

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 3. С. 281-290

УДК 546.05:549.24+543.423

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.001

Изучение процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6

*А.В. Майорова¹, С.Ю. Мельчаков^{1,2}, Т.Г. Окунева², К.А. Воронцова¹,
М.А. Машковцев²

¹Институт металлургии УрО РАН,

Российская Федерация, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

*Адрес для переписки: Майорова Анна Владимировна, E-mail: imeturoan@mail.ru

Поступила в редакцию 22 марта 2017 г., после исправлений – 15 июня 2017 г.

Впервые проведены теоретические и экспериментальные исследования с целью определения механизма соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении от макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 . Установлено, что использование изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича приводит к наиболее точному описанию процесса. Средняя свободная энергия адсорбции для As и Sb принимает значения 9.6 и 9.7 кДж/моль соответственно. Соосаждение в микропорах осадков происходит в результате химической (ионообменной) реакции. Изучена возможность ингибирования процесса с помощью введения разного количества комплексообразующего агента – фтороводородной кислоты. Ее использование приводит к получению более крупнокристаллических осадков с меньшей удельной поверхностью и пористостью. Для точного ИСП-АЭС определения аналитов необходимо строгое соблюдение мольного соотношения осадитель/комплексообразующий агент (NaF/HF) ≈ 1 . По разработанной процедуре к ИСП-АЭС определению содержания As и Sb были подготовлены ГСО состава стали и сплавов прецизионного типа на никелевой основе. Разница между найденным и аттестованным их содержанием не превышает нормативов, приведенных в соответствующих ГОСТах. ИСП-АЭС методика одновременного определения содержания As и Sb с предварительным отделением основных компонентов рекомендована для анализа материалов с высоким содержанием Fe и Cr.

Ключевые слова: адсорбция, соосаждение, определение мышьяка и сурьмы, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), изотермы адсорбции, фториды, матричные компоненты.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 3, pp. 281-290

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.3.001

Study of arsenic and antimony co-precipitation process during the separation from the macro quantities of iron and chromium in the form of Na_3FeF_6 and Na_3CrF_6

*A.V. Maiorova¹, S.Yu. Melchakov^{1,2}, T.G. Okuneva², K.A. Vorontsova¹,
M.A. Mashkovtsev²

¹Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,

101 Amundsena st., Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

²Ural Federal University, 19 Mira st., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

* Corresponding author: Anna V. Maiorova, E-mail: imeturoan@mail.ru

Submitted 22 March 2017, received in revised form 15 June 2017

Theoretical and experimental studies were carried out for the first time in order to determine the mechanism of co-precipitation of arsenic and antimony during their separation from the macro-quantities

of iron and chromium in the form of Na_3FeF_6 and Na_3CrF_6 sediments. It was found that the application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm gives the most accurate description of the process. The average free energy of adsorption for As and Sb is 9.6 and 9.7 kJ/mol respectively. Co-precipitation of analytes in the micropores of precipitates occurred as a result of the chemical (ion-exchange) reaction. The possibility of inhibiting this process by introducing a different amount of complexing agent (hydrofluoric acid) was studied. The addition of HF led to the formation of more coarse crystalline precipitates with lower specific surface area and porosity. For the accurate ICP-AES determination of analytes (As, Sb) the molar ratio of precipitating agent / complexing agent (NaF / HF) ≈ 1 should be strictly observed. According to the developed procedure, state standard samples of steels and nickel-based precision alloys were prepared for ICP-AES determination of As and Sb contents. The difference between the found and certified content of analytes did not exceed the permitted deviations given in the corresponding Russian state standards. The ICP-AES method of simultaneous determination of As and Sb contents after their preliminary separation from the main components is recommended for the analysis of materials with high content of Fe and Cr.

Keywords: sorption, co-precipitation, determination of arsenic and antimony, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), adsorption isotherms, fluorides, matrix components.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что присутствие малых количеств сурьмы и мышьяка в хромистых и хромоникелевых сталях приводит к их охрупчиванию и быстрому старению [1]. Поэтому содержание этих вредных примесей в сталях и прецизионных сплавах на никелевой основе, применяемых в качестве конструкционных материалов в машиностроении, аппаратостроении и приборостроении, строго регламентируется действующими государственными стандартами (ГОСТы: 5632-2014, 19281-89, 1050-2013, 492-2006). Методики определения мышьяка и сурьмы в данных объектах приведены в соответствующих ГОСТах (12358-2002, 24018.6-80, 24018.2-80, 12362-79), где рекомендуются следующие методы анализа: спектрофотометрия, потенциометрия, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия и инверсионная вольтамперометрия. Используемые методики анализа продолжительны и трудоемки: требуют предварительного отделения сурьмы и мышьяка от основных компонентов проб (Fe, Cr, Ni) и не позволяют проводить их одновременное определение. Сурьму отделяют экстракцией толуолом ее комплексного соединения с бриллиантовым зеленым, а мышьяк – дистилляцией его трихлорида.

Поэтому разработка альтернативных и более простых в практической реализации методик одновременного определения содержания мышьяка и сурьмы в сталях и прецизионных сплавах на никелевой основе (группы классификации IV и VI с высоким содержанием хрома (ГОСТ 10994-74)) с использованием современного аналитического оборудования представляет актуальную задачу.

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) обладает экспрессностью измерений, простотой градуировки, широким линейным диапазоном определяемых концентраций и возможностью одновременного многоэлементного анализа. Эти достоинства обусловили внедрение ИСП-АЭС метода в практику работы многих аналитических лабораторий, в том числе, с целью анализа материалов и продуктов черной металлургии [2].

Ранее нами была разработана методика одновременного прямого ИСП-АЭС определения содержания Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re и Ru в жаропрочных никелевых сплавах [3]. Однако разработка подобной методики для определения малых количеств As и Sb является достаточно сложной задачей, так как данные элементы имеют плохую чувствительность определений из-за высоких потенциалов возбуждения их спектральных линий [4-6].

В ГОСТ Р 51309-99 («Приложение В») указано, что при ИСП-АЭС определении мышьяка и сурьмы в воде наблюдаются спектральные помехи от железа и хрома. Очевидно, что наличие больших концентраций железа и хрома в сталях и прецизионных сплавах на никелевой основе является причиной многочисленных спектральных наложений, что снижает точность определения малых количеств мышьяка и сурьмы. Вероятно, по этой причине в литературе отсутствуют сведения о методиках прямого ИСП-АЭС определения содержания мышьяка и сурьмы в подобных объектах анализа и на практике в первую очередь используют предварительное отделение аналитов, например, генерацией их гидридов [7-12] или осаждением никелевой основы материала в виде $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ [13]. Но для получения легколетучих гидридов AsH_3 , SbH_3 требуется наличие гидридного генератора и использование дорогостоящего восстановителя NaBH_4 [7-12]. Осаждение $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ требует переохладения полученного никельсодержащего раствора и использования ультразвуковой обработки, т.е. характеризуется трудоемкостью [13].

Следовательно, разработка простого, экспрессного и экономичного способа предварительного отделения As и Sb от основных компонентов (Fe, Cr) остается актуальной задачей. Ее решение позволит проводить одновременное ИСП-АЭС определение малых количеств мышьяка и сурьмы с высокой точностью.

Установлено, что Fe и Cr осаждаются из кислотных растворов с помощью NaF с образованием кристаллических осадков Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 . Таким способом удастся их успешно отделить от следовых количеств мышьяка, но иногда при этом наблю-

даются его потери из анализируемого раствора [14]. Отметим, что аналогичные явления наблюдаются и для сурьмы.

Поэтому требуется детально изучить соосаждение мышьяка и сурьмы на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 с целью выявления условий, при которых эффект разделения матрицы и аналитов устойчиво воспроизводится. Понимание механизма соосаждения микроколичеств аналитов может помочь оптимизировать условия их отделения от матрицы и достичь желаемого эффекта: уменьшить или полностью ингибировать их соосаждение.

Цель настоящей работы – установить механизм процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении от макроколичеств железа, хрома в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 ; изучить возможность его ингибирования при добавлении комплексобразующего агента – фтороводородной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов

В термостойкие фторопластовые стаканы помещали определенное количество раствора ионов $\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{As}(3+)$, $\text{Sb}(3+)$ (соответствующие составу материала $\text{Cr} = 30$, $\text{Fe} = 40$, $\text{Ni} = 30$, $\text{As} = 0.002$ и $\text{Sb} = 0.002$ % мас., а для построения изотерм адсорбции содержание As , Sb варьировали в диапазоне от 0.001 до 0.1 % мас.). Добавляли 20 см^3 смеси концентрированных кислот «царская водка» и, при необходимости, определенное количество фтороводородной кислоты (от 5 до 20 см^3). Нагревали на электроплите до кипения раствора (температура $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$), затем порциями, при постоянном перемешивании, добавляли соль NaF в количестве, необходимом для создания мольного избытка осадителя, соответствующего значениям ($\text{NaF}/\text{макрокомпоненты}$) > 32 (мольный избыток для осаждения основы материала определен в работе [14]). Выпавший осадок выдерживали в течение 10 минут при температуре кипения раствора, отфильтровывали через фильтр «белая лента», промывали дистиллированной водой, отбрасывали (или сохраняли). Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. При необходимости использовали процедуру разбавления. Полученные таким образом растворы анализировали на содержание мышьяка, сурьмы, железа, никеля и хрома методом ИСП-АЭС.

Одновременно с пробами готовили холостой раствор, содержащий все компоненты, кроме $\text{Cr}(3+)$, $\text{Fe}(3+)$, $\text{Ni}(2+)$, $\text{As}(3+)$, $\text{Sb}(3+)$.

Получение осадков

Осадки основных компонентов Fe и Cr , полученные в присутствии разного количества фтороводородной кислоты (0, 5, 10, 15 см^3) (см. приготовление растворов), сушили на воздухе в течение 24

часов и использовали для определения параметров удельной поверхности, пористости и исследования на сканирующем электронном микроскопе.

Условия измерения атомной эмиссии Cr , Fe , Ni , As и Sb

Измерения атомной эмиссии выполняли с использованием ИСП-АЭС спектрометра Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Использовали следующие операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1300 Вт; пробоподающий поток аргона – $0.8 \text{ дм}^3/\text{мин}$; вспомогательный поток аргона – $0.2 \text{ дм}^3/\text{мин}$; плазмообразующий поток аргона – $15.0 \text{ дм}^3/\text{мин}$; способ наблюдения плазмы – аксиальный; скорость подачи раствора – $1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$; время распыления образца – 40 с; число измерений прибором одной пробы – 2. Применяли распылительную систему устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты. Аналитические спектральные линии: $\text{As I } 189.042$, $\text{Sb I } 206.836$, $\text{Fe II } 358.119$, $\text{Ni II } 231.604$ и $\text{Cr II } 359.348 \text{ нм}$.

Градуировка спектрометра

Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов мышьяка, сурьмы, хрома, железа, никеля. При этом в них добавляли аликвоты холостого раствора, так, чтобы концентрации кислот и фторида натрия (содержатся в холостом растворе) соответствовали их концентрациям в анализируемых растворах. Концентрации определяемых элементов в растворах для градуировки представлены в табл. 1.

Микроскопические исследования

Микроскопические исследования и электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ 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 высушен-

Таблица 1

Концентрации As , Sb , Cr , Ni , Fe в растворах для градуировки спектрометра, $\text{мг}/\text{дм}^3$

Table 1

Concentrations of As , Sb , Cr , Ni , Fe in the solutions for the spectrometer calibration procedure, mg/dm^3

Компоненты	Элементы	№ раствора для градуировки спектрометра		
		1	2	3
Микро	As	1.00	0.50	0.10
	Sb	0.50	0.10	1.00
Макро	Cr	10.0	50.0	100.0
	Ni	100.0	10.0	50.0
	Fe	50.0	100.0	10.0

ные 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 $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ 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 электроннозондовый рентгеноспек-

тральный микроанализ репрезентативных частиц порошка для установления их химического состава.

Определение параметров поверхности и пористости

Определение значений удельной поверхности и пористости осадков выполнено методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Nova1200e компании Qantochrome. Порошки осадков предварительно прокаливали на воздухе при температуре 500 °С в течение 5 часов для удаления остаточной влаги.

Таблица 2

Модели, применяемые для описания соосаждения мышьяка и сурьмы на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6

Table 2

Models used to describe the co-precipitation isotherms of arsenic and antimony on the Na_3FeF_6 and Na_3CrF_6 sediments

Модель	Уравнение	Линейная форма
Ленгмюра [15]	$a = \frac{a_m K_L C_p}{(1 + K_L C_p)}$	$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{C_p}{a_m}$
Фрейндлиха [16]	$a = K_F \cdot C_p^{\frac{1}{n}}$	$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$
Дубинина-Радушкевича [17]	$a = a_m \exp(-k\varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_p})$	$\ln a = \ln a_m - k\varepsilon^2$
Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) [18]	$a = \frac{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}} \cdot C_p \cdot C_s}{(C_s - C_p) \cdot [C_s \cdot (K_{\text{БЭТ}} - 1) \cdot C_s]}$	$\frac{C_p}{a \cdot (C_s - C_p)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}}} + \frac{(K_{\text{БЭТ}} - 1) \cdot C_p}{a_m \cdot K_{\text{БЭТ}} \cdot C_s}$

Примечания: a – количество сорбируемого вещества (мышьяка/сурьмы), ммоль/г; C_p – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; K_L – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, дм³/ммоль; n – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; K_F – константа изотермы Фрейндлиха, соответствующая сорбционной емкости, (ммоль/г)·(дм³/ммоль)^{1/n}; ε – потенциал адсорбции, отражающий изменение свободной энергии для перемещения молекулы из раствора к адсорбируемой области, кДж/моль; a_m – адсорбционная емкость сорбента при насыщении, ммоль/г; k – константа, связанная с энергией адсорбции, моль²/кДж²; $K_{\text{БЭТ}}$ – константа уравнения БЭТ, г/ммоль; C_s – предельная концентрация фтора в растворе, г на 100 г воды (растворимость NaF при данной температуре).

Таблица 3

Рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и БЭТ

Table 3

Calculated values of the adsorption parameters of the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, and Brunauer-Emmett-Teller (BET) models

Модель	Параметр модели	Sb	As
Ленгмюра	K_L , л/ммоль	13.7	40.1
	a_m , ммоль/г	0.0007	0.0032
	R^2	0.9811	0.9324
Фрейндлиха	K_F (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	0.0021	0.026
	$1/n$	0.7	0.8
	R^2	0.9953	0.9349
Дубинина-Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0.005	0.005
	E , кДж/моль	9.7	9.6
	R^2	0.9972	0.9574
БЭТ	$K_{\text{БЭТ}}$, г/ммоль	1350	3950
	a_m , ммоль/г	0.0007	0.0032
	R^2	0.9812	0.9325

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение различных моделей изотерм адсорбции в описании процесса соосаждения мышьяка и сурьмы на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6

Ранее установлено, что при осаждении макроколичеств Fe, Cr с помощью NaF образуются осадки Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 и удается успешно отделить основу материала, однако присутствуют потери аналитов из анализируемого раствора. Поэтому, для установления механизма соосаждения As и Sb использовали различные модели равновесных изотерм адсорбции (см. табл. 2 и рис. 1, а-г).

Рассчитанные значения адсорбционных параметров сведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для описания процесса соосаждения мышьяка и сурьмы на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 , лучше всего подходит модель Дубинина-Радушкевича (наибольший R^2). Менее точно процесс описывает модель Фрейндлиха. У модели Ленгмюра для обоих аналитов (As, Sb) наименьшее значение R^2 (0.9324 и 0.9811 соответственно). Полученные результаты свидетельствуют о том, что на поверхности осадка находится мало активных центров с одинаковой энергией и служат косвенным доказательством о гетерогенности его поверхности. Таким образом,

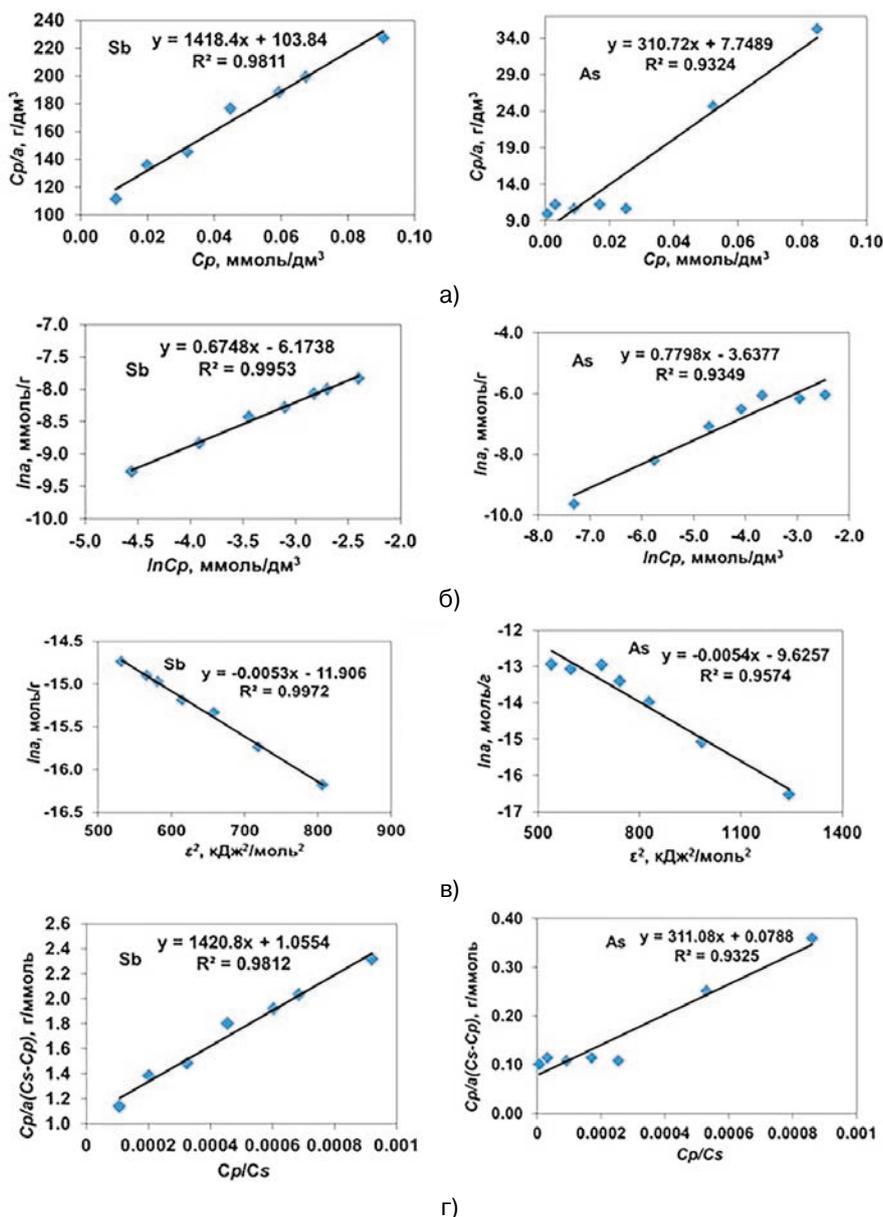


Рис. 1. Изотермы адсорбции As, Sb на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 в координатах линейного уравнения: Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина-Радушкевича (в), БЭТ (г). Условия осаждения: pH = 0.5; T = 75 °C; время выдержки осадка при температуре составляло 10 мин; NaF/ макрокомпоненты > 32

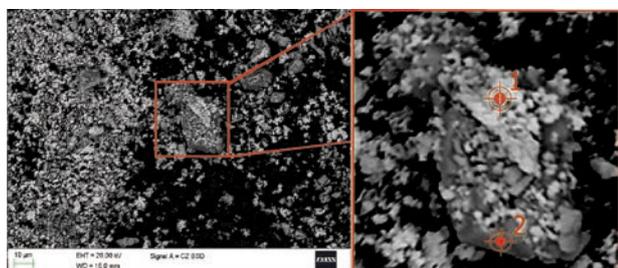
Fig. 1. Adsorption isotherms of As, Sb on Na_3FeF_6 and Na_3CrF_6 precipitates plotted in the coordinates of following linear equations: Langmuir (a), Freundlich (b), Dubinin-Radushkevich (c), Brunauer-Emmett-Teller (d). Deposition conditions: pH = 0.5; T = 75 °C; exposure time of precipitates in solutions reached 10 min; molar ratio NaF / macro components > 32

соосаждение мышьяка и сурьмы можно рассматривать, как процесс объемного заполнения микропор осадка, содержащего макроколичества хрома и железа.

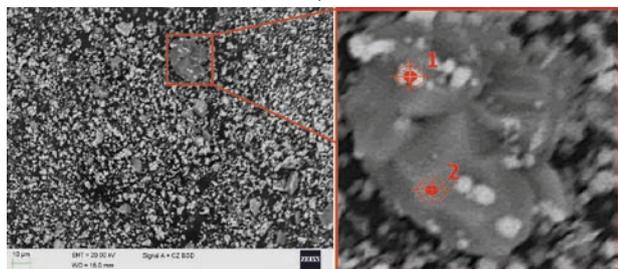
Модель Дубинина-Радушкевича может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции (1) [19]:

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (1)$$

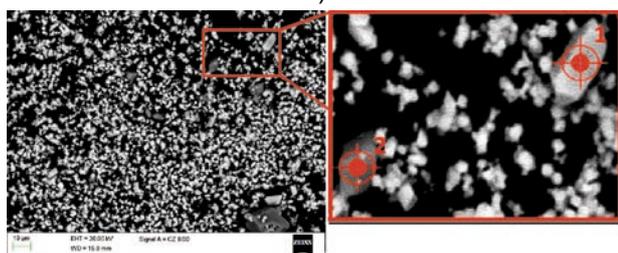
По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина-Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между мышьяком, сурьмой с активными центрами поверхности, то есть ответить на вопрос, является ли их закрепление физическим процессом, или же оно имеет химический характер. Значение E для мышьяка и сурьмы составляет 9.6 и 9.7 кДж/моль соответственно, т.е. для обоих аналитов находится в диапазоне 8-16 кДж/моль. В этом случае, согласно



а)



б)



в)

Рис. 2. Микрофотографии хром- и железосодержащих осадков, полученных в присутствии разного количества концентрированной фтороводородной кислоты (37.5 % мас.), см³: а – 0, б – 5 (NaF / HF > 1), в – 15 см³ (NaF / HF ≈ 1). Остальные условия осаждения соответствуют рис. 1

Fig. 2. Microphotographs of chromium- and iron-containing precipitates obtained in the presence of different amounts of concentrated hydrofluoric acid (37.5 wt. %), cm³: а – 0, б – 5 (NaF / HF > 1), в – 15 cm³ (NaF / HF ≈ 1). The remaining deposition conditions correspond to Fig. 1

теории [20], закрепление мышьяка и сурьмы в микропорах осадка происходит в результате химической (ионообменной) реакции.

Изучение соосаждения мышьяка, сурьмы при отделении от макроколичеств железа, хрома в виде Na₃FeF₆, Na₃CrF₆ в присутствии фтороводородной кислоты

Поскольку соосаждение As и Sb на осадках Na₃FeF₆, Na₃CrF₆ обусловлено хемосорбцией по ионообменному механизму, то процедуры разбавления, перемешивания, увеличения температуры осаждения не приведут к ингибированию процесса (эффективно при физической адсорбции). При хемосорбции необходимо предотвращать эффект перенасыщения раствора и ингибировать процесс образования большого количества зародышей кристаллов во время формирования осадка, тем самым укрупняя его и уменьшая количество микропор. Для уменьшения относительного перенасыщения необходимо увеличивать растворимость образующегося осадка (в нашем случае – Na₃FeF₆, Na₃CrF₆) и снижать концентрации осаждаемых ионов (Fe, Cr) в растворе [21]. Очень эффективным способом понижения концентрации осаждаемого иона является связывание его в комплексное соединение средней прочности. В нашем случае комплексообразующим агентом может выступать фтороводородная кислота.

Нами было исследовано влияние концентрации фтороводородной кислоты на процесс соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении железа, хрома в виде Na₃FeF₆, Na₃CrF₆. На рис. 2, а-в показаны микрофотографии образующихся хром-, железосодержащих осадков и видно, что добавление фтороводородной кислоты, а также увеличение ее количества, приводит к укрупнению получаемых кристаллических осадков макрокомпонентов. В табл. 4 сведены результаты их электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа. Можно заключить, что наблюдается фаза NaF (серая фаза, отмечена точками (2)) и фаза, содержащая железо и хром (более светлая фаза, на рисунках обозначена

Таблица 4

Результаты электроннозондового рентгеноспектрального анализа осадков

Table 4
Results of probe X-ray spectral analysis of precipitates

№ рисунка	№ точки	Содержание элемента, % ат.			
		Na	F	Cr	Fe
2, а	1	21.5	70.7	1.7	6.2
	2	38.6	60.9	0.2	0.2
2, б	1	25.4	67.7	0.6	6.3
	2	43.9	56.1	не обнаружено	не обнаружено
2, в	1	22.6	70.2	0.5	6.7
	2	27.1	72.2	0.3	0.4

на точками (1)). Рентгеноспектральный микроанализ показал отсутствие в составе осадков макрокомпонента – никеля и микрокомпонентов - мышьяка и сурьмы, что, по-видимому, обусловлено их содержанием ниже предела обнаружения метода.

На рис. 3 и в табл. 5 показаны изменения значений параметров удельной поверхности и пористости осадков полученных в зависимости от введенного количества фтороводородной кислоты в процессе осаждения хрома и железа. Для всех

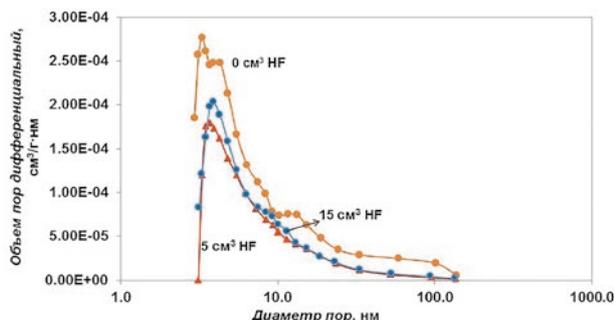


Рис. 3. Определение параметров пористости осадков макрокомпонентов в зависимости от введенного количества концентрированной фтороводородной кислоты (37.5 % мас.), см³: а – 0, б – 5 (NaF / HF > 1), в – 15 см³ (NaF / HF ≈ 1). Остальные условия осаждения соответствуют рис. 1

Fig. 3. Determination of porosity of macro component precipitates, depending on the added amounts of concentrated hydrofluoric acid (37.5 wt. %), cm³: a – 0, b – 5 (NaF / HF > 1), c – 15 cm³ (NaF / HF ≈ 1). The remaining deposition conditions correspond to Fig. 1

Таблица 5

Значения параметров удельной поверхности и пористости осадков макрокомпонентов, полученных в зависимости от добавленного количества фтороводородной кислоты

Table 5

Values of the specific surface parameters and porosity of the precipitates of the macro components obtained depending on the added amount of hydrofluoric acid

Параметры поверхности	V, см ³		
	0	5	15
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	1.9	1.41	1.44
Удельная поверхность мезопор (t-метод), м ² /г	1.9	1.24	1.29
Удельная поверхность микропор (t-метод), м ² /г	0.06	0.17	0.15
Суммарный объем пор (в диапазоне от 0 до 154 нм), см ³ /г	0.005	0.002	0.002
Средний диаметр пор, нм	10.4	5.9	6.35
Диаметр доминирующего количества пор, нм	3.13	3.12	3.9
Структура пор (на основании анализа петли гистерезиса)	открытая	открытая	открытая

образцов характерен относительно низкий уровень удельной поверхности и пористости. Значения удельной поверхности осадков, полученных в условиях эксперимента при использовании фтороводородной кислоты объемом 5 см³ (соответствует мольному соотношению NaF > HF) и 15 см³ (NaF / HF ≈ 1), практически идентичны, однако в 1.3 раза меньше чем без ее использования. В присутствии фтороводородной кислоты средний диаметр пор осадков снижается в 1.6 раз, преимущественно за счет исчезновения пор с диаметром более 10 нм. Суммарный объем пор меньше в 2.2 раза. По характеру петель гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции азота можно сделать вывод, что осадки макрокомпонентов обладают открытой пористостью. Таким образом, доказано, что при осаждении NaF макроколичеств Fe и Cr в присутствии фтороводородной кислоты, получаются более крупнокристаллические осадки с меньшей удельной поверхностью и пористостью, чем без ее присутствия.

Результаты ИСП-АЭС анализа фильтратов, полученных после процедуры отделения макрокомпонентов, представлены на рис. 4, а-б. Видно, что увеличение в условиях эксперимента вводимого количества HF с 5 до 15 см³ позволяет существенно ингибировать соосаждение аналитов и отделить их от макроколичеств Fe и Cr (относительное содержание аналитов более 90 %). В фильтрате присутствуют большие концентрации Ni, однако спектральные и неспектральные помехи при определении As и Sb при этом отсутствуют.

Последующее увеличение в условиях эксперимента количества HF с 15 до 20 см³ (соответствует мольному избытку HF/NaF > 1) приводит к частичному растворению осадка и переходу Cr, Fe в анализируемый раствор. Присутствие в фильтрате даже небольшого количества хрома и железа (до 50 мг/см³) приводит к спектральным помехам, что

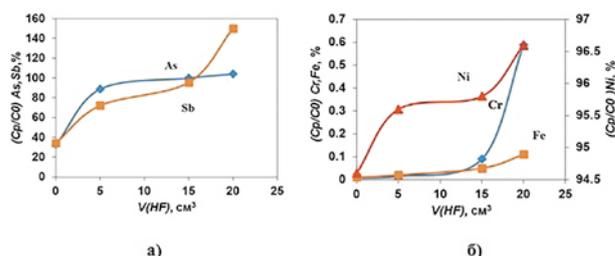


Рис. 4. Зависимости относительного содержания элементов в жидкой фазе (относительно начального, %) от введенного объема концентрированной фтороводородной кислоты (37.5 % мас.) после отделения осадка: а – As, Sb, б – Cr, Fe, Ni. Остальные условия осаждения соответствуют рис. 1

Fig. 4. The relative content of elements in the liquid phase (relative to the initial content, %) vs. an introduced volume of concentrated hydrofluoric acid (37.5 wt. %) after the separation of precipitates: a – As, Sb, b – Cr, Fe, Ni. The remaining deposition conditions correspond to Fig. 1

снижает точность ИСП-АЭС определения содержания мышьяка и сурьмы (см. рис. 4, а).

Таким образом, необходимым условием для ингибирования процесса соосаждения мышьяка, сурьмы при отделении макроколичеств хрома, железа в виде Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 должно быть строгое соблюдение мольного соотношения осадитель/комплексобразующий агент (NaF / HF) ≈ 1 .

Одновременное ИСП-АЭС определение содержания мышьяка и сурьмы в сталях и прецизионных сплавах на никелевой основе

Для экспериментальной проверки эффективности найденных условий ингибирования процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении от железа, хрома использовали государственные стандартные образцы состава сталей и сплавов прецизионного типа на никелевой основе.

Пробоподготовка стандартных образцов к ИСП-АЭС определению содержания мышьяка и сурьмы включала две стадии: 1 – растворение; 2 – осаждение и отделение основы материала (идентично опи-

санному в экспериментальной части). Растворение образцов проводили в смеси концентрированных кислот – фтороводородной и «царской водки». Отделение аналитов от железа и хрома осуществляли при условиях: $\text{pH} = 0.5$; $\text{NaF} / \text{макрокомпоненты} > 32$; $\text{NaF} / \text{HF} \approx 1$; $T = 75^\circ\text{C}$, время выдержки осадка при температуре составляло 10 мин.

Результаты одновременного ИСП-АЭС определения содержания мышьяка и сурьмы в стандартных образцах показаны в табл. 6. Погрешность анализа рассчитывали как $t_{(0,95;4)} \cdot S/\sqrt{N}$, где t – коэффициент Стьюдента (для двухстороннего распределения), равный 2.78 при количестве измерений $N = 5$ и доверительной вероятности $P = 0.95$, S – стандартное отклонение.

Из данных табл. 6 видно, что аттестованные и найденные значения массовой доли мышьяка, сурьмы практически во всех случаях сходятся в пределах случайной погрешности. Разница между аттестованными и найденными значениями не превышает нормативов, приведенных в ГОСТах 12358-2002, 24018.6-80, 24018.2-80, 12362-79, со-

Таблица 6

Результаты ИСП-АЭС определения содержания мышьяка и сурьмы, в стандартных образцах ($N = 5$, $P = 0.95$), % мас.

Table 6

Results of ICP-AES determination of arsenic and antimony in standard samples ($N = 5$, $P = 0.95$), % weight

Стандартный образец	As		Sb	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
ГСО 1785-89П (С29г)	ориентировочное значение 0.001	0.00184 ± 0.00064	0.00027 ± 0.00007	0.00024 ± 0.00003
ГСО 1692-87П (С9г)	0.0061 ± 0.0003	0.0060 ± 0.0003	0.0009 ± 0.0001	0.00096 ± 0.00004
ГСО 1052-91П (С28Д)	ориентировочное значение 0.002	0.0024 ± 0.0004	0.0004 ± 0.0001	0.00054 ± 0.00003
ГСО 1809-91П (УНЛ6В)	ориентировочное значение <0.005	0.0011 ± 0.0002	0.0004 ± 0.0001	0.00041 ± 0.00002
ГСО 9289-2009 (УГ89)	0.0043 ± 0.0003	0.0043 ± 0.0001	0.0011 ± 0.0001	0.0010 ± 0.00013
ГСО 9289-2009 (УГ90)	0.0044 ± 0.0003	0.0047 ± 0.0005	0.0011 ± 0.0001	0.0011 ± 0.0002
ГСО 9289-2009 (УГ92)	0.0027 ± 0.0003	0.0031 ± 0.0003	0.0005 ± 0.0001	0.00050 ± 0.00007
ГСО 967-93П (С46г)	ориентировочное значение <0.0005	0.00050 ± 0.00005	не аттестовано	не найдено
ГСО 163-91П (С47б)	ориентировочное значение 0.002	0.0017 ± 0.0004	не аттестовано	не найдено
ГСО 1862-93П (Н2в)	ориентировочное значение <0.001	0.00084 ± 0.00005	не аттестовано	не найдено
СО 317	ориентировочное значение 0.001	0.0009 ± 0.0001	ориентировочное значение 0.0002	0.000205 ± 0.000035

ответственно. Полученные результаты доказывают эффективность предложенной методики ингибирования процесса соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении от макроколичеств железа и хрома.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича при описании соосаждения мышьяка и сурьмы на осадках Na_3FeF_6 , Na_3CrF_6 приводит к наиболее точному представлению процесса. Соосаждение рассматривается как процесс объемного заполнения микропор осадка.
2. Вычисленные значения средней свободной энергии адсорбции показывают, что закрепление аналитов в микропорах осадков происходит в результате химической (ионообменной) реакции. Увеличение температуры осаждения, перемешивание и разбавление растворов не способствуют устранению их соосаждения.
3. Для ингибирования процесса образования большого количества зародышей кристаллов, во время формирования осадка необходимо использовать комплексообразующий агент – фтороводородную кислоту. Обязательным условием должно быть строгое соблюдение мольного соотношения осадитель/комплексообразующий агент (NaF / HF) ≈ 1 .
4. Результаты ИСП-АЭС определения содержания мышьяка, сурьмы в государственных стандартных образцах состава стали и прецизионных сплавов на никелевой основе согласуются с аттестованными содержаниями, что показывает эффективность предложенной методики ингибирования процесса их соосаждения при отделении от макроколичеств железа и хрома.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М» в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН № 0396-2015-0087 (исследование сплавов прецизионного типа на никелевой основе) и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00317) (исследование сталей).

Acknowledgements

All measurements were carried out with scientific instruments included in the "Ural-M" Collective Equipment Center. The study was supported by the State program of IMET UB RAS № 0396-2015-0087 (research of precision nickel-based alloys) with RFBR financial support (grant № 16-33-00317) (research of steels).

ЛИТЕРАТУРА

1. Специальные стали. В 2 т. Т. 2. / Э.А. Гудремон. Изд. 2-ое. М.: Металлургия, 1966. 506 с.
2. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связан-

- ной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. Т. 11, № 2-3. С. 131-181.
3. Выбор внутреннего стандарта для ИСП-АЭС определения легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов с помощью термодинамического моделирования / Н.В. Печищева [и др.] // Труды ВИАМ. 2016. Т. 48, № 12. С. 83-92.
4. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель [и др.]. М.: Наука. 1977. 800 с.
5. 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. Part B. 1995. V. 50. P. 27-50.
6. Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1559-2259.
7. Kumar A.R., Riyazuddin P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry // Trends in Analytical Chemistry. 2010. V. 29. P. 166-176.
8. Chanvaivit S., Brindle I.D. Matrix independent determination of hydride-forming elements in steels by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1015-1018.
9. Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels - re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / H. Wiltsche [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2007. V. 22. P. 1083-1088.
10. 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. 367-370.
11. Determination of Trace Amounts of Arsenic, Bismuth and Antimony in Iron and Steel by Continuous Hydride Generation and ICP-AES or ICP-MS / T. Imakitam [et al.] // Tetsu-to-Hagane. 1999. V. 85, № 10. P. 724-727.
12. Matsumoto A., Takeuchi H., Nakahara T. Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony in Steels and Pure Coppers by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique // Tetsu-to-Hagane. 2002. V. 88, № 5. P. 270-276.
13. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) / S. Than-gavel [et al.] // Talanta. 2015. V. 131. P. 505-509.
14. Maiorova 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, Ekaterinburg, 2016. Екатеринбург: Межрегиональный издательский центр, 2016. С. 92-100.
15. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2221-2295.
16. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 385-470.
17. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей // Доклады академии наук СССР. 1947. № 4. С. 331-334.
18. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60, № 2. P. 309-319.

19. Hobson J.P. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure // *The Journal of Physical Chemistry*. 1969. V. 75, № 8. P. 2720-2727.
20. Helfferich F.G. Ion Exchange. New York: Dover publications inc., 1962. 624 p.
21. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

REFERENCES

- Gudremon E.A. *Spetsial'nye stali. Kn. 2* [Special steels, Vol. 2], Moscow: Metallurgiya, 1966. 506 p. (in Russian).
- Pupyshev A.A., Danilova D.A. [Use of Atomic Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma for the Analysis of Materials and Products of Ferrous Metallurgy]. *Analitika i Kontrol'* [Analytics and Control], 2007, vol. 11, no. 2-3, pp. 131-181 (in Russian).
- Pechishcheva N.V., Maiorova A.V., Evdokimova O.V., Shunyaev K.Yu., Titov V. I. [Selection of the internal standard for ISP-AES determination of alloying components of high-temperature nickel-based alloys using thermodynamic modeling]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2016, vol. 48, no. 12, pp. 83-92. doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-11-11 (in Russian).
- Zaidel' A.N., Prokof'ev V.K., Raiskii S.M., Slavnyi V.A., Shreider E.Ia. *Tablitsy spectral'nykh linii* [Tables of the spectral lines]. Moscow, Nauka, 1977. 800 p. (in Russian).
- 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. Part B*, 1995, vol. 50. pp. 27-50. doi: 10.1016/0584-8547(94)00114-B
- Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, vol. 34, pp. 1559-2259. doi: 10.1063/1.1800011
- Kumar A.R., Riyazuddin P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, vol. 29, pp. 166-176. doi: 10.1016/j.trac.2009.12.002
- Chanvaivit S., Brindle I.D. Matrix independent determination of hydride-forming elements in steels by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*, 2000, vol. 15, pp. 1015-1018. doi: 10.1039/B002263M
- Wiltsche H., Brenner I.B., Knapp G., Prattes K. Simultaneous determination of As, Bi, Se, Sn and Te in high alloy steels- re-evaluation of hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*. 2007, vol. 22, pp. 1083-1088. doi: 10.1039/B618536N
- 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, vol. 8, pp. 367-370. doi: 10.1039/JA9930800367
- 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, vol. 85, no. 10, pp. 724-727. doi: 10.2355/tetsutohagane1955.85.10_724
- Matsumoto A., Takeuchi H., Nakahara T. Simultaneous Determination of Arsenic and Antimony in Steels and Pure Coppers by High Power Nitrogen Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Hydride Generation Technique. *Tetsu-to-Hagane*, 2002, vol. 88, no. 5, pp. 270-276. doi: 10.2355/tetsutohagane1955.88.5_270
- Thangavel S., Dash K., Dhavile S.M., Sahayam A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Talanta*, 2015, vol. 131, pp. 505-509. doi: 10.1016/j.talanta.2014.08.026
- Maiorova 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*, Ekaterinburg, 2016, pp. 92-100.
- Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, vol. 38, pp. 2221-2295. doi: 10.1021/ja02268a002
- Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 1906, vol. 57, pp. 385-470.
- Dubin M.M., Radushkevich L.V. [On the equation of the characteristic curve for active coals]. *Doklady akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the USSR], 1947, vol. 4, no. 4, pp. 331-334 (in Russian).
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol. 60, no. 2, pp. 309-319. doi: 10.1021/ja01269a023
- Hobson J.P. Physical Adsorption Isotherms Extending from Ultrahigh Vacuum to Vapor Pressure. *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, vol. 75, no. 8, pp. 2720-2727. doi: 10.1021/j100842a045
- Helfferich F.G. Ion Exchange. New York, Dover publications inc., 1962. 624 p.
- Alekseev V.N. *Kolichestvennyi analiz* [Quantitative analysis]. Moscow, Khimiia, 1972. 504 p. (in Russian).