

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИСП-АЭС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В ФЕРРОВОЛЬФРАМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.В. Майорова¹, Н.В. Печищева¹, К.Ю. Шуняев¹, А.В. Бунаков^{1,2}

¹Институт металлургии УрО РАН

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

² УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

pechischeva@gmail.com

Поступило в редакцию 8 мая 2014 г.,
после исправления – 5 июня 2014 г.

Термодинамическое моделирование впервые было применено для разработки методики анализа ферровольфрама методом ИСП-АЭС. С помощью моделирования были рассмотрены три способа подготовки проб ферровольфрама к анализу (растворение с использованием смеси кислот и два варианта сплавления), изучено влияние щелочных элементов на эмиссию вольфрама, показана эффективность использования внутренней стандартизации для снижения погрешностей от случайного колебания операционных параметров прибора. Выбрана оптимальная спектральная линия для определения вольфрама, внутренний стандарт и его спектральная линия. Недостающие для моделирования термодинамические свойства некоторых вольфрамсодержащих комплексов в кристаллическом состоянии и в растворе рассчитаны с помощью метода групповых составляющих.

Разработана теоретически обоснованная схема экспрессной методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме. Ее экспериментальная апробация на стандартных образцах показала существенное уменьшение погрешности результатов анализа при использовании Sc II 424.683 нм в качестве внутреннего стандарта. Предложенная методика обеспечивает требования к точности результатов, аналогичные методикам гравиметрического анализа.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, определение вольфрама в ферровольфраме, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Майорова Анна Владимировна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия, физическая химия, термодинамическое моделирование.

Автор 50 научных публикаций.

Печищева Надежда Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия, спектроскопические методы анализа, метрологическое обеспечение химического анализа.

Автор 60 научных публикаций.

Шуняев Константин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией аналитической химии Института металлургии УрО РАН.

Область научных интересов – физическая химия твердых растворов и расплавов, аналитическая химия.

Автор более 300 научных публикаций.

Бунаков Алексей Владимирович – магистрант физико-технологического института ФГАОУ ВПО Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, лаборант лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия, спектроскопические методы анализа.

Автор 3 научных публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Ферровольфрам – сплав железа и вольфрама, используемый в черной металлургии для легирования стали и сплавов с целью увеличения их твердости, жаропрочности, износостойкости, улучшения механических свойств при повышенных температурах [1]. Согласно техническим условиям [2], вольфрама в ферровольфраме должно быть не менее чем 65–85 % мас. в зависимости от марки. Для контроля содержания основных компонентов ферросплавов обычно используются классические методы химического анализа. В настоящее время определение содержания вольфрама в ферровольфраме в РФ регламентируется ГОСТ 14638.1-81 [3], в котором предложены высокоточные, но продолжительные и трудоемкие гравиметрические методики. Альтернативой гравиметрии в данном случае может служить атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) благодаря своей экспрессности и высокой температуре спектрального источника, позволяющей эффективно возбуждать атомный и ионный спектр вольфрама. Однако, используя этот метод, сложно достигнуть точности, характерной для гравиметрии. Значительный вклад в погрешность результатов ИСП-АЭС анализа вносят стадии подготовки пробы, изменения интенсивности спектральных линий из-за случайного колебания операционных параметров спектрометра и их дрейфа, влияние на интенсивность линий высоких концентраций элементов, присутствующих в анализируемом растворе.

Ряд приемов позволяет улучшить точность ИСП-АЭС анализа. В первую очередь, это оптимизация наиболее сложной и длительной стадии, определяющей его качество – химической подготовки проб к измерению эмиссии. Цель оптимизации пробоподготовки – как можно более полное переведение аналита в одну, наиболее устойчивую в растворе форму.

Еще один из способов снижения погрешности ИСП-АЭС – применение внутренней стандартизации, при которой в качестве сигнала используется отношение интенсивности спектральных линий аналита и внутреннего стандарта (**IS** – internal standard) [4–6]. Ее использование помогает, например, уменьшить влияние флуктуаций мощности плазмы, скорости распыления раствора образца, скорости пробподающего потока аргона и т.д.

Выбор внутреннего стандарта и оптимизацию условий химической подготовки проб к ИСП-АЭС анализу можно, значительно сократив объем материалоемких экспериментальных исследований, проводить с помощью термодинамического моделирования (**ТДМ**). Для этого используются программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия типа «HSC» [7] и «Terra» [8], например, в работах [5, 9–11]. Метод равновесного термодинамического моделирования позволяет, учитывая большинство потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ, найти путем

максимизации энтропии или минимизации энергии Гиббса системы ее полный химический состав при заданных термодинамических параметрах (например, давлении и температуре). Модель основана на допущении, что рассматриваемая система находится в состоянии локального термодинамического равновесия, а ее компоненты равномерно распределены по объему.

Термодинамическое моделирование для улучшения точности определения вольфрама в ферросплавах ранее не проводилось. Публикации, описывающие разработку методик ИСП-АЭС определения вольфрама в сплавах, малочисленны [12–15]. В работе [16], касающейся, в том числе, разработки ИСП-АЭС методики определения вольфрама именно в ферровольфраме, предложена малоэкспрессная и материалоемкая процедура разложения проб (растворение с использованием четырех кислот с последующим доплавлением), верифицированная с использованием лишь одного стандартного образца.

Целью данной работы являлось уменьшение погрешности ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования до уровня, нормируемого в ГОСТ 14638.1-81.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор с помощью термодинамического моделирования оптимального способа подготовки проб ферровольфрама к определению вольфрама в них;
- выбор оптимальной длины волны наблюдения эмиссии вольфрама;
- изучение с помощью термодинамического моделирования матричных влияний на интенсивность спектральных линий вольфрама;
- оценка эффективности внутренней стандартизации при ИСП-АЭС определении содержания вольфрама с помощью моделирования и экспериментальная проверка результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для термодинамического моделирования процессов пробоподготовки образцов ферровольфрама использован программный комплекс «HSC 6.1.», для моделирования влияния калия и натрия на эмиссию вольфрама в индуктивно связанной плазме и выбора внутреннего стандарта – «Terra» (их основные алгоритмы изложены в [17]).

Выбор способа пробоподготовки. При выборе способов разложения образцов ферровольфрама в данной работе мы руководствовались полной переходом вольфрама в устойчивую растворимую форму со степенью окисления +6 (без потерь в виде газообразных и труднорастворимых соединений вольфрама) и экспрессностью. Были рассмотрены:

- **Способ 1.** Сплавление с пероксидом натрия – универсальный способ, позволяющий быстро разлагать

материалы разнообразного химического состава: руды, минералы, сплавы, в том числе вольфрам-содержащие [18];

- **Способ 2.** Растворение с использованием смеси фтороводородной и азотной кислот [19];

- **Способ 3.** Сплавление с карбонатами щелочных металлов в присутствии окислителей [20].

Ранее в [10] нами было установлено, что смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1 : 1 : 1) позволяет быстрее разложить пробы рудных материалов, чем часто

применяемая смесь $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (2 : 1). Отметим, что для предотвращения выпадения вольфрамовой кислоты при выщелачивании необходимо использовать комплексообразователи, нами для этих целей выбрана щавелевая кислота [20].

Описание выбранных для исследования способов пробоподготовки приведено в табл. 1. Из данной таблицы видно, что исследование указанных способов разложения образцов ферровольфрама

Таблица 1

Исследуемые способы разложения проб ферровольфрама [18-20]

№	Способ разложения	Сущность процесса пробоподготовки: 1 этап - растворение/сплавление; 2 этап – выщелачивание и/или разбавление.	Условия и состав системы для моделирования процесса (везде соотношение пробы/воздух = 1/100, давление 1 атм., система закрытая)		
			растворение/сплавление	выщелачивание	разбавление
1	Растворение в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$	1. Растворение: $\text{W} + 8\text{HF} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2[\text{WF}_6] + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ 2. Разбавление: $\text{H}_2[\text{WF}_6] + \text{H}_2\text{O}$	$m(\text{пробы}) = 0.1 \text{ г}$, $\omega_{\text{W}} = 0.07$, $\omega_{\text{Fe}} = 0.03$, $C(\text{HF}) = 8.56 \text{ М}$, $C(\text{HNO}_3) = 9.60 \text{ М}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = 185.0 \text{ г}$ $T = 473 \pm 200 \text{ К}$, шаг 50 К*	-	
2	Сплавление с Na_2O_2	1. Сплавление: $\text{W} + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{WO}_4$ 2. Выщелачивание: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{H}_2\text{O}$ (в слабокислой среде) и разбавление: $\text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	$m(\text{пробы}) = 0.1 \text{ г}$, $\omega_{\text{W}} = 0.07$, $\omega_{\text{Fe}} = 0.03$, $m(\text{Na}_2\text{O}_2) = 4 \text{ г}$, $T = 1073 \pm 200 \text{ К}$, шаг 50 К	2.5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 193.5 г H_2O ; $C(\text{HCl}) = 0.25 \text{ М}$ масса остальных компонентов системы равна их равновесной массе, полученной при моделировании сплавления при $T = 1073 \text{ К}$; температурный диапазон соответствует выщелачиванию на электроплите: $T = 473 \pm 200 \text{ К}$, шаг 50 К	20000 г H_2O , масса остальных компонентов системы равна их равновесной массе, полученной при моделировании растворения/выщелачивания на электроплите при $T = 473 \text{ К}$; температурный диапазон соответствует разбавлению при комнатной температуре: $T = 298 \pm 100 \text{ К}$, шаг 50 К
3	Сплавление со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1. Сплавление: $2\text{W} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{CO}_2$ $2\text{W} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{WO}_4 + 2\text{CO}_2$ 2. Выщелачивание: $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{K}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{H}_2\text{O}$ (в слабокислой среде) и разбавление: $\text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{K}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] + \text{H}_2\text{O}$	$m(\text{пробы}) = 0.1 \text{ г}$, $\omega_{\text{W}} = 0.07$, $\omega_{\text{Fe}} = 0.03$ $m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2 \text{ г}$, $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \text{ г}$, $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 2 \text{ г}$, $T = 1273 \pm 200 \text{ К}$, шаг 50 К	2.5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 191.5 г H_2O ; $C(\text{HCl}) = 0.25 \text{ М}$ масса остальных компонентов системы равна их равновесной массе, полученной при моделировании сплавления в муфельной печи при $T = 1273 \text{ К}$; температурный диапазон соответствует выщелачиванию на электроплите: $T = 473 \pm 200 \text{ К}$, шаг 50 К	

Примечание:* – выбор температурного интервала для моделирования обусловливался свойствами реактивов для разложения.

с помощью термодинамического моделирования требует проведения следующих этапов расчетов:
 1. Моделирование сплавления со щелочными плавнями/растворения в смеси кислот;
 2. Моделирование выщелачивания в подкисленных водных растворах;
 3. Моделирование разбавления полученных растворов до оптимальных при ИСП-АЭС определении концентраций вольфрама.

Верификацию результатов мы провели, воспроизведя результаты моделирования поведения вольфрамсодержащих веществ в водных растворах разной кислотности, изложенные в работах [21-22].

Для термодинамического моделирования необходимо знать термохимические свойства (стандартную энтальпию образования (ΔH_{298}°), стандартную теплоемкость (ΔC_p°) и зависимость теплоемкости от температуры ($\Delta C_p(T)$), стандартную энтропию (ΔS_{298}°) всех исходных веществ и продуктов реакции, предполагаемых в равновесии.

В базе данных программного комплекса «HSC 6.1» отсутствуют сведения о термохимических свойствах комплексов в кристаллическом состоянии и в растворе ($H[WF_7]$, $H_2[WF_8]$, $H_2[WO_3(C_2O_4)]$, $K_2[WO_3(C_2O_4)]$, $Na_2[WO_3(C_2O_4)]$), образующихся при разложении проб ферровольфрама с использованием фтороводородной кислоты и выщелачивании пластов в присутствии щавелевой кислоты, поэтому возникла необходимость расчета недостающих величин.

В настоящее время для оценки неизвестных термохимических свойств соединений в кристал-

лическом состоянии широко применяется метод групповых составляющих [23-26], согласно которому соединения представляют в виде суммы инкрементов (катионы и анионы, простые оксиды, элементы и др.). Этот метод успешно применялся нами для расчетов термохимических свойств перренатов металлов [11] и хлорсодержащих веществ [27-29].

В данной работе с помощью этого метода были рассчитаны термохимические свойства вольфрамсодержащих комплексов в кристаллическом состоянии. Термохимические свойства соединений в растворе рассчитаны суммированием значений термохимических величин ионов, их составляющих [30]. Результаты можно видеть в табл. 2. Проверку результатов провели, сравнив рассчитанные нами тем же способом значения термохимических величин для $Na_2C_2O_4$ и NaF в растворе со значениями, приведенными в [30]. Значения удовлетворительно сходятся.

Рассчитанные нами величины были введены в базу данных «HSC 6.1» и далее использовались при термодинамическом моделировании пробоподготовки ферровольфрама. Составы моделируемых систем, а также условия ТДМ представлены в табл. 1.

Нами установлено, что второй основной компонент ферровольфрама – железо, при пробоподготовке тремя способами, описанными в табл. 1, образует только кислоторастворимые оксиды железа либо соли (фториды и нитраты). Существование этих соединений в системе на этапе получения растворов не оказывает влияния на поведение

Таблица 2

Результаты расчета термохимических свойств вольфрамсодержащих комплексов

Соединение	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль×К)	ΔCp_{298}° , Дж/(моль×К)	$\Delta Cp = a + 0.001 \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^2 + 10^{-6} \cdot d \cdot T^3$, Дж/(моль×К)			
				a	b	c	d
$H[WF_7]^*$	-2581.28	206.42	182.34	125.28	170.77	3.60	23.53
$H_2[WF_8]^*$	-2929.44	238.66	211.74	142.11	212.18	3.48	27.69
$H_2[WO_3(C_2O_4)]^*$	-1702.76	196.28	164.07	140.561	189.59	-23.95	-67.761
$K_2[WO_3(C_2O_4)]^*$	-2186.90	265.78	208.60	201.61	133.51	-24.23	-62.57
$Na_2[WO_3(C_2O_4)]^*$	-2111.62	244.86	200.41	179.37	157.41	-18.01	-63.21
$H[WF_7]aq^{**}$	-2503.05	88.63	-397.86	105852.15	-437875.24	-18520.77	507395.00
$H_2[WF_8]aq^{**}$	-2838.39	176.62	-553.52	137077.68	-567090.32	-23993.27	657501.04
$H_2[WO_3(C_2O_4)]aq^{**}$	-1664.07	96.91	-113.18	35285.99	-145915.64	-6176.07	169309.15
$K_2[WO_3(C_2O_4)]aq^{**}$	-2168.41	298.98	-94.66	48884.72	-201968.89	-8553.60	234614.37
$Na_2[WO_3(C_2O_4)]aq^{**}$	-2144.67	213.71	-34.05	58027.71	-239454.55	-10143.41	278278.49
$Na_2C_2O_4aq^{**}$	-1305.78 [данная работа] -1305.58 [30]	162.5 [дан- ная работа] 163.64 [30]	-	-	-	-	-
$NaFaq^{**}$	-575.65 [дан- ная работа] -572.75 [30]	45.2 [данная ра- бота] 45.2 [30]	-71.0 [данная ра- бота] -60.3 [30]	-	-	-	-

Примечания: * – кристаллическое состояние; ** – в растворе.

вольфрамсодержащих веществ, являющихся основной целью данного исследования.

На рис. 1 показаны результаты термодинамического моделирования пробоподготовки ферровольфрама тремя способами (здесь и далее представлены результаты только для вольфрамсодержащих веществ).

При кислотном разложении (см. рис. 1, а) образуются кристаллические и «акватированные» комплексы $H[WF_7]$ и $H_2[WF_8]_{aq}$. При сплавлении ферровольфрама по способу 3 вольфрам практически полностью переходит в вольфраматы натрия и калия, суммарное содержание остальных соединений вольфрама в системе ничтожно мало (см. рис 1, б). При сплавлении с перекисью натрия весь вольфрам переходит в вольфрамат натрия.

Таким образом, показано, что все три исследованных способа вскрытия образцов ферровольфрама пригодны для практического использования. Вольфрам почти полностью переходит в растворимые соединения со степенью окисления +6, а его потерь в виде газообразных соединений или осадка вольфрамовой кислоты не наблюдается.

На втором этапе для способов 2 и 3 было проведено моделирование выщелачивания плава в подкисленном растворе ($C(HCl) = 0.25 M$) щавелевой кислоты 10 % мас. Состав моделируемой системы, а также условия ТДМ представлены в табл. 1.

Результаты термодинамического моделирования выщелачивания плава, полученного при сплавлении пробы ферровольфрама со смесью $Na_2CO_3 : K_2CO_3 : Na_2B_4O_7$ (способ 3), показаны на рис. 2. Видно, что в растворе основными вольфрамсодержащими веществами являются оксалатные комплексы вольфрама. Концентрация нерастворимых форм (вольфрамовой кислоты и оксида вольфрама) невелика. Результаты моделирования выщелачивания плава, полученного при сплавлении с Na_2O_2 , аналогичны.

На третьем этапе проведен расчет равновесного состава растворов проб, полученных кислотным разложением либо сплавлением, после добавления в них 100 кратного массового избытка воды (при таком разбавлении концентрация вольфрама в растворе – менее 10 мг/дм^3 – оптимальна для ИСП-АЭС определений на используемом спектрометре). Состав моделируемой системы и условия ТДМ представлены в табл. 1. Соответствующие температурные зависимости равновесных концентраций вольфрамсодержащих веществ представлены на рис. 3.

Из рис. 3, а видно, что с увеличением температуры в растворах проб, полученных при кислотном разложении ферровольфрама, наблюдается выпадение осадка вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), что делает подобные растворы непригодными для атомно-эмиссионного измерения. Для предотвращения выпадения вольфрамовой кислоты при разбавлении растворов проб необходимо дополнитель-

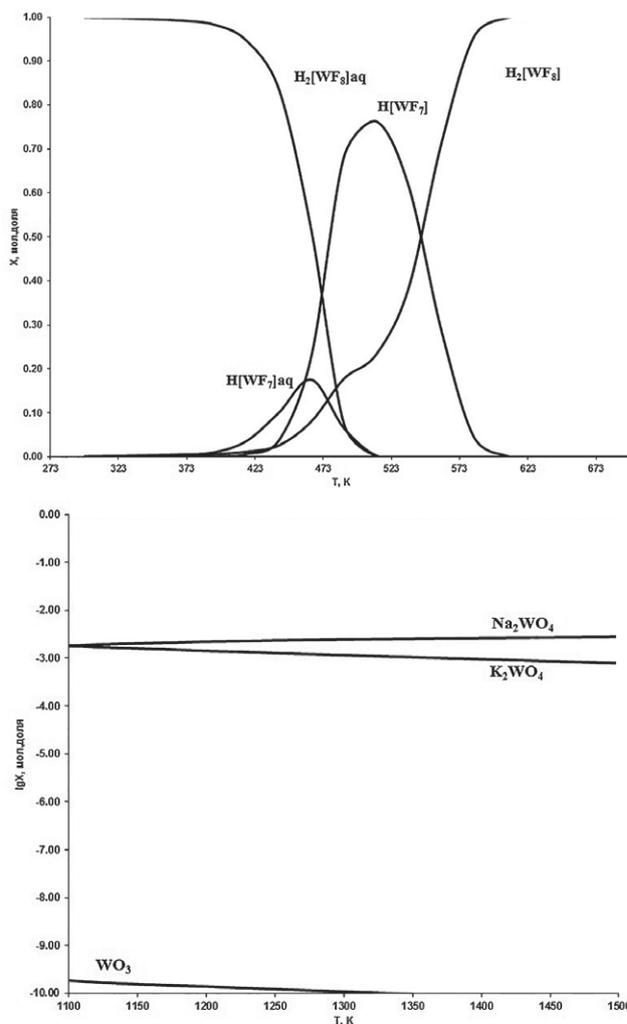


Рис. 1. Равновесные концентрации основных вольфрамсодержащих веществ, образующихся при: а – растворении ферровольфрама в смеси $HF + HNO_3$; б – сплавлении ферровольфрама со смесью $Na_2CO_3 : K_2CO_3 : Na_2B_4O_7$. Мольные доли всех вольфрамсодержащих веществ нормированы к единице содержания вольфрама

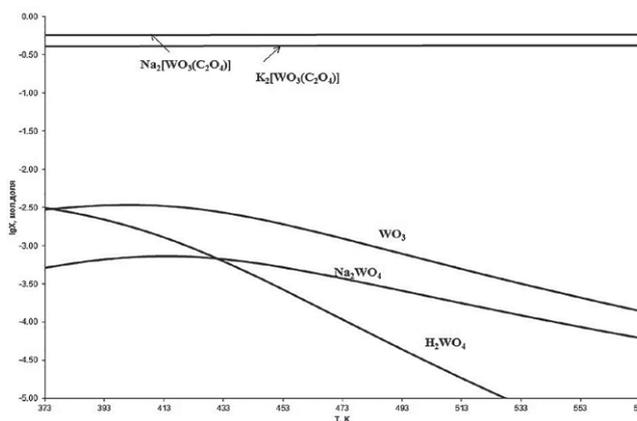


Рис. 2. Равновесные концентрации основных вольфрамсодержащих веществ, образующихся при выщелачивании плава, полученного при сплавлении ферровольфрама со смесью $Na_2CO_3 : K_2CO_3 : Na_2B_4O_7$, в присутствии раствора щавелевой кислоты. Мольные доли всех вольфрамсодержащих веществ нормированы к единице содержания вольфрама

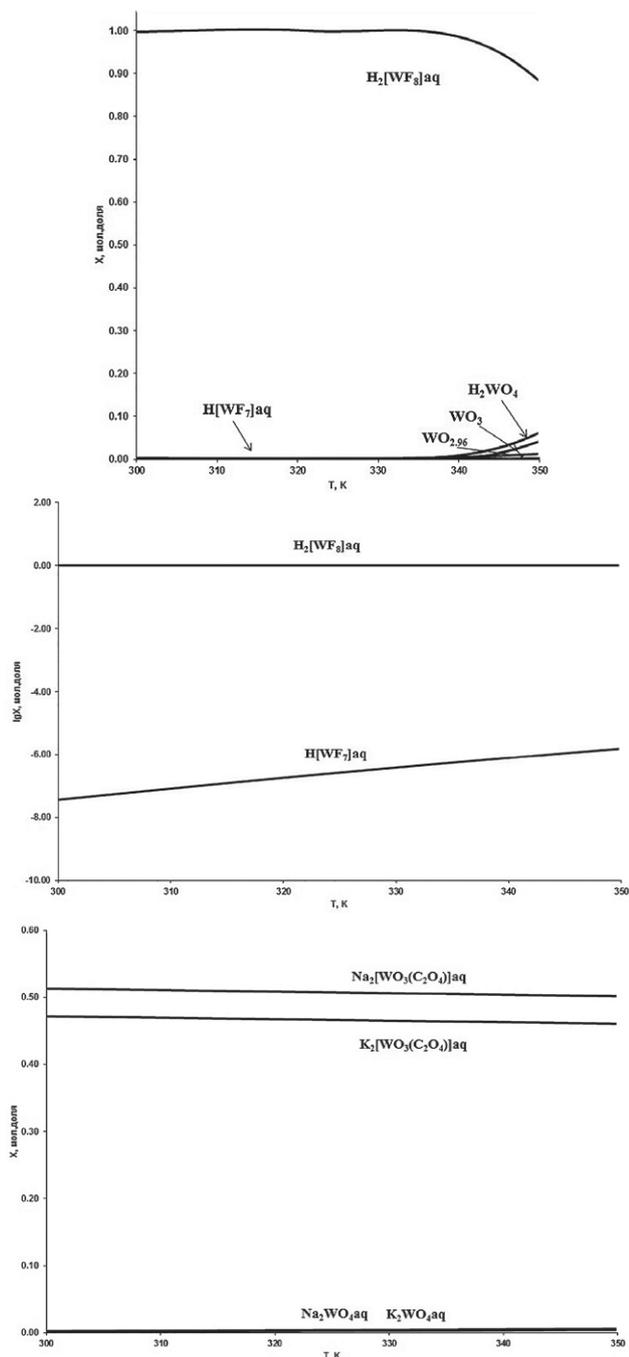


Рис. 3. Температурные зависимости равновесных концентраций основных вольфрамсодержащих веществ после добавления 100-кратного массового избытка воды, полученных: а – при кислотном разложении ферровольфрама (концентрация HF 0.02 М); б – при кислотном разложении ферровольфрама с дополнительным добавлением HF (концентрация HF 0.66 М); в – при разбавлении растворов после выщелачивания плава (способ сплавления № 3 – со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Мольные доли всех вольфрамсодержащих веществ нормированы к единице содержания вольфрама

но вводить фтороводородную кислоту, что ведет к смещению равновесия в сторону образования комплексов $\text{H}[\text{WF}_7]\text{aq}$ и $\text{H}_2[\text{WF}_6]\text{aq}$ (результат этой процедуры см. на рис. 3, б). Однако высокая концентрация HF в исследуемых растворах делает невозможным ИСП-АЭС определение вольфрама на

спектрометрах, детали распылительной системы которых выполнены из кварца. Связывание избытка HF с помощью введения дополнительных соединений нецелесообразно, поскольку не исключено их влияние на интенсивность эмиссии вольфрама при ИСП-АЭС его определении и возникает необходимость в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях.

На рис. 3, в показаны температурные зависимости основных вольфрамсодержащих веществ, полученных сплавлением со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, после добавления 100-кратного массового избытка воды. Видно, что с увеличением температуры основными вольфрамсодержащими веществами остаются «акватированные» вольфраматы калия/натрия, оксалатные комплексы вольфрама. Выпадение вольфрамовой кислоты не наблюдается. Результаты моделирования нагрева водных растворов проб, полученного при сплавлении с Na_2O_2 , аналогичны.

Таким образом, термодинамическое моделирование показало, все рассмотренные методы разложения проб ферровольфрама – растворение в смеси HF + HNO_3 и сплавление с окислительными плавнями с введением комплексообразующего агента при выщелачивании – могут быть использованы для подготовки проб к ИСП-АЭС определениям. Но способ, подразумевающий присутствие HF, не универсален – его ограничивает требование использовать только спектрометры с деталями, устойчивыми к ее агрессивному действию. Поэтому для дальнейшего исследования были выбраны способы 2 и 3.

Выбор условий возбуждения эмиссии и оптимальной эмиссионной линии вольфрама.

Для работы были выбраны условия возбуждения, рекомендованные производителем спектрометра (см. ниже текст разработанной методики), они близки к условиям, использованным в работе [14] при определении высоких содержаний вольфрама в сплавах. Также были приняты в расчет следующие соображения. Известно, что «жесткость» плазмы, традиционно оцениваемая по отношению интенсивностей линий магния Mg II 280.270 нм и Mg I 285.213 нм, является показателем температуры и концентрации электронов в плазме разряде. Когда это отношение находится в пределах от 10 до 13, то считается, что в этих условиях реализуется жесткий режим плазмы (высокие концентрация электронов и температура), при котором минимизируются неспектральные матричные эффекты [31]. В данной работе в пробу ферровольфрама, подготовленную по способу 3, был добавлен раствор ионов магния и проведена оценка «жесткости» плазмы при варьировании высокочастотной мощности от 1000 до 1500 Вт; пробоподающего потока аргона от 0.6 до 1.0 $\text{дм}^3/\text{мин}$; скорости подачи раствора – от 1.2 до 1.8 $\text{см}^3/\text{мин}$. Были использованы три уровня для каждого из исследуемых

влияющих факторов (включающие условия, рекомендованные производителем), оценка проведена для всех возможных сочетаний. Во всех случаях «жесткость» плазмы оставалась в пределах от 12 до 13, никаких зависимостей выявлено не было, поэтому решено было остановиться на рекомендованных условиях.

Было проведено сканирование эмиссионных линий вольфрама, имеющихся в библиотеке спектрометра в диапазоне от 200 до 400 нм. Из рассмотрения были исключены линии с высоким уровнем фонового сигнала, для остальных провели измерение эмиссии растворов, содержащих вольфрам в присутствии железа, марганца, кремния, молибдена, меди в количествах, соответствующих их содержанию в растворах проб ферровольфрама после пробоподготовки. Установлено, что от спектральных наложений матричных компонентов свободны линии W II 202.998 нм и W II 207.912 нм. Произведено по 10 измерений их интенсивности в растворах с содержанием вольфрама 1.0 мг/дм³. Относительное стандартное отклонение (ОСО) найденной концентрации составило 1.1 % для линии W II 202.998 нм и 0.7 % для линии W II 207.912 нм. Расхождение в значениях ОСО связано, по нашему мнению, с разной яркостью (чувствительностью) линий: W II 202.998 нм – 1200, W II 207.912 нм – 800 [32]. Для дальнейшей работы нами выбрана линия W II 207.912 нм.

Исследование матричных влияний на интенсивность спектральной эмиссии вольфрама с помощью термодинамического моделирования. При определении содержания элементов с помощью метода ИСП-АЭС влияние на интенсивность спектральных линий может оказать практически любой компонент, присутствующий в плазме разряда в значительном количестве [33], особенно легкоионизируемые компоненты.

Растворы проб ферровольфрама после пробоподготовки сплавлением содержат значительные количества натрия и калия. С целью изучения характера их возможного влияния на интенсивность эмиссии линии W II 207.912 нм проведено термодинамическое моделирование в программном комплексе «Терга». Была рассмотрена система Ar-H₂O-HCl-H₂C₂O₄-W-Na(K); в качестве исходных данных использовали концентрации веществ, близкие к тем, которые получаются в процессе подготовки проб ферровольфрама к анализу по способу 2 и 3: HCl 0.0025 М; 125 мг/дм³ H₂C₂O₄; 10 мг/дм³ W; 1.0-300.0 мг/дм³ Na, 1.0-300.0 мг/дм³ K; T = 5000-8000 К; P = 1 атм. По результатам термодинамического моделирования получали равновесный состав плазмы, а затем, используя найденные равновесные концентрации ионов вольфрама, рассчитывали по [33] интенсивность линии W II 207.912 нм, как это сделано, например в [5]. Ее зависимости от концентрации натрия и калия показаны на рис. 4. Из данного рисунка видно, что увеличение концентрации натрия и калия в анализируемом растворе

приводит к резкому снижению интенсивности линии вольфрама W II 207.912 нм.

Причина такого снижения интенсивности при увеличении концентрации щелочных металлов в растворе связана с тем, что потенциал ионизации калия ($E_{\text{ион}}(\text{K}) = 4.33$ эВ) и натрия (5.12 эВ) намного меньше, чем потенциал ионизации вольфрама (7.98 эВ). Образующаяся при ионизации калия и натрия большая концентрация электронов подавляет ионизацию атомов вольфрама:



Понижение концентрации ионов вольфрама в плазме вызывает снижение интенсивности ионной линии W II 207.912 нм.

В связи с этим было решено строго уравнивать содержание натрия и калия во всех растворах, где измеряется интенсивность эмиссии вольфрама: холостой раствор, растворы для градуировки спектрометра и растворы анализируемых проб.

Точный контроль содержания калия и натрия возможен только в случае сплавления проб ферровольфрама со смесью Na₂CO₃ : K₂CO₃ : Na₂B₄O₇, поскольку ее удобно точно дозировать, что нельзя сказать при использовании Na₂O₂. Этот реактив к тому же гигроскопичен и взрывоопасен, поэтому было решено отказаться от его применения для пробоподготовки. Таким образом, в итоге для пробоподготовки ферровольфрама к ИСП-АЭС определению вольфрама был выбран способ 3.

Выбор оптимального внутреннего стандарта с помощью термодинамического моделирования. В качестве потенциально возможных внутренних стандартов (IS) были рассмотрены два элемента – скандий и гадолиний. Они не содержатся в анализируемых образцах, обладают устойчивостью в анализируемых растворах проб, их оксиды коммерчески доступны и относительно недороги.

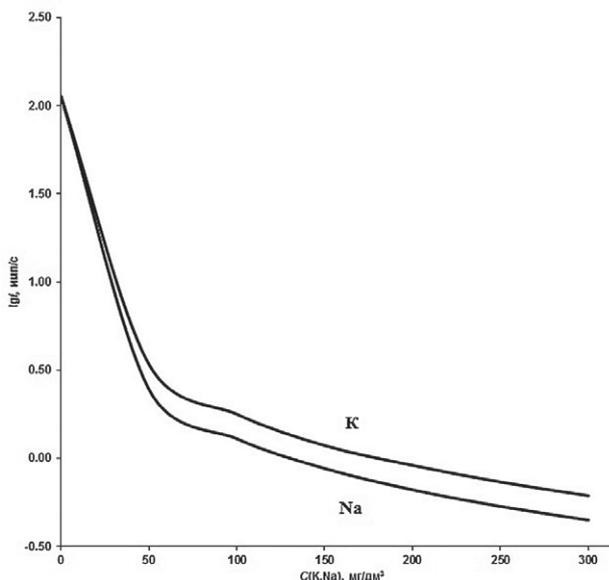


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии вольфрама (W II 207.912 нм) от концентрации натрия или калия в анализируемом растворе (рассчитано по результатам моделирования). T = 7000 К, P = 1 атм

Таблица 3

Нормированные значения интенсивности исследуемых спектральных линий при варьировании операционных параметров. $T = 7000$ К

Варьируемый параметр	Значения варьируемого параметра	Фиксированные параметры	Нормированные значения интенсивности спектральных линий				
			W	Sc	Gd	W / Sc	W / Gd
Температура T , К	6500	$V_{Ar} = 0.8$ дм ³ /мин	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	7000	$V_{p-pa} = 1.5$	2.268	1.346	1.373	1.686	1.653
	7500	см ³ /мин	4.051	1.724	1.784	2.350	2.271
Центральный поток аргона V_{Ar} , дм ³ /мин	0.60	$T = 7000$ К $V_{p-pa} = 1.5$ см ³ /мин	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	0.70		0.881	0.876	0.876	1.006	1.007
	0.80		0.792	0.784	0.784	1.010	1.010
	0.90		0.711	0.702	0.702	1.013	1.013
Расход аэрозоля, V_{p-pa} , см ³ /мин	1.00	$T = 7000$ К $V_{Ar} = 0.8$ дм ³ /мин	0.651	0.642	0.642	1.015	1.015
	1.20		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	1.35		1.108	1.111	1.111	0.997	0.997
	1.50		1.210	1.219	1.219	0.993	0.992
	1.65		1.309	1.324	1.324	0.989	0.989
1.80	1.418	1.427	1.427	0.993	0.993		

При моделировании рассматривали систему: Ar-H₂O-HCl-H₂C₂O₄-W-Na-K-IS при давлении 1 атм. При расчетах в качестве исходных данных задавали концентрации веществ, близкие к тем, которые получаются в процессе подготовки проб ферровольфрама к анализу: HCl 0.0025 М, 125 мг/дм³ H₂C₂O₄, 10 мг/дм³ W, 85 мг/дм³ Na, 55 мг/дм³ K, 0.01 мг/дм³ IS. Рассматриваемый температурный диапазон – от 5000 до 8000 К.

В расчетах, моделирующих возможные колебания значений операционных параметров ИСП-АЭС (температура плазмы T , скорость подачи центрального потока аргона V_{Ar} , скорость распыления раствора образца V_{p-pa}), варьировали один операционный параметр при фиксированном уровне двух других. По результатам термодинамического моделирования получали равновесный состав плазмы, а затем, используя найденные равновесные концентрации атомных ионов W, Sc и Gd, рассчитывали

по [33] интенсивности их спектральных линий – W II 207.912, Sc II 424.683, Gd II 336.223 нм. Свободные от спектральных наложений матричных компонентов линии внутренних стандартов выбраны нами экспериментально.

По результатам расчетов получены зависимости значений интенсивности линии вольфрама I_W от каждого из варьируемых параметров. Полученные зависимости аппроксимировали по [33] в линейные и сопоставляли их с аналогичными зависимостями для отношений I_W/I_{IS} . Об эффективности действия IS судили по тому, насколько уменьшился тангенс угла наклона зависимостей $I_W/I_{IS} = f(T, V_{Ar}, V_{p-pa})$ по сравнению с $I_W = f(T, V_{Ar}, V_{p-pa})$. Результаты расчета при варьировании операционных параметров для температуры 7000 К представлены в табл. 3 (нормированы на начальное значение параметра).

На рис. 5 показана в качестве примера зависимость интенсивности линии вольфрама и ее отношений к интенсивности линий скандия и гадолиния от скорости распыления образца. Из табл. 3 и рис. 5 можно видеть, что при 7000 К внутренняя стандартизация уменьшает зависимость относительной интенсивности спектральных линий от случайных колебаний температуры плазмы, скорости потока аргона и скорости распыления образца.

В табл. 4 приведены значения b_T, b_{Ar}, b_{p-pa} – соответственно тангенсов угла наклона линейных зависимостей интенсивности линии вольфрама от температуры, скорости центрального потока аргона, скорости потока аэрозоля.

Можно видеть, что использование внутренних стандартов позволяет уменьшить влияние случайных колебаний температуры плазмы в диапазоне от 5000 до 8000 К, а влияние колебаний скорости потока аргона и скорости распыления – только при 7000 К и более. Аналитические линии вольфрама,

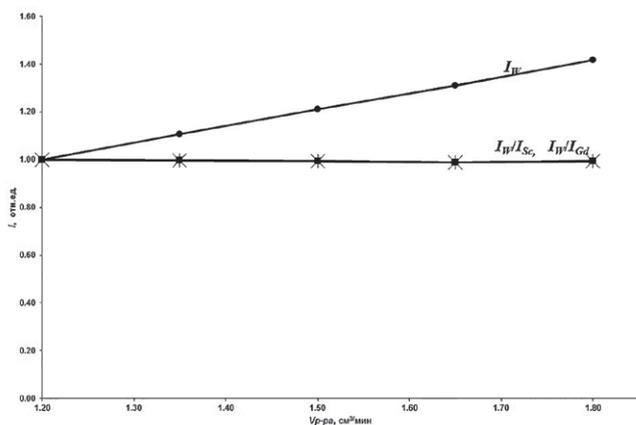


Рис. 5. Зависимости нормированной интенсивности линии вольфрама I_W и ее отношений к интенсивности линий внутренних стандартов $I_W/I_{Sc}, I_W/I_{Gd}$ от скорости распыления образца. $T = 7000$ К, $V_{Ar} = 0.8$ дм³/мин

Тангенс угла наклона линейных зависимостей $I_{Si}/I_{IS} = const + bQ$, где $Q = T, V_{Ar}, V_{p-pa}$

Наклон	Условия моделирования		Без IS	IS = Sc	IS = Gd
b_T	$V_{Ar} = 0.8 \text{ дм}^3/\text{мин}$ $V_{p-pa} = 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$	$5000 \pm 500 \text{ K}$	2741	532	633
		$6000 \pm 500 \text{ K}$	0.788	0.352	0.333
		$7000 \pm 500 \text{ K}$	0.0031	0.0013	0.0013
		$8000 \pm 500 \text{ K}$	0.0015	0.0007	0.0007
b_{Ar}	$T = 5000 \text{ K}$	$V_{p-pa} = 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ $V_{Ar} = 0.8 \text{ дм}^3/\text{мин} \pm 20\%$	3.18	6.08	6.32
	$T = 6000 \text{ K}$		1.01	2.98	2.99
	$T = 7000 \text{ K}$		0.867	0.0366	0.0373
	$T = 8000 \text{ K}$		0.889	0.0028	0.0029
b_{p-pa}	$T = 5000 \text{ K}$	$V_{Ar} = 0.8 \text{ дм}^3/\text{мин}$ $V_{p-pa} = 1.5 \text{ см}^3/\text{мин} \pm 20\%$	0.791	1.023	1.040
	$T = 6000 \text{ K}$		0.379	0.759	0.760
	$T = 7000 \text{ K}$		0.691	0.0145	0.0149
	$T = 8000 \text{ K}$		0.715	0.0020	0.0019

скандия и гадолиния являются ионными, и потенциал ионизации атомов скандия (6.56 эВ) несколько ближе к потенциалу ионизации вольфрама (7.98 эВ), чем гадолиния (6.16 эВ). Применение скандия в качестве внутреннего стандарта чуть более предпочтительней, чем гадолиния.

Температуру плазмы в аналитической зоне в используемом нами спектрометре «Optima 2100 DV» оценили, используя работу [34], где экспериментально были измерены электронная температура и электронная плотность при различных операционных условиях (мощность разряда, пробоподающий (центральный) поток аргона, расстояние до зоны наблюдения плазмы над индуктором, частота высокочастотного генератора). Анализ зависимостей температуры от операционных параметров, полученных при радиальном способе наблюдения плазмы и при значениях операционных параметров, близких к операционным условиям «Optima 2100 DV», дал возможность предположить, что температура аналитической зоны в нашем случае находится в пределах 7000-8000 К. Поэтому выбранные линии гадолиния и скандия могут быть использованы для внутренней стандартизации при ИСП-АЭС определения вольфрама в образцах ферровольфрама.

С учетом результатов вышеописанных исследований была сформулирована следующая методика ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме.

Методика анализа. Параллельные навески ферровольфрама массой около 0.1 г (взвешенные на аналитических весах), переводят в раствор, сплавляя с 6.0 г смеси карбоната натрия, карбоната калия и тетрабората натрия в массовом соотношении 1 : 1 : 1 в платиновых тиглях. Сплавление проводят в муфельной печи, начиная с температуры 600 °С, с постепенным нагревом до 1000 °С и выдерживанием при этой температуре 30 минут. Тигель охлаждают и выщелачивают плав смесью 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и 25

см³ раствора щавелевой кислоты (10 % мас.) при нагревании на электроплите. Полученный раствор переводят в мерную колбу 200 см³, добавляя 10 см³ раствора скандия концентрацией 20 мг/дм³ (приготовленном растворением точной навески Sc₂O₃ при нагревании в соляной кислоте) и разбавляя до метки деионизованной водой. Перед измерением эмиссии вольфрама раствор разбавляют в 100 раз. Одновременно с пробами готовят холостой раствор, содержащий все компоненты, кроме исследуемого образца.

Для градуировки спектрометра готовят растворы, содержащие вольфрам в концентрациях от 1 до 15 мг/дм³, разбавлением ГСО состава раствора вольфрама. В каждый из растворов добавляют алиquotы холостого раствора и раствора скандия, так, чтобы концентрации скандия, калия и натрия (содержатся в холостом растворе) соответствовали их концентрациям в растворах проб.

Измерения эмиссии выполняют с использованием ИСП-АЭС спектрометра Optima 2100 DV Perkin Elmer с кварцевой горелкой. Выбирают рабочую программу спектрометра, включающую измерение интенсивности эмиссии W II 207.912 нм, коррекцию по линии внутреннего стандарта Sc II 424.683 нм и построение соответствующего градуировочного графика. Операционные параметры: высокочастотная мощность – 1300 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; высота наблюдения плазмы – 15 мм; скорость подачи раствора – 1.5 см³/мин; время распыления образца – 40 с, количество реплик – 2. Проводят по 2 измерения интенсивности эмиссии каждого из растворов, вычисляют средние значения и строят зависимости $I_W/I_{IS} = f(C_W)$. По градуировочному графику находят массовую концентрацию вольфрама в исследуемом растворе и вычисляют массовую долю вольфрама в пробе.

Таблица 5

Стандартные образцы состава ферровольфрама, использованные при разработке методики

Наименование образца производителем	Наименование образца по Государственному реестру РФ	Материал образца	Аттестованное содержание вольфрама, % мас.	Границы абсолютного значения погрешности аттестованного содержания, \pm % мас.	Производитель образца
Ф186	ГСО 765-92П	Ферровольфрам типа ФВ 70	74.7	0.2	ЗАО Институт стандартных образцов
Ф33а	ГСО 2853-84	Ферровольфрам типа ФВ 75(а)	78.9	0.2	ЗАО Институт стандартных образцов
ИСО Ф48	ГСО 10223-2013	Ферровольфрам типа ФВ 65	71.0	0.1	ЗАО Институт стандартных образцов
№ 590-1	-	Ферровольфрам	79.55	0.11	Bureau of Analysed Samples Ltd (BAS), England
№ 161	-	Ферровольфрам	82.9	-	Всесоюзный НИИ стандартных образцов и спектральных эталонов
№ 202	-	Ферровольфрам	70.74	-	Лаборатория стандартных образцов при Уральском НИИ черных металлов

С использованием разработанной методики было выполнено определение массовой доли вольфрама в стандартных образцах ферровольфрама (их описание приведено в табл. 5) с применением и без применения внутренней стандартизации. Результаты сведены в табл. 6. Можно видеть, что средние значения результатов анализа с применением внутреннего стандарта ближе к аттестованным. Разброс результатов анализа, характеризуемый величиной относительного стандартного отклонения, в среднем приблизительно в 8 раз меньше с применением внутренней стандартизации.

Таким образом, экспериментальная проверка подтвердила эффективность внутренней стандартизации, установленную в результате термодинамического моделирования. Погрешность разработанной методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме находится на уровне гравиметрических методик ГОСТ 14638.1-81.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением термодинамического моделирования был выбран оптимальной способ разложения проб ферровольфрама для дальнейшего ИСП-АЭС определения вольфрама в них – сплавление со смесью: углекислый натрий, углекислый калий и тетраборнокислый натрий в массовом соотношении 1 : 1 : 1. Также с помощью моделирования установлено влияние калия и натрия на эмиссию вольфрама; показано, что применение скандия

и гадолиния для внутренней стандартизации позволяет скомпенсировать случайные колебания и дрейф аппаратных параметров. Разработана теоретически обоснованная схема экспрессной методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме. Ее экспериментальная апробация на стандартных образцах показала существенное уменьшение погрешности результатов анализа при использовании Sc II 424.683 нм в качестве внутреннего стандарта. Предложенная методика обеспечивает требования к точности результатов аналогичные для методик гравиметрического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН №12-Р-3-1004 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Благодарим проф., д.х.н. Пупышева А.А., к.х.н. Куликову Т.В., к.ф.-м.н. Быкова В.А. и к.ф. м.н. Рыльцева Р.Е. за ценные замечания, сделанные при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по конструкционным материалам: под ред. Б.Н. Арзамасова и др. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. 640 с.
2. ГОСТ 17293. Ферровольфрам. Технические требования и условия поставки. М.: Издательство стандартов, 1995. 9 с.
3. ГОСТ 14638.1. Ферровольфрам. Методы определения вольфрама. М.: Издательство стандартов, 1981. 10 с.

Таблица 6

Значения массового содержания вольфрама, полученные с и без использования скандия в качестве внутреннего стандарта

Образец	W, % мас.			Образец	W, % мас.		
	аттестовано	найдено			аттестовано	найдено	
		с IS	без IS			с IS	без IS
№ 202	70.74	70.91	67.70	ИСО Ф48	71.0	70.95	67.88
		71.00	71.05			70.96	69.19
		71.19	71.05			70.79	69.89
		71.00	72.47			70.98	67.15
		70.81	69.93			71.20	70.96
		70.40	76.94			70.64	68.85
		70.42	75.18			69.64	67.65
		70.81	76.81			71.44	67.11
		70.97	74.75			70.93	66.34
		70.43	75.60		70.69	69.57	
	Среднее значение	70.80	73.15		Среднее значение	70.82	68.46
	ОСО*, %	0.40	4.47		ОСО, %	0.67	2.06
	ОСП**, %	0.08	3.40		ОСП, %	-0.25	-3.58
Ф186	74.7	74.77	72.49	Ф33а	78.9	78.92	75.25
		74.41	74.74			79.36	77.71
		75.19	72.55			79.00	80.90
		74.46	75.32			79.23	74.43
		75.01	76.60			78.83	70.42
		74.87	77.64			78.82	77.79
		74.11	76.60			78.86	75.65
		74.43	71.01			79.24	77.42
		75.19	73.96			78.80	76.66
		75.27	75.14		78.95	78.21	
	Среднее значение	74.77	74.61		Среднее значение	79.00	76.44
	ОСО, %	0.54	2.82		ОСО, %	0.26	3.53
	ОСП, %	0.10	-0.13		ОСП, %	0.13	-3.11
№ 590-1	79.55	79.95	85.79	№ 161	82.9	82.53	85.56
		79.83	86.18			82.64	86.65
		79.32	88.55			83.53	87.55
		79.23	81.79			82.76	86.40
		79.84	79.04			83.10	86.83
		79.63	86.33			82.91	88.93
		78.95	81.05			82.68	87.68
		79.59	84.67			83.10	83.16
		79.56	88.41			82.72	84.19
		79.36	87.52		82.36	82.41	
	Среднее значение	79.53	84.93		Среднее значение	82.83	85.94
	ОСО, %	0.39	4.10		ОСО, %	0.41	2.53
	ОСП, %	-0.03	6.77		ОСП, %	-0.08	4.74

Примечания: * – относительное стандартное отклонение, ** – относительная систематическая погрешность.

4. Li J. Improving Analytical Precision by Utilizing Intrinsic Internal Standards for Determining Minor Constituents by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1996. V. 11, № 9. P. 683-687.

5. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индук-

тивно связанной плазмой / А.В. Майорова [и др.] // Бул-леровские сообщения. 2013. Т. 35, № 9. С.47-54.

6. 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. 131-181.

7. HSC Chemistry 6.1. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database and flow-sheet simulation. Outokumpu research oy information center, Finland. 2006.
8. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчета плазмохимических процессов // Материалы III Международ. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Плес. 2002. С. 217-218.
9. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров / В.И. Отмахов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 9. С. 589-593.
10. Разработка методики определения оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / А.В. Майорова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 9-15.
11. Евдокимова О.В. Оптимизация определения рения в медном и молибденовом рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.02. Екатеринбург. 2013. 105 с.
12. Определение вольфрама, титана, молибдена, ниобия, ванадия в сталях и сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Н.Б. Романова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 3. С. 3-7.
13. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. Determination of Iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A.P.G. Gervasio [et. al.] // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 405, P. 213-219.
14. Ung B.Z., Lee S.H., Lee S.H. Line selection tungsten alloy and interference correction for the analysis of by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Talanta. 1997. V. 44, № 1. P. 47-51.
15. Brenner I.B., Erlich S. The Spectrochemical (ICP-AES) Determination of Tungsten in Tungsten Ores, Concentrates, and Alloys: An Evaluation as an Alternative to the Classical Gravimetric Procedure // Applied Spectroscopy. 1984. V. 38, № 6. P. 887-890. doi:10.1366/0003702844554594.
16. Coedo A.G., Lopez M.T.D., Maeso A.V. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic determination of major elements in ferroalloys // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 1986. V. 41, № 1-2. P. 193-196.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
18. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ, 2003. 243 с.
19. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. Справочник. М: Металлургия, 1984. 272 с.
20. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М: Наука, 1976. 240 с.
21. Карпов И.К., Шепотько М.Л., Черняк А.С. Термодинамический анализ сложных химических равновесий в гетерогенных мультисистемах как метод изучения процессов растворения и выщелачивания // Журнал физической химии. 1979. Т. 53, № 10. С. 2476-2480.
22. Олейник О.Ю., Черненко И.М., Макаров В.О., Плахтий Е.Г. Компьютерное термодинамическое моделирование образования оксида вольфрама (VI) в водных растворах // Сборник научных трудов ОАО «УкрНДИВогнетривив имени А.С. Бережного». Украина. Днепропетровск, 2010. № 110. С. 299-305.
23. Domalski E.S., Hearing E.D. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-Halogen compounds at 298.15 K // J. of Phys. and Chem. Ref. Data. 1993. V. 22, P. 805-1159.
24. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35, P. 343-348.
25. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34, P. 4577-4582.
26. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М: Химия, 1975. 536 с.
27. Thermochemical properties of gaseous and liquid polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans / T.V. Kulikova [et. al.] // Struct Chem. 2013. V. 24, P. 285-293.
28. Thermodynamic Modeling of the Reaction of Polychlorinated Biphenyls with Sodium Methoxide / T.V. Kulikova [et. al.] // Russian Journal of General Chemistry. 2013. V. 83, № 5. С. 893-900.
29. Термохимические свойства жидких полихлорированных бифенилов / Т.В. Куликова [и др.] // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426, № 1. С. 59-62.
30. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. 15th ed. New York, McGraw-Hill, 1999. 1424 p.
31. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 250, P. 85-94.
32. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель [и др.]. Москва: Наука, 1977. 800 с.
33. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Учебное пособие. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 75 с.
34. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz / M. Huang [et. al.] // Spectrochimica acta. Part B. 1997. V. 52, P. 1173-1193.

DEVELOPMENT OF THE TUNGSTEN ICP-AES DETERMINATION IN FERROTUNGSTEN PROCEDURE USING THERMODYNAMIC MODELING

A.V. Mayorova¹, N.V. Pechishcheva¹, K.Yu. Shunyaev¹, A.V. Bunakov^{1,2}

¹Institute of Metallurgy UB RAS

ul. Amundsena, 101, Yekaterinburg, 620016, Russian Federation

² Ural Federal University

ul. Mira, 19, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

pechischeva@gmail.com

For the first time thermodynamic modeling was used to development of an analysis technique of ferrotungsten by ICP-AES. Using the simulation three methods of sample preparation for ferrotungsten analysis were considered including dissolution using an acids mixture and two variants of fusion, the effect of alkali metal on tungsten emission was studied, the efficiency of internal standardization for reducing errors from spectrometer operating parameters fluctuation was shown. Optimal spectral line for determination of tungsten, internal standard and its spectral line were selected. Lacking for modeling thermochemical properties of some tungsten complexes in the crystalline state and in solution were calculated using the group contributions method.

Theoretically grounded scheme of express ICP-AES tungsten determination in ferrotungsten was developed. Its experimental testing on certified reference materials showed a significant decrease in the error of analysis results using Sc II 424.683 nm as an internal standard. The proposed technique provides the requirements for results accuracy similar ones of gravimetric methods.

Keywords: thermodynamic modeling, tungsten in ferrotungsten determination, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

REFERENCES

- Arzamasov B.N., Brostrem V.A., Bouche N.A. *Spravochnik po konstruktsionnym materialam* [Handbook of structural materials]. Moscow, 2005. 640 p. (in Russian).
- GOST 17293. *Ferrovolfra. Technicheskie trebovaniia i uslovia postavki* [State standard 17293. Ferrotungsten. Specification and conditions of delivery]. Moscow, Standartinform Publ., 1995. 9 p. (in Russian).
- GOST 14638.1. *Ferrovolfra. Metody opredeleniya volframa* [State standard 14638.1. Ferrotungsten. Methods of tungsten determination]. Moscow, Standartinform Publ., 1981. 10 p. (in Russian).
- Li J. Improving Analytical Precision by Utilizing Intrinsic Internal Standards for Determining Minor Constituents by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom*, 1996, vol. 11, no. 9, pp. 683-687.
- Mayorova A.V., Pechischeva N.V., Vorontsova K.A., Shchepetkin A.A. [Evaluating the effectiveness of internal standardization in the analysis of iron ore and slag by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] *Butlerovskie soobshchenia* [Butlerov Communications], 2013, vol. 35, no. 9, pp. 47-54 (in Russian).
- Pupyshev A.A., Danilova D.A. [Using atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma analysis of materials and products of ferrous metallurgy]. *Analitika i kontrol* [Analysis and control], 2007, vol. 11, no. 2-3, pp. 131-181 (in Russian).
- HSC Chemistry 6.1. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database and flow-sheet simulation. Outokumpu research oy information center, Finland. 2006.
- Trusov B.G. [TERRA software package for calculating the plasma-chemical processes]. *Proceedings of the III Intern. Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry* [Ples], 2002, pp. 217-218 (in Russian).
- Otmakhov V.I., Petrova E.V., Varlamov N.V., Anoshkina Iu.V. [Optimization of atomic emission analysis conditions of zirconia and alumina nanoceramics by simulation of physico-chemical processes in the sources of spectra excitation]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2011, vol. 66, no. 9, pp. 589-593 (in Russian).
- Mayorova A.V., Vorontsova K.A., Ivleva A.S., Pechischeva N.V., Pupyshev A.A., Shunyaev K.Y. [Development of methods for determining silica in the ore raw materials by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of materials], 2013, vol. 79, no. 12, pp. 9-15 (in Russian).
- Evdokimova O.V. *Optimizatsiia opredelenia renia v mednom i molibdenovom syrie metodom atomno-emissionnoi spektroskopii s induktivno svyazannoi plazmoi. Diss. kand. khim. nauk* [Optimization of the determination of rhenium in copper and molybdenum ore raw materials by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Candidate chemistry sci. diss.]. Yekaterinburg, 2013. 105 p. (in Russian).
- Romanova N.B., Pechischeva N.V., Shunyaev K.Y., Titov V.I., Gundobin N.V., Poleva T.G., Simonova N.I., Vlasova O.J., Borzenko A.G. [Determination of tungsten, titanium, molybdenum, niobium, vanadium in steels and nickel-based alloys by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2013, vol. 79, no. 3, pp. 3-7 (in Russian).
- Gervasio A.P.G., Luca G.C., Menegário A.A., Reis B.F., Filho H.B. On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. Determination of Iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 2000, vol. 405, pp. 213-219.
- Ung B.Z., Lee S.H., Lee S.H. Line selection tungsten alloy and interference correction for the analysis of by inductively

- coupled plasma atomic emission spectrometry // *Talanta*, 1997, vol. 44, no. 1, pp. 47-51.
15. Brenner I.B., Erlich S. The Spectrochemical (ICP-AES) Determination of Tungsten in Tungsten Ores, Concentrates, and Alloys: An Evaluation as an Alternative to the Classical Gravimetric Procedure // *Applied Spectroscopy*, 1984, vol. 38, no. 6, pp. 887-890. doi: 10.1366/0003702844554594.
 16. Coedo A.G., Lopez M.T.D., Maeso A.V. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic determination of major elements in ferroalloys // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1986, vol. 41, no. 1-2, pp. 193-196.
 17. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow, Metallurgy, 1994. 353 p. (in Russian).
 18. Karpov Y.A., Savostin A.P. *Metody probootbora i probopodgotovki* [Methods of sampling and sample preparation]. Moscow, Bean. 2003. 243 p. (in Russian).
 19. Korostelyov P.P. *Fotometricheskii i kompleksometricheskii analiz v metallurgii* [Complexometric and photometric analysis in metallurgy]. Handbook. Moscow, Metallurgy, 1984. 272 p. (in Russian).
 20. Busev A.I., Ivanov V.M., Sokolova T.A. *Analiticheskaia khimia vol'frama* [Analytical chemistry of tungsten]. Moscow, Nauka, 1976. 240 p. (in Russian).
 21. Karpov I.K., Shepotko M.L., Cherniak A.S. [Thermodynamic analysis of complex chemical equilibria in heterogeneous multisystems as a method for studying of processes of dissolution and leaching]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1979, vol. 53, no. 10, pp. 2476-2480 (in Russian).
 22. Oleinik O. Iu., Chernenko I.M., Makarov V.O., Plahtii E.G. [Computer thermodynamic simulation of the formation of tungsten oxide (VI) in aqueous solutions] *Trudy* [UkrNDIVognevtriviv name A.S. Bregnego. Dnepropetrovsk], 2010, no. 110, pp. 299-305 (in Ukrainian).
 23. Domalski E.S., Hearing E.D. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-Halogen compounds at 298.15 K. *J. of Phys. and Chem. Ref. Data*, 1993, vol. 22, pp. 805-1159.
 24. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, vol. 35, pp. 343-348.
 25. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, vol. 34, pp. 4577-4582.
 26. Kireev V.A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsii* [Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions]. Moscow, Chemistry, 1975. 536 p. (in Russian).
 27. Kulikova T.V., Mayorova A.V., Bykov V.A., Il'inykh N.I., Shunyaev K.Yu. Thermochemical properties of gaseous and liquid polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans. *Struct Chem.* 2013, vol. 24, pp. 285-293. doi: 10.1007/s11224-012-0076-1.
 28. Kulikova T.V., Maiorova A.V., Shunyaev K.Yu., Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Thermodynamic Modeling of the Reaction of Polychlorinated Biphenyls with Sodium Methoxide. *Russian Journal of General Chemistry*. 2013, vol. 83, no. 5, pp. 893-900. doi: 10.1134/S1070363213050034.
 29. Kulikova T.V., Mayorova A.V., Bykov V.A., Il'inykh N.I., Shunyaev K.Yu. [Thermochemical properties of liquid PCBs]. *Doklady akademii nauk* [Academy of Sciences reports], 2009, vol. 426, no. 1, pp. 59-62 (in Russian).
 30. Dean J.A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. [Lange's Handbook of Chemistry]. New. York, McGraw-Hill, 1999. 1424 p.
 31. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. *Anal. Chim. Acta*, 1991, vol. 250, pp. 85-94.
 32. Zaidel' A.N., Prokof'ev V.K., Raikii S.M., eds. *Tablitsi spektralnykh linii* [Tables of the spectral lines]. Moscow, Nauka, 1977. 800 p. (in Russian).
 33. Pupyshev A.A., Danilova D.A. *Termodinamicheskoe modelirovanie dlia atomno- emissionnoi spektroskopii s induktivno svyazannoi plazmoi. Uchebnoe posobie* [Thermodynamic modeling for inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Textbook.]. Yekaterinburg, USTU, 2005. 75 p. (in Russian).
 34. Huang M., Lehn S.A., Andrews E.J., Hieftje G.M. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz. *Spectrochimica acta. Part B*, 1997, vol. 52, pp. 1173-1193.