

УДК 543.423.1

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА В МАТЕРИАЛАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОЛЬФРАМА И МЕДИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© А. А. Белозерова², А. В. Майорова², Н. В. Печищева²,
Н. Г. Боярникова², К. Ю. Шуняев^{2,3}

Статья поступила 10 февраля 2016 г.

Описана методика, позволяющая с использованием единой процедуры извлечения соосаждением на гидроксиде железа (III) одновременно определять мышьяк, сурьму и висмут в широком круге вольфрам- и медьсодержащих материалов: ферровольфраме, медных и вольфрамовых концентратах, сплавах на основе меди с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Выбраны оптимальные условия соосаждения: использование 0,02 моль Fe (III), 30 мин коагулирования осадка при pH = 10. Результаты анализа государственных стандартных образцов состава ферровольфрамов, медных и вольфрамовых руд и концентратов, медно-никелевых сплавов, бронз, содержащих мышьяк, сурьму и висмут в диапазоне от 0,001 до 0,4 % масс., удовлетворительно согласуются с аттестованными содержаниями, что показывает эффективность предложенной методики.

Ключевые слова: определение; мышьяк; сурьма; висмут; соосаждение; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; ферровольфрам; сплавы на основе меди.

Качество металлургической продукции напрямую зависит как от ее химического состава, так и от состава исходного сырья, причем существенную роль играет концентрация не только основных компонентов, но и примесей. Например, сурьма и мышьяк резко ухудшают прочностные характеристики сплавов, а висмут увеличивает их легкоплавкость [1]. Строго нормируется содержание мышьяка, сурьмы и висмута в металлургических материалах с высоким содержанием вольфрама и меди — вольфрамовом и медном рудном сырье, ферровольфраме, сплавах на основе меди [2 – 7].

В настоящее время определение мышьяка, сурьмы и висмута в вышеуказанных материалах регламентируется стандартами с использованием титриметрических и спектрофотометрических методов, которые характеризуются значительной продолжительностью и трудоемкостью [8 – 19], либо атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС) [16, 17, 19]. Данные методы не позволяют одновременно определять все интересующие компоненты при их совместном присутствии, кроме того, для ААС определения каждого из элементов требуется отдельный источник резонансного излу-

чения (например, лампа с полым катодом). Разработка альтернативных методик одновременного определения мышьяка, сурьмы и висмута в вольфрам-, медьсодержащих материалах с использованием современного приборного оснащения представляет собой актуальную задачу.

Атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) широко используют для решения разнообразных задач при анализе металлургической продукции и исходного сырья, в том числе и для определения примесных элементов. Это связано с рядом достоинств метода — экспрессностью, простотой градуирования, многоэлементностью и низкими пределами обнаружения. Однако ИСП-АЭС определение мышьяка, сурьмы, висмута в материалах с высоким содержанием вольфрама (вольфрамовые концентраты, ферровольфрам) и меди (медные концентраты, медно-никелевые сплавы, бронзы) сложно проводить вследствие низкой концентрации целевых аналитов и существенного влияния на их аналитический сигнал компонентов основы пробы. Например, в работе [20] показана невозможность определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме без предварительного отделения основы пробы по причине низкой интенсивности аналитических линий и высокой интенсивности фона. Чтобы снизить предел обнаружения и надежность ИСП-АЭС определения примесей в подобных материалах, целесообразно использовать отделение микрокомпонентов от основы пробы. Одним из наиболее простых и надежных спо-

¹ Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УРО РАН по теме № 0396-2015-0087 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

² Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: aa_belozerova@mail.ru

³ Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия.

собов отделения примесей, одновременно обеспечивающим их концентрирование, является метод соосаждения на гидроксидах металлов [21 – 27].

Много работ посвящено отделению микропримесей от медной основы. Так, в работе [21] предложен метод ИСП-АЭС определения мышьяка, селена, теллура, кадмия в техногенном сырье (медные аноды, отходы медного производства) после отделения соосаждением на гидроксидах железа, лантана, магния. В стандартизованной методике [22] описано отделение мышьяка соосаждением на гидроксиде железа при определении в сульфидных медных концентратах. При определении мышьяка, сурьмы и висмута в металлической меди их отделяют соосаждением со смесью основных солей железа и его гидроксида [27].

В стандартизованных методиках [16, 17, 19, 28] описано атомно-абсорбционное определение висмута, мышьяка, сурьмы в меди и сплавах на ее основе с предварительным соосаждением на гидроксиде железа (III). Однако методик одновременного определения этих элементов в указанных материалах с помощью ИСП-АЭС не существует, кроме того, в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют сведения о применении соосаждения для отделения сурьмы, мышьяка, висмута от вольфрамсодержащей основы пробы.

Целью данной работы являлась разработка универсальной процедуры одновременного соосаждения мышьяка, сурьмы и висмута, позволяющей определять эти элементы как в широком круге материалов с медной основой, так и в вольфрамсодержащих материалах. В качестве коллекторов были опробованы гидроксиды циркония, лантана, магния, железа, были подобраны оптимальные условия соосаждения, равным образом подходящие для анализируемых материалов разных типов. В результате создана универсальная ИСП-АЭС методика, позволяющая одновременно определять целевые микропримеси в материалах, содержащих макроколичества не только меди, но и вольфрама.

Условия измерения эмиссии. В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр Optima 2100 DV (PerkinElmer), операционные параметры, рекомендованные производителем, приведены ниже:

Параметр	Значение параметра
Поток аргона, $\text{дм}^3/\text{мин}$:	
плазмообразующий	15
вспомогательный	0,20
через распылитель	0,80
Мощность, Вт	1300
Способ наблюдения	Аксиальный
Регистрация спектра	По высоте пика
Скорость подачи раствора, $\text{см}^3/\text{мин}$	1,5
Число измерений прибором сигнала	
для одной пробы.	2
Время задержки измерения сигнала, с	45
Аналитические спектральные линии, нм	As I 189,042
	Sb I 206,836
	Bi I 223,061

Для получения спектров выбрали следующие наиболее чувствительные эмиссионные линии: As I 189,042 нм, Sb I 206,836 нм и Bi I 223,061 нм, так как разброс нескольких последовательных измерений их интенсивности был наименьшим и отсутствовали спектральные наложения от других компонентов проб.

Градуировка спектрометра. В данной работе растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов мышьяка, сурьмы и висмута. При этом в них добавляли реактивы, используемые для пробоподготовки исследуемых медь- и вольфрамсодержащих материалов, в количествах, обеспечивающих соответствие градуировочных и анализируемых растворов (раствор железа (III), хлороводородную кислоту). Концентрации определяемых элементов в растворах для градуирования представлены в табл. 1.

Приготовление растворов и соосаждение осуществляли следующим образом.

Процедура 1. Приготовление растворов солей металлов-осадителей. В термостойкий стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску одного из соединений: MgO ($4,2 \pm 0,1 \text{ г}$), La_2O_3 ($16,3 \pm 0,1 \text{ г}$), Zr ($9,2 \pm 0,1 \text{ г}$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($27,1 \pm 0,1 \text{ г}$). Приливают 40 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты, нагревают на электроплитке до полного растворения и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 см^3 , доводят его объем до метки дистиллированной водой, перемешивают. Концентрация металла-осадителя составляет $1 \text{ моль}/\text{дм}^3$.

Процедура 2. Приготовление модельных вольфрам/медьсодержащих растворов для исследования процесса соосаждения. Во фторопластовый стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску вольфрама или меди массой $1,0 \pm 0,05 \text{ г}$ и раствор ГСО ионов As (III), Sb (III) и Bi (III) до концентрации $0,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Приливают $5, 15$ и 15 см^3 концентрированных фтороводородной, хлороводородной, азотной кислот соответственно, нагревают на электроплитке до полного растворения образца и охлаждают.

Процедура 3. Соосаждение. К исследуемому раствору добавляют 10 см^3 приготовленного в соответствии с процедурой 1 раствора соли металла-осадителя ($0,01 \text{ моль}$), затем порциями приливают концентрированный раствор аммиака до нейтральной реакции раствора по индикаторной бумаге и доводят pH до требуемого значения, контролируя его с по-

Таблица 1. Концентрация As, Sb, Bi в растворах для градуировки, $\text{мг}/\text{дм}^3$

Элемент	№ раствора для градуирования		
	1	2	3
As	1,00	0,50	0,10
Sb	0,50	0,10	1,00
Bi	0,10	1,00	0,50

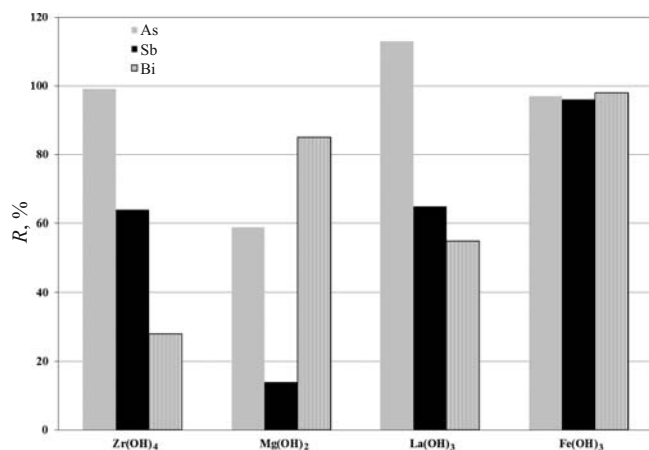


Рис. 1. Степень извлечения мышьяка, сурьмы, висмута из вольфрамсодержащих растворов методом соосаждения на гидроксидах различных металлов

мощью иономера. Выпавший осадок выдерживают для коагулирования при слабом нагревании (до 50 – 70 °С) на электроплитке, отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают горячим раствором аммиака (1:20), горячей водой. Фильтрат отбрасывают. Осадок растворяют горячим раствором хлороводородной кислоты (1:1), промывают, переносят в мерную колбу объемом 200 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Оптимальные условия соосаждения: 0,02 моль Fe (III), 30 мин коагулирования осадка при pH = 10.

Процедура 4. Приготовление растворов образцов ферровольфрама, сплавов на основе меди, медных руд и концентратов. Во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³ помещают навеску образца массой $1,0 \pm 0,05$ г. Последовательно приливают 5, 15 и 15 см³ концентрированных фтороводородной, хлороводородной, азотной кислот соответственно, нагревают на электроплитке до полного растворения образца и охлаждают.

Процедура 5. Приготовление растворов образцов вольфрамовых концентратов. Во фторопластовый стакан вместимостью 250 см³ помещают навеску образца массой $1,0 \pm 0,05$ г. Приливают 15 и 45 см³ концентрированных азотной и хлороводородной кислот соответственно, медленно нагревают на электроплитке в течение 2 – 2,5 ч. Полученный раствор выпаривают до объема 10 см³, затем добавляют 100 см³ горячей воды и кипятят в течение 5 – 6 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают раствором горячей хлороводородной кислоты (1:20) и отбрасывают. Фильтрат охлаждают.

Выбор коллектора для отделения мышьяка, сурьмы и висмута из растворов с высоким содержанием вольфрама. При выборе коллектора для группового концентрирования/отделения мышьяка, сурьмы и висмута от основы пробы при их определении в материалах с высоким содержанием вольфрама исследо-

ван ряд гидроксидов металлов — циркония, лантана, магния и железа — наиболее часто и успешно применяемых для соосаждения.

Сравнение эффективности соосаждения аналитов с гидроксидами проводили с использованием вольфрамсодержащих смесей, приготовленных согласно процедурам 2 – 3. Соосаждение проводили при следующих условиях, выбранных на основании литературных данных [21, 24 – 26]: количество металла-осадителя — 0,01 моль; значение pH соосаждения для циркония, магния, железа — 10, для лантана — 12; время коагулирования осадка — 30 мин.

На рис. 1 представлены результаты определения степени извлечения мышьяка, висмута, сурьмы из вольфрамсодержащих растворов (масса вольфрама — 1,0 г/200 см³ раствора) методом соосаждения на гидроксидах различных металлов (здесь и далее по тексту степень извлечения — отношение значений найденной с помощью метода ИСП-АЭС концентрации аналита к введенной, выраженное в %).

Из рис. 1 видно, что степень извлечения мышьяка при использовании коллектора La(OH)₃ завышена и составляет порядка 110 %, а сурьмы и висмута — занижена. Причинами являются, во-первых, спектральное влияние лантана на аналитическую линию мышьяка, во-вторых, погрешность метода соосаждения (в некоторых случаях достигает 7 % отн.). Наилучшим из рассмотренных коллекторов для количественного группового извлечения определяемых микроэлементов из растворов с высоким содержанием вольфрама является гидроксид железа (III), который также широко используется для концентрирования As, Sb и Bi из медьсодержащих материалов [21, 22, 27, 28]. Он и был выбран для дальнейших исследований.

Выбор оптимальных условий соосаждения мышьяка, сурьмы и висмута на гидроксиде железа (III) из растворов вольфрамсодержащих материалов. Для выбора оптимальных значения pH осаждения и количества Fe (III) были приготовлены вольфрамсодержащие растворы согласно процедурам 2 – 3. Количество Fe (III) варьировали в диапазоне 0,002 – 0,030 моль, значение pH — в пределах от 7,5 до 11,0. Полученные осадки выдерживали при нагревании на электроплитке в течение 30 мин. На рис. 2 представлены степени извлечения мышьяка, сурьмы и висмута в указанных условиях.

Из рис. 2 видно, что степень извлечения целевых микропримесей из вольфрамсодержащих растворов в целом растет при увеличении pH, но зависимости несколько отличаются по форме: для висмута характерен более резкий рост степени извлечения в диапазоне pH от 8 до 9, чем, например, для мышьяка. По-видимому, это связано с тем, что соосаждение исследуемых примесей на гидроксиде железа (III) имеет хемосорбционный характер [29 – 30]. Вероятно, разный вид зависимостей связан с тем, что мышьяк, сурьма и висмут образуют на поверхности гидроксида железа

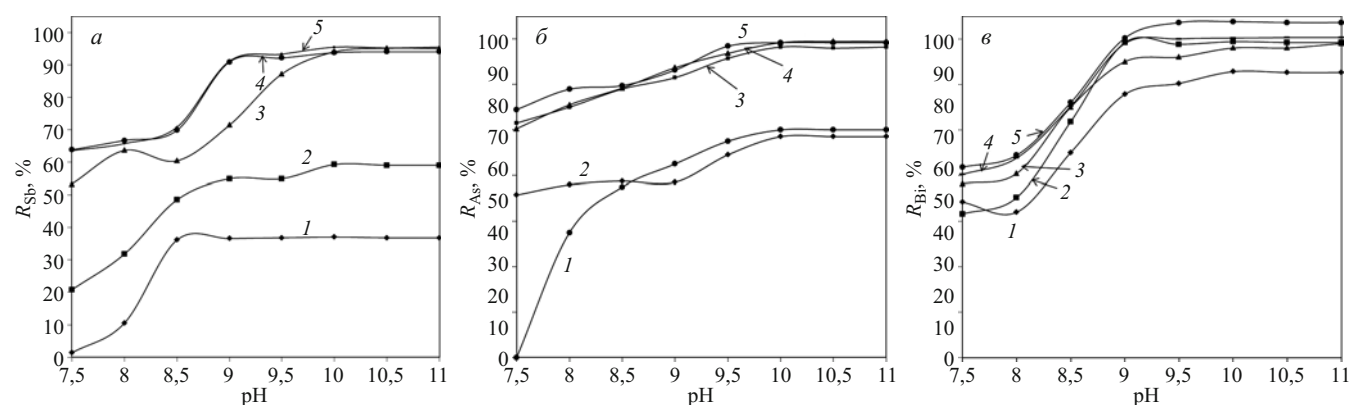


Рис. 2. Зависимость степени извлечения сурьмы (*a*), мышьяка (*б*) и висмута (*в*) при соосаждении на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов: 1 — $v_{Fe} = 0,002$ моль; 2 — 0,006 моль; 3 — 0,01 моль; 4 — 0,02 моль; 5 — 0,03 моль (время коагулирования осадка — 30 мин)

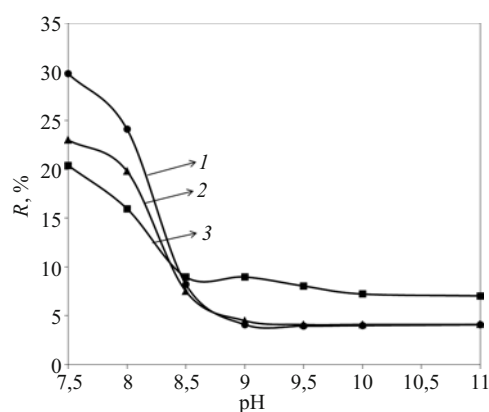


Рис. 3. Зависимость степени извлечения вольфрама при соосаждении на гидроксиде железа (III) из вольфрамсодержащих растворов: 1 — $v_{Fe} = 0,01$ моль; 2 — 0,02 моль; 3 — 0,03 моль (время коагулирования осадка — 30 мин)

соединения разных типов (висмут — труднорастворимые гидроксиды, сурьма — антимоноаты железа, мышьяк — арсенаты железа), прочность связи которых с коллектором различна.

Оптимальное значение pH, позволяющее количественно извлекать мышьяк, сурьму и висмут из растворов с высоким содержанием вольфрама методом соосаждения на гидроксиде железа (III), равно 10,0. Увеличение концентрации железа также приводит к росту степени извлечения микропримесей. При содержании в растворе 0,02 моль железа (III) извлекается практически 100 % мышьяка, сурьмы и висмута, и во введении большего количества осадителя нет необходимости. Установили также степень извлечения вольфрама соосаждением на гидроксиде железа в исследованных условиях (рис. 3). Видно, что в признанных оптимальными количественного извлечения мышьяка, сурьмы и висмута ($pH = 10$; $v_{Fe} = 0,02$ моль) соосаждение вольфрама минимально, таким образом, вольфрам не будет мешать дальнейшему определению целевых микропримесей.

Для изучения влияния времени коагулирования осадка гидроксида железа (III) на степень извлечения

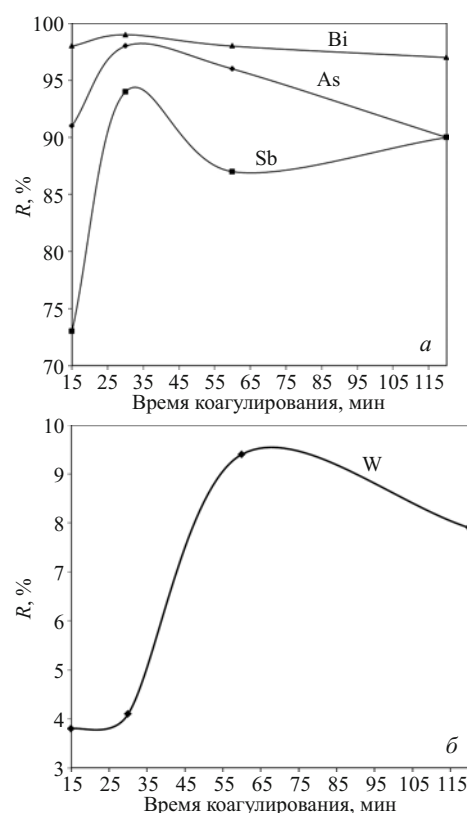


Рис. 4. Зависимость степени извлечения мышьяка, сурьмы и висмута (*a*); вольфрама (*б*) из вольфрамсодержащих растворов от времени коагулирования осадка при соосаждении на гидроксиде железа (III) ($pH = 10,0$; количество Fe (III) — 0,020 моль)

мышьяка, сурьмы, висмута и вольфрама использовали растворы, приготовленные согласно процедурам 1 – 2, $pH = 10,0$, $v_{Fe} = 0,020$ моль. Коагулирование осадка проводили в течение 15 – 120 мин. На рис. 4 представлены результаты определения степени извлечения аналитов и вольфрама.

Видно, что наибольшая степень извлечения целевых микропримесей с использованием гидроксида железа (III) наблюдается после 30 мин выдерживания осадка, при этом степень извлечения вольфрама мини-

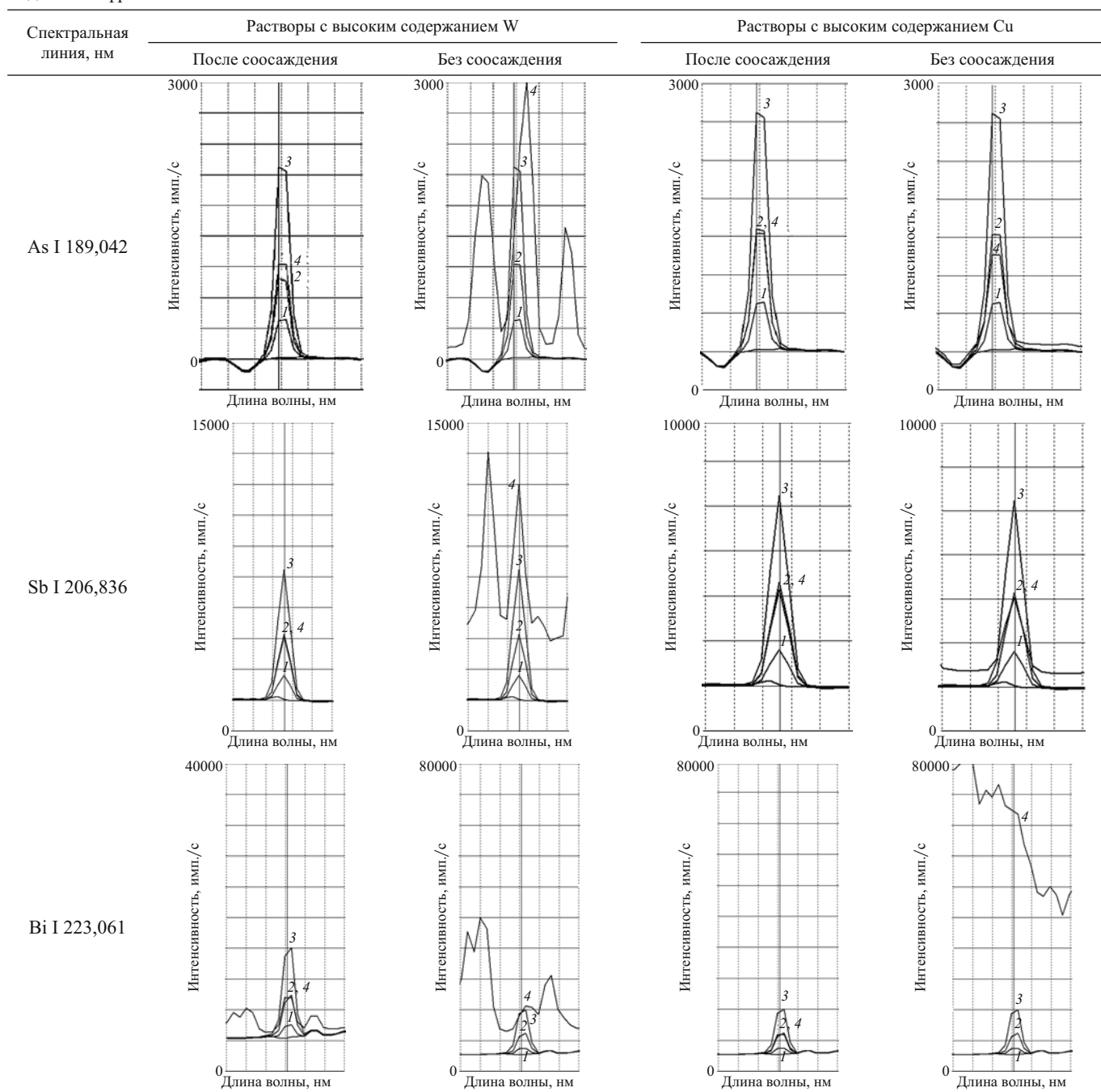
мальна, дальнейшее увеличение времени коагулирования приводит к обратному процессу — часть соосадившихся мышьяка, сурьмы и висмута переходит обратно в раствор, а степень извлечения вольфрама увеличивается. Таким образом, оптимальное время коагулирования осадка для количественного извлечения мышьяка, сурьмы и висмута из вольфрамсодержащих растворов составляет 30 мин.

Изучение применимости разработанной процедуры соосаждения мышьяка, сурьмы и висмута на гидроксиде железа (III) для материалов с высоким содержанием меди.

На рис. 5 показана степень извлечения мышьяка, сурьмы и висмута методом соосаждения на гидроксиде железа (III) из медьсодержащих материалов при указанных выше оптимальных условиях. Использовали модельные медьсодержащие растворы, приготовленные согласно процедурам 2 – 3.

Видно, что оптимальные условия, выбранные для группового концентрирования мышьяка, сурьмы и висмута из растворов с высоким содержанием вольфрама, также подходят для количественного извлечения этих элементов из медьсодержащих материалов.

Таблица 2. Вид аналитических спектральных линий мышьяка, сурьмы, висмута после отделения аналитов от основы пробы соосаждением и без его проведения: 1 – 3 — спектры водных растворов стандартных образцов растворов ионов As, Sb, Bi с концентрацией 0,1, 0,5 и 1 мг/дм³ соответственно; 4 — спектр раствора анализируемого стандартного образца материала с высоким содержанием меди и вольфрама



Экспериментальная проверка эффективности разработанной процедуры при ИСП-АЭС определения мышьяка, сурьмы, висмута в образцах металлургических материалов. Стандартные образцы состава ферровольфрама, сплавов на основе меди, а также медных и вольфрамовых руд и концентратов, содержащие мышьяк, сурьму и висмут, были подготовлены к измерению эмиссии согласно процедурам 3 – 5. В табл. 2 показаны эмиссионные спектры растворов этих стандартных образцов, полученные после проведения и без проведения соосаждения на гидроксиде железа (III).

Из табл. 2 видно, что вольфрамсодержащая основа пробы оказывает существенное влияние на сигнал эмиссии мышьяка, сурьмы и висмута, а медьсодержащая — на сигнал висмута, но отделение аналитов соосаждением на гидроксиде железа (III) эффективно устраняет этот эффект. Концентрации вольфрама и меди в растворах после соосаждения составляют 100 – 150 и 25 – 30 мг/дм³ соответственно, тогда как без соосаждения — 1500 – 3500 и 1500 – 3500 мг/дм³ соответственно.

Результаты анализа стандартных образцов, полученные после соосаждения, приведены в табл. 3. Погрешность анализа рассчитывали как $tS/\sqrt{N}$, где t — коэффициент Стьюдента, равный 2,78 при количестве измерений $N = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, S — стандартное отклонение.

Видно, что аттестованные и найденные значения массовой доли мышьяка, сурьмы и висмута практически во всех случаях сходятся в пределах случайной погрешности. Разница аттестованного и найденного

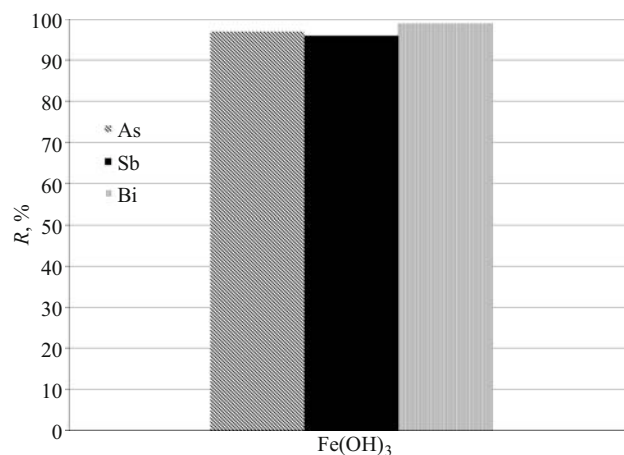


Рис. 5. Степень извлечения мышьяка, сурьмы и висмута из медьсодержащих растворов методом соосаждения на гидроксиде железа (III)

значений не превышает нормативов, приведенных в [8 – 19, 31].

В результате проведенного исследования разработана экспрессная и несложная в выполнении ИСП-АЭС методика, позволяющая с использованием единой процедуры извлечения соосаждением на гидроксиде железа (III) одновременно определять мышьяк, сурьму и висмут в широком круге вольфрам- и медьсодержащих материалов: ферровольфраме, медных и вольфрамовых концентратах, сплавах на основе меди. В работе показано, что соосаждение эффективно устраняет спектральное влияние макроколичеств вольфрама и меди на эмиссионные линии As I 189,042 нм, Sb I 206,836 нм и Bi I 223,061 нм.

Таблица 3. Результаты ИСП-АЭС определения мышьяка, сурьмы, висмута в стандартных образцах (пробоподготовка включает соосаждение на гидроксиде железа), % масс.

Стандартный образец	As		Sb		Bi	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
ГСО 765–92П (Ф186) Ферровольфрам	0,028 ± 0,001	0,027 ± 0,001	0,0069 ± 0,0006	0,0070 ± 0,0007	—	—
ГСО 10223–2013 (Ф48) Ферровольфрам	0,037 ± 0,001	0,039 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,015 ± 0,002	—	—
ГСО 1710–79 Вольф- рамовый концентрат	—	—	—	—	0,146 ± 0,008	0,133 ± 0,004
2430 NIST CRM Вольфрамовый концентрат	0,002 ± 0,001	0,0030 ± 0,0002	—	—	0,078 ± 0,005	0,077 ± 0,004
ГСО 2146–81 (М486х) Медно-никелевый сплав	0,014 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,0051 ± 0,0003	0,0042 ± 0,0010	~0,0056	0,0055 ± 0,0010
ГСО 550–86П (М354х) Мельхиор	0,0029 ± 0,0002	0,0029 ± 0,0005	0,0020 ± 0,0001	0,0019 ± 0,0001	0,0028 ± 0,0002	0,0026 ± 0,0002
СОП 4576–97 (М826х) Бронза оловянная	0,026 ± 0,002	0,024 ± 0,001	0,094 ± 0,001	0,094 ± 0,004	0,0061 ± 0,0003	0,0061 ± 0,0005
ГСО 4114–87 (М1013х) Медно-никелевый сплав	0,0095 ± 0,0002	0,0110 ± 0,0002	0,0037 ± 0,0002	0,0041 ± 0,0004	0,0040 ± 0,0001	0,0054 ± 0,0002
ГСО 2012–89П (М1516х) Бронза безоловянная	0,0023 ± 0,0002	0,0021 ± 0,0010	0,0017 ± 0,0002	0,0020 ± 0,0003	~0,0023	0,0030 ± 0,0003
ГСО 9683–2010 (Р34) Медный концентрат	0,36 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,069 ± 0,001	0,066 ± 0,005	0,0062 ± 0,0007	0,0057 ± 0,0003
ГСО 9976–2011 (Р35) Медная сульфидная руда	0,067 ± 0,003	0,061 ± 0,003	—	—	—	—
СОП 2371–94 (А2371х) Медный концентрат	—	—	0,00075 ± 0,00003	0,00083 ± 0,00010	0,0011 ± 0,0002	0,0013 ± 0,0001

Разработанная процедура была применена при определении аналитов в диапазоне от 0,001 до 0,4 % масс. в стандартных образцах состава ферровольфрамов, медных и вольфрамовых руд и концентратов, медно-никелевых сплавов, бронз методом ИСП-АЭС, результаты удовлетворительно согласуются с аттестованными содержаниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов. — М.: Металлургия, 1985. — 216 с.
2. ГОСТ 213–83. Концентрат вольфрамовый. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 6 с.
3. ГОСТ Р 52998–2008. Концентрат медный. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2008. — 6 с.
4. ГОСТ 17293–93. Ферровольфрам. Технические требования и условия поставки. — М.: Изд-во стандартов, 1995. — 8 с.
5. ГОСТ 492–2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. — М.: Изд-во стандартов, 2011. — 10 с.
6. ГОСТ 614–97. Бронзы литейные в чушках. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2005. — 8 с.
7. ГОСТ 1020–97. Латуни литейные в чушках. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 6 с.
8. ГОСТ 11884.6–78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 6 с.
9. ГОСТ 11884.12–78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения сурьмы. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
10. ГОСТ 11884.13–78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения висмута. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
11. ГОСТ 14638.15–84. Ферровольфрам. Метод определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 8 с.
12. ГОСТ 14638.12–84. Ферровольфрам. Метод определения сурьмы. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 6 с.
13. ГОСТ 14638.14–84. Ферровольфрам. Методы определения висмута. — М.: Изд-во стандартов, 1984. — 9 с.
14. ГОСТ 32221–2013. Концентраты медные. Методы анализа. — М.: Изд-во стандартов, 2014. — 114 с.
15. ГОСТ 6689.13–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 13 с.
16. ГОСТ 6689.15–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения сурьмы. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 18 с.
17. ГОСТ 1953.10–79. Бронзы оловянные. Методы определения сурьмы. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 8 с.
18. ГОСТ 1953.15–79. Бронзы оловянные. Методы определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 5 с.
19. ГОСТ 1953.11–79. Бронзы оловянные. Методы определения висмута. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 7 с.
20. Майорова А. В., Белозерова А. А., Печищева Н. В. и др. Теоретическая и экспериментальная оценка эффективности отделения вольфрама и железа для дальнейшего определения мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом ИСП-АЭС / Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 1. С. 31 – 38.
21. Доронина М. С., Шириева О. А., Филатова Д. Г. и др. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 8. С. 3 – 7.
22. BS ISO 13547-1:2014(en). Copper, lead, zinc and nickel sulfide concentrates — Determination of arsenic — Part 1: Iron hydroxide concentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. The British Standards Institution, 2014. P. 14.
23. Маншилин В. И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И. Определение массовой доли Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se в пробах материалов на основе меди и фосфора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой / Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. № 2. С. 163 – 166.
24. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. — М.: Наука, 1976. — 242 с.

25. Немодрук А. А. Аналитическая химия сурьмы. — М.: Наука, 1978. — 224 с.
26. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. — М.: Наука, 1953. — 383 с.
27. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
28. ГОСТ 31382–2009. Медь. Методы анализа. — М.: Изд-во стандартов, 2010. — 89 с.
29. Tokoro C., Yatsugi Y., Koga H., Owada S. Sorption Mechanisms of Arsenate during Coprecipitation with Ferrihydrite in Aqueous Solution / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 2. P. 638 – 643.
30. Плотников В. И., Усатова Л. П. Соосаждение малых количеств мышьяка с гидроокисями металлов / Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 10. С. 1183 – 1187.
31. ГОСТ 25086–2011. Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа. — М.: Изд-во стандартов, 2012. — 8 с.

REFERENCES

1. Utkin N. I. Metallurgiya tsvetnykh metallov [Metallurgiya non-ferrous metals]. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 216 p. [in Russian].
2. RF State Standard GOST 213–83. Kontsentrat vol'framovyi. Tekhnicheskie usloviya [Tungsten concentrate. Specifications]. — Moscow: Izd. Standartov, 2004. — 6 p. [in Russian].
3. RF State Standard GOST R 52998–2008. Kontsentrat mednyi. Tekhnicheskie usloviya [Copper concentrate. Specifications]. — Moscow: Izd. Standartov, 2008. — 6 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 17293–93. Ferrovol'fram. Tekhnicheskie trebovaniya i usloviya postavki [Ferrotungsten. Specification and conditions of delivery]. — Moscow: Izd. Standartov, 1995. — 8 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 492–2006. Nikel'. Splavy nikel'evye i medno-nikel'evye, obrabatyvaemye davleniem. Marki [Nickel, nickel alloys, and copper-nickel alloys processed pressure. Make]. — Moscow: Izd. Standartov, 2011. — 10 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 614–97. Bronzy liteinye v chushkakh. Tekhnicheskie usloviya [Bronze casting ingots. Specifications]. — Moscow: Izd. Standartov, 2005. — 8 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 1020–97. Latyni liteinye v chushkakh. Tekhnicheskie usloviya [Brass casting ingots. Specifications]. — Moscow: Izd. Standartov, 2001. — 6 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 11884.6–78. Kontsentrat vol'framovyi. Metody opredeleniya mysh'yaka [Tungsten concentrate. Methods for determination of arsenic]. — Moscow: Izd. Standartov, 1999. — 6 p. [in Russian].
9. RF State Standard GOST 11884.12–78. Kontsentrat vol'framovyi. Metody opredeleniya sur'my [Tungsten concentrate. Methods for determination of antimony]. — Moscow: Izd. Standartov, 1999. — 4 p. [in Russian].
10. RF State Standard GOST 11884.13–78. Kontsentrat vol'framovyi. Metody opredeleniya vismuta [Tungsten concentrate. Methods for determination of bismuth]. — Moscow: Izd. Standartov, 1999. — 4 p. [in Russian].
11. RF State Standard GOST 14638.15–84. Ferrovol'fram. Metody opredeleniya mysh'yaka [Ferrotungsten. Methods for determination of arsenic]. — Moscow: Izd. Standartov, 1984. — 8 p. [in Russian].
12. RF State Standard GOST 14638.12–84. Ferrovol'fram. Metody opredeleniya sur'my [Ferrotungsten. Methods for determination of antimony]. — Moscow: Izd. Standartov, 1984. — 6 p. [in Russian].
13. RF State Standard GOST 14638.14–84. Ferrovol'fram. Metody opredeleniya vismuta [Ferrotungsten. Methods for determination of bismuth]. — Moscow: Izd. Standartov, 1984. — 9 p. [in Russian].
14. RF State Standard GOST 32221–2013. Kontsentraty mednye. Metody analiza [Copper concentrates. Methods of analysis]. — Moscow: Izd. Standartov, 2014. — 114 p. [in Russian].
15. RF State Standard GOST 6689.13–92. Nikel'. Splavy nikel'evye i medno-nikel'evye. Metody opredeleniya mysh'yaka [Nickel, nickel and copper-nickel. Methods for determination of arsenic]. — Moscow: Izd. Standartov, 1992. — 13 p. [in Russian].
16. RF State Standard GOST 6689.15–92. Nikel'. Splavy nikel'evye i medno-nikel'evye. Metody opredeleniya sur'my [Nickel, nickel and copper-nickel. Methods for determination of antimony]. — Moscow: Izd. Standartov, 1992. 18 p.
17. RF State Standard GOST 1953.10–79. Bronzy olovyannye. Metody opredeleniya sur'my [Tin bronze. Methods for determination of antimony]. — Moscow: Izd. Standartov, 2002. — 8 p. [in Russian].

18. RF State Standard GOST 1953.15–79. Bronzy olovyannye. Metody opredeleniya mysh'yaka [Tin bronze. Methods for determination of arsenic]. — Moscow: Izd. Standartov, 2002. 5 p.
19. RF State Standard GOST 1953.15–79. Bronzy olovyannye. Metody opredeleniya vismuta [Tin bronze. Methods for determination of bismuth]. — Moscow: Izd. Standartov, 2002. 7 p.
20. **Mayorova A. V., Belozero A. A., Pechischeva N. V., et al.** Teoreticheskaya i éksperimental'naya otsenka éffektivnosti otdeleniya vol'frama i zheleza dlya dal'neishego opredeleniya mysh'yaka i sur'my v ferrovol'frame metodom ISP-AES [Theoretical and experimental estimation of tungsten and iron separation effectiveness for further arsenic and antimony determination in ferrotungsten by ICP-AES] / Butlerovskie Soobshch. 2015. Vol. 41. N. 1. P. 31 – 38 [in Russian].
21. **Doronina M. S., Shiryayeva O. A., Filatova D. G., et al.** Opredelenie mysh'yaka, kadmiya, selenia i tellura v tekhnogennom syr'e posle sorbtsionnogo kontsentrirvaniya na gidroksidakh metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of arsenic, cadmium, selenium, and tellurium in the technogenic raw materials after the sorption concentration on hydroxides using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N. 8. P. 3 – 7 [in Russian].
22. BS ISO 13547-1:2014(en). Copper, lead, zinc and nickel sulfide concentrates — Determination of arsenic — Part 1: Iron hydroxide concentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. The British Standards Institution, 2014. P. 14.
23. **Manshilin V. I., Vinokurova E. K., Doroshenko A. I.** Opredelenie massovoi doli Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se v probakh materialov na osnove medi i fosfora metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktsionnoi plazmoi [Determination of mass fraction of Pb, Sn, Fe, Bi, Sb, As, Al, Mn, Ni, Si, Te, Zn, Se in samples of material on the base of copper and phosphor using the ICP spectrometry] / Metody Ob'ekty Khim. Analiza. 2008. Vol. 3. N. 2. P. 163 – 166 [in Russian].
24. **Nemodruk A. A.** Analiticheskaya khimiya mysh'yaka [Analytical chemistry of arsenic]. — Moscow: Nauka, 1976 — 242 p. [in Russian].
25. **Nemodruk A. A.** Analiticheskaya khimiya sur'my [Analytical chemistry of antimony]. — Moscow: Nauka, 1978 — 224 p. [in Russian].
26. **Busev A. I.** Analiticheskaya khimiya vismuta [Analytical chemistry of bismuth]. — Moscow: Nauka, 1953. — 383 p. [in Russian].
27. **Karpov Yu. A., Savostin A. P.** Metody probootbora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
28. RF State Standard GOST 31382–2009. Med'. Metody analiza [Copper. Methods of analysis]. — Moscow: Izd. Standartov, 2010. — 89 p. [in Russian].
29. **Tokoro C., Yatsugi Y., Koga H., Owada S.** Sorption Mechanisms of Arsenate during Coprecipitation with Ferrihydrite in Aqueous Solution / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N. 2. P. 638 – 643.
30. **Plotnikov V. I., Usatova L. P.** Soosazhdenie malykh kolichestv mysh'yaka s gidrookisymi metallov [Coprecipitation of small amounts of arsenic metal hydroxid] / Zh. Analit. Khimii. 1964. Vol. 19. N. 10. P. 1183 – 1187 [in Russian].
31. RF State Standard GOST 25086–2011. Tsvetnye metally i ikh splavy. Obshchie trebovaniya k metodam analiza [Non-ferrous metals and their alloys. General requirements for methods of analysis]. — Moscow: Izd. Standartov, 2012. — 8 p. [in Russian].

УДК 543.544.3:661.233

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ ^{34}S

© В. А. Крылов¹, А. Ю. Созин², О. Ю. Чернова², М. Ф. Чурбанов²

Статья поступила 16 декабря 2015 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые исследован примесный состав SF_6 , обогащенного изотопом ^{34}S . Для разделения примесей использовали адсорбционные капиллярные колонки с модифицированным силикагелем и политриметилсилилпропином. Идентифицировано 23 вещества: постоянные газы, предельные, непредельные и ароматические углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_8$, диэтиловый эфир, диэтилсульфид и 2-метилфуран. По сравнению с SF_6 природного изотопного состава 18 веществ обнаружены впервые. Пределы обнаружения примесей составили $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-8} \%$ мол. Правильность анализа подтверждена методом варьирования величины пробы.

Ключевые слова: гексафторид серы; изотоп; адсорбционная капиллярная колонка; примеси; предел обнаружения; правильность; хромато-масс-спектрометрия.

В настоящее время изотопы серы находят применение в биологии, геологии, геохимии, агрохимии и медицине. Актуальным направлением материаловедческих и фундаментальных исследований является получение изотопно-обогащенной серы и изучение влияния изотопных эффектов на ее свойства. Исходным веще-

ством для получения такой серы является ее гексафторид, изотопно-обогащенный центробежным методом. Поэтому высока вероятность перехода примесей из гексафторида в изотопно-обогащенную серу, исследование примесного состава SF_6 является весьма важным.

Литературных данных по методам анализа изотопно-обогащенного гексафторида серы нами не найдено. В SF_6 природного изотопного состава, выпускаемом зарубежными и отечественными производи-

¹ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: k658995@mail.ru

² Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия.