/27/ЕС граничне дозволене значення ступіні вилугування нікелю в 0,5 мікрограмів з квадратного сантиметра на тиждень. Для упевнення в тому, що з європейської торгівлі вилучені всі вироби, з яких нікель вилугується в кількостях, близьких до цього значення, з метою внесення поправки на внутрішні складності методу випробування до отриманих чисельних результатів, особливо у випадку дослідження виробів складної форми, додають $0.1 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$. Матеріали, які після внесення цієї поправки визнаються за такі, що викликають сенсibilізацію, в подальший обіг не допускаються. Впровадження цього стандарту, як очікується, значно зменшить розвиток нікелевих контактних дерматитів. Досвід його використання та дані наступних епідеміологічних та клінічних досліджень сприятимуть удосконаленню методів випробування та/або інтерпретації результатів випробувань.

1 Галузь застосування

Цей Європейський стандарт встановлює методику імітування ступеню вилугування нікелю з виробів, призначених до використання в тривалому прямому контакті із шкірою з метою виявлення, чи ступінь вилугування нікелю з цих виробів не перевищує значення $0.5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$.

2 Принцип

Виріб, якій підлягає випробуванню на ступінь вилугування нікелю, на один тиждень вносять в розчин штучного поту. Концентрацію розчиненого нікелю визначають методом атомно-абсорбційної спектроскопії, спектрометричним методом з індукційною плазмою, або іншим прийнятним аналітичним методом. Ступінь вилугування нікелю виражають в розмірності мікрограмів на квадратний сантиметр на тиждень ($\mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$).

3 Реагенти

Якщо не вказано інше, всі реагенти повинні мати кваліфікацію "чистий для аналізу" або кращу, та не повинні містити нікелю.

3.1 Деіонована вода У дволітровий стакан високої форми наливають деіоновану воду із питомою електропровідністю 1 мікросіменс на сантиметр. Проводять аерування води, для чого через корок до дна стакану пропускають трубку для підводу газу, на кінці котрої розміщений скляний пористий фільтр (фільтр Шотта № 1), і протягом 30 хвилин пропускають через неї очищене від масла повітря із швидкістю $150 \text{ см}^3/\text{хв}$.

3.2 Натрій хлорид

3.3 DL-молочна кислота, $\rho = 1,21 \text{ г}/\text{см}^3$, $>88 \%$ (мас.)

3.4 Сечовина

3.5 Розчин аміаку, $\rho = 0,91 \text{ г}/\text{см}^3$, 25 % (мас.)

3.6 Розведений розчин аміаку, 1 % (мас.). 10 см^3 аміаку по п. 3.5 вносять в стакан ємністю 250 см^3 , в якому знаходиться 100 см^3 деіонованої води. Перемішують та охолоджують до кімнатної температури. Розчин переносять в мірну колбу ємністю 250 см^3 та доводять до мітки деіонованою водою.

3.7 Нітратна кислота, $\rho = 1,40 \text{ г}/\text{см}^3$, 65 % (мас.)

3.8 Розведена нітратна кислота, приблизно 5 % (мас.). 30 см^3 нітратної кислоти по п. 3.7 вносять в стакан ємністю 500 см^3 , в якому знаходиться 350 см^3 деіонованої води. Перемішують та охолоджують до кімнатної температури. Розчин переносять в мірну колбу ємністю 500 см^3 та доводять до мітки деіонованою водою.

3.9 Розчин для знежирення. В 1000 см^3 води розчиняють 5 г поверхнево активного агенту аніонітного типу, такого, як натрію додецилбензосульфат, або натрій алкіларилсульфонат. Може бути використаний відповідним чином розведений товарний нейтральний детергент.

3.10 Мастило або лак (призначені для нанесення покриттів), здатні захистити поверхню від вилугування нікелю. На поверхню зразку, для запобігання вилугування нікелю з поверхні, яка має таку властивість, в однакових умовах наносять один або більшу кількість шарів мастила або лаку та в умовах Статті 6 (див. Додаток "С") проводять випробування на ступінь вилугування нікелю.

4 Апаратура

4.1 рН-метр, точність визначення $\pm 0,02$ одиниці рН.

4.2 Аналітичний спектрометр, точність визначення $0,01 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Перевага надається оптичному емісійному спектрометру з індуктивною плазмою, або атомно-абсорбційному спектрометру з електротермічним способом атомізації.

4.2.1 Мінімальна точність. Стандартне відхилення оптичної густини в 10 визначеннях з використанням калібрувального розчину максимальної концентрації в $0,05 \text{ мг}/\text{дм}^3$ не повинне перевищувати 10 %.

4.2.2 Границя визначення. За границю визначення визнають подвійну величину стандартного відхилення 10 визначень величини поглинання матричного розчину, в якому містяться всі компоненти та нікель в кількості, обраній таким чином, щоб поглинання розчину дещо перевищувало відповідний показник калібрувального розчину. Границя визначення нікелю в матричному розчині, як і в кінцевому розчині для випробувань, не повинна перевищувати $0,01 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

4.3 Термостатована водяна баня або сушильна шафа, здатні підтримувати температуру (30 ± 2)

°C.

4.4 Ємність з кришкою, обидві частини якої складаються з вільного від нікелю неметалевого стійкого до дії нітратної кислоти матеріалу, наприклад, скла та/або поліпропілену, та/або політетрафторетилену, та/або полістиролу. Зразок має бути підвишеним в рідині за допомогою утримувача, виготовленого з того ж матеріалу, з тим, щоб мінімізувати контакт поверхні зразка по п. 5.1.1 із стінками та дном ємності. Розмір та форма ємності та утримувача повинні вибиратися таким чином, щоб мінімізувати об'єм, достатній для повного покриття випробуваного об'єкту тестовим розчином.

Для того, щоб виключити потрапляння в розчин з ємності та утримувача найменших кількостей нікелю, вони повинні попередньо бути підготовлені не менш, ніж 4-годинним витриманням в розведеній нітратній кислоті по п. 3.8. Після кислотної обробки, ємність та утримувач промивають деіонованою водою та висушують.

5 Зразки

5.1 Поверхня зразка

5.1.1 Поняття площі зразка. Аналізуються тільки ті поверхні виробу, які вступають в тривалий прямий контакт із шкірою. В даному стандарті ці поверхні називають "площа зразка".

5.1.2 Визначення площі зразка. Визначення площі зразка здійснюють в розмірності квадратних сантиметрів і розраховують з проекції площі зразка в припущенні, що виріб піддавався зносу або використовувався за призначенням (див. Додаток С). З метою досягнення необхідної ступіні аналітичної чутливості, необхідно випробовувати не менш, ніж $0,2 \text{ см}^2$ поверхні зразка. За необхідності, для отримання мінімальної поверхні випробуванню піддається декілька аналогічних зразків.

ПРИМІТКА: Якщо виріб випробовують на визначення його відповідності вимогам Директиви 94/27/ЕС, точність визначення площі поверхні зразка залежить від ступіні вилугування нікелю з цього виробу. Чим ближче отримане значення до встановленого Директивою граничного значення $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$, тим точніше слід розраховувати поверхню.

5.1.3 Площі, відмінні від поверхонь зразка. Для запобігання вилугуванню нікелю з поверхонь, відмінних від поверхонь зразка, їх слід видалити або захистити від контакту з тестовим розчином. Цього можна досягти після знежирювання (див. розділ 5.2) за допомогою, наприклад, накладання одного або більшої кількості покриттів мастила або лаку, які забезпечували б захист від вилугування нікелю (3.10). В Додатку С наведені рекомендації по способах нанесення покриттів або захисту поверхонь перед початком випробувань. Якщо видалити або захистити всі поверхні крім поверхні зразка не можна, як наприклад у випадку годинникових браслетів, ці незахищені поверхні слід враховувати як частину поверхні зразка.

ПРИМІТКА: Якщо в результаті випробувань будуть задіяні і не необхідні для отримання коректних результатів поверхні, а ступінь вилугування нікелю буде визначена як неприйнятна, слід розібрати виріб та піддати випробуванням на ступінь вилугування нікелю будь-які внутрішні компоненти поверхні. Якщо ступінь вилугування нікелю з таких внутрішніх поверхонь є значною, може бути доцільним випробувати їх зовнішні поверхні в припущенні, що вони є доступними, або ж слід дослідити матеріал, з якого вони виготовлені (Додаток D).

5.2 Підготовка зразка

Зразок акуратно полощуть при кімнатній температурі протягом 2 хвилин в розчині для знежирювання по п. 3.9, ретельно промивають в деіонованій воді та висушують. Після знежирення, вироби беруть пластиковими щипцями або чистими захисними рукавицями.

ПРИМІТКА: Стадія очистки має на меті видалити мастила, що потрапили ззовні, а також шкірні виділення, які потрапили при роботі із зразком, але ж не будь-які захисні покриття. При цьому також важливо видалити будь-які нікелеві забруднення, які можуть бути присутніми на поверхні зразка. Якщо в умови випробувань включена необхідність визначити вміст поверхневого нікелю, стадію очистки виключають. Слід мати на увазі, що виключення стадії очистки може вплинути на результати визначення ступіні вилугування нікелю з виробу.

5.3 Контрольний диск

З метою контролю якості виконання робіт з визначення ступіні вилугування нікелю, може бути використаний контрольний диск (див. Додатки А та В).

Перед кожним його використанням слід упевнитися, що обидві сторони диску зачищені. З кожної сторони за допомогою наждачного паперу спочатку № 600, а після того № 1200, слід зчистити мінімум 0.05 мм. Після цієї операції диск в умовах п. 5.2 знежирюють тим же чином, що й зразок.

6 Порядок виконання робіт

6.1 Приготування розчину для випробувань

Випробувальний розчин моделює піт і складається з деіонованої аерованої води по п. 3.1, в якій розчинені:

- 0,5 % (мас.) натрій хлориду по п. 3.2;
- 0,1 % (мас.) молочної кислоти по п. 3.3;
- 0,1 % (мас.) сечовини по п. 3.4, а також
- 1%-ний водний розчин аміаку по п. 3.6.

В стакан ємністю 1000 см³ вносять (1,00 ± 0,01) г сечовини, (5,00 ± 0,01) г натрій хлориду та (940 ± 20) мікролітрів молочної кислоти. Додають 900 см³ свіжоприготованої деіонованої аерованої води по п. 3.1 і перемішують до повного розчинення реагентів. У відповідності до інструкції з користування, калібрують рН-метр з використанням свіжоприготованих буферних розчинів. Занурюють вимірювальний електрод у тестовий розчин. Акуратно перемішують та повільно додають розведений розчин аміаку по п. 3.6, поки не буде досягнуте стабільне значення рН = (6.50 ± 0.10). Переносять розчин у мірну колбу ємністю 1000 см³ та доводять до мітки деіонованою аерованою водою. Перед використанням упевнюються в тому, що рН тестового розчину знаходиться в діапазоні між 6.40 і 6.60. Тестовий розчин використовують протягом 3 годин після приготування.

6.2. Проведення робіт з визначення рівня вилугування

6.2.1 Зразок на підвісці вносять в ємність для випробування по п. 4.4 і додають тестовий розчин в кількості приблизно 1 см³ на 1 см² поверхні зразка. Підвішений зразок повинен бути повністю зануреним в рідину. Однак, нема необхідності в зануренні поверхонь, захищених мастилом або лаком. Мінімальна кількість доданого тестового розчину повинна становити 0.5 см³ незалежно від поверхні зразка. Записують поверхню зразка та об'єм тестового розчину. Щільно закривають ємність кришкою з метою запобігання випаровуванню тестового розчину. Встановлюють ємність на 168 годин в термостатовану водяну баню або сушильну шафу по п. 4.3 з температурою (30 ± 2) °С, що знаходиться в умовах запобігання струшуванню та перемішуванню.

Якщо проводять контроль за допомогою контрольного диска по п. 5.3, його занурюють в 3 см³ тестового розчину та поводяться з ним таким же чином, що і з зразком.

6.2.2 Через тиждень виймають зразок з тестового розчину та промивають його невеликою кількістю деіонованої води. Промивні води додають до тестового розчину. Кількісно переносять тестовий розчин у промиту кислотою мірну склянку підходящого розміру (див. примітку). Для запобігання висадження розчиненого нікелю, додають розведену нітратну кислоту по п. 3.8 та деіоновану воду так, щоб після доведення об'єму води у мірній склянці до мітки (V см³) отримати концентрацію нітратної кислоти приблизно 1 %. Мінімальний об'єм, до котрого має бути доведений тестовий розчин – 2 см³.

ПРИМІТКА: при виборі об'єму мірної колби до уваги приймають чутливість приладів для визначення вмісту нікелю (див. п. 4.2).

6.3 Визначення нікелю

Визначення вмісту нікелю в тестовому розчині здійснюють за допомогою аналітичного спектрометра (див п. 4.2).

6.4 Кількість паралельних

Там, де це можливо, визначення слід проводити не менш, ніж з двома ідентичними зразками.

6.5 Холості проби

Одночасно з випробуванням зразків, слід виконують дві паралельні холості проби в ідентичних ємностях з такими ж утримувачами. Процедура проведення повинна бути ідентичною за винятком того, що

у ємності не будуть завішені зразки. Використовують ідентичні кількості тестового розчину, промивної води та розведеної нітратної кислоти.

7 Розрахунки

7.1 Ступінь вилуговування нікелю

Кількість вилугованого із зразка нікелю, d , виражають в розмірності мікрограмів з квадратного сантиметру на тиждень ($\mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$) і розраховують за рівнянням:

$$D = [V \times (C_1 - C_2)] / 1000 \times a$$

де: a – поверхня зразка, що випробується, в квадратних сантиметрах (см^2);
 V – об'єм розведеного тестового розчину в кубічних сантиметрах (см^3);
 C_1 – концентрація нікелю в розведеному тестовому розчині через 1 тиждень в мікрограмах на кубічний дециметр ($\mu\text{г}/\text{дм}^3$);
 C_2 – середнє значення концентрації нікелю в холостих розчинах через 1 тиждень в мікрограмах на кубічний дециметр ($\mu\text{г}/\text{дм}^3$).

7.2 Обробка результатів

До результатів визначення за методикою п. 7.1, d , додають $0,1 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$, отримуючи аналітичну величину з поправкою.

Зразок вважається таким, з якого вилугоується нікель в кількості більш, ніж $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$, у випадку, коли величина з поправкою є більшою від $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$.

ПРИМІТКА: Через те, що встановлений даним стандартом метод не є точним, фактор поправки є необхідним для урахування впливу на результати аналізу зазначених в Додатку А факторів, в тому числі характерних особливостей виконання робіт в міжлабораторних експериментах.

8 Звіт про результати випробувань

Звіт про результати випробувань повинен містити наступну інформацію:

- а) відомості про зразок, в тому числі дату його отримання і форму знаходження;
- б) порядок відбору проби;
- в) посилання на даний стандарт, наприклад EN 1811;
- г) описання зразка, в тому числі розмір його поверхні в квадратних сантиметрах;
- д) об'єм використаного тестового розчину;
- е) для кожного з визначень кількість вилугованого нікелю та її значення з поправкою;
- є) якщо необхідно, подробиці або будь-які відхилення від наведеного стандартного методу;
- ж) будь-які незвичні особливості впродовж випробувань;
- з) дати початку та закінчення випробувань;
- и) відомості про лабораторію, що виконала аналіз;
- і) підпис керівника лабораторії та виконавця.

Додаток А (Інформаційний)

Статистична невизначеність процедури випробувань та інтерпретації результатів

Більшість хімічних методів випробувань направлені на вимірювання загальної кількості речовини матеріалу. Це зазвичай дає можливість отримати точні результати, які знаходяться в тісній статистичній відповідності з результатами інших лабораторій, оскільки направлені на визначення абсолютної дійсної величини.

Для того, щоб визначити межі використання нікелю у відповідності з Нікелевою директивою ЄС¹, цим стандартом встановлено метод вимірювань швидкості його вилугування з виробу. За цим хімічним методом результат залежить від специфічних умов випробування, тому результат не характеризує абсолютно вірне значення. Відповідно, задача отримання тісної абсолютної відповідності результатів різних лабораторій, які здійснюють випробування на визначення швидкості міграції (або вилугування) нікелю є більш складною задачею.

Це ілюструється статистичною інформацією європейських міжлабораторних тестів, проведених з використанням більш ранньої версії даного методу, проведених в 1993 році відповідно до вимог стандарту ISO 5725. Сім лабораторій проводили визначення з використанням двох зразків з відомою поверхнею та швидкістю вилугування нікелю близько $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ та $1,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$. Було встановлено, що різниця в результатах паралельних визначень в межах однієї лабораторії досягає 22 %, а між лабораторіями – 45 %. Більш того, відмінність результатів зростає приблизно втричі при приведенні результатів до 95 %-ного рівня довірчої вірогідності (тобто повторюваність $r = 0,33 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$, а відтворюваність $R = 0,68 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ при граничному значенні $1,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$).

Такий рівень невизначеності створює проблеми для виробників та владних органів у випадках, коли результати випробувань є близькими до граничного встановленого Директивою дозволеного рівня. В таких випадках неможливо із статистичної точки зору стверджувати із впевненістю про відповідність чи невідповідність виробу. Це неминуче веде до протиріч в інтерпретації результатів.

При проведенні визначень в стандартних умовах, відсутній взаємозв'язок вмісту нікелю у виробі чи препараті та ступіні його вилугування в розчин. Відповідно, визначення загального вмісту нікелю не дає змоги обробити результати і вирахувати рівень вилугування нікелю.

Параметрами, які найбільш вірогідно впливають на результати визначення рівня вилугування, є площа поверхні, ефективність знежирюючого агенту та будь-які гальмівні ефекти змін температури та складу штучного поту, в особливості варіації вмісту кисню під час випробувань, вібрації або перемішування під час витримки, співвідношення поверхні зразку та об'єму штучного поту, а також спосіб завішування зразка в тестовий розчин. На результати випробувань також впливають дефекти поверхні.

Використання сертифікованих стандартних матеріалів повинне покращити статистичне узгодження результатів випробувань різних лабораторій, однак це приведе до ускладнень у випадках необхідності прийняття рішення про невідповідність або невідповідність виробу при отриманні результатів, близьких до граничного значення $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$. Стандартні матеріали повинні використовуватися лише для виконання перевірок якості роботи (див. Додаток В).

Описаний в даному стандарті порядок випробувань, коли результати отримані різними лабораторіями відрізняються до 120 % ($CV_R = 45\%$) при використанні гомогенних матеріалів простої форми, зазвичай вважаються технічно неприйнятними для використання методу в якості арбітражного. На практиці, однак, більшість виробів чітко чи відповідають, чи не відповідають встановленому рівню і тільки у порівняно невеликій кількості тестів результат потрапляє в зону невизначеності. В таких випадках важливо, щоб лабораторії інтерпретували результати однаковою чиною.

Для досягнення однаковості в інтерпретації результатів випробувань, в методику стандарту необхідно внести поправку. Її слід вносити у всі результати випробувань, яка б техніка не використовувалася при остаточному визначенні. Наведені вище статистичні дані вказують на те, що значення $0,4 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ буде при ідеальних умовах випробувань потрапляти в точно визначену зону, де при вивченні гомогенних зразків рівень вилугування нікелю в $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ буде визначатися з 95 %-ним рівнем довірчої ймовірності у всіх лабораторіях. Тим не менше, загальна відсутність досвіду в

¹ Директива Європейського парламенту та Ради Європи 94/27/ЕС від 30 червня 1994 р. (Опублікована в Офіційному журналі Європейського товариства за № L 199 від 22 липня 1994 року)

аналізі циркулюючих в торгівлі зразків, поєднана із складностями у вимірюванні поверхні зразку та наявністю поверхонь, відмінних від поверхні зразку, підтверджує необхідність введення при інтерпретації результатів поправочного фактору $0.1 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$.

Порядок внесення поправки в результати аналізу описаний в Статті 7.

Підхід, який і значному ступіні співпадає з наведеним, здійснюється при виконанні робіт згідно із стандартом EN 71-3 : 1994

Додаток В (Інформаційний)

Правила виготовлення та підготовки стандартного матеріалу

Для приготування стандартного матеріалу слід сплавляти не менш, ніж 1 кілограм матеріалу. Золото (99,99 %), мідь (99,9 %), нікель (99,9 %) та цинк (99,9 %) зважують з точністю $\pm 0,1 \text{ г}$ в кількостях, необхідних для отримання наступної композиції:

Елемент	Вміст, % (мас.)
Au	76,0
Cu	16,0
Ni	6,0
Zn	2,0

Як альтернативу, для приготування стандартного матеріалу можна використовувати готовий сплав наступного складу:

Елемент	Вміст, % (мас.)
Cu	66,7
Ni	25,0
Zn	8,3

та сплавляти 24 % (мас.) цього сплаву з 76 % (мас.) золота.

Після змішування, метали сплавляють в керамічному тиглі, бажано в печі з індукційним нагрівом під вакуумом або під подушкою захисного газу.

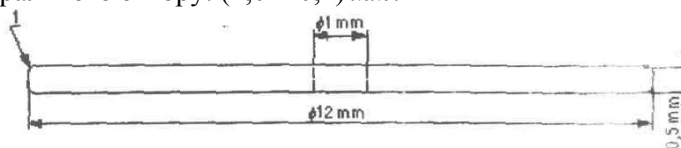
Після гомогенної плавки сплав виливають в чавунну ізложницю бажано шаром товщиною 8 мм. Після охолодження на повітрі до кімнатної температури, відливку очищають щіткою із застосуванням лужного розчину для знежирення. Для гомогенізації сплаву, відливку після цього протягом 15 хвилин випалюють при температурі 800 °С в атмосфері захисного газу. Після охолодження до кімнатної температури сплав прокатують в холодному стані. Кратність зменшення товщини повинна бути найбільш можливою, але не менш, ніж 50 %.

Гомогенність сплаву підтверджують аналізом двох зразків, відібраних з протилежних кінців та сторін відливки. Варіації кінцевого складу не повинні перевищувати $\pm 0,1 \%$ для золота та $\pm 0,2\%$ для міді, нікелю та цинку, відповідно.

Проміжне прожарювання здійснюють при температурі 800 °С протягом 15 хвилин в атмосфері захисного газу. Після кожного прожарювання матеріал повільно охолоджують в атмосфері захисного газу з 800 °С до приблизно 550 °С (швидкість охолодження приблизно 50 °С/хв.) з наступним закалюванням методом занурення у воду. При виконанні останнього холодного прокатування із кратністю зменшення товщини на приблизно 70 % необхідно досягти остаточної товщини 0,5 мм. Після цього протягом 15 хвилин здійснюють фінішне прожарювання при 800 °С. На цій останній стадії твердість листа за Віккерсом повинна дорівнювати $(190 \pm 5) \text{ HV}$.

Поверхню листа зачищають вологим наждачним папером № 1200. З листа висікають диски та закругляють їх кромки. Розміри дисків становлять.

- діаметр: $(12,0 \pm 1,0)$ мм;
- товщина: $(0,5 \pm 0,1)$ мм;
- діаметр центрального отвору: $(1,0 \pm 0,2)$ мм.



1 – закруглені кромки

Рисунок 1: Диск

При проведенні випробувань згідно з вимогами цього стандарту, готовий стандартний матеріал повинен характеризуватися (без поправки) швидкістю вилугування нікелю $(0,4 \pm 0,2)$ $\mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$.

Попередження: Всі операції повинні здійснюватися за умов попередження можливості забруднення поверхні нікелем. Диски можуть бути використаними декілька разів. Перед кожним виконанням аналізу на вилугування нікелю їх зачищають з кожного боку за допомогою вологого наждачного паперу № 600, після чого слідує зачистка папером № 1200 (див. п. 5.3).

Додаток С (Інформаційний)

Ідентифікація та визначення площі зразка, покриття несуттєвих поверхонь

С.1 Ідентифікація та визначення площі зразку

При ідентифікації площі зразку до уваги має бути прийнята еластичність шкіри та спосіб контакту виробів із шкірою. Якщо поверхні складаються з однакового матеріалу(ів), до уваги для випробування приймають всю поверхню (незалежно від того, чи вся вона знаходиться в прямому та тривалому контакті із шкірою), оскільки в процесі визначення і ізоляції несуттєвих поверхонь можуть трапитися похибки.

Якщо вироби складаються із з'єднаних в єдине ціле елементів круглого дроту (діаметр < 3 мм), як, наприклад, ланцюжки або браслети, при розрахунку площі поверхні слід враховувати проекції всіх значних поверхонь, за винятком випадків, коли дріт проходить крізь шкіру і можна розрахувати фактичну поверхню.

Можна вважати, що вироби з деталей квадратної, прямокутної, овальної форми, тощо, їх секції або круглий дріт (діаметр ≥ 3 мм) заглиблюються в шкіру по всій довжині виробу на 2 мм. Рівним чином, якщо поверхня частини виробу, яка знаходиться в контакті із шкірою, містить виїмки або заглиблення розміром ≤ 2 мм, їх виступаючі поверхні повинні додаватися до поверхні зразку.

Можна вважати, що поверхня зразку виробів, виготовлених головним чином з листового матеріалу, наприклад, корпуси годинників, деякі види медальйонів, проектується на незжату поверхню шкіри всіма своїми деталями і заглиблюється в неї на 2 мм.

Дизайнери всіх виробів можуть дати пораду щодо розрахунку площі поверхні, особливо, якщо при їх розробці використовувався комп'ютерний дизайн.

Для вимірювання площі поверхні може бути використана техніка автокаталітичних покриттів.

С.2 Покриття несуттєвих поверхонь

Для ізоляції несуттєвих поверхонь можна використовувати ряд лаків, що використовують в промисловості при нанесенні гальванічних покриттів. Важливим фактором при їх виборі є:

- ефективність захисту несуттєвих поверхонь одношарового покриття від дії штучного поту;
- можливість нанесення покриття за допомогою щітки з наступною сушкою;
- наявність кольору, що робить чітко видимими будь-які пошкодження захисної поверхні в процесі випробувань;

- відсутність всмоктування штучного поту, відсутність впливу на процеси вилугування та визначення нікелю;
- чітко визначений час захисної дії;
- нешкідливість користування;
- можливість знежирення без застосування хімічних та фізичних перетворень металевої поверхні.

Додаток D (Інформаційний)

Вироби, виготовлені з матеріалів, здатних вилугувувати малі кількості нікелю

Якщо поверхня зразку складається з одного й того ж гомогенного матеріалу, можна вважати, що ступінь вилугування нікелю з поверхні зразку виробу є тією ж, що й із самого гомогенного матеріалу. Якщо виріб складається з декількох металів/сплавів, кожен з яких характеризується швидкістю вилугування нікелю менш, ніж $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$, існує велика вірогідність, що площа виробу, яка знаходиться в контакті із шкірою, також вилугує менш, ніж $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ нікелю, хоч це питання повинно перевірятися виробником при першому випадку виготовлення і періодично перевірятися на наступних стадіях виробництва.

Тим не менше, існує декілька випадків, коли швидкість вилугування нікелю з таких композицій може перевищувати $0,5 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$. Таким чином, на виробника покладена відповідальність упевнитися в тому, що це не так. До ситуацій, що можуть привести до зростання швидкості вилугування, належать:

- випадки корозії біметалевих композицій, коли сплав із вмістом нікелю знаходиться в місці площі зразку в електричному контакті з більш електропозитивним металом/сплавом. Прикладом може служити: (а) контакт пасивованої присутністю невеликої кількості хрому або великим вмістом сірки неіржавіючої сталі з більш електропозитивним металом/сплавом, такими, як золото, платина або більш високолегована неіржавіюча сталь; (б) місця пайки неіржавіючої сталі припоєм на основі срібла;
- зміна стану поверхні в результаті зварювання, пайки, або іншої термічної обробки, або пошкодження поверхні в процесі зборки;
- будь-які способи знежирювання, розмелу або поліровки, які призводять до зміну стану поверхні зразку.

При розрахунку швидкості вилугування нікелю з матеріалів, що його містять, і які можуть бути отримані у вигляді у вигляді гомогенних зразків певної форми, наприклад, дисків, до отриманих близьких до $0,4 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$ значень швидкості вилугування з поверхонь, які знаходяться в безпосередньому та тривалому контакті із шкірою, з тим, треба додати $0,1 \mu\text{г}/\text{см}^2/\text{тиждень}$. Це є необхідним для компенсації варіацій відтворюваності та повторюваності методу при розрахунку швидкості вилугування нікелю з виробі і взяття до уваги вказаних вище варіацій та похибок ідентифікації поверхонь які не впливають значно на результати, а також при випробуванні виробів нерегулярної форми.

В разі, якщо випробуванням підлягають представничі зразки матеріалу, використаного при виготовленні завершених виробів, їх слід випробувати з застосуванням тих же умов нанесення покриттів, техніки нанесення та технологічних розчинів та в той же час, що й призначених для виставлення на ринок виробів.

Додаток E (Інформаційний)

Бібліографія

EN 71-3:1994 Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements (Безпека іграшок. – Частина 3: Міграція деяких елементів)

ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results [Точність (правильність та точність) методів вимірювання та їх результати]