

## PŔVODNÉ OZNÁMENIA

### Bezštandardové spektrografické stanovenie ródia v platinatoródiu

E. PLŠKO

*ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava*

Potreba zisťovania a kontroly obsahu ródia v platinatoródiových drôtoch používaných na termočlánky nás viedla k vypracovaniu rýchlej a pritom dostatočne presnej analytickej metódy. Podmienka, aby sa na analýzu spotrebovalo čo najmenšie množstvo sledovaného materiálu, mohla sa pritom najvhodnejšie splniť použitím emisnej spektroskopie.

Spektrálnou analýzou ródia v platine sa dosiaľ zaoberalo pomerne málo prác. W. Gerlach a E. Schweitzer [1] riešili tento problém pomocou homologických dvojíc čiar, ktoré vyhodnocovali vizuálne, čo nezaručuje dostatočnú presnosť stanovenia. A. V. Babajevová, V. J. Belovová a S. A. Borovik [2] vypracovali spektrografickú metódu stanovenia prímiesí ródia a irídia v čistej platine. W. Koehler [3] stanovuje spektroskopicky nečistoty v platinatoródiu. Spektrografickému stanoveniu obsahu ródia v platinatoródiu v rozmedzí 1—25 % sa venujú A. Bardócz a F. Varsányi [4], ktorí použili roztokovú metódu. Napriek vysokej reprodukovateľnosti tejto metódy je jej hlavnou nevýhodou pomerne veľká spotreba analyzovaného materiálu (0,05 g), ako aj nevyhnutnosť používať špeciálne odiskrovacie zariadenie, v ktorom je na analýzu potrebných 5 elektród zo spektrálne čistého uhlíka, čím sa ďalej zvyšujú náklady na analýzu. Potreba chemickej úpravy vzoriek značne predlžuje trvanie analýzy. Považovali sme preto za účelné zvoliť metódu priameho odiskrovania vzoriek. Rozšírenie vhodnej priamej spektrálnej metódy analýzy ródia v platinatoródiu však najviac brzdí nedostatok vhodných štandardov; preto sme vypracovali za použitia izomelanovej metódy [5] a bežného spektrálneho zariadenia taký postup, ktorý nevyžaduje ani opakované použitie štandardných vzoriek, ani zdĺhavé ciachovanie fotografického materiálu, čím sa doba potrebná na analýzu zníži prakticky na minimum.

### Experimentálna časť

Na prvotné zistenie spektrálnych parametrov analyzovaných materiálov sa použili platinatoródiové štandardy v tvare drôtu o priemere 0,5 mm. Štandardy fy Degussa (Frankfurt am Main) obsahovali 6 a 30 % Rh a štandard fy H. Tinsley and Co. (London) obsahoval 13 % Rh.

Spektrá sa snímali za týchto experimentálnych podmienok:  
spektrograf: Q—24,

šírka štrbiny: 0,010 mm.  
 relatívny otvor kamery: 1 : 11.  
 osvetľovacia sústava: trojšošovková s medzizobrazením.  
 medziclona: kruhový otvor o priemere 15 mm.  
 medzielektródová vzdialenosť: 1,25 mm,  
 budiaci zdroj: vysokonapäťový iskrový generátor IG—2 v zapojení bez pomocného iskrišťa,  
 kapacita: 0,02  $\mu$ F,  
 samoindukcia: 0,  
 intenzita primárneho elektrického prúdu: 1 A.  
 prediskrenie: 10 s,  
 expozičná doba: 20 s.  
 fotografický materiál: Agfa-Spektral-Blau-Hart.  
 vyvolávanie: vývojka Agfa 108, 3 1/2 minúty, 20 °C.  
 Sčernanie čiar sa meralo rýchlofotometrom Zeiss.  
 Merali sa nasledujúce spektrálne čiary: 1. Rh 2461,04; 2. Rh 2458,90; 3. Rh 2455,71;  
 4. Rh 2456,18; 5. Rh 2466,15; 6. Pt 2450,97.

### Výsledky a diskusia

Závislosti rozdielu sčernaní jednotlivých čiar ródia a čiary platiny použitej ako vnútorný štandard od logaritmu koncentrácie sú uvedené na obr. 1. (Uvedené body sú aritmetickým priemerom 4 meraní.) Získané priamkové závislosti možno upotrebiť ako kalibračné grafy pre stanovenie obsahu ródia bežným postupom používajúcim tri štandardy. V tomto prípade však je potrebné snímať spektrá štandardných vzoriek vždy spolu so spektrom sledovanej vzorky na tú istú dosku, aby sa eliminoval vplyv fotografického procesu.

Z grafov na obr. 1 je možné zistiť pre jednotlivé merané čiary Rh koncentrácie ( $c_0$ ), pri ktorých je ich sčernanie rovnaké ako sčernanie použitej čiary platiny (t. j. pri ktorých  $\Delta S = 0$ ). Tieto hodnoty koncentrácií sú pre dané čiary (ak sú ich vlnové dĺžky blízke) v dosť širokom rozmedzí experimentálnych podmienok charakteristickými konštantami, pričom ich hodnota nezávisí od fotografického procesu. Logaritmy týchto koncentrácií sú uvedené v tab. 1.

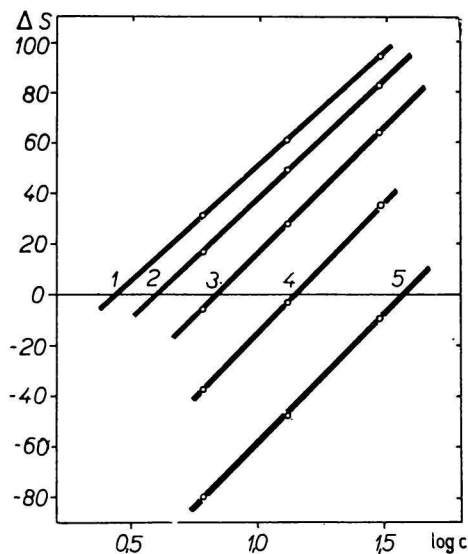
Tabuľka 1

Čiara	1		3	4	
$\log c_0$	0,44	0,60	0,84	1,14	1,57

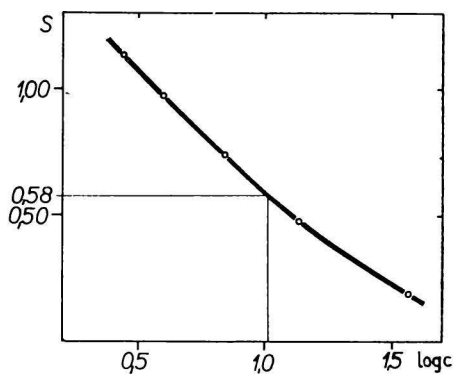
Ak poznáme hodnoty  $c_0$  pre viaceré čiary, je možné [5] vyniesť graficky v závislosti od  $\log c_0$  sčernania uvedených spektrálnych čiar vzorky o nezná-

mom obsahu ródia. Logaritmus koncentrácie prislúchajúci sčernaniu čiary vnútorného štandardu udáva logaritmus neznámej koncentrácie.

Získané hodnoty sa overili za použitia platinoródiového štandardu o obsahu 10 % Rh. Kalibračný graf je znázornený na obr. 2. Sčernaniu čiary Pt ( $S = 0,580$ ) zodpovedá hodnota  $\log c = 1,01$ , z čoho  $c = 10,23$  % Rh.



Obr. 1. Závislosť  $S_{Rh} - S_{Pt}$  od logaritmu koncentrácie ródia pre jednotlivé sledované spektrálne čiary ródia.



Obr. 2. Kalibračný graf pre stanovenie koncentrácie ródia.

Z opakovaného snímkovania uvedeného štandardu sa zistila štandardná odchýlka jedného merania, zodpovedajúca relatívnej chybe  $\pm 7$  %. Ďalej sa zistilo, že uvedená metóda nie je zaťažená systematickou chybou.

Hlavnou výhodou vypracovanej metódy je, že na analýzu stačí sňať len spektrum sledovanej látky a zmerať v ňom sčernanie uvedených spektrálnych čiar bez potreby súčasného snímania štandardov, resp. ciachovania fotografického materiálu, čím sa práca značne urýchli. Presnosť opísanej metódy pritom nie je pozorovateľne horšia než pri použití zdlhavejšej a náročnejšej metódy troch štandardov, pri ktorej sa dosiahne za použitia dvojice Rh 2456,18 a Pt 2450,97 najmenšia relatívna chyba  $\pm 6$  %.

Ako vyplýva z minimálnej a maximálnej hodnoty  $c_0$ , možno opísanú metódu použiť na stanovenie Rh v koncentračnom rozsahu 2,75—37 %, čo úplne postačuje pre bežné typy zliatin Pt—Rh používané na výrobu termočlánkov.

Pretože pri priamom odiskrovaní sa nespotrebuje viac vzorky než 0,1 mg, je opísaná metóda úspornejšia než roztoková metóda.

*Ďakujem dr. inž. E. Kanclířovi za podnet k tejto práci ako aj za zaobstaranie štandardov.*

### Súhrn

Opisuje sa rýchly bezštandardový spektrografický postup stanovenia Rh v platinoródiu v koncentračnom rozmedzí 2,75—37 %. Relatívna chyba jedného stanovenia je  $\pm 7$  %. Na budenie spektra sa používa kondenzovaná iskra. Sčernanie v práci uvedených spektrálnych čiar sa vynesie graficky v závislosti od tabelovaných hodnôt  $\log c_0$  (tab. 1). Na takto získanom kalibračnom grafe zodpovedá sčernaniu čiary vnútorného štandardu Pt logaritmus hľadanej koncentrácie (izomelanová metóda). Na jedno stanovenie sa spotrebuje 0,1 mg vzorky.

### СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ В ПЛАТИНОРОДИИ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ЭТАЛОНОВ

Э. ПІШКО

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава

В работе описывается быстрое безэталонное спектрографическое определение родия в платинородии в диапазоне концентраций 2,75—37 %. Относительная ошибка одного определения  $\pm 7$  %. Для возбуждения спектра применяется конденсированная искра. Почернение линий, описываемых в работе запишется графически, в зависимости от величин  $\log c_0$ , данных в таб. 1. Выше приведенный калибрационный график позволяет отсчитать искомую концентрацию используя почернение линии внутреннего стандарта Pt. Для одного определения достаточно 0,1 мг образца.

### STANDARDLOSE SPEKTROGRAPHISCHE RHODIUM-BESTIMMUNG IN PLATIN—RHODIUM

E. Piško

ČSAV, Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird ein standardloses spektrographisches Verfahren zur Bestimmung von Rh in Pt—Rh im Konzentrationsbereich von 2,75—37 % beschrieben. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt  $\pm 7$  % bei einer Messung. Die Spektralanregung wurde mittels eines kondensierten Funkens bewerkstelligt. Die Schwärzung der angegebenen Spektrallinien wurde graphisch in Abhängigkeit von dem Werte des  $\log c_0$  (Tab. 1) dargestellt. Auf dieser Kalibrationskurve entspricht der Logarithmus der gesuchten Konzentration der Schwärzung der Pt-Vergleichsline (Isomelanverfahren). Für eine Bestimmung wird die Probenmenge von 0,1 mg verbraucht.

## LITERATÚRA

1. Gerlach W., Schweitzer E., *Z. anorg. Chem.* **181**, 103 (1929).
2. Babajeva A. V., Belova V. J., Borovik S. A., *Izv. sektora platiny i drugih blagorodnych metallov* **20**, 168 (1947).
3. Koehler W., *Spectrochim. Acta* **4**, 229 (1950).
4. Bardócz A., Varsányi F., *Anal. Chem.* **28**, 989 (1956).
5. Seidel W., Eichhoff H. J., *Colloquium Spectroscopicum Internationale VI*. Amsterdam 1956; *Spectrochim. Acta* **1957**. 409.

Do redakcie došlo 14. 3. 1963

*Adresa autora:*

*Inž. Eduard Plško, C. Sc., ČSAV, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*