

УДК 543.51; 669.1

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹, И.С. Легкодухова²**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ (МЕНЕЕ 0,0005% (ПО МАССЕ)) МЫШЬЯКА В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДАМИ ИСП-МС И ААС С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-3-10

Проведено определение низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в сложнелегированных образцах никелевых сплавов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с электротермической атомизацией. Методом ИСП-МС определено также содержание мышьяка в хроме, являющемся легирующим компонентом никелевых сплавов. Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Спектральные интерференции устранены с помощью использования уравнений математической коррекции, реакционно-столкновительной ячейки и с применением корректирующих добавок. Правильность полученных результатов подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов и хрома.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, никелевые сплавы, определение вредных примесей, анализ хрома, микроволновая пробоподготовка.

A. V. Alekseev¹, P. V. Yakimovich¹, I. S. Legkodukhova²**DETERMINATION OF LOW CONTENTS (LESS THAN 0,0005%) OF ARSENIC IN NICKEL ALLOYS BY ICP-MS AND AAS METHODS WITH ELECTROTHERMAL ATOMIZATION**

In this work, the determination of low contents (less than 0,0005 wt. %) of arsenic in complex alloyed samples of nickel alloys was carried out by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. Also, the ICP-MS method was used to determine the arsenic content in chromium, which is an alloying component of nickel alloys. A technique for dissolving a sample and preparing it for analysis is presented. Spectral interferences are eliminated by applying mathematical correction equations, a reaction-collision cell and using corrective additives. The correctness of the results obtained is confirmed by the analysis of certified reference materials of nickel alloys and chromium.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, atomic absorption, nickel alloys, determination of harmful impurities, chromium analysis, microwave sample preparation.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Акционерное общество «Ступинская металлургическая компания» [Joint stock company «Stupinskaya Metallurgical Company»]; e-mail: info@cmk-group.com

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы являются одними из основных материалов при производстве современных газотурбинных двигателей, используемых в различных областях техники, особенно в авиастроении. Такие характеристики, как термостойкость,

жаропрочность, длительная механическая выносливость, позволяют данным материалам работать в экстремальных условиях, в том числе при температурах рабочего газа 1640–1940 К. Постоянно ведутся работы по дальнейшему улучшению свойств сплавов для создания новых образцов техники [1–4].

Необходимым условием производства качественных сплавов является проведение их химического анализа, в особенности определение вредных примесей, оказывающих негативное влияние на свойства материалов. Определение примесей следует проводить как в готовой продукции – никелевом сплаве, так и в исходных легирующих добавках – в частности, в хроме [5]. В данной работе проводили определение мышьяка – вредной примеси, для которой установлены достаточно низкие (<0,0005% (по массе)) предельные значения в современных никелевых жаропрочных сплавах.

В нормативном документе [6] приведено определение мышьяка в никелевых сплавах методом спектрофотометрии в диапазоне содержаний от 0,0005 до 0,05% (по массе). Методика основана на получении мышьяково-молибденового комплекса путем растворения навески пробы в азотной кислоте и добавления соответствующего комплексообразователя. Далее данный комплекс восстанавливают до мышьяково-молибденовой сини и измеряют оптическую плотность при 750 или 660 нм, рассчитывая исходное содержание мышьяка. К классическим методам анализа можно отнести титриметрический анализ, позволяющий определять мышьяк в диапазоне содержаний от 0,1 до 1% (по массе). Методика основана на восстановлении мышьяка гипофосфитом натрия. Далее в раствор вносят избыток йода, который титруют сульфитом натрия [7]. Однако данные методики не позволяют определять мышьяк в необходимых содержаниях, а также очень трудоемки и длительны.

Амперометрический метод допускает определение мышьяка в диапазоне содержаний от 0,01 до 0,2% (по массе). Навеску пробы растворяют в азотной кислоте, приливают серную кислоту, упаривают, разбавляют водой и вносят гидразин с бромистым калием. Далее раствор перегоняют в приборе дистилляции мышьяка с избытком соляной кислоты. Затем проводят амперометрическое титрование полученного раствора смесью бромноватокислого и бромистого калия. Силу тока измеряют с помощью чувствительного гальванометра, определяя точку эквивалентности по пересечению двух прямых в координатах «ток–объем раствора титранта» [8]. К электрохимическим методам анализа также относится потенциометрия. Методика с использованием данного метода позволяет определять схожие диапазоны содержаний мышьяка – от 0,05 до 0,2% (по массе). Мышьяк отделяют от основы также путем дистилляции в виде хлорида в присутствии гидразина с бромистым калием, а затем проводят потенциометрическое титрование бромноватокислым калием до получения скачка потенциала, после чего рассчитывают исходное содержание определяемого элемента по количеству израсходованного титранта [9]. Данные методики также длительны и трудоемки и характеризуются недостаточными диапазонами определяемых содержаний мышьяка для анализа современных сплавов.

Современные методы анализа, одним из которых является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), позволяют определить массовую долю мышьяка в различных сплавах. Так, в работе [10] проводили определение мышьяка в лигатуре «железо–вольфрам» путем предварительного осаждения основы в виде $PbWO_4$ и Na_3FeF_6 и с последующим анализом отделенного раствора. При этом минимальное полученное содержание мышьяка составило 0,0018% (по массе). Меньшие содержания определять затруднительно из-за низкой интенсивности спектральной линии (189 нм) эмиссии мышьяка. Однако к недостаткам данного метода можно также отнести наличие большого количества спектральных интерференций (наложений), для чего и потребовалось отделение основных компонентов лигатуры.

В никелевых сплавах массовую долю мышьяка $<0,0005\%$ (по массе) можно определять с помощью ИСП-АЭС в графитовой кювете. В ГОСТ 24018.6–80 описана такая методика, которая позволяет определять содержание мышьяка от $0,0001\%$ (по массе). Навеску пробы растворяют в смеси соляной и азотной кислот, затем проводят дистилляцию, отделяя мышьяк в виде хлорида. Далее аликвотную часть полученного раствора вводят в графитовую кювету и измеряют величину поглощения (при $193,7$ нм), по которой рассчитывают содержание мышьяка в сплаве [11]. Таким образом, данная методика имеет сложную и длительную пробоподготовку.

В химической лаборатории Испытательного центра АО «Ступинская металлургическая компания» (АО «СМК») разработана и успешно применяется МИ №04-17 «Методика измерений массовой доли микропримесей химических элементов в сплавах на основе никеля на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией», позволяющая измерять массовую долю мышьяка в сплавах на основе никеля после растворения навески образца в смеси соляной и азотной кислот и разведения раствора водой для лабораторного анализа второй степени очистки, без проведения дополнительных процедур с растворами. Измерения выполняют на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией ICE 3400. Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) является одноэлементным методом, с помощью которого последовательно измеряется содержание каждого заявленного химического элемента. Это увеличивает время проведения анализа.

К многоэлементным методам определения примесей в различных материалах относится масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [12], которая позволяет одновременно определять большое число элементов и отличается низкими пределами обнаружения, простотой пробоподготовки с использованием микроволнового разложения пробы в смеси кислот. Однако прямое определение мышьяка в сплавах, легированных кобальтом, затруднительно из-за наличия спектральной интерференции (наложения) сигнала от $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ на сигнал от $^{75}\text{As}^+$. При определении мышьяка в хrome возникает интерференция $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ на $^{75}\text{As}^+$, так как для растворения хрома необходима соляная кислота [13]. Решить эти проблемы можно путем применения приставки гидридной генерации паров в сочетании с ИСП-МС. В приставке происходит восстановление мышьяка до летучих гидридов, которые отделяются от основы и в виде паров попадают в масс-спектрометр [14]. Однако данная методика осложняется необходимостью наличия приставки гидридной генерации, а также трудоемкостью приготовления большого количества реагентов, жизнеспособность которых незначительна. Спектральные интерференции также возможно преодолеть, используя уравнения математической коррекции, реакционно-столкновительную ячейку [15] и применяя корректирующие добавки.

Таким образом, целью данной работы является исследование сходимости результатов при определении низких содержаний ($<0,0005\%$ (по массе)) мышьяка в образцах никелевых сплавов, легированных кобальтом, методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая эвтектические и естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Аппаратура

В работе использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP Q. Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых

элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем:

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	13,2
Вспомогательный газ, л/мин	0,7
Распылительный газ, л/мин	0,89
Скорость перистальтического насоса, об/мин	43
Глубина плазмоотбора, мм	6
Мощность высокочастотного генератора, Вт	1350
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования, с	0,02
Напряжение на экстракторе, В	159
Напряжение на фокусной линзе, В	3,2
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	Микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	Кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	Стандартный никелевый
Скиммер	Стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

При этом для настроечного раствора, содержащего Li, In, Ba, Ce, U с концентрацией 1 мкг/дм³, чувствительность составляла, (имп/с)/(мкг/дм³), не менее: 60000 – для ⁷Li, 250000 – для ¹¹⁵In, 400000 – для ²³⁸U, уровень оксидных ионов достигал ¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce=2,0%, а уровень двухзарядных ионов ¹³⁷Ba²⁺/¹³⁷Ba=2,5%.

Работа реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED) дает возможность избежать возникновения новых интерференций, которые имеют место при использовании реакционноспособных газов, что в свою очередь позволяет анализировать образцы со сложной матрицей и переменным составом [16]. Произведена настройка работы реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием. Значение напряжения на входе в масс-анализатор составило -16 В, а значение напряжения на выходе из ячейки: -19 В. Расход гелия через ячейку подобран вручную и составил 6,1 мл/мин, при этом достигнут минимальный уровень оксидных ионов: ¹⁵⁶CeO/¹⁴⁰Ce=0,4%.

Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки MARS 6 с тефлоновыми автоклавами MARS Xpress Plus объемом 100 см³, а для проведения анализа методом ААС – атомно-абсорбционный спектрометр ICE 3400 с авто-самплером и блоком электротермической атомизации GFS, графитовую кювету без пиролитического покрытия, лампу с полым катодом на мышьяк (ток лампы 12 мА). Измерения проводили на длине волны 193,7 нм при ширине щели 0,5 нм.

Реагенты и объекты исследования

Для растворения проб использовали азотную и соляную кислоты марки «осч», очищенные с помощью системы перегонки без кипения BSB-939-IR, а также фтористоводородную кислоту (40% (по массе)). В качестве растворителя применяли деионизованную воду (сопротивление не менее 18,2 МОм), а в качестве внутреннего стандарта,

который вводили вручную, – растворы индия и европия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленные из стандартных растворов индия и европия с концентрацией 1 г/л. Для метода корректирующих добавок применяли стандартный раствор кобальта с концентрацией 1 г/л, а при построении градуировки для аналитического определения – стандартный раствор мышьяка с концентрацией 1 мг/л.

Исследовали сертифицированный стандартный образец (СО) состава никелевого сплава – Н6 (по реестру №59-17), стандартный образец АО «СМК» и сертифицированный СО состава хрома – ГСО типа Х97,5(Ф8). Провели также анализ трех образцов производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) и двух образцов хрома (4 и 5), используемого при производстве различных марок никелевых сплавов.

В масс-спектрометре в качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного газа использовали аргон с чистотой 99,998%, а в качестве газа реакционно-столкновительной ячейки – гелий с чистотой 99,999%.

В атомно-абсорбционном спектрометре в качестве защитного и транспортирующего газа использовали аргон с чистотой 99,998%.

Пробоподготовка образцов

Для проведения анализа методом ИСП-МС использовали образцы никелевых сплавов массой по 0,5 г (по 4 параллельные пробы каждого), которые растворяли в растворе состава: 20 мл воды + 8 мл азотной кислоты + 2 мл плавиковой кислоты. Образцы хрома растворяли в растворе состава: 13 мл воды + 15 мл соляной кислоты + 3 мл азотной кислоты. Полученный раствор доводили до объема 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице, далее использовали непосредственно для измерения.

Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра Qtegra. За результат измерений принимали среднее арифметическое значение массовой доли мышьяка, полученное из двух параллельных измерений образца.

Для проведения анализа методом ААС навеску образца массой 100 мг растворяли в смеси соляной (ГОСТ 3118–77) и азотной (ГОСТ 4461–77) кислот.

Температурная программа работы атомно-абсорбционного спектрометра в режиме определения мышьяка:

Режим определения	Температура, °С
Сушка	100
Озольение	1200
Атомизация	2750

Измерение проводили в потоке аргона с отключением его на стадии атомизации.

Массовую долю мышьяка вычисляли по двухточечному градуировочному графику. За результат измерений принимали среднее арифметическое значение массовой доли мышьяка, полученное из двух параллельных измерений образца.

Результаты и обсуждение

В таблице представлен изотоп мышьяка для анализа методом ИСП-МС, а также основные интерференции и способы их подавления.

Таким образом, при определении мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, возникает спектральная интерференция (наложение) сигнала оксида кобальта на сигнал мышьяка. Преодолеть данную проблему можно путем использования реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием, а также применением

корректирующих добавок. При анализе хрома на содержание мышьяка интерферентом является хлорид аргона, при этом следует также использовать режим работы прибора KED и математическую коррекцию.

Изотоп определяемого элемента, основные интерференции и способы их подавления

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Распространенность иона-интерферента, %	Способ подавления интерференции
As	⁷⁵ As	100	⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	99,76	1. Измерение в режиме работы прибора KED. 2. Измерение с использованием корректирующих добавок
			⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺	75,77	1. Математическая коррекция: $^{75}\text{As} = ^{75}\text{As} - k \cdot ^{40}\text{Ar} \cdot ^{37}\text{Cl}^+$, где ⁷⁵ As и ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ – интенсивности при $m/z=75$ и 77 соответственно; $k=3,13$ (коэффициент подобран программно). 2. Измерение в режиме работы KED

Определение мышьяка в никелевых сплавах

Для подбора условий анализа и проверки правильности проведено определение мышьяка в СО никелевого сплава Н6 с использованием режима KED, корректирующих добавок и без них в стандартном режиме работы (STD). Для сравнения данные образца также проанализировали методом ААС с электротермической атомизацией, так как при использовании данного метода нет интерференций и возможно получить наиболее точные результаты.

Результаты определения мышьяка в СО никелевого сплава Н6 при различных условиях анализа ($n=4, P=0,95$):

Условия анализа	Массовая доля As, мг/кг
STD	28±3
KED	35±4
Корректирующие добавки	10±2
ААС	8,1
Аттестованное значение	8,4

Как видно, при режимах анализа STD и KED получены сильно завышенные результаты, а применение корректирующих добавок позволяет получить точные значения содержаний мышьяка (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Точные результаты также получены при использовании метода ААС с электротермической атомизацией.

Таким образом, для определения мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, необходимо использовать корректирующие добавки.

Далее провели определение мышьяка в трех образцах производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией.

Результаты определения мышьяка в трех образцах производственных плавок никелевого сплава (1, 2 и 3) методами ИСП-МС и ААС с электротермической атомизацией ($n=4, P=0,95$):

Методы	Массовая доля As, мг/кг, в образцах		
	1	2	3
ИСП-МС	8±1	7±1	4±1
ААС	8,1	7	3,4

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, методом ИСП-МС, что подтверждается близкими результатами для двух методов.

Определение мышьяка в хроме

Для подбора условий анализа и проверки правильности провели определение мышьяка в СО хрома Х97,5(Ф8) с использованием режима KED, математической коррекции и без нее в режиме работы STD. Для сравнения данный образец также проанализировали методом ААС с электротермической атомизацией.

Результаты определения мышьяка в СО хрома Х97,5(Ф8) при различных условиях анализа ($n=4, P=0,95$):

Условия анализа	Массовая доля As, мг/кг
STD	1,7±0,5
KED	0,3±0,1
Математическая коррекция	0,8±0,2
ААС	0,3±0,1
Аттестованное значение	0,3±0,1

Как видно, при режиме анализа STD и с использованием математической коррекции получены завышенные результаты, а применение режима работы KED позволяет получить точные значения содержаний мышьяка (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения). Точные результаты также получили при использовании метода ААС с электротермической атомизацией.

Таким образом, для определения мышьяка в хроме при содержаниях <0,0005% (по массе) необходимо использовать режим работы прибора KED.

Далее провели определение мышьяка методом ИСП-МС.

Результаты определения мышьяка в двух образцах хрома (4 и 5) методом ИСП-МС ($n=4, P=0,95$):

Метод	Массовая доля As, мг/кг, в образцах	
	4	5
ИСП-МС	7±2	15±3

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в хроме методом ИСП-МС.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– метод ИСП-МС позволяет проводить определение низких содержаний (<0,0005% (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах, легированных кобальтом, а также анализ хрома;

– при анализе никелевых сплавов следует использовать корректирующие добавки, а при анализе хрома – режим работы KED;

- правильность результатов анализа подтверждена анализом сертифицированных стандартных образцов никелевых сплавов и хрома;
- метод ААС с электротермической атомизацией позволяет определять низкие содержания ($<0,0005\%$ (по массе)) мышьяка в никелевых сплавах и хrome.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
4. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
5. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. №2. С. 40–46.
6. ГОСТ 6689.13–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 1–4.
7. ГОСТ 1293.4–83. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1983. С. 8–11.
8. ГОСТ 1652.8–77. Сплавы медно-цинковые. Методы определения мышьяка. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 9–12.
9. ГОСТ 12358–2002. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения мышьяка. М.: Стандартиформ, 2002. С. 11–13.
10. Maiorova A.V., Belozerova A.A., Mel'chakova S.Yu. et al. Determination of Arsenic and Antimony in Ferrotungsten by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry // *Journal of Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 74. P. S18–S26.
11. ГОСТ 24018.6–80. Сплавы жаропрочные на никелевой основе. Методы определения мышьяка. М.: Госстандарт СССР, 1980. С. 12–19.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
13. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. №4. С. 335–369.
14. Алексеев А.В., Якимович П.В. Определение мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС с гидридной генерацией паров // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №11. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.09.2020). DOI: 10.18557/2307-6046-2014-0-11-9-9.
15. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. №5. С. 6–9.