

УДК 620.179

Н.В. Гундобин¹, В.И. Титов¹, Л.В. Пилипенко¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В ПОКРЫТИЯХ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА ТИОПИРИНА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-8-8

Изучена возможность спектрофотометрического определения содержания палладия (от 0,2 до 2,5% по массе) в платинопалладиевых покрытиях с применением реагента тиопирина. Тиопирин образует в кислотном растворе с ионами Pd (II) комплексные соединения с характерной интенсивно окрашенной полосой поглощения ($\varepsilon=4,1 \cdot 10^4$) при $\lambda_{\max}=335$ нм. Методами изомолярных серий установлено, что в состав комплекса, образующего окраску, палладий и тиопирин в среде 0,1 н. H_2SO_4 входят в соотношении 1:3. Для проведения анализа платинопалладиевое покрытие отделяли от медной подложки, на которую оно было нанесено, путем растворения последней в растворе (1:1) HNO_3 , при этом само платинопалладиевое покрытие оставалось нерастворенным. После промывания и взвешивания покрытие растворяли при нагревании в смеси кислот HCl и HNO_3 в соотношении 3:1. После окончания пробоподготовки определяли оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda=335$ нм на спектрофотометре ПЭ-5400. В качестве «холостых» проб использовали растворы реагента соответствующей концентрации. Результаты анализа определяли по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам палладия на основе соли $PdCl_2$. Разработанная методика дает возможность определять содержание палладия в покрытиях с относительной ошибкой, не превышающей 5%.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: методика, палладий, платинопалладиевые покрытия, спектрофотометрический метод, кислоты, растворение, калибровочный график.

The possibility of spectrophotometric determination of palladium content (from 0,2 to 2,5 wt. %) in platinum-palladium coatings using thiopyrine reagent is studied. Thiopyrine forms complex compounds with a characteristic absorption band intensely stained ($\varepsilon=4,1 \cdot 10^4$) at $\lambda_{\max}=335$ nm in acid solution with Pd (II) ion. It is established by isomolar series methods that thiopyrine and palladium in 0,1 N H_2SO_4 medium are included in the complex forming coloration with 1:3 ratio. In order to analyze the platinum-palladium coating was separated from the copper substrate on which it was deposited by dissolving the latter in HNO_3 solution (1:1), while the platinum palladium coating remained undissolved. After washing and weighing the coating was dissolved in a mixture of HCl and HNO_3 acids (acid ratio of 3:1) under heating. After sample preparation, the optical density of the solution at a wavelength $\lambda=335$ nm with a spectrophotometer PE-5400 was determined. An appropriate concentration of reagent solutions was used as blank. The results are determined by the calibration curve constructed from standard solutions based on palladium $PdCl_2$ salt. The developed method makes it possible to determine the palladium content in the coating with a relative error not exceeding 5%.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 17.3. «Multi-layer heat-resistant and heat-resistant coatings, nanostructured reinforcement erosion and corrosion-resistant, wear-resistant, antifretting coating to protect the hot section

components and compressor gas turbine engines and gas turbines» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: *methods, palladium, platinum-palladium coating, spectrophotometric method, acid dissolution, the calibration graph.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В век наукоемких инновационных технологий с каждым годом увеличивается применение драгоценных и редкоземельных металлов в электронике, авиационно-космической технике, приборостроении и других направлениях, при этом современные материалы должны превосходить предыдущие и обладать новыми свойствами, которые могут обеспечить в настоящее время редкие металлы, – стабильность характеристик в экстремальных условиях эксплуатации [1–3].

Редкие и благородные металлы, к числу которых относятся палладий и платина, обладают комплексом уникальных физико-химических свойств и применимы в качестве ускорителей химических процессов в конструкционных и жаропрочных материалах, покрытиях, в электронных датчиках. Поэтому использование редких благородных и редкоземельных металлов (РЗМ) в производстве материалов авиакосмического назначения является одним из стратегических и перспективных направлений авиационного материаловедения [4–10].

Среди многих технологий производства авиационных материалов, существующих в настоящее время, интенсивно развиваются технологии нанесения покрытий, таких как теплозащитные (например, ионно-плазменные покрытия из сплава СДП-2) – для рабочих лопаток турбины высокого давления (ТВД), резко повышающие ресурс лопаток ТВД [11], а также коррозионностойкие – работающие в электронных и электротехнических приборах и изделиях. К числу последних относятся платинопалладиевые покрытия, наносимые на медную подложку. Для осуществления правильной и точной коррекции вводимого в материал покрытия палладия необходимо точно контролировать его содержание по соответствующим методикам. Существует много разных методик определения содержания палладия в различных материалах [12–16]. Известны фотометрические методы определения палладия с реагентом 2-нитрозо-1-нафтолом нитрозодифениламином, являющимся наиболее чувствительным реагентом для определения палладия с коэффициентом молярного поглощения $\varepsilon=2 \cdot 10^4$, однако платина (II) и золото (III) создают помехи для определения палладия [17]. Кроме того, реакции комплексообразования проходят в слабокислых растворах, поэтому помехи при анализе оказывает также присутствие легкогидролизующихся элементов. Палладий выделяют из анализируемых материалов с помощью экстракции бензолом, что делает способы определения палладия с применением указанного реагента непригодными в массовых анализах вследствие канцерогенности бензола. С другим реагентом – диметилглиоксимом – окраска соединения палладия малоинтенсивна ($\varepsilon=1500$), что затрудняет применение этого реагента для определения микроколичеств палладия в производственных материалах.

Цель данной работы – проведение исследований по применению нового реагента, высокочувствительного и селективного тиопирина для определения малых количеств палладия (II) в платинопалладиевых покрытиях и разработка соответствующей методики. Тиопирин (1-фенил-2,3-диметил-5-тиопиразолон) является

аналогом килородсодержащего антипирина, хорошо растворим в воде и растворах кислот и может образовывать комплексное соединение с палладием в кислотном растворе, интенсивно окрашенное в желтый цвет.

Материалы и методы

Для проведения исследований и разработки методики анализа на содержание палладия применяются следующие материалы:

- кислота азотная (ГОСТ 4461–48) разбавленная (1:1);
- кислота соляная (ГОСТ 3118–46);
- смесь соляной и азотной кислот (концентрированных) в соотношении 1:1;
- кислота серная (ГОСТ 4204–66);
- вода дистиллированная;
- тиопирин – 0,5%-ный водный раствор;
- стандартный раствор палладия на основе соли PdCl_2 (с содержанием палладия 59,38% по массе). Навеску 16,86 мг PdCl_2 растворяли в 1000 мл раствора 0,5 М HCl , полученный стандартный раствор будет иметь концентрацию 10 мкг/мл палладия.

При проведении исследований используется спектрофотометр марки ПЭ-5400 или аналогичный.

Результаты

В ходе выполнения эксперимента установлено, что реагент тиопирин образует устойчивое интенсивно окрашенное комплексное соединение с палладием ($\varepsilon=4,1 \cdot 10^4$) в широких интервалах кислотности – от слабокислых ($\text{pH}=6$) до сильнокислых 6 Н. растворов (кислоты HCl и H_2SO_4). При этом тиопирин не образует окрашенных соединений с щелочными и щелочноземельными металлами – Al, Ca, In, Tl, Ag, Ir, Rh, Pt (II и IV), Pb, Sn, Zn, Co, Mn, Fe (II и III), Cr (III), Ni, Y, Ti и др. Конкретные условия выполнения анализов зависят от химического состава анализируемых образцов, а также от содержания в них палладия. Предлагаемый способ определения палладия испытывали в лабораторных условиях на производственных образцах материалов покрытий с содержанием палладия в покрытиях от 0,2 до 2,5% (по массе).

Выполнение анализа

Пробоподготовка материалов (образцов из медных пластин с нанесенным платинопалладиевым покрытием) заключалась в изготовлении аналитических проб образцов размером 10×10 мм (с большим содержанием палладия) или размером 25×25 мм (с малым содержанием палладия). Образец медной пластины с нанесенным покрытием тщательно очищали от посторонних загрязнений и помещали в стакан с раствором азотной кислоты. Медная подложка растворялась. Нерастворенное покрытие извлекали, промывали, высушивали, взвешивали на аналитических весах и затем, поместив в мерный стакан вместимостью 50 мл, растворяли при нагревании в 5 мл смеси соляной и азотной кислот. После растворения покрытия раствор дважды упаривали с H_2SO_4 до влажных солей и далее растворяли в воде, разбавляя до объема 50 мл. Отбирали аликвотную часть раствора, содержащую 1–10 мкг палладия, в мерную колбу вместимостью 25 мл, вводили 2,4·10 М тиопирина и разбавляли водой, доводя объем раствора до 25 мл. Спустя 20 мин измеряли оптическую плотность окрашенного раствора на спектрофотометре при $\lambda=335$ нм. В качестве «холостых» проб использовали соответствующие растворы реагента.

Результаты анализа определяли по калибровочному графику, построенному по стандартным растворам палладия с соответствующим диапазоном содержания палладия. Для получения приемлемой оценки стандартной погрешности (или

стандартного отклонения) приняли минимально возможное число наблюдений, равное шести [18].

Расчет содержания палладия проводили по формуле:

$$C_{Pd} = \frac{100 \cdot M}{A} [\%],$$

где M – количество палладия в исходном растворе покрытия, мг; A — навеска покрытия, мг.

Результаты определения палладия в платинопалладиевых покрытиях приведены в таблице.

**Результаты определения палладия спектрофотометрическим методом в
производственных образцах платинопалладиевого покрытия**

Условный номер образца	Содержание палладия в покрытии, % (по массе)	Содержание палладия, % (по массе), определенное с реагентом тиопирином ($n=6, P=0,95$)	Относительная ошибка определения, % отн.
1	0,20	0,18	11,00
2	2,50	2,51	1,20
3	0,60	0,55	3,60
4	1,75	1,71	1,80
5	1,10	1,06	2,17
6	0,75	0,74	2,30
7	1,00	0,95	1,30

Обсуждение и заключения

Как видно из данных таблицы, результаты определения палладия в покрытиях спектрофотометрическим методом с реагентом тиопирином удовлетворяют требованиям данной методики, что свидетельствует о достаточной надежности результатов, полученных по разработанной методике. Средняя ошибка определения палладия во всем диапазоне содержания не превышает 5% отн.

Предложенный метод отличается высокой чувствительностью, селективностью, а также безопасностью при массовом применении и связан с применением доступного реагента тиопирина. На следующем этапе предполагается провести метрологическую аттестацию разработанной методики с оценкой всех показателей прецизионности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Хабиров В.В. Роль РАН в создании производства редких и редкоземельных металлов // Редкие земли. 2013. №1. С. 46–51.
3. Кожухметов С. Век редких металлов // Редкие земли. 2013. №1. С. 60–65.
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
5. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
6. Каблов Е.Н., Карпов Ю.А., Карфидова К.Е., Кудрявцева Г.С., Титов В.И., Гундобин Н.В. Определение рения и рутения в наноструктурированных жаропрочных никелевых сплавах для авиационной техники // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т.80. №1. С. 6–12.
7. Петрова А.М., Касиков А.Г. Без рения ракеты не летают // Редкие земли. 2013. №1. С. 56–59.
8. Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микролегирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ //

- Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 8–13.
9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2016).
 10. Будиновский С.А., Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Применение аналитической модели определения упругих напряжений в многослойной системе при решении задач по созданию высокотемпературных жаростойких покрытий для рабочих лопаток авиационных турбин // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 26–37.
 11. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–70.
 12. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
 13. Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом ICP/OES после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. №1. С. 4–7.
 14. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Фотометрический метод определения палладия // Теоретические и практические вопросы применения органических реагентов в анализе. М.: Наука, 1976. С. 125–131.
 15. Титов В.И., Гундобин Н.В., Пилипенко Л.В. Определение палладия в порошкообразных материалах электротехнических изделий, отработавших свой ресурс // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №1. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-11-11.
 16. Канаев Н.А., Смирнова Л.И., Пилипенко Л.В. Ускоренные методы анализа металлов с применением тиопирина // Повышение эффективности и качества контроля химического состава материалов: матер. семинара. М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1978. С. 111–116.
 17. Шарло Г. Методы аналитической химии. Л.: Химия, 1965. 758 с.
 18. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994) // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. №9. С. 998–1008.