

УДК 543.423.1+549.24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В ФЕРРОВОЛЬФРАМЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2019 г. А. В. Майорова^{1,2, *}, А. А. Белозерова^{1,2}, С. Ю. Мельчаков¹,
М. А. Машковцев², А. С. Суворкина², К. Ю. Шуняев^{1,2}

¹Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016 Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*E-mail: imeturovan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2018 г.

После доработки 09.01.2019 г.

Принята к публикации 09.01.2019 г.

Найдены условия ингибирования соосаждения мышьяка и сурьмы с макроколичествами вольфрама и железа в виде $PbWO_4$ и Na_3FeF_6 . Установлено, что введение фтороводородной кислоты в процессе осаждения макрокомпонентов приводит к получению осадков с наименьшими удельной поверхностью и пористостью, что способствует ингибированию соосаждения аналитов (As, Sb). По разработанной процедуре подготовили государственные стандартные образцы состава ферровольфрама для определения содержания мышьяка и сурьмы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Разница между найденным и аттестованным содержаниями аналитов не превышает нормативов, приведенных в ГОСТах. Методика одновременного АЭС-ИСП-определения содержания мышьяка и сурьмы с предварительным отделением основных компонентов применима для анализа материалов и сплавов с высоким содержанием железа и вольфрама.

Ключевые слова: мышьяк, сурьма, соосаждение, изотермы адсорбции, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, седиментационное отделение вольфрама и железа.

DOI: 10.1134/S004445021907017X

Ферровольфрам является одним из важнейших легирующих компонентов при производстве специальных марок инструментальных, конструкционных и быстрорежущих сталей. Введение ферровольфрама в сталь в сочетании с другими металлами (например, хромом, ванадием, молибденом) повышает ее прокаливаемость, устойчивость против отпуска, обеспечивает нечувствительность к образованию горячих трещин [1]. Присутствие малых количеств сурьмы и мышьяка в сталях приводит к их охрупчиванию и быстрому старению [2], поэтому содержание этих элементов как в стали, так и в ферровольфраме строго регламентируется действующими государственными стандартами [3, 4]. В ГОСТах [5, 6] для определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме рекомендован спектрофотометрический метод. Рекомендуемые ГОСТами методики анализа длительны и трудоемки; требуют предварительного отделения сурьмы и мышьяка от основных компонентов проб с использованием тиацета-

мида и не позволяют определять аналиты одновременно. Целесообразна разработка более простой методики одновременного определения содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме с использованием современного аналитического оборудования.

Метод АЭС-ИСП характеризуется экспрессностью измерений, простотой градуировки, широким линейным диапазоном определяемых концентраций и возможностью одновременного многоэлементного анализа. Эти достоинства обусловили внедрение метода АЭС-ИСП в практику работы многих аналитических лабораторий, в том числе для анализа материалов и продуктов черной металлургии [7].

Ранее нами предложена методика прямого АЭС-ИСП-определения содержания вольфрама в ферровольфраме [8]. Разработка методики определения малых количеств мышьяка и сурьмы — достаточно сложная задача, в частности, потому, что

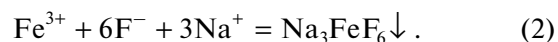
потенциалы возбуждения спектральных линий этих элементов имеют высокие значения [9, 10].

В работе [11] показано, что точное АЭС-ИСП-определение содержания мышьяка и сурьмы в вольфрамсодержащих материалах затруднено из-за спектральных помех от вольфрама и невозможности осуществления стандартной процедуры “внепиковой коррекции фона”. При использовании математического метода коррекции спектральных помех MSF [12] погрешность АЭС-ИСП-определения содержания As и Sb в вольфрамсодержащем стандартном образце составила соответственно 27.9 и 5.16% от исходного содержания. Вероятно, именно по причине спектральных помех от вольфрама и железа сведения о методах прямого АЭС-ИСП-определения содержания As и Sb в подобных объектах практически отсутствуют. В лабораторной практике либо предварительно выделяют аналиты генерацией их гидридов [13, 14], либо отделяют от матрицы с помощью трибутилфосфата [15]. Однако в работах [16, 17] показано, что присутствие в анализируемых материалах макроколичеств Fe и W негативно влияет на образование гидридов аналитов; для получения точных результатов требуется ингибировать интерференции от матрицы. Отметим, что предложенная в работе [15] процедура отделения железосодержащей основы от мышьяка трибутилфосфатом трудоемка. Таким образом, разработка простого, экспрессного и экономичного способа предварительного отделения As и Sb от основных компонентов Fe, W остается актуальной задачей. Ее решение позволит проводить одновременное АЭС-ИСП-определение малых количеств аналитов с высокой точностью.

Ранее нами установлено [18, 19], что железо в макроколичествах осаждается из кислотных растворов с помощью NaF с образованием кристаллического осадка Na_3FeF_6 . Соосаждение мышьяка и сурьмы удалось ингибировать с помощью введения комплексобразующего агента – фтороводородной кислоты – в мольном отношении $\text{NaF} : \text{HF} \approx 1 : 1$. В этих условиях образуется крупнокристаллический осадок с меньшими удельной поверхностью и пористостью, чем без HF. Применение этой процедуры с целью отделения макроколичеств вольфрама приводит только к частичному его осаждению в виде Na_2WF_8 . В результате, вольфрам в анализируемом растворе остается в большом количестве, а из-за спектральных помех точное определение содержания аналитов становится невозможным.

В работе [20] имеются сведения о возможности полного осаждения макроколичеств вольфрама с помощью $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в виде осадка PbWO_4 , однако при этом соосаждается мышьяк [21]. Аналогично ведет себя сурьма.

Мы полагаем, что введение определенного количества фтороводородной кислоты при одновременном отделении железа и вольфрама в виде осадка $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{—PbWO}_4$ будет способствовать устранению соосаждения аналитов:



Следует отметить, что введение в раствор избытка HF может приводить к растворению осадка PbWO_4 и переходу вольфрама в фильтрат в виде устойчивого комплексного соединения (3):



Необходимо предварительно изучить процесс соосаждения мышьяка и сурьмы на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{—PbWO}_4$. Понимание механизма процесса позволит достичь желаемого эффекта – уменьшить или полностью ингибировать соосаждение аналитов.

Цель настоящей работы – изучить механизм процесса соосаждения мышьяка и сурьмы на осадке состава $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{—PbWO}_4$ и возможность его ингибирования при введении комплексобразующего агента – фтороводородной кислоты; оценить эффективность предложенного способа при подготовке государственных стандартных образцов состава ферровольфрама к АЭС-ИСП-определению содержания мышьяка и сурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов. В термостойкие фторопластовые стаканы помещали определенное количество раствора ионов W(VI), Fe(III), As(III), Sb(III) (соответствующие составу материала, мас. %: W – 70.0, Fe – 30.0, As – 0.002 и Sb – 0.002). Добавляли 20 мл “царской водки” и определенный объем фтороводородной кислоты (40 мас. %, от 5 до 15 мл). Нагревали на электроплитке до начала кипения раствора (75°C), затем порциями при постоянном перемешивании добавляли 40 мл CH_3COOH (95 мас. %) и 10 мл раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с концентрацией 50 г/л для создания мольного избытка осадителя. По индикаторной бумаге (pH 4.0–7.0) доводили pH до 4.3, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор NaOH. Образовавшийся осадок выдерживали в течение 10 мин при температуре кипения раствора, отфильтровывали через фильтр “белая лента” и промывали концентрированной уксусной кислотой, дистиллированной водой. Полученные таким образом осадки отбрасывали или сохраняли для дальнейшего изучения. Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. При необходимости ис-

пользовали процедуру разбавления. Полученные растворы анализировали на содержание As, Sb, Fe и W методом АЭС-ИСП.

Одновременно с пробами готовили холостой раствор, содержащий все компоненты, кроме ионов W(VI), Fe(III), As(III) и Sb(III), с концентрациями, аналогичными используемым при приготовлении растворов.

Получение осадков. Осадки основных компонентов Fe и W, полученные в присутствии разных объемов фтороводородной кислоты (40 мас. %, 5–15 мл) (см. приготовление растворов), сушили на воздухе в течение 24 ч. Затем их использовали для определения параметров удельной поверхности, пористости и исследования морфологии с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Условия измерения атомной эмиссии W, Fe, As и Sb. Использовали АЭС-ИСП-спектрометр Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт, пробоподающий поток аргона – 0.8 дм³/мин, вспомогательный поток аргона – 0.2 дм³/мин, плазмообразующий поток аргона – 15.0 дм³/мин, способ наблюдения плазмы – радиальный, скорость подачи раствора – 0.9 мл/мин, время распыления образца – 40 с, число измерений прибором одной пробы – 2. Применяли распылительную систему, устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты. Аналитические спектральные линии: As I 189.042, Sb I 206.836, Fe II 358.119 и W II 207.912 нм.

Градуировка спектрометра. Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов As, Sb, W, Fe. При этом в них добавляли аликвоты холостого раствора так, чтобы концентрации кислот, ацетата свинца и ионов натрия, которые содержатся в холостом растворе, соответствовали их концентрациям в анализируемых растворах. Концентрации определяемых элементов в растворах для градуировки представлены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (качественный и количественный) выполняли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000. Режимы съемки: графитовый монохроматор; излучение CuK α ; напряжение на трубке: $U = 40.0$ кВ; ток $I = 30.0$ мА; угловой диапазон 15°–80°, шаг 0.02°, время в точке 1.5 с; внешний стандарт – порошок кремния. Первичную обработку экспериментальных данных (вычитание фона, разделение и вычитание K α_2 -линии) выполняли с помощью программного комплекса Shimadzu; для определения интегральных интенсивностей и позиций пиков применяли программу ORIGIN. Фазы идентифицировали с исполь-

Таблица 1. Концентрации (мг/л) ионов As, Sb, W и Fe в градуировочных растворах

Элемент	№ раствора для градуирования спектрометра		
	1	2	3
Микрокомпоненты			
As	1.00	0.50	0.10
Sb	0.50	0.10	1.00
Макрокомпоненты			
W	10.0	50.0	100.0
Fe	50.0	100.0	10.0

зованием базы данных PDF-2 международного центра дифракционных данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Количественное определение кристаллических фаз выполняли путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов на порошковой дифрактограмме.

Микроскопические исследования и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) осадков проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 (Carl Zeiss), оснащенном SDD спектрометром INCA X-Act Oxford Instruments и системой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM. Предварительно высушенные порошки осадков наносили тонким слоем на токопроводящий двусторонний скотч и тщательно обдували сжатым воздухом для удаления частиц, не зафиксировавшихся на поверхности подложки. Приготовленные препараты порошков помещали в камеру микроскопа, вакуумировали до остаточного давления $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ Па и проводили съемку при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ и токе зонда 710 пА. При различных увеличениях регистрировали внешний вид частиц порошков с помощью детектора обратно рассеянных электронов. Затем проводили РСМА репрезентативных частиц порошка для установления их химического состава.

Определение параметров поверхности и пористости. Определение значений удельной поверхности и пористости осадков выполняли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на приборе Nova 1200e компании Qantochrome. Порошки осадков предварительно прокаливали на воздухе при 500°C в течение 5 ч для удаления остаточной влаги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение моделей изотерм адсорбции в описании соосаждения мышьяка и сурьмы на осадках Na₃FeF₆, PbWO₄. Ранее установлено [18, 21], что

Таблица 2. Рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и БЭТ

Модель	Параметр модели	Sb	As
Ленгмюра	K_L , л/ммоль	0.254	0.708
	a_m , ммоль/г	6.94	6.000
	R^2	0.7651	0.0912
Фрейндлиха	K_F , (ммоль/г)(л/ммоль) ^{1/n}	0.110	2.44
	1/n	0.858	1.18
	R^2	0.9835	0.9651
Дубинина–Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0.0066	0.0077
	E , кДж/моль	8.7	8.1
	R^2	0.9829	0.9874
БЭТ	$K_{БЭТ}$, г/ммоль	830.5	2972.1
	a_m , ммоль/г	0.042	0.030
	R^2	0.7444	0.338

при осаждении макроколичеств железа и вольфрама с помощью фторида натрия и ацетата свинца образуются осадки состава $Na_3FeF_6-PbWO_4$ и удается успешно отделить основу материала, однако при этом имеют место потери аналитов из анализируемого раствора. Для установления механизма соосаждения As и Sb использовали различные модели равновесных изотерм адсорбции (рис. 1а–1г). Подробное описание используемых моделей дано в работе [14]. Рассчитанные значения адсорбционных параметров приведены в табл. 2. Видно, что для описания процесса соосаждения мышьяка и сурьмы на осадке состава $Na_3FeF_6-PbWO_4$ лучше всего подходит модель Дубинина–Радушкевича (наибольшее значение R^2). Менее точно процесс описывает модель Фрейндлиха. У моделей Ленгмюра для обоих аналитов (As, Sb) значение R^2 наименьшее, поэтому согласно теории на поверхности осадка находится мало активных адсорбционных центров с одинаковой энергией. Полученные результаты косвенно доказывают, что поверхность образцов $Na_3FeF_6-PbWO_4$ является гетерогенной – активные центры обладают разной энергией. Таким образом, соосаждение мышьяка и сурьмы можно рассматривать как процесс заполнения объема микропор осадка, содержащего макроколичества вольфрама и железа.

Модель Дубинина–Радушкевича можно использовать для расчета средней свободной энергии адсорбции (4) [22]:

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (4)$$

По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина–Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между мышьяком, сурьмой и активными центрами на поверхности осадка и определить, является ли закрепление ионов физическим процессом, или же оно имеет химический характер. Рассчитанные нами значения E для сурьмы и мышьяка составляют 8.7 и 8.1 кДж/моль соответственно, и для обоих аналитов находятся в диапазоне 8–16 кДж/моль. В этом случае, согласно теории [23], закрепление мышьяка и сурьмы в микропорах осадка происходит в результате химической (ионообменной) реакции.

Изучение влияния фтороводородной кислоты на соосаждение мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа и вольфрама. Поскольку закрепление As и Sb на осадках макроколичеств Fe, W обусловлено хемосорбцией по ионообменному механизму, процедуры разбавления, перемешивания, увеличения температуры раствора (что эффективно при физической адсорбции) не приведут к ингибированию процесса соосаждения. Для предотвращения хемосорбционного закрепления мышьяка и сурьмы в микропорах необходимо в процессе кристаллизации уменьшить перенасыщение раствора, т.е. увеличить растворимость осадка (в нашем случае $Na_3FeF_6-PbWO_4$) и одновременно снизить концентрации осаждаемых ионов (Fe, W) в растворе [24]. Очень эффективным способом понижения концентрации осаждаемых ионов является связывание их в комплексные соединения средней прочности.

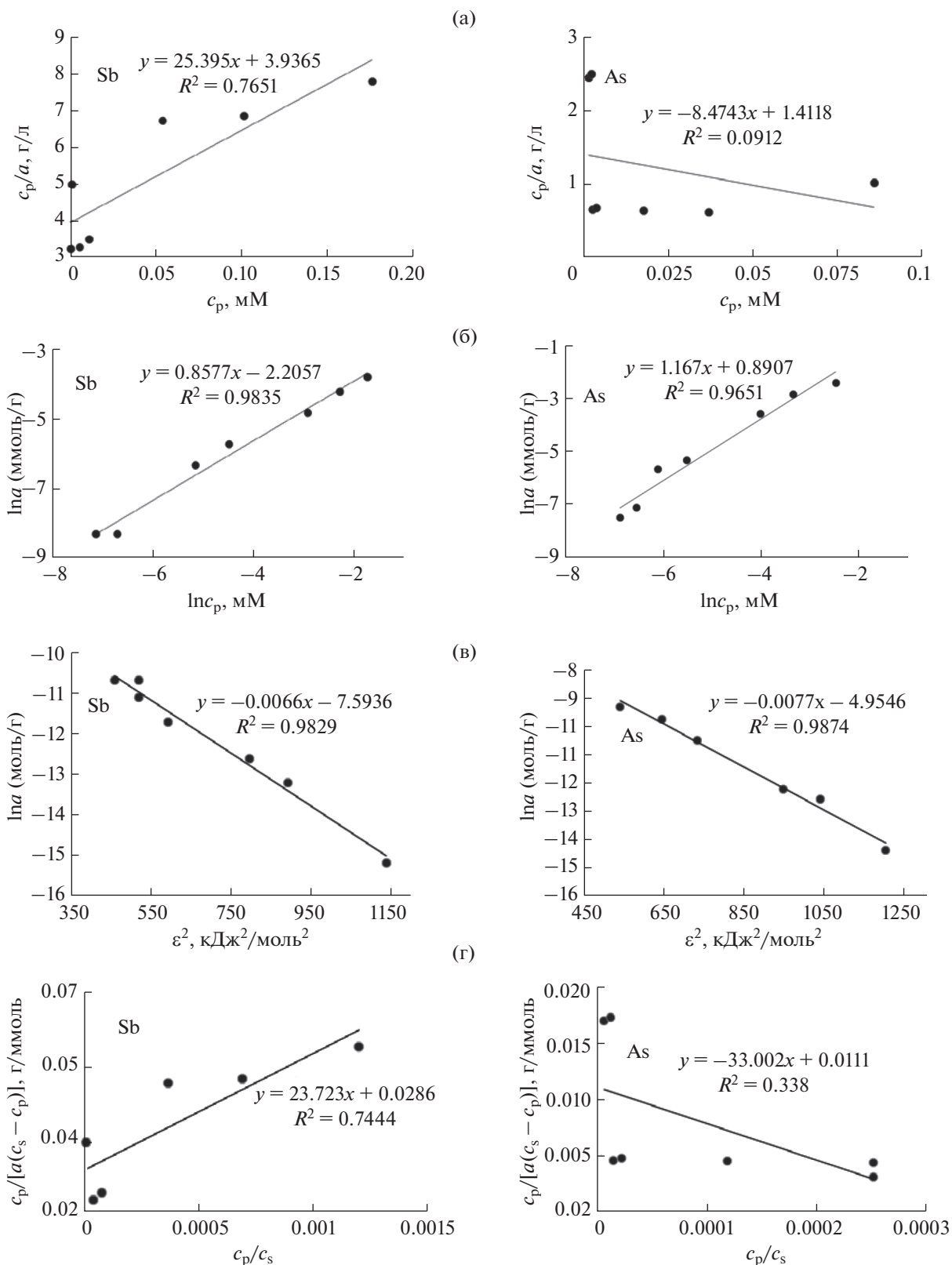


Рис. 1. Изотермы адсорбции мышьяка и сурьмы на осадке $\text{Na}_3\text{FeF}_6\text{-PbWO}_4$ в координатах линейного уравнения изотерм Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина–Радужкевича (в), БЭТ (г). Условия осаждения: $V_{\text{HF}} = 5$ мл (40 мас. %), концентрация осадителя Pb^{2+} 2.41 мМ, 40 мл CH_3COOH (95 мас. %), pH 4.3, 75°C , $t = 10$ мин.

Таблица 3. Результаты определения фазового состава осадков методом рентгенофазового анализа

V (мл)/ c (М) HF	Фаза, мас. %				
	PbWO ₄	NaF	Na ₃ FeF ₆	Na ₅ Fe ₃ F ₁₄	Na ₄ FeO ₃
5.0/0.112	83.3	11.5	1.3	3.5	0.5
7.5/0.168	74.0	19.0	1.6	4.8	0.8
10/0.224	74.7	21.9	1.7	2.8	0.7
15/0.336	58.0	37.9	1.3	2.8	0.6

Таблица 4. Результаты определения параметров поверхности и пористости осадков макрокомпонентов, полученных методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота

Параметры поверхности	V (мл)/ c (М) HF			
	5/0.112	7.5/0.168	10/0.224	15/0.336
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	3.78	3.34	2.73	2.56
Удельная поверхность микропор (t -метод), м ² /г	0	0	0	0
Удельная поверхность мезопор (t -метод), м ² /г	3.78	3.34	2.73	2.56
Суммарный объем пор (в диапазоне от 0 до 154 нм), мл/г	0.020	0.015	0.013	0.012
Средний диаметр пор, нм	21.2	18.0	18.8	13.4
Диаметр доминирующего количества пор, нм	3.95	3.95	3.71	3.71
Структура пор (на основании анализа петли гистерезиса)	Открытые, щелевидные	Открытые, щелевидные	Открытые, щелевидные	Открытые, щелевидные

В нашем случае комплексообразующим агентом является фтороводородная кислота.

Исследовали влияние введенного количества фтороводородной кислоты в процессе осаждения железа, вольфрама на соосаждение мышьяка и сурьмы. Остальные условия осаждения (рН, температура, время) (см. “Экспериментальную часть”) мы определили в ходе предварительных исследований. В табл. 3 показаны результаты рентгенофазового анализа осадков макрокомпонентов в зависимости от введенного объема фтороводородной кислоты в процессе их осаждения. Установлено, что вольфрам в составе осадков находится в виде фазы PbWO₄, а железо представлено тремя соединениями – Na₃FeF₆, Na₅Fe₃F₁₄, Na₄FeO₃. Увеличение в условиях эксперимента вводимого объема фтороводородной кислоты приводит к увеличению содержания фазы NaF и уменьшению PbWO₄. Наибольшие изменения наблюдаются при увеличении объема HF с 10 до 15 мл (соответствует концентрации HF от 0.224 до 0.336 М), что, по-видимому, связано с растворением части осадка PbWO₄ и переходом вольфрама в фильтрат согласно уравнению (3). Содержание Na₃FeF₆, Na₅Fe₃F₁₄, Na₄FeO₃ при варьировании вводимого объема HF изменяется незначительно.

На рис. 2а–2в показаны микрофотографии образующихся вольфрам- и железосодержащих осадков и результаты определения их состава методом РСМА. Видно, что увеличение вводимого объема фтороводородной кислоты в процессе осаждения макрокомпонентов приводит к уменьшению размера образующихся остроконечных вольфрамсодержащих и сферических железосодержащих кристаллов. При этом фиксируется увеличение содержания и размера частиц фазы NaF. Наибольшие изменения состава осадков наблюдаются при увеличении вводимого объема HF от 10 до 15 мл (от 0.224 до 0.336 М). При этом в составе осадков соединений мышьяка и сурьмы не обнаружено.

На рис. 3 и в табл. 4 показаны изменения значений параметров удельной поверхности и пористости железо- и вольфрамсодержащих осадков. Для всех образцов характерен относительно низкий уровень удельной поверхности и пористости. По характеру петель гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции установлено, что осадки макрокомпонентов обладают открытой пористостью; поры имеют щелевидную форму [25]. Во всех образцах присутствуют два вида пор – размером 4 и 35 нм. С увеличением вводимого объема фтороводородной кислоты от 5 до 15 мл (соответ-

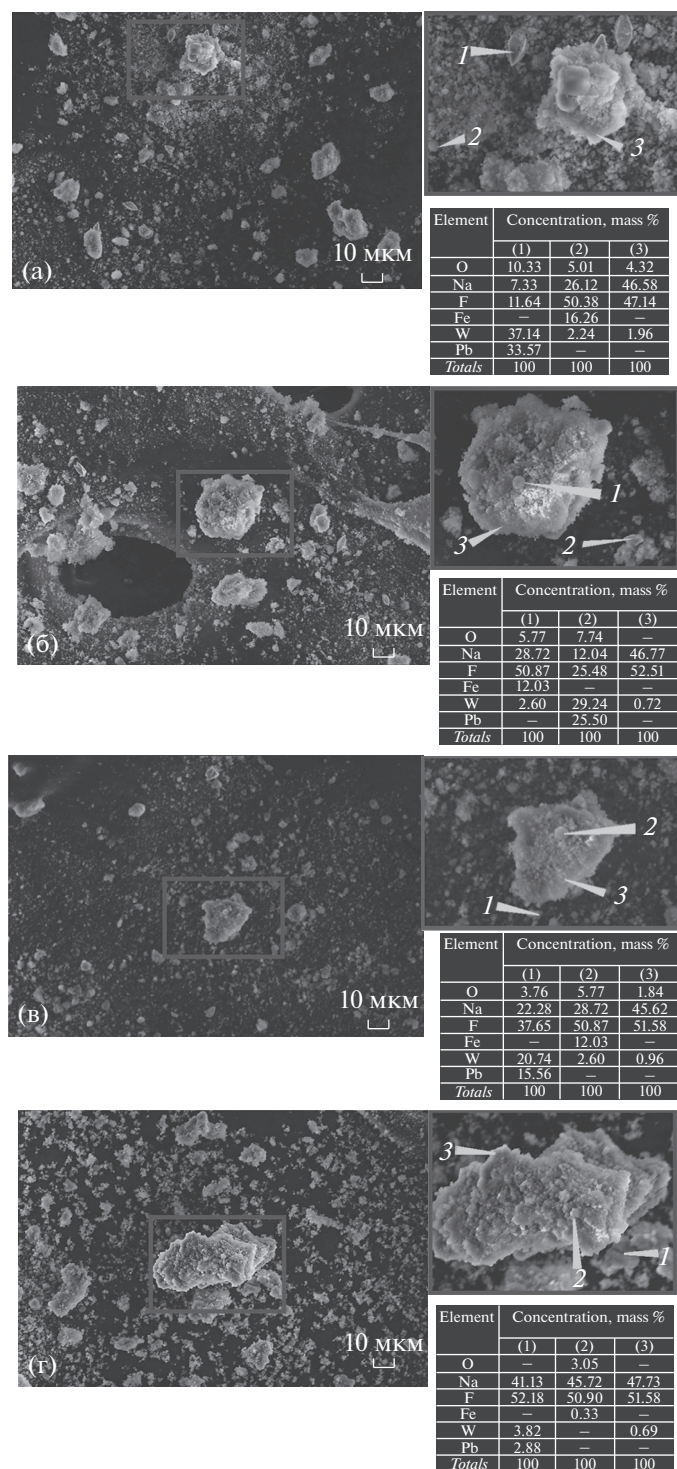


Рис. 2. Микрофотографии железо- и вольфрамсодержащих осадков, полученных в присутствии разных объемов HF (40 мас. %), мл: (а) – 5.0, (б) – 7.5, (в) – 10.0, (г) – 15.0. Методом рентгеноспектрального микроанализа в позициях 1, 2, 3 проведено определение химического состава репрезентативных частиц осадков. Остальные условия осаждения см. в подписи к рис. 1.

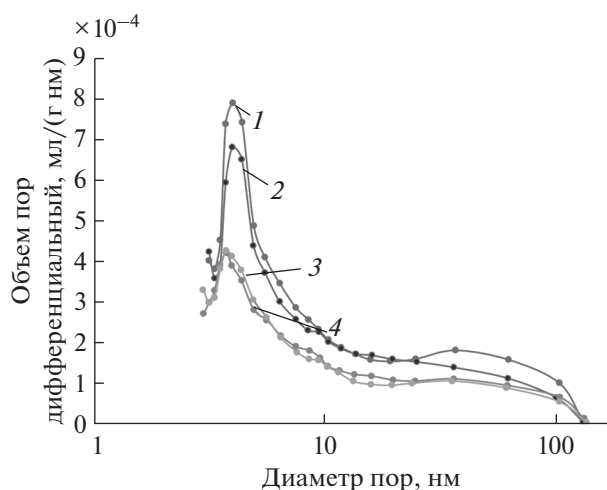


Рис. 3. Результаты определения пористости осадков макрокомпонентов в зависимости от введенного объема конц. HF (40 мас. %), мл: 1 – 5.0, 2 – 7.5, 3 – 10.0, 4 – 15.0. Остальные условия осаждения см. в подписи к рис. 1.

стует концентрации от 0.112 до 0.336 М) значение удельной поверхности осадков уменьшается в 1.4 раза, а средний диаметр пор снижается в 1.6 раз. Наблюдается одновременное снижение объема пор как первого, так и второго вида в 1.7 раза. Наибольшие изменения наблюдаются при увеличении вводимого объема HF от 7.5 до 10.0 мл (от 0.168 до 0.224 М). Дальнейшее увеличение объема HF до 15 мл не приводит к существенному изменению размера и объема пор.

Таким образом, показано, что осаждение макроколичеств Fe и W в присутствии 10 и 15 мл фтороводородной кислоты (40 мас. %) приводит к получению осадков с наименьшей удельной поверхностью и пористостью и, по-видимому, в этих условиях соосаждение аналитов будет минимальным.

Результаты АЭС-ИСП-анализа фильтратов, полученных после процедуры отделения макрокомпонентов в присутствии различного объема фтороводородной кислоты, представлены на рис. 4. Видно, что увеличение вводимого объема HF с 5 до 10 мл в условиях эксперимента (10 мл соответствует мольному избытку HF : W(VI) > 100 : 1) позволяет существенно ингибировать соосаждение аналитов и отделить их от макроколичеств Fe и W (относительное содержание аналитов в фильтрате более 90%). Как и предполагалось, последующее увеличение объема HF с 10 до 15 мл (соответствует мольному избытку HF : W(VI) > 150 : 1) приводит к частичному растворению осадка и переходу вольфрама в анализируемый раствор. Присутствие в фильтрате небольшого количества вольфрама (до 150 мг/мл) вызывает спектральные помехи, что снижает точность АЭС-ИСП-опре-

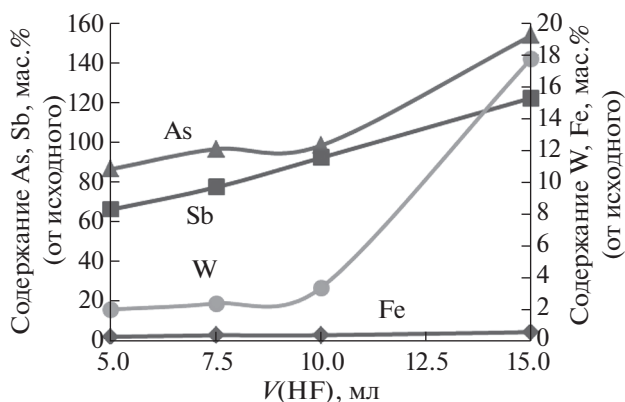


Рис. 4. Содержание в фильтрате ионов Fe, W, As и Sb (мас. % от исходного) после процедуры осаждения макрокомпонентов в зависимости от введенного объема HF (40 мас. %). Остальные условия осаждения см. в подписи к рис. 1.

деления содержания мышьяка и сурьмы (найденное содержание мышьяка и сурьмы превышает введенное, рис. 4, значения при $V(\text{HF}) = 15$ мл).

Таким образом, показано, что соосаждение мышьяка и сурьмы зависит от параметров поверхности и пористости получаемых осадков и необходимым условием ингибирования этого процесса является строгое соблюдение мольного соотношения HF : W(VI) \approx 100–150.

Одновременное АЭС-ИСП-определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме. Для экспериментальной проверки эффективности найденных условий ингибирования процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении от железа и вольфрама использовали государственные стандартные образцы состава ферровольфрама.

Пробоподготовка стандартных образцов к АЭС-ИСП-определению содержания мышьяка и сурьмы включала две стадии: 1 – растворение; 2 – осаждение и отделение основы материала (как описано в “Экспериментальной части”). Образцы растворяли в смеси концентрированных кислот – фтороводородной (HF : W(VI) \approx 100–150) и “царской водки”. Аналиты отделяли от железа и вольфрама при следующих условиях: мольный избыток $\text{Pb}^{2+} : \text{W}^{6+} > 1.1$; 40 мл CH_3COOH (95 мас. %); 2 М раствор NaOH; pH 4.3; 75°C; время выдерживания осадка при указанной температуре 10 мин.

Результаты одновременного АЭС-ИСП-определения содержания мышьяка и сурьмы в стандартных образцах приведены в табл. 5. Погрешность анализа рассчитывали как $t_{(0.95; 4)}s/\sqrt{n}$, где t – коэффициент Стьюдента (для двустороннего распределения), равный 2.78 при количестве измерений $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0.95$, s – стандартное отклонение.

Таблица 5. Результаты ($c \times 10^2$, мас. %) определения содержания мышьяка и сурьмы в стандартных образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ($n = 5$, $P = 0.95$)

Стандартный образец	As		Sb	
	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено
ГСО 765-92П (Ф186) Ферровольфрам	2.8 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.69 ± 0.06	0.59 ± 0.07
ГСО 10223-2013 (Ф48) Ферровольфрам	3.7 ± 0.1	3.5 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.3 ± 0.1
ГСО 2853-84 (Ф33а) Ферровольфрам	0.20 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.01

Из табл. 5 видно, что аттестованные и найденные значения массовой доли мышьяка и сурьмы практически во всех случаях сходятся в пределах случайной погрешности. Разница между аттестованными и найденными значениями не превышает нормативов, приведенных ГОСТах [5, 6]. Полученные результаты доказывают эффективность предложенной методики определения мышьяка и сурьмы при отделении от макроколичества железа и вольфрама.

Благодарим с. н. с. к. х. н. Эстемирову С.Х. за проведенный рентгенофазовый анализ образцов и ценные замечания, сделанные при обсуждении работы. Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Урал-М" в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН при финансовой поддержке согласно постановлению № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасик Л.Н., Игнатьев В.С., Гасик М.И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. Киев: Техніка, 1975. 152 с.
2. Гудремон Э.А. Специальные стали. Т. 2. М.: Металлургия, 1966. 540 с. (*Houdremont E. Handbuch der Sonderstahlkunde. Bd. 2. Berlin: Springer-Verlag, 1956. 664 S.*)
3. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Стандартинформ, 2015. 49 с.
4. ГОСТ 17293-93. Ферровольфрам. Технические требования и условия поставки. М.: Издательство стандартов, 1995. 12 с.
5. ГОСТ 14638.15-84. Ферровольфрам. Метод определения мышьяка. М.: Издательство стандартов, 1981. С. 47.
6. ГОСТ 14638.12-84. Ферровольфрам. Метод определения сурьмы. М.: Издательство стандартов, 1981. С. 25.
7. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2–3. С. 131.
8. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 2. С. 136.
9. Schierle C., Thorne A.P. Inductively coupled plasma fourier transform spectrometry: A study of element spectra and a table of inductively coupled plasma lines // Spectrochim. Acta B. 1995. V. 50. P. 27.
10. Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1559.
11. Yang X.H., Wei J.F., Liu H.T., Tang B.Y., Zhang Z.X. Direct determination of trace elements in tungsten products using an inductively coupled plasma optical emission charge coupled device detector spectrometer // Spectrochim. Acta B. 1998. V. 53. № 10. P. 1405.
12. Ivaldi J.C., Tracy D.H., Barnard T.W., Slavin W. Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma // Spectrochim. Acta B. 1992. V. 47. № 12. P. 1361.
13. Imakita T., Inui M., Hamada K., Taniguchi M., Nakahara T. Determination of trace amounts of arsenic, bismuth and antimony in iron and steel by continuous hydride generation and ICP-AES or ICP-MS // Tetsu-to-Hagane. 1999. V. 85. № 10. P. 724.
14. Ozaki E.A., Oliveira E. Simultaneous determination of arsenic, bismuth and antimony in steels and nickel alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydride generation // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8. P. 367.
15. Xu Yu., Zhou J., Wang G., Zhou J., Tao G. Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 584. P. 204.
16. Kumar A.R., Riyazuddin P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry // Trends Anal. Chem. 2010. V. 29. P. 166.
17. Kujirai O., Kohri M., Yamada K., Okochi H. Simultaneous determination of arsenic, bismuth, antimony, selenium and tellurium in molybdenum by continuous hy-

- drude generation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *Anal. Sci.* 1990. V. 6. № 3. P. 379.
18. *Майорова А.В., Мельчаков С.Ю., Окунева Т.Г., Воронцова К.А., Машковцев М.А.* Изучение процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 // *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 21. № 3. С. 281.
 19. *Maierova A.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu.* Separation of iron and chromium in the form of insoluble fluorides for ICP-AES determination of trace arsenic in nickel heat-resistant alloys / *The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials.* 15th Israeli-Russian Bi-National Workshop. Yekaterinburg, 2016. P. 92.
 20. *Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А.* Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 240 с.
 21. Анализ минерального сырья / Под ред. Книпович Ю.Н., Морачевского Ю.В. Л.: ГХИ, 1959. 1055 с.
 22. *Hobson J.P.* Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 75. № 8. P. 2720.
 23. *Helfferich F.G.* Ion exchange. N.Y.: Dover publications inc., 1962. 624 p.
 24. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
 25. *de Boer J.H.* The structure and properties of porous materials. London: Butterworths, 1958. 68 p.