

УДК 543.423.1

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ОТ МАТРИЦЫ

© 2025 г. А. А. Белозерова<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Майорова<sup>a</sup>, Н. Ю. Калинина<sup>b</sup>, М. Н. Бардина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН

ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*E-mail: aa\_belozerova@mail.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 28.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Предложена процедура по разделению микрокомпонента галлия и макрокомпонентов Cr, Mo, W, Ni и Co для определения галлия методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой в сплавах на основе никеля и железа (прецессионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь). В качестве осадителя использовали фторид натрия. Определены оптимальные условия соосаждения галлия на осадке при отделении от рассматриваемых макрокомпонентов. Предел обнаружения галлия при отделении от макроколичеств Cr, Mo, W, Ni, Co составил  $5 \times 10^{-4}$  мас. %.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой, соосаждение, галлий.

DOI: 10.31857/S0044450225010075 EDN: abbinu

Галлий является редким элементом и относится к числу рассеянных, поскольку практически не образует собственных минеральных фаз, за исключением некоторых очень редких минералов, и находится в природе в основном в виде примесей в породах и минералах [1]. Галлий востребован в высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как электронная промышленность, энергетические, лазерные и медицинские технологии [2, 3].

Сплавы на основе никеля и железа (прецессионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь) благодаря своим превосходным высокотемпературным свойствам в сочетании с коррозионной стойкостью широко используются в реактивных и газотурбинных двигателях, где требуется высокая прочность при высоких температурах [4]. Качество этих сплавов зависит в значительной степени от количества присутствующих микроэлементов, поскольку они могут серьезно влиять на механические и физические свойства материала.

Так, присутствие галлия и его соединений может привести к преждевременному разрушению сплавов на основе железа и никеля [5].

В большинстве случаев галлий содержится в сплавах в виде микропримеси с содержанием от тысячных до сотых долей процента (по массе), но существуют сплавы с содержанием галлия на уровне десяти тысячных долей процента.

В настоящее время определение содержания галлия в сплавах и концентратах регламентируются государственными стандартами (ГОСТами) [6, 7], в которых для анализа используют методы спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии. Предложенные спектрофотометрические методики определения содержания галлия трудоемки, предполагают использование органических растворителей, таких как бутилат и бензол.

Для определения галлия в природных водах, углях, горных породах, сплавах используют спектральные методы анализа, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия [8, 9],

масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (**МС-ИСП**) [10–12], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанный плазмой (**АЭС-ИСП**) [13, 14].

Одним из чувствительных методов определения галлия является **МС-ИСП**. В работе [10] определяли содержание Ga, Ge, As и Se в сертифицированных стандартных образцах никелевых сплавов, микролегированных редкоземельными металлами, методом **МС-ИСП**. Предел обнаружения галлия составил  $2 \times 10^{-6}$  мас. %. Однако авторы отмечают, что на результаты определения микропримесей могут влиять спектральные интерференции, которые в данной работе предложено устранять с помощью уравнений математической коррекции. Стоит отметить, что использование **МС-ИСП** не всегда представляется возможным, в том числе вследствие высокой стоимости оборудования.

Ранее нами установлено, что аналитические спектральные линии галлия Ga I 294.364, Ga I 403.298, Ga I 417.206 подвержены наименьшему спектральному матричному влиянию от макрокомпонентов (Fe, Cr, Mo, W, Ni и Co) при **АЭС-ИСП**-определении галлия в металлургических материалах [15]. В табл. 1 сопоставлены длины волн аналитических спектральных линий галлия и рассматриваемых макрокомпонентов [16–18].

Для устранения матричных влияний и снижения пределов обнаружения галлия в различных объектах, как правило, используют методы разделения и концентрирования – жидкостно-жидкостную экстракцию [8, 19], экстракцию точек помутнения [20], твердофазную экстракцию [21], соосаждение [22].

Таким образом, несмотря на прогресс в оснащении аналитических лабораторий приборами (**АЭС-ИСП**-, **МС-ИСП**-, **ААС**-спектрометры), существует необходимость разработки универсальной, простой, экспрессной и экономичной процедуры предварительного отделения галлия от основных компонентов металлургических материалов (прецизионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь).

Ранее нами предложены методики **АЭС-ИСП**-определения микрокомпонентов As, Sb, Se, Te в металлургических материалах с предварительным осаждением матрицы различными осадителями [23–26]. Данный подход может быть использован при подготовке металлургических материалов к **АЭС-ИСП**-определению галлия.

Цель настоящей работы – разработка процедуры осаждения и отделения макрокомпонентов, позволяющей проводить **АЭС-ИСП**-определение содержания галлия в прецизионных никелевых сплавах, легированных и высоколегированных сталях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и объекты исследования.** Для приготовления растворов использовали соли  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ч. д. а. Растворы для градуировки **АЭС-ИСП**-спектрометра готовили разбавлением стандартных образцов состава растворов ионов Ga(III) (1000 мкг/мл), фон – 7 %-ная  $\text{HNO}_3$ , Fe(III) ГСО 7766-2000, Cr(III) ГСО 7257, Mo(VI) ГСО 8086-94, W(VI) МСО 0542:2003, Ni(II) ГСО 7265 и Co(II) ГСО 7268, Na(I) ГСО 7474, F(I) ГСО 7261. Использовали государственные стандартные образцы (**СО**) сплавов на никелевой основе типов ХН62МВКЮ (Н13г), ХН65МВ (Н12в), высоколегированную сталь типа ПХН28МДТ (ИСО C66).

**Приготовление растворов.** Растворы для разработки методики осаждения и отделения макрокомпонентов готовили по *процедуре 1*: в термостойкие фторопластовые стаканы добавляли 15 мл раствора ионов Fe(III), Cr(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Co(II) с концентрацией 10 000 мг/л и 5 мл раствора ионов Ga(III) с концентрацией 50 мг/л. Добавляли 20 мл конц.  $\text{HCl}$  (5 мл, 37 мас. %),  $\text{HNO}_3$  (15 мл, 95 мас. %) и HF (от 1 до 15 мл, 37.5 мас. %). Полученные растворы нагревали до начала кипения ( $T = 75^\circ\text{C}$ ). Для отделения матрицы при  $\text{pH} 0\text{--}1.8$  по индикаторной бумаге сначала доводили  $\text{pH}$  до значения в диапазоне 0–2.0, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор  $\text{NaOH}$ , затем к полученному раствору порциями при постоянном перемешивании добавляли от 0 до 15 г  $\text{NaF}$ , выдерживали 10 мин. Выпавший осадок отфильтровывали через фильтр “белая лента”. Фильтрат переносили в мерную колбу из полипропилена емк. 250 мл. Осадок растворяли на фильтре с помощью хлороводородной (8 мл, 37 мас. %), азотной (17 мл, 95 мас. %) и фтороводородной кислот (8 мл, 37.5 мас. %) при нагревании ( $T = 75^\circ\text{C}$ ). Все эксперименты проводили в пяти параллелях. Полученные растворы анализировали на содержание компонентов методом **АЭС-ИСП**.

Растворы **СО** готовили по *процедуре 2*: в термостойкие фторопластовые стаканы помещали навеску материала массой 0.5 г и растворяли при нагревании (в пяти параллелях) в смеси конц.  $\text{HCl}$  (5 мл, 37 мас. %),  $\text{HNO}_3$  (15 мл, 95 мас. %) и HF (1 мл, 37.5 мас. %), предварительно вводили добавки раствора Ga(III) известной концентрации. Растворы охлаждали. В стандартные образцы никелевых сплавов дополнительно добавляли аликвоту 11 мл раствора железа Fe(III) (12 г/л), доводили значение  $\text{pH}$  до 0–0.3, приливая порциями при постоянном перемешивании 2 М раствор  $\text{NaOH}$ . Затем к полученному раствору порциями

**Таблица 1.** Сопоставление длин волн аналитических линий галлия и линий макрокомпонентов

Аналитическая спектральная линия галлия, нм	Относительная интенсивность	Коррекция фона (слева), нм	Аналитическая спектральная линия мешающего элемента (слева), нм	Коррекция фона (справа), нм	Аналитическая спектральная линия мешающего элемента (справа), нм
Ga I 287.424 [16]	50 [16]	287.390	Cr II 287.406 [17]	287.449	Fe I 287.430 [18]
			Fe I 287.417 [17]		
			Co I 287.388 [17]		
Ga I 294.364 [16]	50 [16]	294.324	W I 294.333 [17]	294.404	Ni I 294.391 [16]
			Mo II 294.338 [17]		W I 294.396 [17]
			Co I 294.348 [17]		Mo II 294.399 [18]
			Cr II 294.364 [18]		
Ga I 294.418 [16]	50 [16]	294.321	W I 294.333 [18]	294.351	Mo I 294.421 [17]
			Mo II 294.481 [16]		W I 294.439 [17]
			Co I 294.348 [16]		Fe II 294.440 [17]
			Cr II 294.364 [18]		Mo II 294.482 [17]
			Ni I 294.391 [16]		Fe I 294.505 [17]
			W I 294.396 [17]		Cr I 294.511 [17]
			Mo II 294.399 [18]		Fe II 294.526 [17]
Ga I 403.298 [16]	100 [16]	403.199	W I 403.238 [17]	403.349	Cr I 403.326 [17]
			Fe I 403.246 [17]		
			Mo I 403.250 [18]		
			Fe I 403.263 [17]		
Ga I 417.206 [16]	100 [16]	417.025	W I 417.054 [16]	417.303	Fe I 417.212 [17]
			Co I 417.090 [18]		Fe I 417.264 [17]
			Fe I 417.091 [17]		Fe I 417.274 [17]
			Mo I 417.107 [18]		Cr I 417.277 [17]
			W I 417.052 [17]		
			Cr I 417.168 [17]		
			Fe I 417.104 [17]		

при постоянном перемешивании добавляли 10 г NaF, выдерживали 10 мин. Далее выпавший осадок отфильтровывали через фильтр “белая лента”. Осадки растворяли на фильтре с помощью азотной (16 мл, 95 мас. %), хлороводородной (8 мл, 37 мас. %), и фтороводородной кислот (8 мл, 37.5 мас. %) и получали раствор объемом 250 мл. Полученные растворы анализировали на содержание галлия методом АЭС-ИСП. Для определения элементов в фильтрате и в растворе из осадка использовали выражение для относительного содержания  $c_p/c_0$ , где  $c_p$  – концентрация элемента после соосаждения на осадке из раствора;  $c_0$  – исходная концентрация элемента в растворе.

Погрешность анализа рассчитывали по уравнению:

$$t_{(0.95;4)} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (1)$$

где  $t$  – коэффициент Стьюдента (для двустороннего распределения), равный 2.78 при  $n = 5$  и  $P = 0.95$ ,  $s$  – стандартное отклонение.

Одновременно с исследуемыми растворами готовили холостые растворы, содержащие все компоненты в тех же концентрациях, кроме ионов Ga(III).

Влияние натрия и фтора на аналитические спектральные линии галлия изучали на модельных растворах. Растворы готовили по *процедуре 3*: в колбу емк. 50 мл помещали 5, 10, 15, 20, 25 мл растворов ионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{F}^-$  с концентрацией 1000 мг/л и 1 мл раствора Ga(III) с концентрацией 50 мг/л. Доводили объем до метки дистиллированной водой.

Проявление матричного влияния со стороны натрия и фтора на интенсивность спектральных линий галлия рассчитывали по уравнению:

$$\gamma = \frac{(I_i - I_0)}{I_0} \cdot 100\%,$$

где  $I_0$  – интенсивность спектральной линии галлия в водном растворе,  $I_i$  – интенсивность спектральной линии галлия в присутствии натрия или фтора.

**Условия измерения атомной эмиссии Fe, Cr, Mo, W, Ni, Co, Ga.** Использовали АЭС-ИСП-спектрометр Optima 2100 DV (Perkin Elmer) с кварцевой горелкой. Операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт, пробоподающий поток аргона – 0.75 л/мин, вспомогательный поток аргона – 0.2 л/мин, плазмообразующий поток аргона – 15.0 л/мин, способ наблюдения плазмы – радиальный, высота наблюдения – 15 мм, скорость подачи раствора – 0.9 мл/мин, время распыления образца – 40 с, число измерений прибором одной пробы – 3. Применили распылительную систему, устойчивую к агрессивному воздействию фтороводородной кислоты. Аналитические спектральные

линии: Ga I 294.364, Fe I 302.107, Cr II 206.158, W II 207.912, Mo II 202.031, Ni II 231.604, Co II 228.616 и Cu I 327.393 нм, Fe II 238.204 нм, Cr II 267.716 нм, Mo II 202.031 нм, W II 207.912 нм, Ni II 231.604 нм, Co II 228.616 нм.

**Градуировка спектрометра.** Растворы для градуировки спектрометра готовили разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов ионов Ga(III), Fe(III), Cr(III), Mo(VI), W(VI), Ni(II), Co(II). Добавляли в них аликвоты холостого раствора так, чтобы солевой состав соответствовал составу анализируемых растворов.

**Рентгенофазовый анализ.** Полученные осадки исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа (РДА). РДА выполняли с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в излучении  $\text{CuK}\alpha$  с использованием графитового монохроматора. Мощность на рентгеновской трубке 2 кВт, напряжение  $U = 40.0$  кВ, ток  $I = 30.0$  мА, размеры фокуса  $1.0 \times 10$  мм, внешний стандарт – порошок кремния. Дифракционный спектр регистрировали в угловом диапазоне  $2\theta = 2\text{--}80^\circ$  в пошаговом режиме с шагом сканирования  $\Delta\theta = 0.03^\circ$  и длительностью накопления импульсов 2 с.

Для качественного и количественного анализа использовали международную картотеку ICDD (The International Centre for Diffraction Data), версия PDF–2, которая включает программный пакет для первичной обработки дифрактограмм, автоматического поиска фаз и выполнения количественного анализа. Встроенная программа полуколичественного анализа использует метод корундовых чисел.

**Микроскопические исследования.** Микроскопические исследования – растровую электронную микроскопию (РЭМ) и электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) осадков проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 с энергодисперсионным спектрометром INCA X–Act (Oxford Instruments, Великобритания). Для проведения количественного элементного анализа готовили таблетки из исходных осадков в пресс-форме диаметром 1 см и давлении 40 кН/см<sup>2</sup>. Исследуемую поверхность таблеток перед измерениями шлифовали мелкой наждачной бумагой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Процедура осаждения и отделения макрокомпонентов Cr, Mo, W, Ni, Co от Ga.** В исследованиях в качестве осадителя использовали фторид натрия (NaF), осаждающий железо в определенных условиях [23–26]:



По процедуре 1 при pH 0.3 с использованием 10 г NaF и HF (1 мл, 37.5 мас. %) (см. "Экспериментальную часть") получили осадки, которые исследовали методами РДА и микроскопии.

В табл. 2 представлены данные количественного фазового анализа осадка, полученного с использованием процедуры 1. По результатам РДА установили, что основные фазы осадков — NaHF<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, NaF.

Результаты РЭМ показали, что исследуемые осадки состоят из агломератов размером 5–200 мкм (рис. 1). Наблюдается накопление заряда на поверхности агломератов в виде белых точек и полос из-за плохой электропроводности исследуемых соединений.

Методом РСМА в точке при фокусировке электронного пучка на поверхности различных агломератов удалось на качественном уровне установить элементный состав. На энергетических спектрах наблюдаются интенсивные рефлексы, относящиеся к Na, F, Fe, а также обнаружены W, Mo, Cr и Ga.

Результаты количественного анализа показали, что образцы представляют собой смесь не менее чем трех фаз. Методом РСМА установлен элементный состав этих фаз (табл. 3). Состав осадка по данным РСМА согласуется с результатами РДА.

**Оптимальные условия соосаждения галлия на осадке.** Исследовали влияние pH на соосаждение галлия. На рис. 2 приведены относительные содержания галлия в фильтратах и в растворах осадка в зависимости от pH после процедуры его растворения (здесь и далее перед АЭС-ИСП-анализом все осадки предварительно переводили в раствор растворением в смеси азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (3 : 1 : 1), см. "Экспериментальную часть").

В фильтрате после процедуры соосаждения железо не обнаружено, следовательно, все железо расходуется на образование осадка Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>. Верхнюю границу диапазона pH выбирали с учетом pH осаждения гидроксидов железа(III) и галлия(III) (2.0 и 1.6 соответственно). С ростом

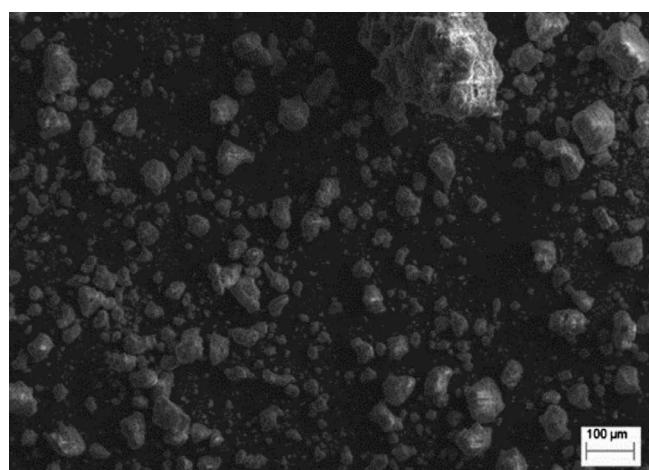


Рис. 1. Изображения осадка, полученного на растром сканирующем микроскопе при помощи детектора Эверхарта–Торнли. Условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %).

pH в диапазоне от 0.6 до 2.0 степень соосаждения галлия на осадке уменьшается. При этом все рассматриваемые макрокомпоненты (Mo, W, Ni, Co), кроме хрома, в диапазоне pH от 0 до 2 переходят в фильтрат. Хром при низких значениях pH от 0 до 0.6 практически весь находится в фильтрате (содержание 95 мас. % от исходного), а с увеличением значения pH до 2 частично переходит в осадок (содержание 60 мас. % от исходного). Таким образом, для процедуры соосаждения галлия рекомендуемый оптимальный диапазон pH составляет 0–0.3 (содержание галлия в фильтрате менее 1 мас. % от исходного).

Исследовали влияние количеств фторида натрия и фтороводородной кислоты на процесс соосаждения галлия на осадке при отделении Cr, Mo, W, Ni и Co. Результаты АЭС-ИСП-анализа растворов осадка, полученных после процедуры отделения макрокомпонентов, представлены на рис. 3.

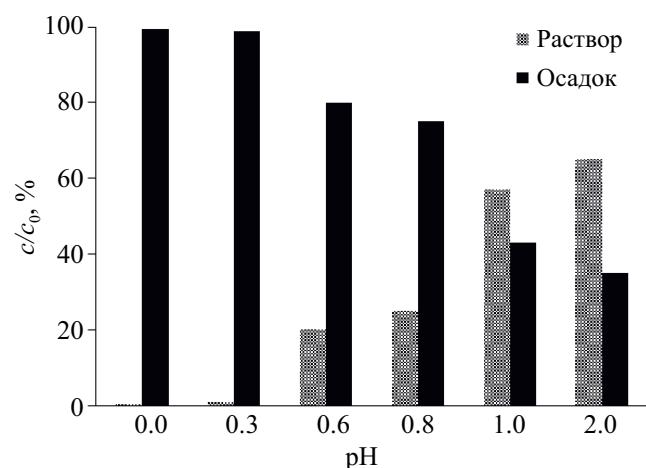
Установили, что при содержаниях  $n_{\text{NaF}}$  от 0.1 до 0.25 моль и  $n_{\text{HF}}$  от 0.05 до 0.45 ммоль (здесь  $n$  — количество вещества) соосаждение галлия

Таблица 2. Фазовый состав осадка по данным рентгенодифракционного анализа (условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %))

Фаза и соответствующий эталон	Содержание, мас. %
NaHF <sub>2</sub> , PDF – 00-006-0479	56.46
Na <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub> , PDF – 01-072-1916	5.83
NaF, PDF – 00-071-4667-1455	36.95
Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> F <sub>7</sub> , PDF – 00-024-1098	0.76

**Таблица 3.** Элементный состав (мас. %) фаз осадка (условия осаждения: pH 0.3, 10 г NaF, 1 мл HF (37.5 мас. %))

Осадок (процедура 1)	F	Na	Cr	Fe	Mo	W	Ga
Фаза 1	54.20	25.00	1.10	19.30	0.10	0.20	0.10
Фаза 2	54.20	45.80	—	—	—	—	—
Фаза 3	66.00	33.60	—	0.40	—	—	—

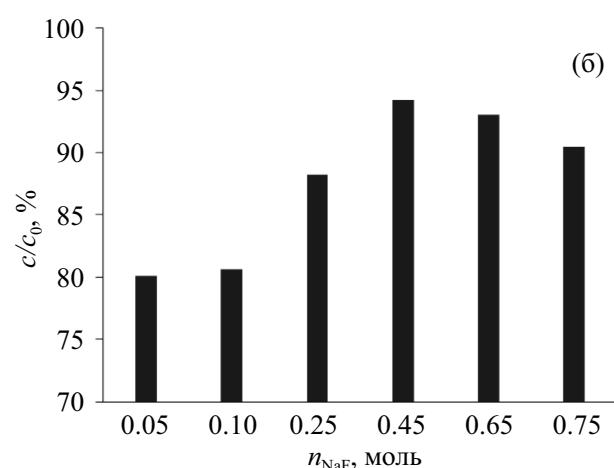
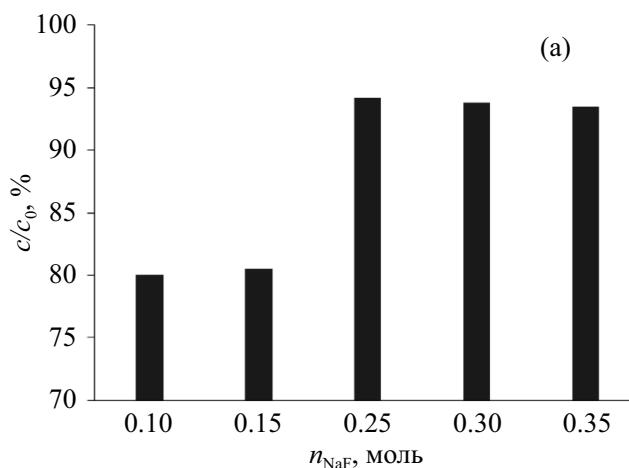


**Рис. 2.** Относительное содержание галлия в фильтрате и в растворе осадка при варьировании pH. Условия:  $c_{\text{Fe(III)}} = 500 \text{ мг/л}$ ,  $c_{\text{Ga(III)}} = 1.0 \text{ мг/л}$ ,  $n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$ ,  $n_{\text{HF}} = 0.45 \text{ ммоль}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$ .

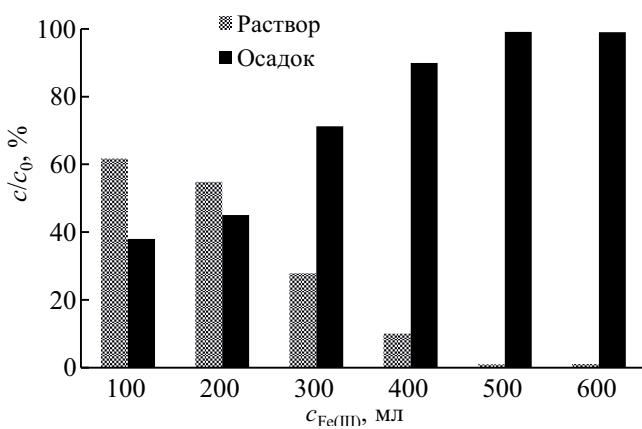
неполное из-за недостатка компонентов осадителей (см. уравнение (2)). Вероятно, коллектором для соосаждения галлия является  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ , что связано с близостью ионных радиусов галлия и железа (0.076 и 0.075 нм соответственно) [27]. Таким образом, при выбранных условиях осаждения ( $n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$ ,  $n_{\text{HF}} = 0.45 \text{ ммоль}$ ) галлий соосаждается на осадке состава  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  (содержание в растворе после растворения осадка более 95 мас. %).

Изучено влияние концентрации железа(III) на процесс соосаждения галлия. Из рис. 4 видно, что с ростом содержания железа от 100 до 500 мг/л наблюдается полное соосаждение галлия из исходного раствора.

Поскольку в анализируемом растворе содержатся натрий и фтор, которые входят в состав осадка при разделении макрокомпонентов и галлия, изучили влияние данных матричных элементов на аналитический сигнал галлия.



**Рис. 3.** Относительное содержание (%) от исходного галлия в растворе осадка в зависимости от количества осадителя NaF (а) и количества HF (б). Прочие условия:  $c_{\text{Fe(III)}} = 500 \text{ мг/л}$ , pH 0,  $25^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$ .



**Рис. 4.** Относительное содержание (%) от исходного галлия в фильтрате и в осадке (после растворения) от концентрации соосадителя Fe(III).  $c_{\text{Ga(III)}} = 1.0 \text{ мг/л}$ ,  $n_{\text{NaF}} = 0.25 \text{ моль}$ ,  $n_{\text{HF}} = 0.45$ , pH 0,  $25^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{p-pa}} = 250 \text{ мл}$ .

Растворы готовили по методике, описанной в “Экспериментальной части” (см. процедуру 3). Установили, что при различных содержаниях натрия и фтора  $\gamma$  составляет не более 5 %, т.е. изменение интенсивности спектральных линий галлия незначительно. Для учета фонового влияния в растворы для построения градуировочных графиков необходимо добавлять натрий и фтор в количестве, которое содержиться в анализируемых растворах (см. градуировку спектрометра).

Таким образом, для разделения макрокомпонентов Mo, W, Ni, Co, Cr и галлия рекомендуется применять следующие оптимальные условия: pH 0–0.3,  $n_{\text{NaF}} = 0.25$  моль,  $n_{\text{HF}} = 0.45$  ммоль,  $c_{\text{Fe(III)}} = 500$  мг/л. Для растворения осадка необходимо использовать смесь азотной, хлороводородной и фтороводородной кислот (3 : 1 : 1).

**АЭС-ИСП-определение галлия в металлургических материалах.** Для экспериментальной проверки эффективности применения найденных

оптимальных условий соосаждения галлия на осадке при отделении от макрокомпонентов использовали государственные стандартные образцы состава прецизионных никелевых сплавов и высоколегированная сталь (табл. 4). Пробоподготовка стандартных образцов к АЭС-ИСП-определению галлия описана в “Экспериментальной части” (см. процедуру 2). Отметим, что для подтверждения эффективности разработанной процедуры использовали аттестованные смеси и процедуру введено—найдено.

Правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при  $P = 0.95$  и  $n = 5$  и установили, что между результатами анализа, полученными методом АЭС-ИСП, и введенными количествами галлия отсутствуют значимые расхождения. Можно заключить, что предложенная процедура разделения галлия и макрокомпонентов эффективна и может быть рекомендована для его АЭС-ИСП-определения. Преимуществом разработанной процедуры является простота,

**Таблица 4.** Результаты ( $c_{\text{Ga}}$ , мас. %) АЭС-ИСП-определения галлия в никелевых сплавах и высоколегированной стали с предварительным отделением с применением аттестованных смесей и процедуры введено—найдено ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Стандартный образец	Введено, $c_{\text{Ga}} \times 10^3$	Найдено, $c_{\text{Ga}} \times 10^3$
ГСО 1479-91П Н13г	2.5	$2.60 \pm 0.06$
	5.0	$5.5 \pm 0.1$
	10.0	$11.0 \pm 0.3$
	15.0	$16.0 \pm 0.40$
	25.0	$22.0 \pm 0.7$
ГСО 1519-90П Н12в	2.5	$2.40 \pm 0.05$
	5.0	$4.70 \pm 0.1$
	10.0	$12.00 \pm 0.2$
	15.0	$17.00 \pm 0.4$
	25.0	$26.00 \pm 0.6$
ГСО 10214-2013 ИСО С66	2.5	$2.70 \pm 0.05$
	5.0	$5.7 \pm 0.1$
	10.0	$11.0 \pm 0.3$
	15.0	$16.0 \pm 0.5$
	25.0	$29.0 \pm 0.7$

а также возможность использовать ее для анализа широкого круга металлургических материалов (прецизионные никелевые сплавы, легированная и высоколегированная сталь) с большим содержанием Cr, Mo, W, Ni и Co.

Предел обнаружения ( $c_{\min}$ ) оценивали по  $3s$ -критерию;  $c_{\min}$  галлия при отделении от макроподходств Cr, Mo, W, Ni, Co составил  $5 \times 10^{-4}$  мас. %.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00138) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Урал-М”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокофьева В.Ю., Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Акинфиева Н.Н. Концентрация германия и галлия в природных расплавах и флюидах по данным изучения включений в минералах // Геохимия. 2021. Т. 66. № 3. С. 231. (Prokofiev V.Y., Akinfieva N.N., Naumov V.B., Doroфеева V.A. Germanium and gallium concentrations in natural melts and fluids: evidence from fluid inclusions // Geochim. Int. 2021. V. 59. № 3. P. 243.  
<https://doi.org/10.31857/S0016752521030079>)
2. Mochalov L., Logunov A., Vorontzov V. Preparation of gallium of the special purity for semiconductors and optoelectronics // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 258. Article 118001.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118001>
3. Huang T., Huang S., Liu D., Zhu W., Wu Q., Chen L. et al. Recent advances and progress on the design, fabrication and biomedical applications of gallium liquid metals-based functional materials // Colloids Surf. B. 2024. V. 238. Article 113888.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.113888>
4. Gialanella, S., Malandruccolo A. Aerospace Alloys. Switzerland: Springer Nature, 2020. P. 267.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-24440-8>
5. Kolman, D. G., Taylor T.N., Park Y.S., Stan M., Butt D.P., Maggiore C.J. et al. Gallium-suboxide attack of stainless steel and nickel alloys at 800–1200 °C // Oxid. Met. 2001. V. 55. P. 437.  
<https://doi.org/10.1023/A:1010303730571>
6. ГОСТ 11739.26-90. Сплавы алюминиевые литьевые и деформируемые. Методы определения галлия. 1990. М.: Издательство стандартов, 9 с.
7. ГОСТ 14048.16-80. Концентраты цинковые. Метод определения галлия. 1999. М.: Издательство стандартов, 4 с.
8. Cui T., Zhu X., Wu L., Tan X. Ultrasonic assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace gallium in vanadium titanium magnetite // Microchem. J. 2020. V. 157. Article 104993.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104993>
9. Krawczyk-Coda M. Sequential determination of gallium, indium, and thallium in environmental samples after preconcentration on halloysite nanotubes using ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 15444.  
<https://doi.org/10.1039/C8NJ03555E>
10. Якимович П.В., Алексеев А.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС // Труды ВИА М. 2015. № 3. С. 9.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-3-9-9>
11. Liu Z.B., Zhang J., Jiang S., Su H. Comparison between three preconcentration resins to determine dissolved gallium in natural waters using isotope dilution and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // Talanta. 2023. V. 265. Article 124792.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124792>
12. Блохин М.Г., Зарубина Н.В., Михайлик П.Е. Определение галлия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на примере анализа железомарганцевых корок японского моря // Масс-спектрометрия. 2013. Т. 10. № 3. С. 191.
13. Yeganeh H.S., Heravi E., Samadi S. Optimized ultrasound-assisted emulsification microextraction for simultaneous trace multielement determination of heavy metals in real water samples by ICP-OES // Talanta. 2012. V. 97. P. 235.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.04.024>
14. Thangavel S., Dash K., Dhavale S.M., Sahayam A.C. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) // Talanta. 2015. V. 131. P. 505.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.08.026>
15. Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н. Экспериментальное и теоретическое изучение спектрального поведения галлия в плазме разряда при ИСП-АЭС определении // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. № 1. С. 36.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246701.6834>
16. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. 4-е изд. М.: Наука, 1977. 800 с.
17. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (дата обращения 07.06.2024).  
<https://doi.org/10.18434/T4W30F>
18. George R. Harrison. Wavelength Tables. London: Massachusetts Institute of Technology, 1939. С. 474.

19. Gavazov K.B., Stojnova K.T. Stefanova T.S., Toncheva G.K., Lekova V.D., Dimitrov A.N. Liquid-liquid extraction and spectrophotometric characterization of some new ternary ion-association complexes of gallium (III) and indium (III) // Chemija. 2012. V. 23. P. 278.
20. Mortada W.I., Kenawy I.M., Hassanien M.M. A cloud point extraction procedure for gallium, indium and thallium determination in liquid crystal display and sediment samples // Anal. Methods. 2015. V. 7. P. 2114.  
<https://doi.org/10.1039/c4ay02926g>
21. Gong Q., Wei X., Wu J., Min F., Liu Y., Guan Y. A solid phase extraction method for determination of trace gallium in aluminum–iron samples by atomic spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. P. 1920.
22. Gong Q., Li X.X., Wei X.L., Li X.Y., Lu J.J., Ouyang K. Precipitation trapping with phenylfluorone and determination of trace gallium, germanium, molybdenum and indium by GFAAS // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. 2006. V. 26 № 6. P. 1162.  
<https://doi.org/10.1039/C2JA30208J>
23. Майорова А.В., Белозерова А.А., Мельчаков С.Ю., Машковцев М.А., Суворкина А.С., Шуняев К.Ю. Определение содержания мышьяка и сурьмы в ферровольфраме методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Журн. анализ. химии. 2019. Т. 74. № 7S. С. S24. (Maiorova A.V., Belozerova A.A., Mel'chakov S.Y., Shunyaev K.Y., Mashkovtsev M.A., Suvorkina A.S. Determination of arsenic and antimony in ferrotungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 2. P. 18.  
<https://doi.org/10.1134/S004445021907017X>)
24. Майорова А.В., Белозерова А.А., Окунева Т.Г., Шуняев К.Ю. Процедура осаждения железа, хрома, молибдена, вольфрама при определении мышьяка и сурьмы в легированной стали // Журн. анализ. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 413. (Maiorova A.V., Belozerova A.A., Okuneva T.G., Shunyaev K.Y. Procedure for the precipitation of iron, chromium, molybdenum, and tungsten in the determination of arsenic and antimony in alloy steels // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 5. P. 587.  
<https://doi.org/10.31857/S0044450220050138>)
25. Майорова А.В., Белозерова А.А., Бардина М.Н. Процедура осаждения макрокомпонентов при определении селена и теллура в metallurgических материалах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой // Журн. анализ. химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 691. (Maiorova A.V., Belozerova A.A., Bardina M.N. A procedure for the deposition of macro-components in determining selenium and tellurium in metallurgical materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 8. P. 930.  
<https://doi.org/10.31857/S0044450221080107>)
26. Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н. Осаждение железа, вольфрама, молибдена, хрома при определении селена и теллура в легированных сталях методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2024. Т. 90. № 5. С. 5.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-5-11>)
27. Li Cui, Lijuan Feng, Hefeng Yuan, Huaiyang Cheng, Fangjin Cheng, Efficient recovery of aluminum, lithium, iron and gallium from coal fly ash leachate via coextraction and stepwise stripping // Resour. Conserv. Recycl. 2024. V. 202. Article 107380.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107380>

## DETERMINATION OF GALLIUM BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY IN NICKEL- AND IRON-BASED ALLOYS WITH PRELIMINARY SEPARATION FROM THE MATRIX

A. A. Belozerova<sup>a, b, \*</sup>, A. V. Mayorova<sup>a</sup>, N. Yu. Kalinina<sup>b</sup>, M. N. Bardina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
Yekaterinburg, Russia

<sup>b</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin  
Yekaterinburg, Russia  
\*E-mail: aa\_belozerova@mail.ru

**Abstract.** A procedure for separating the microcomponent of gallium from the macrocomponents of Cr, Mo, W, Ni and Co is proposed for determining gallium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in nickel- and iron-based alloys (precision nickel alloys, alloyed and high-alloy steel). Sodium fluoride was used as a precipitant. Optimum conditions for gallium coprecipitation on the sediment during separation from the considered macrocomponents were determined. The detection limit of gallium during separation from macroquantities of Cr, Mo, W, Ni, Co was  $5 \times 10^{-4}$  wt. %.

**Keywords:** inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, coprecipitation, gallium.