

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛИПЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Черникова Инна Игоревна

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ МИКРОВОЛНОВОЙ
ПРОБОПОДГОТОВКИ В АНАЛИЗЕ ФЕРРОСПЛАВОВ,
ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ И РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С
ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Татьяна Николаевна Ермолаева

Воронеж 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	4
I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
Глава 1. Общая характеристика ферросплавов. Методы анализа ферросплавов	10
1.1. Стандартные методы анализа ферросплавов.....	10
1.2. Применение методов рентгенофлуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа ферросплавов.....	16
1.3. Микроволновая пробоподготовка в анализе методом АЭС ИСП.....	21
Глава 2. Шлакообразующие смеси и рудные материалы	23
2.1 Применение стандартных методов при анализе ШОС и	23
марганцевой руды	23
2.2. Многоэлементные инструментальные методы в анализе шлакообразующих смесей и рудных материалов.....	26
II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
Глава 3. Характеристика материалов исследования и оборудования	31
3.1. Объекты исследования, стандартные образцы и химические реагенты....	31
3.2. Аналитическое и вспомогательное оборудование	35
III РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	37
Глава 4. Обоснование составов реакционных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС, МнМ и режимов автоклавной пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева.....	37
4.1. Выбор состава кислотных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов	38
4.2 Оптимизация условий микроволнового нагрева образцов в автоклаве.....	43
Глава 5. Исследование закономерностей анализа ферросплавов, ШОС и марганцевой руды методом АЭС ИСП.....	52

5.1. Выбор оптимальных рабочих параметров спектрометра	52
5.2 Анализ ферросплавов	54
5.3. Проверка правильности разработанных методик анализа ферросплавов с применением стандартных образцов	61
5.4. Особенности градуировки спектрометра при анализе ШОС, ферросиликомарганца и марганцевой руды в отсутствии стандартных образцов	65
5.5. Оценка правильности методик анализа ШОС и МнМ с применением стандартных образцов	68
Глава 6. Методики АЭС ИСП анализа материалов металлургического производства после микроволновой пробоподготовки	72
6.1. Апробация разработанных методик АЭС ИСП анализа промышленных материалов после микроволновой пробоподготовки.....	81
6.1.1. Анализ производственных образцов ферросплавов методом АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой	81
6.1.2. АЭС ИСП анализ производственных образцов ШОС и МнМ после микроволновой пробоподготовки	86
6.1.3. Сравнительная характеристика разработанных и стандартных методик анализа ферросплавов, ШОС и МнМ	89
IV ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
V СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ	108

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Качество продукции, выпускаемой металлургическими предприятиями, во многом определяется результатами химического анализа не только металлов и сплавов, но и вспомогательных материалов, в том числе ферросплавов, шлакообразующих смесей (ШОС) и руды. Поэтому исследование элементного состава таких материалов является важной аналитической задачей. В настоящее время для контроля качества ферросплавов, шлакообразующих смесей и рудных материалов ГОСТ и ТУ рекомендованы методы титриметрии, гравиметрии, спектрофотометрии или ААС, позволяющие проводить определение в пробе только одного компонента, а также требующие индивидуальной пробоподготовки, разделения и маскирования мешающих соединений, перевода аналита в форму удобную для определения, что существенно увеличивает продолжительность анализа и повышает его трудоемкость.

Для определения нормируемых элементов во вспомогательных материалах перспективно использование многоэлементного метода АЭС ИСП, положительно зарекомендовавшего себя при анализе материалов металлургического производства (конструкционных сталей, огнеупоров, наплавочных материалов, некоторых ферросплавов). Метод АЭС ИСП обеспечивает одновременное определение большого количества элементов в широком диапазоне концентраций, высокую прецизионность измерений, отсутствие значительного влияния матричных эффектов. При анализе микрогетерогенных твердых проб для устранения помех, связанных со структурой и для облегчения градуировки, особенно при отсутствии стандартных образцов, требуется перевод аналитируемых проб в раствор. Главной проблемой для широкого внедрения АЭС ИСП-методик для анализа материалов металлургического производства является отсутствие унифицированного подхода к пробоподготовке, поскольку в одноэлементных методиках, рекомендованных ГОСТ, применяются индивидуальные приемы при переводе образца в раствор в зависимости от определяемого элемента.

Для интенсификации процессов пробоподготовки перспективным является вскрытие образцов в автоклаве в условиях микроволнового нагрева. При этом снижается расход применяемых реактивов, повышается безопасность проведения работ, а применение закрытых автоклавов исключает потери летучих компонентов. Поэтому актуальной научной и практической задачей является разработка способов микроволнового разложения ферросплавов, ШОС, рудных материалов для последующего одновременного определения всех нормируемых компонентов методом АЭС ИСП, решение которой позволит существенно повысить прецизионность, рентабельность и безопасность проведения анализа.

Степень разработанности темы исследования. Известны методики анализа ферросилиция, ферромарганца, марганца металлического, феррохрома, феррофосфора, силикокальция, ферросиликомарганца, феррониобия, феррованадия, ферровольфрама, ферротитана методом РФА, широкое использование которых сдерживается отсутствием стандартных образцов с широким интервалом концентраций определяемых элементов, необходимых для градуировки приборов. Описаны методики определения методом АЭС ИСП отдельных примесных элементов в феррованадии и феррониобии, а также некоторых компонентов ШОС, однако способы пробоподготовки проб не обеспечивают определение всех нормируемых компонентов в одной пробе. Возможности метода АЭС ИСП для анализа ферробора, силикокальция, ферротитана, ферроникеля, ферросиликоциркония, ферросиликохрома ранее не изучались.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы являлось исследование условий микроволновой подготовки ферросплавов, ШОС, рудных материалов и определения нормируемых микро- и макрокомпонентов методом АЭС ИСП, а также разработка и метрологическая аттестация методик анализа феррованадия, феррониобия, ферровольфрама, ферробора, силикокальция, ферротитана, ферроникеля, ферросиликоциркония, ферросиликохрома, ферросиликомарганца, марганцевой руды и ШОС.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Установить состав растворов для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов в автоклаве в условиях микроволнового нагрева;
- Оптимизировать температурно-временные параметры разложения проб, обеспечивающие полное количественное переведение всех компонентов в раствор;
- Изучить условия атомно-эмиссионного определения нормируемых компонентов ферросплавов, ШОС, рудных материалов;
- Разработать и метрологически аттестовать методики определения *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в феррованадии, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в феррониобии, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в ферровольфраме, *B, Al, Si, Cu, P* в ферроборе, *Si, Ca, Al, P* в силикокальции, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в ферротитане, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в ферроникеле, *Zr, Si, Al, P, Cu* в ферросиликоцирконии, *Si, Cr, P* в ферросиликохроме, *Mn, Si, P* в ферросиликомарганце, *Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃* в марганцевой руде, *CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MnO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂* в ШОС методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой.

Научная новизна:

1. Предложены новые способы вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов в автоклаве в условиях микроволнового нагрева. Обоснованы составы кислотных смесей, способствующих полному растворению всех компонентов проб, и температурно-временные параметры разложения, снижающие продолжительность пробоподготовки и ее трудоемкость.

2. Обоснованы условия определения нормируемых макро- и микрокомпонентов в анализируемых пробах методом АЭС ИСП. Установлено, что применение внутреннего стандарта при определении ряда элементов в феррованадии, феррониобии, ферровольфраме, ферроборе, силикокальции, ферротитане, ферроникеле, ферросиликохроме, ферросиликомарганце, марганцевой руде, ШОС, а также проведение определения нормируемых

компонентов по суммарной интенсивности аналитических линий позволяет существенно улучшить метрологические характеристики анализа.

3. Показана возможность градуировки спектрометра по стандартным образцам марганца металлического, ферромарганца, концентрата марганцеворудного и флюса сварочного плавного при анализе ферросиликомарганца и марганцевой руды, а также стандартных образцов шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавных при анализе ШОС.

4. Проведена метрологическая аттестация методик определения *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в феррованадии, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в феррониобии, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в ферровольфраме, *B, Al, Si, Cu, P* в ферроборе, *Si, Ca, Al, P* в силикокальции, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в ферротитане, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в ферроникеле, *Zr, Si, Al, P, Cu* в ферросиликоцирконии, *Si, Cr, P* в ферросиликохроме, *Mn, Si, P* в ферросиликомарганце, *Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃* в марганцевой руде, *CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MnO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂* в ШОС с помощью стандартных образцов и путем сравнения с результатами альтернативных методов анализа, показавшая отсутствие систематических ошибок в результатах определения всех нормируемых элементов и высокую прецизионность.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработан комплекс методик определения нормируемых компонентов в ферросплавах, ШОС и рудных материалах методом АЭС ИСП, включающих предварительную автоклавную пробоподготовку в условиях микроволнового нагрева: *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в феррованадии, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в феррониобии, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в ферровольфраме, *B, Al, Si, Cu, P* в ферроборе, *Si, Ca, Al, P* в силикокальции, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в ферротитане, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в ферроникеле, *Zr, Si, Al, P, Cu* в ферросиликоцирконии, *Si, Cr, P* в ферросиликохроме, *Mn, Si, P* в ферросиликомарганце, *Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃* в марганцевой руде, *CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MnO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂* в ШОС.

Разработанные методики позволяют существенно сократить продолжительность анализа, расход химических реагентов, уменьшить массу навески пробы, а также обеспечивают определение всех нормируемых компонентов в одной пробе. Правильность разработанных методик подтверждена путём анализа СО, сопоставлением результатов анализа с данными, полученными стандартными методами.

Разработанные методики апробированы центральной лабораторией ПАО «НЛМК». Методика определения *Si*, *Ca* (ФР.1.31.2017.28287) в силикокальции внесена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений». Методика определения *V*, *P*, *Cr* в феррованадии включена в технологический регламент (АМ 05757665-072-411-2016) и внедрена в практику лабораторий ПАО «НЛМК».

Методология и методы исследования. Разложение материалов металлургического производства проводили с использованием микроволнового нагрева проб в закрытых автоклавах. Полноту переведения целевых компонентов в раствор контролировали с применением СО методом АЭС ИСП.

Положения, выносимые на защиту:

- составы реакционных смесей и режимы автоклавной пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева для вскрытия ферросплавов (ФВд, ФВ, ФБ, СК, ФТи, ФН, ФСЦр, ФСХ, ФСМн), ШОС и рудных материалов, обеспечивающие количественное переведение пробы в раствор без потерь летучих компонентов;
- результаты исследования и особенности определения нормируемых компонентов в ферросплавах методом АЭС ИСП;
- особенности градуировки спектрометра при анализе ШОС, ферросиликомарганца и марганцевой руды в отсутствии стандартных образцов;
- комплекс методик анализа ферросплавов, ШОС, рудных материалов методом АЭС ИСП с использованием микроволновой пробоподготовки, результаты метрологической аттестации разработанных методик путем анализа СО или сопоставления результатов анализа производственных образцов с данными, полученными ГОСТИрованными методами анализа.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность подтверждена методами математической статистики и сопоставлением результатов, полученных по разработанным методикам АЭС ИСП анализа, включающим микроволновую пробоподготовку, и по стандартным методикам (титриметрии, гравиметрии, спектрофотометрии, ААС).

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях: международной научно-практической конференции «Современная металлургия начала нового тысячелетия», Липецк, 2015, 2016; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; X Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Барнаул, 2016; XXVI, XXVII, XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2016, 2017, 2018; III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», Уфа, 2017; Третьем съезде аналитиков России, Москва, 2017.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК и 11 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 124 страницах печатного текста, включает 7 рисунков, 25 таблиц. Состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, глав результатов и обсуждений, выводов и библиографического списка, включающего 104 ссылки на работы, приложения, в составе которого 6 таблиц, 7 актов апробации и 2 свидетельства об аттестации.

Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, практической апробации и аттестации разработанных методик анализа.

I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1. Общая характеристика ферросплавов. Методы анализа ферросплавов

Ферросплавы – это композиции на основе или с присутствием железа в сочетании с другими металлами или неметаллами [1]. В металлургической промышленности их применение связано с такими процессами, как легирование сталей и сплавов для придания отливкам необходимых дополнительных свойств, а также раскисление и десульфурация расплавленных металлов для удаления кислорода и серы из расплава [2-9]. Наиболее широкое применение в производстве получили такие ферросплавы как феррованадий, феррониобий, ферротитан, ферровольфрам, ферробор, силикокальций и ферросиликомарганец. Кроме основных элементов, выступающих в качестве легирующей добавки, в ферросплавах также нормируются содержания примесей, которые могут оказывать негативное влияние на качество и механические свойства получаемой стали. Поэтому определение химического состава ферросплавов является необходимым для обеспечения контроля протекания технологического процесса металлургического производства.

1.1. Стандартные методы анализа ферросплавов

Современные ГОСТ и ТУ регламентируют в различных ферросплавах содержание 5 – 12 элементов, обуславливающих необходимые свойства материалов. До настоящего времени для анализа ферросплавов рекомендованы классические одноэлементные аналитические методы, такие как, титриметрия и гравиметрия, а также методы фотометрии и ААС, характеризующиеся значительной продолжительностью и трудоёмкостью. Они требуют использования большого количества реагентов и индивидуальной пробоподготовки при определении каждого элемента (таблица 1).

Таблица 1 – Способы определения индивидуальных компонентов ферросплавов по стандартным методам

Объект	ГОСТ	Способ разложения	Методика определения
1	2	3	4
<i>Фосфор</i>			
ФНб	ГОСТ 15933.3	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет
ФТи	ГОСТ 14250.4		
ФВд	ГОСТ 13217.5	Разложение в смеси азотной, плавиковой и хлорной кислот	
ФВ	ГОСТ 14638.3		
ФБ	ГОСТ 14021.5		
СК	ГОСТ 14858.3		
ФСХ	ГОСТ 13201.6		
ФСМн	ГОСТ 16591.5		
<i>Кремний</i>			
ФНб	ГОСТ 15933.4	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Гравиметрический метод:</i> выделение кремния в виде кремниевой кислоты, прокаливание до диоксида кремния и удаление в виде тетрафторида кремния
ФВ	ГОСТ 14638.4		
ФБ	ГОСТ 14021.4		
ФСХ	ГОСТ 13201.2		
ФСМн	ГОСТ 16591.4		
СК	ГОСТ 14858.4	Сплавление образцов с гидроксидом калия	
ФТи	ГОСТ 14250.7	Разложение в смеси серной и азотной кислот	
ФВд	ГОСТ 13217.4		
<i>Марганец</i>			
ФСМн	ГОСТ 16591.3	Разложение в смеси азотной, плавиковой и хлорной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на окислении марганца до трехвалентного раствором перманганата калия
ФВд	ГОСТ 13217.6	Разложение в смеси серной, плавиковой и азотной кислот	<i>ААС</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
ФВ	ГОСТ 14638.5	Разложение в смеси плавиковой, азотной, серной и ортофосфорной кислот	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании окрашенного раствора марганцовой кислоты путем окисления периодатом калия
<i>Алюминий</i>			
ФВд	ГОСТ 13217.7	Разложение в смеси соляной и азотной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на образовании комплексного соединения с трилоном Б и обратном титровании избытка трилона Б раствором цинка в присутствии ксиленолового оранжевого
ФНб	ГОСТ 15933.7	Сплавление образцов с пероксидом натрия	
ФБ	ГОСТ 14021.8		
СК	ГОСТ 14858.7	Разложение в смеси плавиковой, азотной и хлорной кислот	
ФТи	ГОСТ 14250.6	Разложение в смеси плавиковой, серной и азотной кислот	
<i>Медь</i>			
ФВд	ГОСТ 13217.9	Разложение в смеси серной, плавиковой и азотной кислот	<i>ААС</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 324,8 нм
ФВ	ГОСТ 14638.9	Разложение в смеси соляной, азотной и серной кислот.	
ФБ	ГОСТ 14021.7	Разложение в смеси плавиковой и хлорной кислот	
ФТи	ГОСТ 14250.5	Разложение в смеси серной и азотной кислот	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<i>Хром</i>			
ФВд	ГОСТ 13217.8	Разложение в смеси серной, плавиковой и азотной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на предварительном окислении хрома персульфатом аммония до шестивалентного состояния и определении методом обратного титрования избытка двухвалентного железа раствором перманганата калия
ФСХ	ГОСТ 13201.1	Разложение в смеси плавиковой, азотной и серной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на окислении хрома и ванадия персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра, титровании суммы ванадия и хрома солью Мора и последующем окислении ванадия перманганатом калия и титрование его солью Мора.
<i>Титан</i>			
ФНб	ГОСТ 15933.8	Разложение в смеси плавиковой и азотной кислот	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании окрашенного комплексного соединения титана с диантипирилметаном
ФТи	ГОСТ 14250.1	Разложение в смеси серной и азотной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на восстановлении титана до трехвалентного состояния и титровании раствором трехвалентного железа в присутствии роданид-ионов

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Олово			
ФНб	ГОСТ 15933.14	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании окрашенного соединения олова с паранитрофенилфлуороном
ФТи	ГОСТ 14250.10	Разложение в смеси серной и азотной кислот	
ФВ	ГОСТ 14638.13	Разложение в смеси плавиковой, азотной и серной кислот	<i>Фотометрический метод:</i> основан на флотации комплексного соединения олова с галлеином
Молибден			
ФВ	ГОСТ 14638.8	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании окрашенного комплексного соединения пятивалентного молибдена с тиоцианатом аммония
ФТи	ГОСТ 14250.9	Разложение в смеси серной и азотной кислот	
Ванадий			
ФВд	ГОСТ 13217.1	Разложение в смеси серной и азотной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на окислении четырехвалентного ванадия до пятивалентного состояния перманганатом калия с последующим титрованием раствором соли Мора
ФТи	ГОСТ 14250.8		
Сумма ниобия и тантала			
ФНб	ГОСТ 15933.5	Разложение в смеси плавиковой и азотной кислот	<i>Гравиметрический метод:</i> основан на выделении ниобиевой и танталовой кислот путем кислого гидролиза в присутствии таннина, прокаливании и взвешивании в виде суммы оксидов ниобия и тантала

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Вольфрам			
ФВ	ГОСТ 14638.1	Разложение в смеси плавиковой и азотной кислот	<i>Гравиметрический метод:</i> основан на гидролитическом выделении вольфрама в присутствии нитрата аммония
Бор			
ФБ	ГОСТ 14021.1	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Титриметрический метод:</i> основан на образовании комплексного соединения борной кислотой и титровании щелочью в присутствии фенолфталеина
Кальций			
СК	ГОСТ14858.6	Разложение в смеси плавиковой, азотной и хлорной кислот	<i>Титриметрический метод:</i> основан на титровании кальция раствором трилона Б в присутствии флуорексона и тимолфталеина
Мышьяк			
ФВ	ГОСТ 14638.15	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании мышьяково-молибденовой гетерополикислоты
Цирконий			
ФТи	ГОСТ 14250.11	Разложение в смеси серной и азотной кислот	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании комплексного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым

Таким образом, чаще всего для разложения ферросплавов используют кислотное растворение в открытых системах. Несмотря на многообразие реакционных кислотных смесей, не удастся достичь полного переведения всех элементов в раствор без потерь в виде летучих соединений. Сплавление навески с

различными плавнями отрицательно сказывается на скорости проведения анализа за счет многостадийности процесса. При использовании стандартных одноэлементных методов анализа суммарное время, затраченное на определение всех нормируемых компонентов в пробе, может достигать 18 дней. Поэтому существует необходимость разработки новых, многоэлементных методик анализа ферросплавов с применением современного аналитического оборудования для обеспечения быстрого и рентабельного определения элементов с высокой прецизионностью и правильностью.

1.2. Применение методов рентгенофлуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа ферросплавов

В настоящее время для анализа геологических, коксохимических, керамических, шлаковых, огнеупорных, строительных и других производственных материалов активно развиваются методы рентгенофлуоресцентной и атомно-эмиссионной спектрометрии [10-16].

Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Тенденции развития экспрессных методов направлены на проведение прямого анализа твердых образцов, что накладывает определенные требования на их гомогенность. Одним из современных способов многоэлементного анализа промышленных материалов является метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии, отличающийся простотой и экспрессностью по сравнению с классическими методами «мокрой химии». Главным достоинством рентгенофлуоресцентного метода является возможность с высокой скоростью выполнять анализ ферросплавов без предварительного переведения пробы в раствор, причем существует возможность одновременного определения как микро-, так и макроэлементов [17].

Важным этапом в проведении рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является подготовка исследуемого образца. Необходимым требованием является достаточно ровная облучаемая поверхность, обеспечивающая зависимость интенсивности аналитической линии только от концентрации определяемого элемента. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или

стабилизировано.

Для проведения РФА наиболее простым способом подготовки пробы является изготовление таблетки, которую формируют из пробы на подложке из борной кислоты под прессом. Предварительно для минимизации эффектов рассеяния излучения проба должна быть тщательно измельчена до частиц, размером не более 30 мкм [18], что усложняет процесс подготовки образцов к анализу. Для механической устойчивости таблетки по мере необходимости применяют связующие материалы, например, целлюлозу или поливинилацетат [19]. При исследовании условий РФА ферросиликомарганца в качестве связывающей добавки использовали желатин. Применение данного реактива способствовало улучшению качества поверхности таблетки, уменьшению значений величин стандартного отклонения результатов. При этом также отмечается уменьшение времени измельчения пробы в 2 раза по сравнению с временем измельчения без использования связующего материала [20]. Разработаны методики анализа силикокальция, ферротитана и ферросиликомарганца рентгенофлуоресцентным методом [21-23], которые предполагают анализ порошковой пробы в виде таблетки при измерении значений интенсивности линий флуоресценции в зависимости от массовых долей определяемых элементов при помощи градуировочных характеристик.

Одним из вариантов подготовки ферросплавов для РФА является получение стекловидных образцов посредством кислотного разложения, которое сменяется высокотемпературным сплавлением с добавлением флюсов в индукционных печах [24,25]. Данный способ позволяет нивелировать влияние структуры образца на результаты определения элементов за счет получения плавлено-литого диска. К тому же, стадию кислотного разложения возможно исключить и сплавлять пробу с флюсом в платиновом тигле [17,26]. Однако во избежание порчи тиглей из платины необходимо внутри тигля создавать защитную поверхность, что увеличивает количество операций пробоподготовки и ее время.

Другим способом подготовки пробы к РФА является сплавление с добавлением высокочистого железа и получением металлических дисков [27].

Разработана методика определения вольфрама в ферровольфраме при РФА металлических дисков. Отмечено, что применение данного вида подготовки проб способствовало равномерному распределению вольфрама в образце, а также отсутствию существенных различий среди анализируемых образцов. Для построения градуировочного графика в диапазоне 50-80% были использованы ГСО ферровольфрама и искусственно созданные калибровочные образцы [28]. Высокое разбавление образца при применении данного метода пробоподготовки позволяет определять лишь матричные компоненты ферросплавов.

Исследована возможность анализа монокристаллических проб ферротитана и ферромolibдена методом РФА [29]. Пробоподготовка включала предварительное обтачивание и шлифовку образца. Показана возможность использования стандартных образцов в порошкообразном виде для получения градуировочных зависимостей для последующего анализа ферросплава в виде монолита. Это было объяснено авторами тем, что погрешность анализа слитка значительно меньше общей погрешности анализа, рассчитываемой для каждой таблетки-излучателя, сформированной из порошковой пробы [30]. Следовательно, монокристаллическая проба ферросплава, тщательно подготовленная для РФА, является идеальным излучателем.

Аналитические возможности рентгенофлуоресцентной спектроскопии рассмотрены на примере анализа ферротитана, ферромolibдена и феррованадия [31]. Отмечены такие недостатки методик, как высокие пределы обнаружения и сильная зависимость интенсивности линий элементов от химического состава и физического состояния анализируемых ферросплавов. В работе предложено использовать метод внешнего стандарта с градуировкой прибора по серии образцов сравнения, метод добавок стандартных растворов для определения примесей в жидких пробах и градуировку по серии синтетических смесей - для основных компонентов [31]. Отмечено возможное сокращение времени проведения анализа исследуемых ферросплавов в 1,5 – 2 раза при применении РФА.

Основным недостатком метода РФА является сильно выраженный матричный эффект. Поэтому чаще всего методики РФА предполагают наличие стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей, которые максимально идентичны по структуре и составу анализируемым образцам [32]. При отсутствии таких СО необходимо применять различные приемы коррекции матричных эффектов для нивелирования влияния различной природы образцов, что эффективно только при анализе проб известного состава. К тому же, данные приемы отрицательно сказываются на точности получаемых результатов. Кроме того, трудности могут возникнуть при анализе гетерогенных проб, поскольку возможно неполное истирание образца и получение пробы неоднородного состава. Также на интенсивность линий флуоресценции влияет размер частиц порошковых проб, что необходимо учитывать при выборе условий пробоподготовки анализируемых материалов [33].

Неоспоримым достоинством РФА является возможность получения данных о составе сложного материала без его разрушения, что делает его незаменимым при анализе поверхностного слоя материалов. Именно поэтому РФА получает широкое распространение при анализе произведений искусства. Также преимуществом РФА является возможность реализации безэталонного анализа – метод фундаментальных параметров [34]. Данный способ хорошо зарекомендовал себя при анализе материалов несложного состава, при котором удается достичь значений относительной ошибки определений на уровне 2 % [35]. Поскольку ферросплавы отличаются сложным компонентным составом РФА по методу фундаментальных параметров не представляется возможным.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии. В настоящее время в практику лабораторий также активно внедряются многоэлементные методы атомно-эмиссионной спектроскопии. Главным достоинством таких методов является возможность одновременного экспрессного определения большого числа элементов в широком диапазоне концентраций. При этом достигается высокая точность анализа при использовании малой массы пробы [18,36].

В качестве источников возбуждения в АЭС чаще всего применяются низко- и высоковольтная искра, электрическая дуга постоянного и переменного тока, различные формы тлеющего разряда и индуктивно-связанная плазма [37]. При использовании дуги или искры металлические образцы могут использоваться непосредственно в качестве одного из электродов, а для анализа диэлектрических материалов применяют таблетки и брикеты – спрессованные порошки анализируемых веществ с добавками (угольный порошок, металлы, оксиды металлов) [38-41]. При анализе ферросплавов, характеризующихся сложным матричным составом, для нивелирования матричных эффектов, вводят добавки, которые выступают в роли внутреннего стандарта [42,43]. Показана возможность анализа ферросилиция с применением добавки и автоматической системы управления вдуванием (АСУВ). В качестве добавки предложено использовать оксид титана [44]. Также для АЭС анализа металлургических материалов используют прямое возбуждение в тлеющем разряде по Гримму. Однако данный метод применим только для анализа токопроводящих материалов – сталей и чугунов [41].

Наиболее перспективным источником возбуждения в атомно-эмиссионном анализе является индуктивно-связанная плазма, показывающая самые прецизионные результаты. Известны способы прямого АЭС ИСП анализа порошковых проб при введении их в плазму в виде суспензии [45]. Сложность данного метода заключается в необходимости устранения фазового и фракционного расслоения пробы. Большее распространение при прямом АЭС ИСП анализе получил способ вдувания порошка ферросплава в плазму [46, 47]. Однако фракционность поступления состава пробы в плазму отрицательно сказывается на воспроизводимости получаемых результатов и увеличивает влияние неоднородности состава образца на результат определения [48]. Показана возможность применения искрового пробоотбора при анализе феррованадия [49], в результате чего достигнуты весьма низкие значения относительного стандартного отклонения результатов при определении ванадия и пределов обнаружения примесных элементов. Основной проблемой применения данного

способа для анализа ферросплавов является отсутствие ГСО для построения градуировочных зависимостей [50].

Традиционным способом введения образцов в ИСП является пневматическое распыление растворов исследуемых проб в виде аэрозоля. Данный прием позволяет проводить анализ любой пробы, которую можно перевести в раствор, и одновременно регистрировать большое число компонентов [51]. Ввиду стабильности ИСП данный метод характеризуется хорошей воспроизводимостью, применение растворов исключает влияние неоднородности химического состава пробы, поэтому на интенсивность спектральных линий оказывает влияние только содержание элементов. Необходимым условием для многоэлементного анализа растворенных образцов методом АЭС ИСП является полное количественное переведение всех нормируемых элементов в раствор. Разработаны методики АЭС ИСП анализа ферросилиция, ферромарганца и ферровольфрама после сплавления пробы со щелочными плавнями [53,53]. Однако наиболее перспективным приемом переведения образцов в раствор является разложение пробы в автоклавах в условиях микроволнового нагрева, который приводит к сокращению времени пробоподготовки, минимизации потерь летучих элементов, исключению загрязнения образцов из атмосферы, уменьшению расхода реактивов для растворения пробы, при этом пары кислот не попадают в открытое пространство, процесс протекает в автономном режиме [54,55].

1.3. Микроволновая пробоподготовка в анализе методом АЭС ИСП

К настоящему времени микроволновая пробоподготовка успела хорошо зарекомендовать себя в анализе различных материалов. Известны многочисленные исследования по микроволновому разложению геологических объектов с последующим спектрофотометрическим [56] и атомно-эмиссионным [57] определением компонентов. Также при разложении сплавов цветных металлов оптимальной признана пробоподготовка в условиях микроволнового нагрева [58]. Описана методика измерения массовой доли кремния в

алюминиевых сплавах, включающая микроволновую пробоподготовку и определение элемента методом АЭС ИСП [58]. Исследованы условия микроволнового разложения труднорастворимых никелевых сплавов и определения в них элементов методами АЭС ИСП [59,60] и ИСП-МС [61-63].

Также отмечены преимущества сочетания метода АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой в анализе ферросплавов [64-66]. Разработаны методики атомно-эмиссионного анализа ферромолибдена [64], ферросилиция [64], феррохрома [65], феррофосфора [66] с использованием автоклавного разложения пробы. Показано, что применение микроволнового разложения позволяет значительно сократить время проведения пробоподготовки [67], повысить производительность и экономичность анализа [68], а также дает возможность определения всех нормируемых элементов в одной пробе при применении современных многоэлементных методов.

Преимущества микроволнового разложения обусловлены характером нагрева пробы. Происходит поглощение микроволнового излучения, которое приводит к повышению температуры в пробе, ускорению процессов переноса масс, диффузии и химическим взаимодействиям с участием растворителя. Реакционные сосуды помещают на вращающийся ротор для равномерного нагрева, обеспечения вентиляции, контроля температуры и давления в автоклавах [69]. Следует отметить также фактор, который важен для выделения тепла при микроволновом нагреве – это направленная миграция частиц при воздействии электромагнитного поля. Перемещение частиц под действием поля приводит к возникновению внутреннего трения и потерям энергии в виде тепла, что обуславливает быстрый объемный разогрев пробы [70,71].

Таким образом трудностей при разложении микрогетерогенных проб ферросплавов можно избежать, применяя автоклавную пробоподготовку в условиях микроволнового нагрева. А сочетание данного приема с методом АЭС ИСП обеспечит получение результатов определения элементов с хорошими метрологическими характеристиками и позволит одновременно определять концентрации веществ в диапазонах от микро- до макроколичеств.

Глава 2. Шлакообразующие смеси и рудные материалы

Помимо ферросплавов широкое распространение в металлургии получили различные рудные материалы и специальные смеси для шлакообразования [72,73]. Шлакообразующие смеси (ШОС) представляют собой многокомпонентную систему, которая выполняет ряд функций: защищает металл от вторичного окисления, обеспечивает теплоизоляцию зеркала металла, поглощает всплывающие из стали неметаллические включения, является смазкой между стенкой кристаллизатора и корочкой слитка, стабилизирует процесс теплоотдачи от затвердевающего слитка к стенкам кристаллизатора [74]. Марганцевые руды используют для производства высокоуглеродистого ферромарганца и силикомарганца, а также применяются для регулирования количества марганца при производстве чугуна [75].

Необходимые свойства вспомогательных металлургических материалов напрямую зависят от химического состава, поэтому контроль содержания индивидуальных компонентов является важным этапом в технологической цепи металлургического производства.

2.1 Применение стандартных методов при анализе ШОС и марганцевой руды

При анализе химического состава ШОС и марганцевой руды в производственных лабораториях руководствуются ГОСТИрованными методами титриметрии, фотометрии, гравиметрии и ААС (таблица 2). Поскольку ШОС имеют схожий химический состав с огнеупорными материалами различной природы, то для их анализа рекомендуются ГОСТы, регламентирующие определение компонентов в огнеупорном сырье.

Таблица 2 – Стандартные методы для анализа марганцевой руды и ШОС

Компонент	ГОСТ	Способ разложения	Методика определения
1	2	3	4
Марганцевая руда			
Mn	ГОСТ 22772.2	Сплавление образцов с пероксидом натрия	<i>Титриметрический метод:</i> основан на окислении марганца раствором перманганата калия до трехвалентного в присутствии пирофосфата натрия
SiO₂	ГОСТ 22772.5	Разложение образцов в соляной кислоте с последующим доплавлением нерастворимого остатка	<i>Гравиметрический метод:</i> основан на выделении кремния в виде кремниевой кислоты, прокаливании до диоксида кремния и удалении в виде тетрафторида кремния
P	ГОСТ 22772.6	Растворение в смеси соляной, азотной и хлорной кислот.	<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее сернокислым гидразином до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет
Fe	ГОСТ 22772.4	Растворение в соляной кислоте в присутствии фтористого аммония	<i>Титриметрический метод:</i> основан на восстановлении железа раствором двуххлористого олова до двухвалентного с последующим титрованием раствором дихромата калия в присутствии дифениламинсульфоната натрия
CaO	ГОСТ 24937	Разложение в смеси соляной и азотной кислот с последующим доплавлением	<i>Титриметрический метод:</i> основан на титровании кальция раствором трилона Б в присутствии флуорексона и тимолфталейна
MgO	ГОСТ 24937		<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 285,2 нм

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Al_2O_3	ГОСТ 22772.10	Разложение в смеси соляной и азотной кислот с последующим доплавлением	<i>Титриметрический метод:</i> основан на образовании комплексного соединения с трилоном Б и обратном титровании избытка трилона Б раствором цинка в присутствии ксиленолового оранжевого
ШОС			
CaO	ГОСТ 2642.7	Сплавление образцов со щелочными плавнями	<i>Титриметрический метод:</i> основан на титровании кальция раствором трилона Б в присутствии флуорексона и тимолфталейна
SiO_2	ГОСТ 2642.3		<i>Гравиметрический метод:</i> основан на обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде и ее коагуляции с помощью желатина
MnO	ГОСТ 2642.12		<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм
Fe_2O_3	ГОСТ 2642.5		<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 248,3 нм
P_2O_5	ГОСТ 2642.10		<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет
TiO_2	ГОСТ 2642.6		<i>Фотометрический метод:</i> основан на образовании комплексного соединения титана с пероксидом водорода, окрашенного в желтый цвет

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
MgO	ГОСТ 2642.8	Растворение в смеси серной и плавиковой кислот	<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 285,2 нм
K₂O	ГОСТ 2642.11		<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 766,5 нм
Na₂O	ГОСТ 2642.11		<i>ААС:</i> в пламени ацетилен-воздух при длине волны 589,0 нм
Al₂O₃	ГОСТ 2642.4	Разложение в смеси плавиковой и серной кислот с последующим доплавлением	<i>Титриметрический метод:</i> основан на титровании избытка трилона Б раствором сернокислой меди в присутствии индикатора ПАН

Как правило, методы анализа включают разложение пробы путем сплавления или кислотного разложения с последующим доплавлением нерастворенного остатка. Такие приемы в сочетании с одноэлементными методами анализа характеризуются высокой трудоемкостью за счет многостадийности проведения анализа. Поэтому чаще всего их используют в качестве арбитражных методов для разработки новых методик анализа. Для упрощения процедуры анализа и сокращения его продолжительности необходимо применение современных многоэлементных инструментальных методов.

2.2. Многоэлементные инструментальные методы в анализе шлакообразующих смесей и рудных материалов

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой уже применяется для анализа шлакообразующих смесей и рудных материалов. Однако для пробоподготовки используется сплавление проб со щелочными плавнями, что удлиняет процедуру анализа и повышает ее

трудоемкость. Кроме того, не всегда удается подобрать универсальный плавень для последующего определения всех нормируемых компонентов в пробе.

Описана методика определения SiO_2 , CaO , MgO , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, Al_2O_3 , Mn , P в марганцевой руде методом АЭС ИСП после сплавления пробы со смесью $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2:1) и определения серы после спекания пробы со смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{KBrO}_3$ (3:2:0,2) [75]. Выбор плавня чаще всего обусловлен формой нахождения серы в руде (сульфидная или сульфатная). Описаны преимущества использования окисляющих плавней на основе Na_2O_2 , исключающих потерю сульфидной серы при ее определении в горных породах, железных и полиметаллических рудах методом АЭС ИСП [76].

Для определения оксида кремния в марганцевых, хромовых, титаномагнетитовых и железованадиевых рудных материалах методом АЭС ИСП рекомендовано предварительное сплавление пробы со смесью $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1:1) [77]. Использование смеси на основе веществ, содержащих калий и натрий, исключает возможность определения оксидов щелочных металлов в исследуемых образцах. Поэтому наиболее перспективно применение в качестве плавня тетрабората лития. Разработана и метрологически аттестована методика одновременного определения Mn , Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgO , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 методом АЭС-ИСП в марганцевых рудах при проведении геологоразведочных работ [78].

Известна методика определения оксидов алюминия, железа (III), кальция, магния и хрома (III) на уровне 2 — 205 мкг/л методом АЭС-ИСП [79]. В данной работе оптимизированы условия пробоподготовки огнеупорных материалов с применением различных способов сплавления. Контроль качества пробоподготовки стандартных образцов огнеупоров на кремниевой и алюминиевой основе при применении сплавления со смесью пероксида натрия и углекислого натрия не показал значимых отклонений аттестованных содержаний от экспериментальных. При вскрытии проб магнезитов и высокоглиноземистых огнеупоров путем сплавления с пиросульфатом калия показано отсутствие влияние компонентов матрицы (Al_2O_3 , MgO) на интенсивность аналитического

сигнала. Результаты определения веществ в реальных образцах огнеупоров сопоставлены с данными, полученными стандартным методом [79]. Однако следует отметить, что применение сплавления при вскрытии материалов обуславливает высокую концентрацию ионов щелочных металлов в анализируемом растворе и, как следствие, уменьшает соотношение сигнал/шум и вносит существенный вклад в суммарную погрешность анализа.

Исследования по применению РФА для определения компонентов в ШОС и марганцевых рудах представлены скудно из-за трудностей, возникающих при подготовке образцов к анализу, а также необходимости наличия определенного количества стандартных образцов для построения градуировочных зависимостей. Описана методика определения углерода в шлакообразующих смесях рентгенфлуоресцентным методом в диапазоне концентраций 0,5 – 15%. В работе проведена оценка разброса значений интенсивностей линии углерода при изменении параметров прибора с целью выявления оптимальных значений. Приведены характеристики точности получаемых результатов, градуировочные графики строили с использованием стандартных образцов [80].

В настоящее время для анализа ШОС наиболее перспективным является метод АЭС ИСП. Методика АЭС ИСП [81] рекомендована для определения CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 в ШОС. Подготовка проб в соответствии с данной методикой производится путем сплавления со щелочными плавнями, что не позволяет определять все нормируемые компоненты в пробе. Наряду с данной методикой в технологический регламент металлургических предприятий включена методика [82], регламентирующая определение K_2O и Na_2O методом АЭС ИСП после выпаривания пробы с фтористоводородной кислотой. Процедура выпаривания может приводить к потерям кремния в виде летучего соединения, а также исключает возможность его определения в пробе наряду с оксидами щелочных металлов. Таким образом, отсутствует унифицированный подход к одновременному определению всех нормируемых компонентов ШОС. Эта проблема может быть решена при применении метода микроволновой

пробоподготовки, положительно зарекомендовавшего себя при разложении различных огнеупорных материалов [83,84].

Разработана методика кислотного разложения проб магнезиальных огнеупоров в ходе микроволновой пробоподготовки и определения оксидов кальция, железа и алюминия методом АЭС ИСП [83]. Отмечена высокая воспроизводимость и правильность полученных результатов. Исследование условий микроволнового разложения проб периклазовых огнеупорных материалов и огнеупорного сырья представлено в работе [84]. Подобран состав смеси кислот, температура и время микроволнового разложения пробы в автоклаве. Экспериментально установлено разбавление растворенной пробы, что обеспечивает определение всех приведенных компонентов в линейном диапазоне. Достоверность полученных результатов проверена при определении MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 в ГСО огнеупоров. Методика отличается высокой воспроизводимостью результатов, экономичностью и значительно сокращает продолжительность анализа.

* * * * *

Таким образом, при анализе ряда вспомогательных материалов современные лаборатории металлургических предприятий до сих пор используют одноэлементные методики. Хотя инструментальные методы активно внедряются в практику лабораторий существует необходимость дальнейших исследований условий анализа вспомогательных материалов с целью расширения перечня определяемых компонентов, повышения экспрессности и прецизионности анализа, в том числе и за счет совершенствование способов пробоподготовки.

Обзор литературных источников показал, что одним из наиболее перспективных методов анализа вспомогательных материалов металлургического назначения является многоэлементный метод АЭС ИСП, обеспечивающий высокую прецизионность определения нормируемых компонентов, высокую скорость анализа. Поскольку производственные материалы характеризуются высокой неоднородностью перед АЭС ИСП анализом необходимо переводение проб в раствор. Сложности на этапе пробоподготовки устраняются при

использовании микроволнового разложения образцов в автоклавах, что позволяет сократить продолжительность разложения проб и исключить потери летучих компонентов. Кроме того, использование растворов значительно облегчает градуировку спектрометра за счет возможности использования растворов аттестованных смесей.

Такие подходы ранее при разработке методик анализа феррованадия, феррониобия, ферровольфрама, ферробора, силикокальция, ферротитана, ферроникеля, ферросиликохрома, ферросиликомарганца, марганцевой руды и ШОС не использовались. В тоже время использование АЭС ИСП методик с микроволновой пробоподготовкой позволит упростить и обезопасить анализ, повысить воспроизводимость измерений и производительность, а также снизить материальные затраты при проведении анализа.

II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 3. Характеристика материалов исследования и оборудования

3.1. Объекты исследования, стандартные образцы и химические реагенты

В качестве объектов исследования выбраны образцы феррованадия марок FeV80, ФВд40УО75; феррониобия марок ФН658, FERRONIUBIUM; ферровольфрама марок ФВ65 и ФВ70; ферробора марки ФБ12; силикокальция марок СК-15, СК-30 и проволока с наполнителем «силикокальций»; ферротитана марок ФТи70С0.5, ФТи70С1; ферросиликохрома марки ФСХ40; ферросиликомарганца марки FeMnSi18; марганцевой руды (ООО «СТМ-групп»); ШОС марок Melubir 9563, AccuthermST-SP/235AL4D, AlsifluxGS-C7, SRCP015, SRCP173P. Диапазоны нормируемых содержаний компонентов в рассматриваемых материалах регламентированы нормативными документами (таблица 3).

Таблица 3. Нормируемые концентрации компонентов в исследуемых образцах

Материал	Нормативный документ	Марка образца	Нормируемое содержание аналита, %									
			V	Mn	Si	Cu	Al	P				
ФВд	ГОСТ 27130	ФВд40У045 FeV80	не более									
			35-48	2,0	2,0	0,4	0,5	0,08				
			75-85	0,50	2,0	0,10	1,5	0,06				
ФН6	ГОСТ 16773 ТС 0860-001-6449750	ФН658 Feroniobium	Nb+Ta	Nb	Ta	Si	Al	Ti	P			
			не более									
			50-65	-	1,0	2,0	6,0	1,0	0,15			
			-	63,5-67,5	0,20	3,0	2,0	-	0,22			
ФВ	ГОСТ 17293	ФВ65 ФВ70	W	Mo	Si	Mn	Cu	P	As	Sn		
			не менее		не более							
			65	6,0	1,20	0,60	0,30	0,10	0,08	0,20		
			70	2,0	0,80	0,50	0,20	0,06	0,05	0,10		

Окончание таблицы 3

Материал	Нормативный документ	Марка образца	Нормируемое содержание аналита, %								
ФБ	ГОСТ 14848	<i>ФБ12</i>	B		Si		Al				
			не менее		не более						
			12		10		10				
СК	ГОСТ 4762 ТУ 147980-003-31184235	<i>СК-15</i> <i>СК-30</i> <i>Проволока</i>	Si		Ca		Al		P		
			не менее				не более				
			50		15		1,0		0,02		
			50		30		2,0		0,04		
ФТи	ГОСТ 4761	<i>ФТи70C05</i> <i>ФТи70C1</i>	Ti	Al	Si	P	Cu	V	Mo	Zr	Sn
			не более								
			68-75	5	0,5	0,05	0,2	0,6	0,6	0,6	0,10
ФСХ	ГОСТ 11861	<i>ФСХ40</i>	Si		Cr		P				
			не менее		не менее		не более				
			37-45		35		0,03				
ФСМн	ГОСТ 4756	<i>FeMnSi18</i>	Mn		Si		P				
			не менее		не менее		не более				
			60,0-75,0		15,0-20,0		0,35				
Марганцевая руда	По договоренности с поставщиком	<i>ООО СТМ-Групп</i>	Fe	Mn		P	CaO	MgO	Al₂O₃	SiO₂	
			не менее		не более						
			10-25	20,0		0,1	3,0	4,0	10,0	20,0	
ШОС	По договоренности с поставщиком	<i>Melubir 9563</i>	CaO	SiO₂	MgO	Al₂O₃	Fe₂O₃	Na₂O	K₂O	P₂O₅	TiO₂
			не более								
	По договоренности с поставщиком	<i>AccuthermST-SP/235 AL4D</i>	30,2-33,6	26,3-29,3	0,8-2,4	8,1-9,9	1,2-2,8	4,9-5,9	2,0	1,0	1,0
			CaO	SiO₂	Al₂O₃	MnO	Na₂O	MgO	K₂O	Fe₂O₃	TiO₂
	По договоренности с поставщиком	<i>AlsifluxGS-C7</i>	18,9-21,9	35,5-38,5	3,3-4,3	6,0-7,0	9,8-11,8	1,8	0,9	1,4	0,5
			не более								
	По договоренности с поставщиком	ТУ 1523-001-09503145	<i>SRCP015</i>	CaO	SiO₂	MgO	Al₂O₃	Fe₂O₃	Na₂O+K₂O		MnO
				не более							
				27,5-30,5	29,5-32,5	2,8-4,8	4,5-6,5	1,2-2,2	8,0-10,0		1,0
				24,4-29,4	28,7-34,2	4,65-5,75	4,7-6,7	1,35-2,45	10,3-13,7		
По договоренности с поставщиком		<i>SRCP173P</i>	CaO	SiO₂	MgO	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	Na₂O+K₂O		
			36,3-39,5	28,5-32,0	1,45-2,65	2,70-3,65	1,00-1,55	0,10-1,20	7,10-9,15		

Для контроля правильности выполнения измерений по разработанным методикам и построения градуировочных графиков использовали СО состава: силикокальция типа СК15 (Ф25в) ГСО 1694-89П, типа СК25 (Ф26б) ГСО 2072-91П; ферровольфрама типа ФВ70 (Ф18б) ГСО 765-92П, типа ФВ75 (Ф33а) ГСО 2853-84, типа ФВ65 (Ф48) ГСО 10223-2013; ферробора типа ФБ20 (Ф21б) ГСО 718-83П, типа ФБ6 (Ф22в) ГСО 1773-89П; ферросиликохрома типа ФСХ48 (Ф24б) ГСО 1131-85П; ферротитана типа ФТи35С7 (Ф16в) ГСО 2043-91П, типа ФТи70С1 (Ф30б) ГСО 8023-94 и (Ф30в) ГСО 8023-94, типа ФТи35С8 (Ф43) ГСО 9048-2008; ферроникеля маложелезистого (Ф41) ГСО 8695-2005; ферросиликоциркония типа ФСЦр45 (Ф27б) ГСО 2183-93П; марганца металлического типа Мн95 (Ф5б) ГСО 1095-90П; ферромарганца углеродистого типа ФМн78Б (Ф7г) ГСО 684-89П; ферросиликомарганца типа МнС17 (Ф23-1) ГСО 10809-2016; концентрата марганцеворудного (Р12б) ГСО 431-84П; шлака доменного (Ш1б) ГСО 1783-89П, (Ш3б) ГСО 1784-89П; шлака сталеплавильного (Ш4г) ГСО 1895-90П; шлака конвертерного (Ш5в) ГСО 1776-87П; флюса сварочного плавящего типа ОСЦ-45 (Ш6б) ГСО 1481-93П, типа АН-20С (Ш7в) ГСО 1769-88П производства ЗАО «Институт стандартных образцов» (Россия), а также импортные СО: EURONORM-ZRM Nr 591-1 («Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung» (BAM), Германия); NCS HC28634 («National Analysis-Center for Iron and Steel» (NACIS), Китай); EURO-CRM 579-1, BCS-CRM No. 362 (Bureau of Analysed Samples Ltd (BAS), Англия); SX32-23, SX32-19 (DILLINGER HUTTE Laboratory, Германия). Аттестованные содержания компонентов в СО представлены в таблице 4.

В работе использовали следующие реактивы:

– для микроволнового разложения проб: азотная, серная (квалификация «ос.ч.», «Реахим», Россия), соляная, хлорная (квалификация «х.ч.», «Реахим», Россия), плавиковая (квалификация «х.ч.», «Сигма Тек», Россия) и борная (квалификация «ч.д.а.» «Реахим», Россия) кислоты;

Таблица 4. Характеристика СО, используемых в работе

СО, используемые для анализа ферросплавов																					
ГСО	ТИП	Si	Mn	Cr	P	Al	Cu	Ti	Ca	V	Mo	W	B	Zr	Nb	Ta	Ni	As	Sn	Co	Fe
Ф 16В	ФТу35С7	6,44	-	-	0,053	8,45	1,46	33,11	-	0,208	0,112	-	-	0,022	-	-	-	-	0,023	-	-
Ф 18б	ФВ70	0,35	0,095	-	0,042	-	0,105	-	-	-	0,56	74,7	-	-	-	-	-	0,028	0,038	-	-
Ф 21б	ФБ20	0,73	-	-	0,0119	1,546	0,0120	-	-	-	-	-	20,91	-	-	-	-	-	-	-	-
Ф 22В	ФБб	7,82	-	-	0,021	7,78	3,43	-	-	-	-	-	8,95	-	-	-	-	-	-	-	-
Ф 24б	ФХС48	49,9	-	29,18	0,027	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ф 25В	СК15	51,5	-	-	0,011	0,67	-	-	21,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ф 26б	СК25	59,5	-	-	0,024	1,52	-	0,156	29,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ф 27б	ФСЦр45	26,1	-	-	0,044	7,48	1,47	-	-	-	-	-	-	51,5	-	-	-	-	-	-	-
Ф 30б	ФТу70С1	0,191	-	-	0,0036	3,76	0,040	71,2	-	0,86	0,96	-	-	0,52	-	-	0,046	-	0,023	-	-
Ф 30В	ФТу70С1	0,40	-	-	0,0044	3,63	0,113	70,0	-	0,56	0,92	-	-	0,397	-	-	0,60	-	0,100	-	-
Ф 33а	ФВ75	0,62	0,089	-	0,017	-	0,060	-	-	-	5,39	78,9	-	-	-	-	-	0,0020	0,0017	-	-
Ф 41	ФН	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91,4	0,058	-	2,04	5,68
Ф 43	ФТу35С8	2,50	-	-	0,038	11,11	0,336	31,9	-	0,152	-	-	-	0,059	-	-	-	-	0,013	-	-
Ф48	ФВ65	0,47	0,695	-	0,035	-	0,096	-	-	-	0,047	71,0	-	-	-	-	-	0,037	0,031	-	-
28634	ФВδ	1,89	0,365	0,289	0,093	-	0,064	-	-	47,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
591-1	ФВδ	0,847	0,307	-	0,0299	3,19	0,0596	-	-	79,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
579-1	ФНб	1,03	-	-	0,064	1,86	-	0,567	-	-	-	-	-	-	62,87	3,85	-	-	0,344	-	-
СО, используемые при анализе ШОС											СО, используемые при анализе ферросиликомарганца и марганцевой руды										
ГСО	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	ГСО	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	Mn	P			
Ш16	38,8	37,9	9,35	8,48	-	-	-	0,22	-	-	Ф56	-	2,70*	-	-	2,71	95,90	0,065			
Ш36	31,7	30,1	12,1	14,5	-	-	-	0,58	-	16,05*	Ф7Г	-	0,575*	-	-	12,75	79,80	0,372			
Ш4Г	25,5	16,7	18,3	3,62	-	-	-	4,37	0,593	1,02	Ф23-1	-	45,31*	-	-	-	67,53	0,235			
Ш5В	48,3	16,0	3,14	1,25	-	-	-	4,89	-	-	Ф29б	-	-	-	-	2,16	84,60	0,053			
Ш6б	12,72	39,2	1,60	3,00	-	-	1,30	38,5	0,316	-	Р12б	2,02	15,0	1,16	1,87	1,56	43,24	0,209			
Ш7В	24,0	23,4	11,4	29,8	0,94	1,41	0,56	0,40	0,025	-	Р13б	-	2,01	-	-	-	58,90	0,197			
SX32-23	38,09	38,07	9,53	9,39	1,62	0,39	1,887	0,559	0,012	0,393	Ш6б	12,72	39,20	1,60	3,00	0,91	29,80	0,069			
SX32-19	39,54	39,26	7,47	10,0	0,744	0,299	-	0,760	0,026	0,533	Примечание * - пересчет на оксидную форму										
№.362	44,21	9,03	0,068	0,667	0,14	0,084	0,483	-	-	0,047											

– для приготовления растворов внутренних стандартов концентрацией 0,001г/см³: кадмий металлический (99,9 %, ЗАО «Мценскпрокат»), иттрий азотнокислый 6-водный (х.ч., «Вектон», Россия);

– для приготовления модельных растворов и внесения добавок в аттестованные СО: чистые металлы магния, алюминия, марганца, никеля, меди, молибдена, кобальта, ниобия, олова, циркония ($\geq 99,9$ % масс., Россия), титан губчатый ТГ-90 (99,72 %, ЗАО «Мценскпрокат»), метаванадат аммония (ч.д.а., «Радони», Россия), железо карбонильное (ос.ч., «Реахим», Россия), оксид кремния (IV) (ч.д.а., «Реахим», Россия), дигидрофосфат калия (х.ч., «Альфахим», Россия), карбонат кальция (х.ч., «Альфахим», Россия), дихромат калия (ч., «Реахим», Россия), дивольфрамат натрия двухводный (х.ч., «Вектон», Россия), борная кислота (ос.ч., «Merck», Германия), хлорид калия (х.ч., «Спектрхим», Россия), хлорид натрия (х.ч., «Промхимкомплект», Россия), водный раствор ионов мышьяка (ГСО 7143-95, «ЦСОВВ»), водный раствор ионов тантала (ГСО 8857-2007, «УГТУ-УПИ»).

3.2. Аналитическое и вспомогательное оборудование

Пробоподготовку исследуемых материалов осуществляли с использованием микроволновых систем:

- «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия) [86] мощностью 1000 Вт с автоклавами ротора высокого давления HPR – 1000/10S (внутренний объём 100 мл, рабочее давление 100 атм), для задания и последующего контроля параметров микроволнового разложения использовали персональный компьютер с операционной системой Windows 98 и программным обеспечением EASYWAVE 3.2, контроль изменения температуры внутри автоклавов осуществляли с применением волоконно-оптического зонда АТС – 400, для правильной герметизации автоклавов использовали динамометрический ключ;
- «SpeedWave four» («Berghoff», Германия) мощностью 1500 Вт с фторопластовыми сосудами ДАК-100/4 (внутренний объём 100 мл, рабочее давление 100 атм), которые снабжены предохранительной металлической

мембраной, позволяющей безопасно сбросить давление в случае спонтанной реакции, для управления параметрами микроволнового разложения использовали контрольный блок с мини-компьютером «Power PC 5200» и сенсорный экран.

Атомно-эмиссионное определение компонентов выполняли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой «iCAP 6500 Duo» фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США) (таблица 7). Для задания и контроля параметров применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA.

Определение содержания компонентов по стандартным методикам проводили при помощи атомно-абсорбционного спектрометра (ААС) «SpectrAA 220» фирмы «Varian» (Австралия) [85] и спектрофотометра «Helios Alfa» фирмы «Thermo Electron Corporation» (США).

Для задания и контроля параметров применяли персональные компьютеры с операционной системой Windows 2000 и программным обеспечением SpectrAA Win для ААС и с операционной системой Windows 2007 и программным обеспечением Vision Pro для спектрофотометра. Параметры работы приборов выбирали в соответствии с рекомендациями фирм – производителей.

III РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Глава 4. Обоснование составов реакционных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС, МнМ и режимов автоклавной пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева

Наиболее эффективным способом вскрытия трудноразлагаемых проб является применение аналитических автоклавов, в которых процессы переведения в раствор протекают при повышенном давлении и температуре. В таких условиях появляется возможность применения практически стехиометрических соотношений элемента и реагента. Это позволяет сократить продолжительность вскрытия пробы по сравнению с открытыми системами. Сочетание аналитических автоклавов с микроволновым нагревом обеспечивает наиболее быстрое и полное разложение устойчивых соединений, входящих в состав образцов. Интенсификации разложения способствует быстрый нагрев пробы «изнутри» за счет поляризации диполей и миграции ионов [86]. Важной задачей при микроволновом вскрытии проб является выбор эффективной реакционной смеси для полного переведения всех компонентов в раствор и оптимизация температурно-временных параметров нагрева автоклавов, исключающих вскрытие и потери определяемых элементов. При выборе реакционной смеси для вскрытия проб важно учитывать химико-аналитические свойства анализируемых объектов, реагентов, а так же последующий метод анализа. Также необходимо принимать во внимание возможность образования летучих соединений определяемых компонентов или соосаждение в ходе пробоподготовки. Применение кислотных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов является наиболее быстрым способом разложения, исключающим попадание в раствор посторонних веществ.

4.1. Выбор состава кислотных смесей для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов

Выбор качественного и количественного состава кислотной смеси проводили с учетом химического состава исследуемых проб при медленном нагреве автоклава в микроволновом поле мощностью 800-900 Вт со скоростью 5°C/мин до 100°C, 150°C, 200° и выдерживании при максимальной температуре в течение 20 - 30 мин при мощности 700 Вт (таблица 5), которое контролировали визуально и путем анализа СО методом АЭС ИСП.

Первоначально на этапе выбора реакционной смеси стремились использовать наиболее простой состав, включающий плавиковую кислоту, обеспечивающую переводение в раствор не только кремния, но и труднорастворимых силицидов различных металлов, и азотную кислоту, выступающую в роли окислителя. По мере необходимости кислотную смесь дополняли высококипящими кислотами с целью исключения вскрытия автоклавов за счет повышения давления и кислотами, инициирующими деструкцию индивидуальных компонентов исследуемых образцов.

В то же время, растворение проб ферроникеля, не содержащих значительных количеств кремния и, как следствие, труднорастворимых силицидов, возможно в отсутствие плавиковой кислоты в реакционной смеси. Учитывая пассивацию никеля в концентрированных кислотах, разложение образцов предложено осуществлять в смеси разбавленной азотной и серной кислот в соотношении 5:2. Введение серной кислоты, обладающей высокой плотностью, исключает разгерметизацию автоклава и позволяет проводить нагрев с высокой скоростью подъема температуры. Результаты определения нормируемых элементов после разложения ГСО состава ферроникеля (Ф41) методом АЭС ИСП показало, что полное растворение пробы происходит при нагреве автоклава до 150°C.

Для разложения проб ферросиликоциркония и ферровольфрама применяли реакционную смесь простого состава, состоящую из двух кислот: $2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$.

Наличие большого количества плавиковой кислоты ($\approx 30\%$ от общего количества смеси) позволяет перевести в раствор такие элементы, как цирконий, кремний и вольфрам в виде фторидных комплексов. Включение в реакционную смесь азотной кислоты повышает интенсивность разложения труднорастворимых силицидов и карбидов, присутствующих в пробах. Вследствие активного взаимодействия компонентов образцов с реакционной смесью для исключения разгерметизации автоклава суммарный объем смеси уменьшен до 3 см^3 . Визуально прозрачные растворы при разложении ферросиликоциркония и ферровольфрама получены при нагревании автоклава до 100°C . Однако, предварительный АЭС ИСП анализ образцов показал, что нагрев до 100°C не обеспечивает полное переведение компонентов ферросиликоциркония в раствор. Поэтому разложение проб ферросиликоциркония осуществляли при 150°C , а ферровольфрама – при 100°C .

Для растворения проб феррованадия в открытых системах для определения *Si*, *Al*, *Mn* и *Cu* применяется раствор на основе соляной и азотной кислот [87], а при определении *V*, *P* и *Cr* в смесь дополнительно включают серную и плавиковую кислоты [88-90]. Экспериментальные исследования показали, что при растворении феррованадия в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, возможно уменьшить содержание плавиковой кислоты и исключить из смеси серную, которая может способствовать образованию осадка кремниевой кислоты и, следовательно, потерям кремния. Поскольку в феррованадии содержание углерода не превышает 1% , возможно также уменьшить и содержание азотной кислоты. Полное количественное переведение в раствор проб феррованадия наблюдается при применении смеси кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ в соотношении 6:3:1 при непрерывном нагреве до 200°C , что объясняется присутствием в пробе трудно разлагаемых соединений марганца и хрома.

Основным компонентом кислотного раствора для микроволнового растворения марганецсодержащих материалов (ферросиликомарганца и марганцевой руды), включающих значительные количества марганца, является соляная кислота. Экспериментально установлено, что применение реакционных

смесей состава $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ в различных соотношениях при нагреве автоклава до 100°C и 150°C не позволяет полностью перевести навеску пробы в раствор, наблюдается присутствие нерастворимого остатка, что связано с содержанием в структуре образцов сложных карбидов марганца и железа. Поэтому при разложении МнМ микроволновый нагрев предложено осуществлять до 200°C . Однако растворение проб в кислотной смеси, основу которой составляет легколетучая соляная кислота при 200°C сопровождается вскрытием автоклава. Поэтому для исключения разгерметизации автоклава при нагреве в реакционную смесь предложено вводить высококипящую серную кислоту, снижающую давление насыщенного пара. Таким образом, для разложения марганецсодержащих материалов использовали реакционную смесь $3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 1\text{HF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ и температуру 200°C .

Использование смеси аналогичного состава для разложения ферробора не обеспечивает полного растворения пробы. Поскольку в пробах содержатся значительные содержания бора, который хорошо растворяется в кислотах-окислителях, в кислотной смеси предложено заменить серную кислоту на хлорную. Таким образом, смесь на основе HCl , HNO_3 , HF , HClO_4 , взятых в соотношении 1:1:1:1 способствует полному переводению ферробора в раствор при нагреве автоклава до 200°C и позволяет исключить процедуру сплавления пробы с пероксидом натрия, использующуюся в настоящее время для разложения ферробора в производственных лабораториях.

Ранее для разложения природных и промышленных силикатных материалов (минерального сырья) в условиях микроволнового нагрева рекомендована одностадийная обработка образцов смесью HCl , HF и H_3BO_3 [56]. Образующаяся непосредственно в реакционном сосуде HBF_4 способствует удерживанию кремния в растворе и предотвращает выпадение в осадок фторидных комплексов кальция и алюминия ($\text{Ca}[\text{SiF}_6]$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$). Поскольку в силикокальции присутствуют значительные количества *Si* (более 50% масс.) и *Ca* (более 15% масс.), для полного перевода в раствор проб ферросплава предложено изменить качественный и количественный состав кислотной смеси и температуру

разложения. Экспериментально установлено, что для растворения производственных образцов силикокальция, характеризующихся высокой неоднородностью, необходимо дополнить реакционную смесь азотной кислотой. Лучшие результаты при деструкции силикокальция получены при применении кислотной смеси следующего состава: 2 г H_3BO_3 , $\text{HCl}+\text{HF}+\text{HNO}_3$ (7:7:4). Разложение проб силикокальция предложено осуществлять при 150°C , поскольку нагрев до 200°C сопровождается вскрытием автоклава из-за повышенного давления насыщенного пара, а при нагревании до 100°C не достигается полное разложение пробы. Поскольку ШОС имеют близкий химический состав с силикокальцием, разложение проб рекомендовано проводить в реакционной смеси аналогичного состава: 2 г H_3BO_3 , $\text{HCl}+\text{HF}+\text{HNO}_3$ (7:7:4), но при более высокой температуре (200°C) вследствие присутствия в них высоких концентраций алюминия.

Из-за содержания в ферротитане значительных количеств *Al*, *Mo*, *V*, *Si*, для его разложения применяли смесь соляной, серной, плавиковой и азотной кислот. Учитывая, что основным матричным элементом является титан, который характеризуется высокой растворимостью в соляной кислоте, ее объем в реакционной смеси предложено увеличить по сравнению с количеством серной и плавиковой кислот. Растворение пробы при 100°C оказалось малоэффективным, поэтому для интенсификации разложения ферротитана увеличивали температуру нагрева автоклава до 150°C . Для разложения проб ферротитана рекомендован двухэтапный режим, который обусловлен пассивацией титана азотной кислотой. Поэтому на первом этапе образец подвергается действию смеси $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{HCl} + 0,5\text{HF}$, исключающей разгерметизацию автоклава при нагреве до 150°C . Затем в смесь вводится азотная кислота и осуществляется нагрев автоклава до 100°C .

Поскольку хром также подвержен пассивации азотной кислотой для вскрытия проб ферросиликохрома так же предложен двухступенчатый нагрев. В составе реакционной смеси на первом этапе разложения увеличено содержание плавиковой кислоты вследствие присутствия в пробе значительных количеств кремния для исключения образования осадка кремниевой кислоты. А поскольку

хром способен образовывать труднорастворимые силициды и карбиды, температура разложение проб повышена до 200°C. Таким образом, для разложения ферросиликохрома использовали двухэтапный микроволновый нагрев автоклава: на первом этапе образец подвергается действию смеси $1\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 1\text{HF}$ при 200°C; на втором этапе смесь дополняется азотной кислотой и нагрев осуществляется до 100°C.

Таблица 5 – Выбор состава реакционных смесей для вскрытия образцов

Объект	Состав кислотной смеси	Температура, °C		
		100	150	200
1	2	3	4	5
ФН	$2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$	-	±	±
	$5\text{HNO}_3(1:1) + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	±	+	!
ФСЦр	$1\text{HF} + 2\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$	-	-	±
	$2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$	±	+	!
ФВ	$1\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$	-	-	±
	$2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$	+	-	-
ФВД	$2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$	-	-	±
	$4\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	-	-	±
	$3\text{HCl} + 1,5\text{HNO}_3 + 0,5\text{HF}$	-	±	+
МНМ	$2\text{HCl} + \text{HNO}_3 + 0,5\text{HF}$	-	-	-
	$5\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 3\text{HF}$	-	±	!
	$3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 1\text{HF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	-	±	+
ФБ	$3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 1\text{HF} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	±	±	±
	$3\text{HCl} + 3\text{HNO}_3 + 3\text{HF} + 3\text{HClO}_4$	-	±	+
СК	$1\text{г H}_3\text{BO}_3 + 1\text{HCl} + 2\text{HF}$	-	-	-
	$2\text{г H}_3\text{BO}_3 + 5\text{HCl} + 5\text{HF}$	-	±	!
	$2\text{г H}_3\text{BO}_3 + 3,5\text{HCl} + 3,5\text{HF} + 2\text{HNO}_3$	±	+	!
ШОС	$2\text{г H}_3\text{BO}_3 + 3,5\text{HCl} + 3,5\text{HF} + 1\text{HNO}_3$	-	±	±
	$1\text{г H}_3\text{BO}_3 + 5\text{HCl} + 5\text{HF} + 2\text{HNO}_3$	-	±	!
	$2\text{г H}_3\text{BO}_3 + 3,5\text{HCl} + 3,5\text{HF} + 2\text{HNO}_3$	-	±	+

Окончание таблицы 5

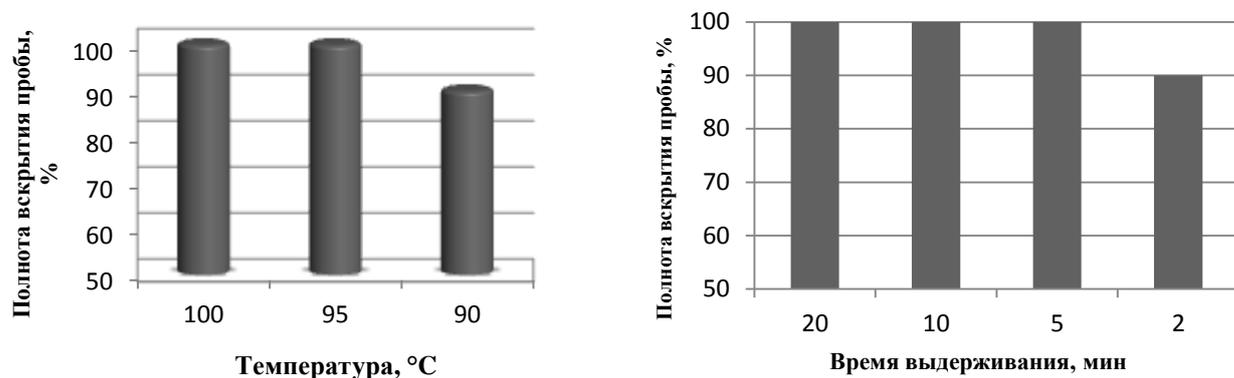
1	2	3	4	5
ФТи	$3\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{HF} + 2\text{HNO}_3$	-	±	±
	1 этап: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{HCl} + 0,5\text{HF}$ 2 этап: $+ 2\text{HNO}_3$	±	+	!
ФСХ	1 этап: $1\text{HF} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 этап: $+ 2\text{HNO}_3$	-	-	!
	1 этап: $1\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 1\text{HF}$ 2 этап: $+ 2\text{HNO}_3$	±	±	+
Условные обозначения: - – присутствие нерастворимого осадка в растворе; ± – мутный раствор; + – визуально прозрачный раствор, осадок отсутствует; ! – разгерметизация автоклава				

4.2 Оптимизация условий микроволнового нагрева образцов в автоклаве

На полноту микроволнового разложения материалов также существенно влияет алгоритм повышения температуры в автоклаве - резкое увеличение температуры приводит к существенному увеличению давления внутри него и разгерметизации, а медленный нагрев удлиняет процесс пробоподготовки. Поэтому были исследованы условия постадийного нагрева автоклава с более высокой скоростью и выдерживанием при промежуточных температурах в течение 2 – 4 мин для стабилизации давления внутри него. Для выбора оптимальной температуры, обеспечивающей полное вскрытие проб, постепенно снижали максимальную температуру воздействия, установленную ранее (раздел 4.1). Для сокращения продолжительности микроволновой пробоподготовки изучали влияние времени выдерживания при максимальной температуре на полноту вскрытия образцов.

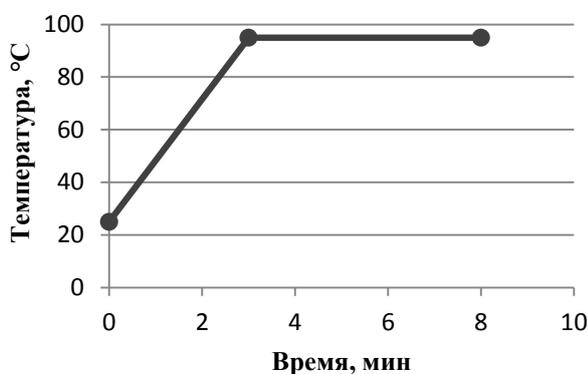
Анализ температурно-временных параметров микроволновой деструкции показал, что ферровольфрам возможно полностью перевести в раствор при нагревании до 95°C. Микроволновый нагрев предложено осуществлять в одну

стадию при выдерживании при максимальной температуре в течение 5 мин (рисунок 1).



а)

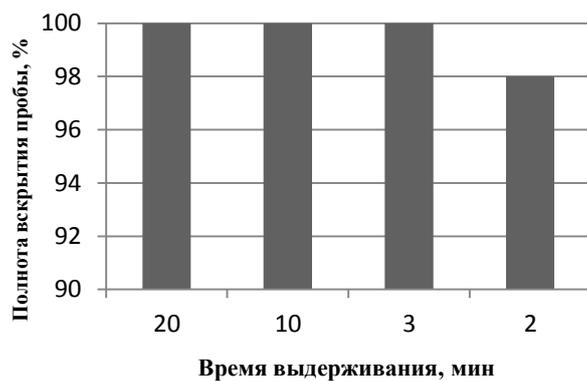
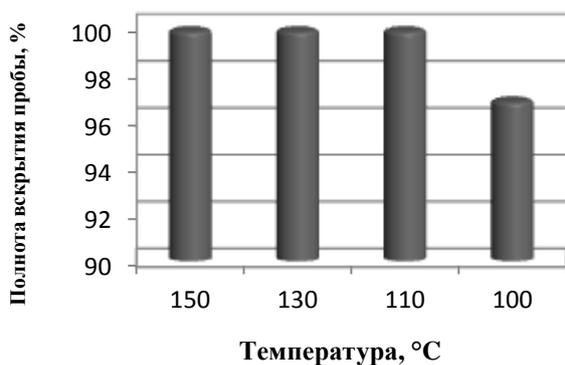
б)



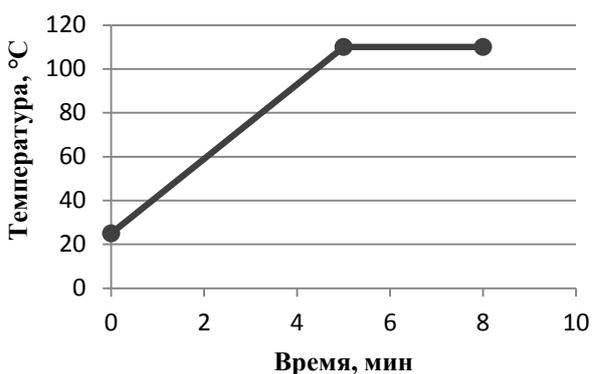
в)

Рисунок 1. Оптимизация максимальной температуры воздействия (а), продолжительности выдерживания при максимальной температуре (б), программы микроволнового разложения (в) ферровольфрама

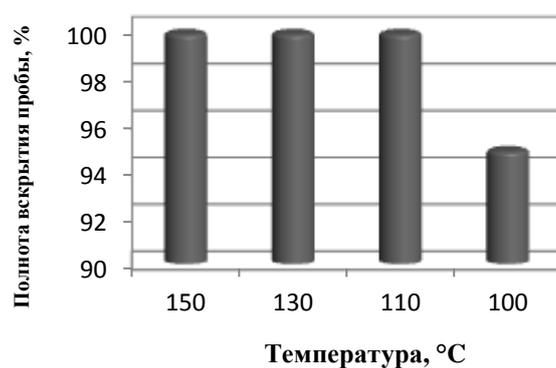
В ходе эксперимента удалось снизить температуру разложения ферросиликоциркония и ферроникеля со 150°C до 110°C. Увеличение температуры предложено осуществлять в одну степень. Нагрев автоклава при разложении ферросиликоциркония осуществляли со скоростью 17°C /мин, присутствие в реакционной смеси высококипящей серной кислоты при растворении ферроникеля позволяет проводить нагрев с более высокой скоростью (25°C/мин). Ввиду отсутствия в пробах труднорастворимых соединений для полного разложения образцов достаточно выдерживание при максимальной температуре в течение 3 минут для ферросиликоциркония и 5 минут для ферроникеля (рисунок 2).



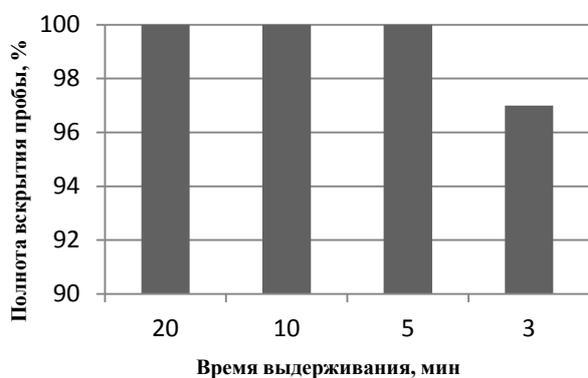
а)



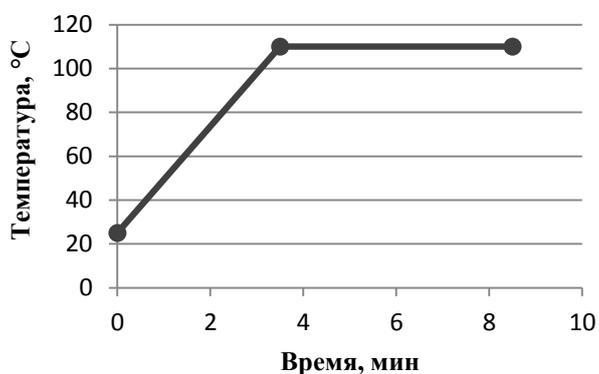
б)



в)



г)



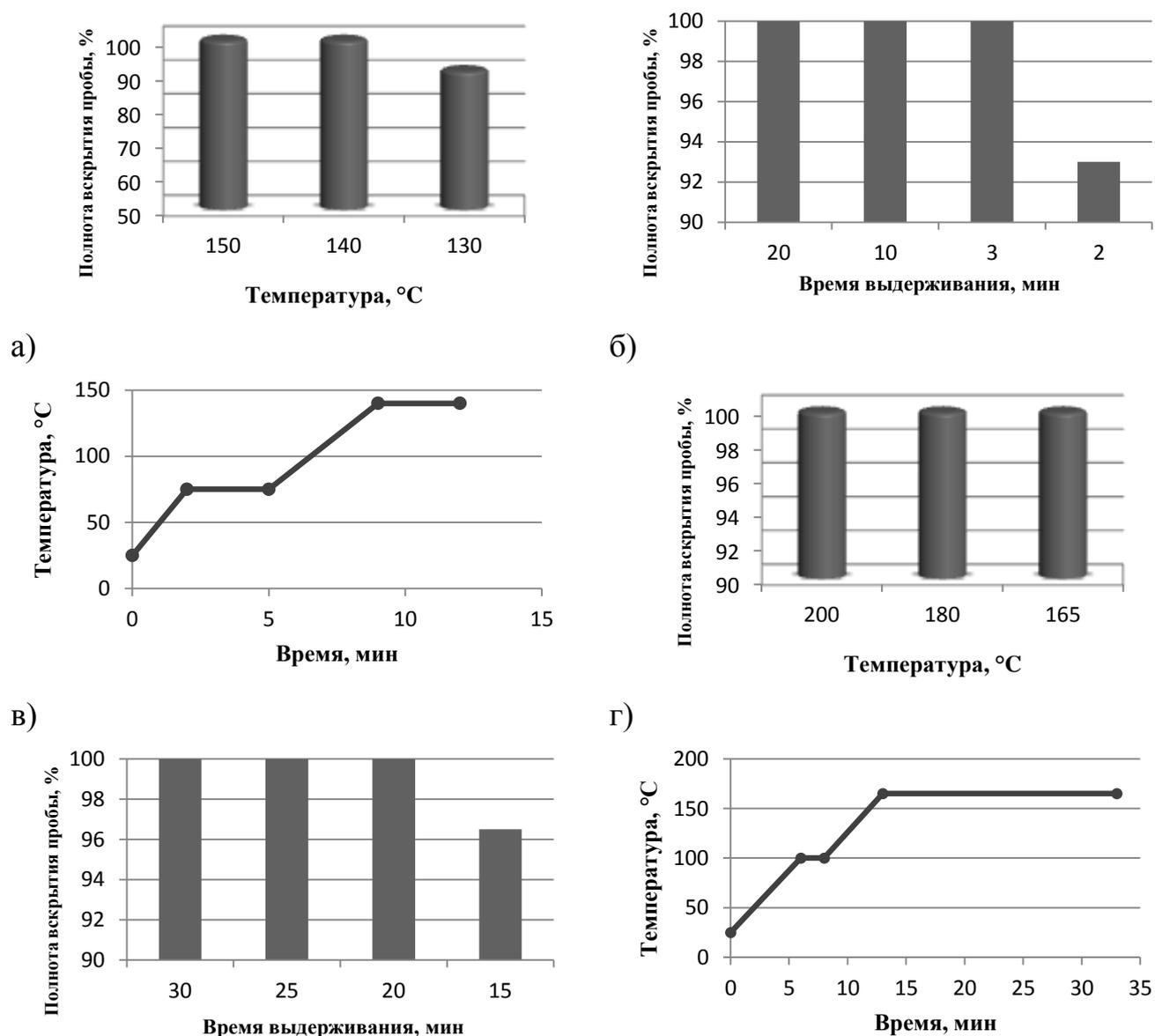
д)

е)

Рисунок 2. Оптимизация максимальной температуры воздействия при разложении ФСЦр (а) и ФН (г), продолжительности выдерживания при максимальной температуре ФСЦр (б) и ФН (д), программы микроволнового разложения ФСЦр (в) и ФН (е)

Для разложения силикокальция оптимальным является двухступенчатый микроволновый нагрев автоклава со скоростью $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $16^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ на первой и второй ступени, позволяющий снизить температуру растворения до 140°C . Уменьшение скорости нагрева на второй ступени связано образованием

значительного количества легколетучих соединений. Более высокие содержания алюминия в пробах ШОС, а также присутствие значительных количеств магния, обуславливают более высокую температуру разложения образцов, которая составляет 165°C, и время выдерживания при максимальной температуре - 20 мин. При этом увеличение температуры предложено осуществлять в две ступени со скоростью 13°C/мин (рисунок 3).



д) е)
Рисунок 3. Оптимизация максимальной температуры воздействия при разложении СК (а) и ШОС (г), продолжительности выдерживания при максимальной температуре СК (б) и ШОС (д), программы микроволнового разложения СК (в) и ШОС (е)

Применение двухступенчатого режима вскрытия проб ферротитана и ферросиликохрома позволило снизить максимальную температуру разложения на первой стадии до 140°C и 160°C, а на второй стадии, после введения в реакционную смесь азотной кислоты, до 100°C. Для полного разложения пробы должны выдерживаться при максимальной температуре в течение 4 и 5 минут для ферротитана и ферросиликохрома (рисунок 4).

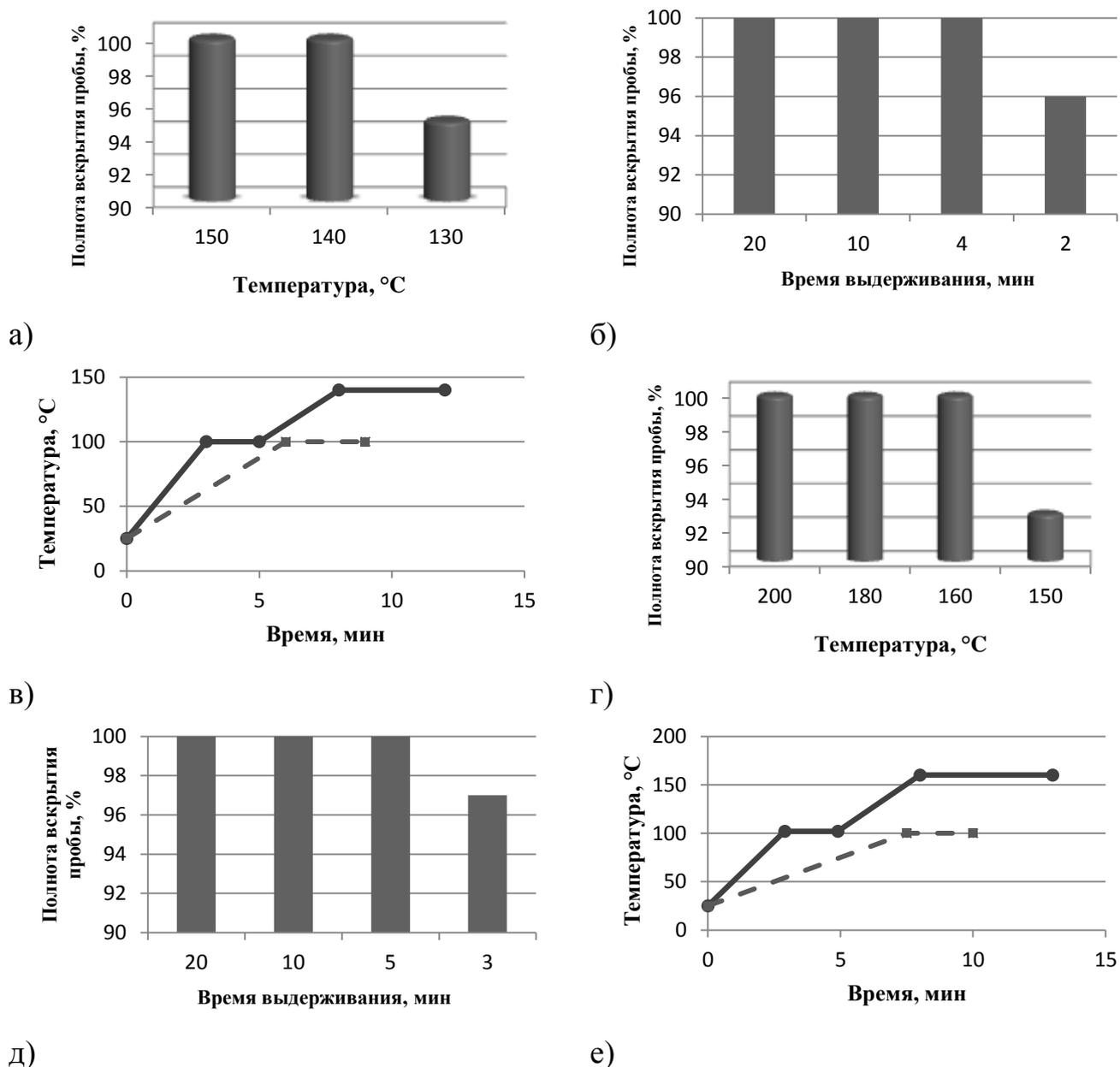


Рисунок 4. Оптимизация максимальной температуры воздействия при разложении ФТи (а) и ФСХ (г), продолжительности выдерживания при максимальной температуре ФТи (б) и ФСХ (д), программы микроволнового разложения ФТи (в) и ФСХ (е)

Исследование условий микроволнового разложения феррованадия и ферробора показало, что оптимальным является трехступенчатый нагрев автоклава до 180°C и 195°C при выдерживании при максимальной температуре в течение 3 и 6 минут соответственно. При этом скорость подъема температуры на первой ступени максимальна и составляет 25°C/мин. Снижение скорости нагрева при разложении феррованадия на второй ступени до 15°C/мин и на третьей ступени до 10°C/мин позволило исключить повышенное газообразование в автоклаве и как следствие, его разгерметизацию. Высокие скорости подъема температуры на второй (26°C/мин) и третьей (22°C/мин) ступени позволили сократить процедуру микроволновой пробоподготовки ферробора в 3 раза (рисунок 5-б).

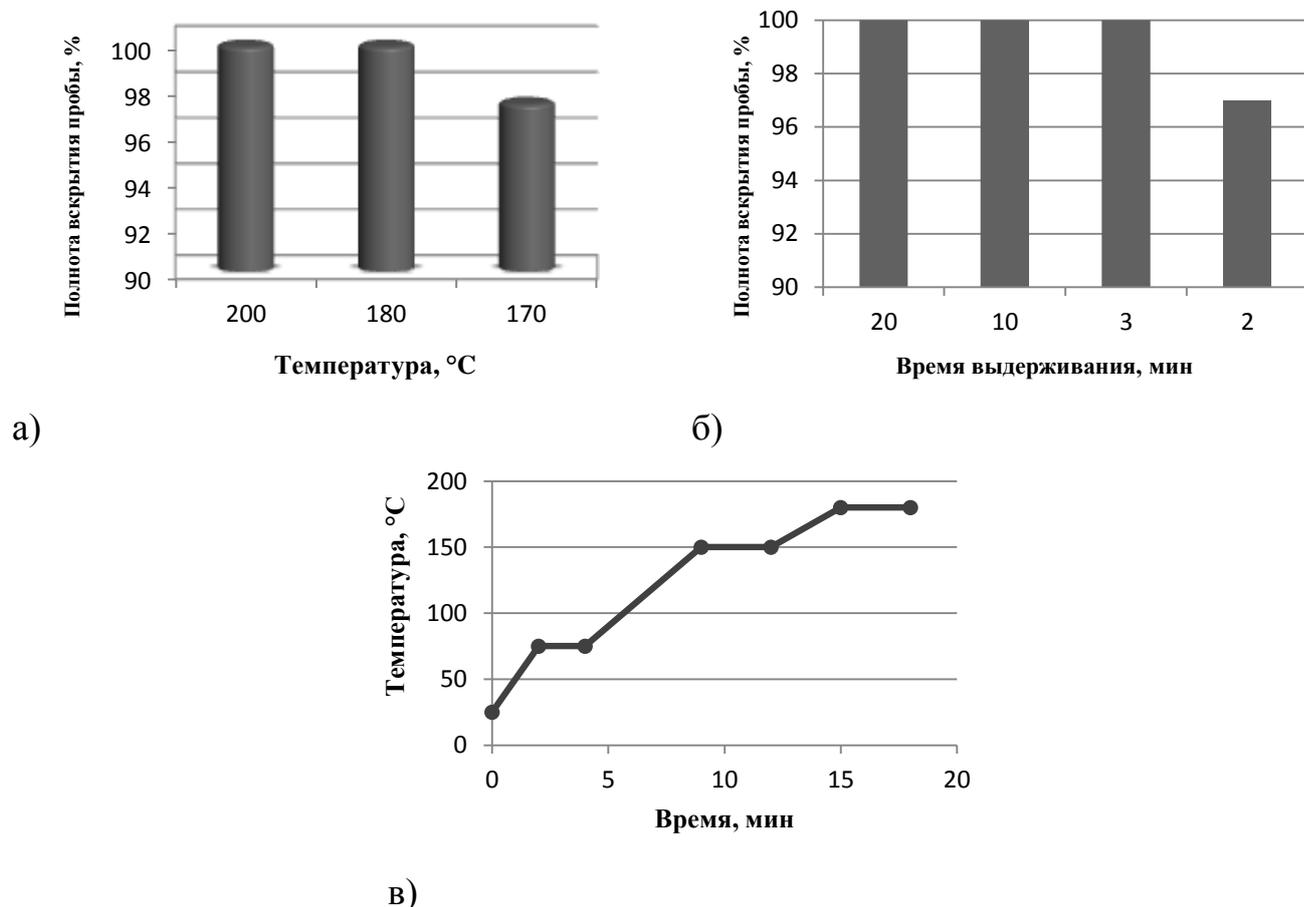
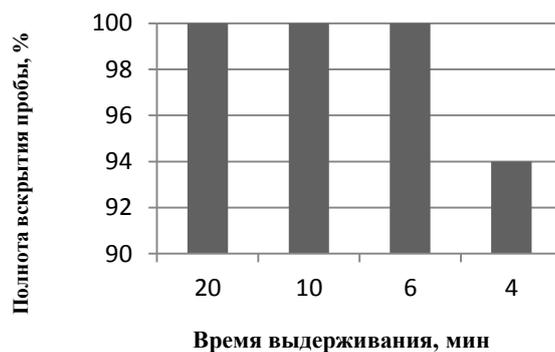
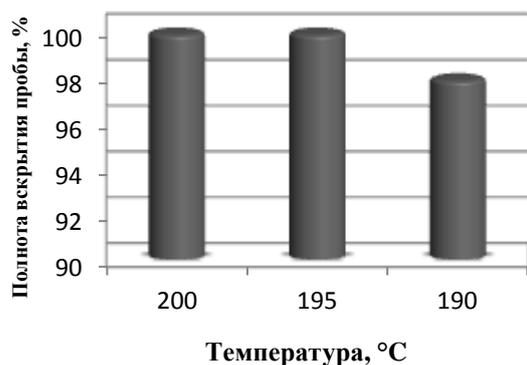
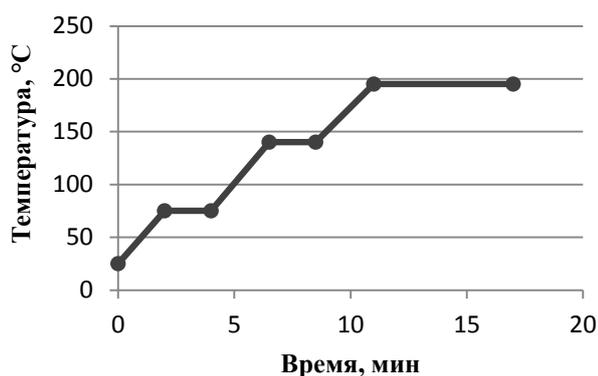


Рисунок 5. Оптимизация максимальной температуры воздействия (а), продолжительности выдерживания при максимальной температуре (б), программы микроволнового разложения (в) феррованадия



а)

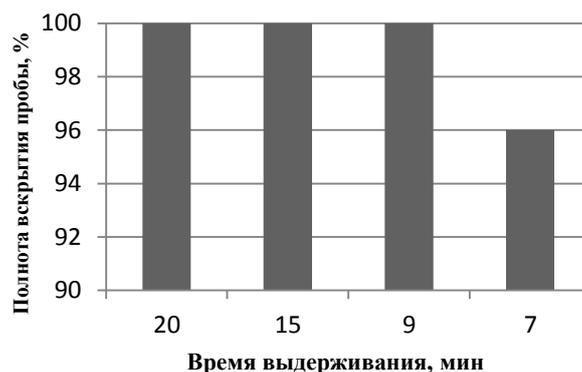
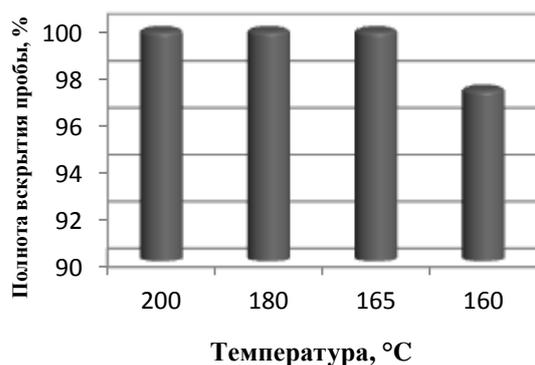
б)



в)

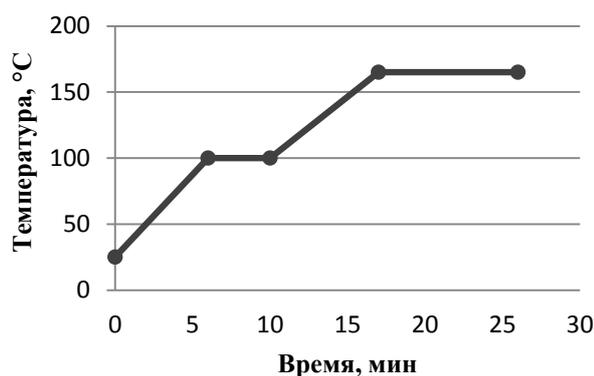
Рисунок 6. Оптимизация максимальной температуры воздействия (а), продолжительности выдерживания при максимальной температуре (б), программы микроволнового разложения (в) ферробора

При растворении **МнМ** возможно уменьшение времени воздействия максимальной температуры (165°C) на образец до 9,5 мин, что связано с отсутствием в составе образцов значительных количеств тугоплавких металлов - нагрев автоклавов предложено проводить со скоростью 13°C/мин на первой ступени и снижать до 10°C/мин на второй ступени из-за бурного газообразования (рисунок 7).



а)

б)



в)

Рисунок 7. Оптимизация максимальной температуры воздействия (а), продолжительности выдерживания при максимальной температуре (б), программы микроволнового разложения (в) марганецсодержащих материалов

Разработанные способы автоклавной пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева позволяют провести разложение образцов с использованием минимальных количеств кислот ($\leq 12 \text{ см}^3$) за минимальные промежутки времени (8 - 33 мин). Для растворения материалов, содержащих значительные количества кремния и кальция (СК, ШОС), для удержания кремния в растворе и предотвращения выпадения фторидных комплексов кальция предложено использовать борфторводородную кислоту, получаемую непосредственно в автоклаве. При пробоподготовке ферротитана и ферросиликохрома введение азотной кислоты в реакционную смесь предложено проводить лишь на втором этапе микроволнового разложения из-за пассивации титана и хрома. Показана эффективность применения ступенчатого микроволнового нагрева, обеспечивающего плавный подъем температуры без

разгерметизации автоклава за счет повышенного газообразования. Установлено, что микроволновое разложение образцов до 110°C возможно при одноступенчатом нагреве автоклава, при разложении до 140-165°C эффективным является двухступенчатый нагрев, при разложении свыше 165°C перспективно использовать трехступенчатый нагрев автоклава.

Аналогичные приемы могут быть использованы для микроволнового разложения других труднорастворимых материалов. Использование герметичных автоклавов позволяет проводить растворение проб с сохранением в растворе элементов, образующие летучие фториды. Для этого вскрытие автоклавов необходимо проводить после охлаждения растворов до комнатной температуры. Таким образом, применение микроволнового нагрева в автоклавах позволяет упростить процедуру пробоподготовки, сократить время на разложение материалов, а также предоставляет возможность последующего инструментального определения всех необходимых компонентов в одной пробе.

Глава 5. Исследование закономерностей анализа ферросплавов, ШОС и марганцевой руды методом АЭС ИСП

Для обеспечения прецизионности и правильности определения макро- и микрокомпонентов методом АЭС ИСП в пробе, полученной после микроволнового разложения, необходимо выявить источники погрешностей, связанные со спектральными и неспектральными помехами, установить оптимальные рабочие параметры спектрометра, выбрать аналитические линии элементов, свободные от наложений, установить степень разбавления растворов, провести градуировку спектрометра.

5.1. Выбор оптимальных рабочих параметров спектрометра

При проведении атомно-эмиссионного анализа использовали параметры спектрометра, рекомендованные фирмой-производителем (таблица 6). Автоматический режим обзора плазмы (аксиальный/радиальный) и низкое спектральное разрешение позволяют проводить анализ сложных материалов в широком концентрационном диапазоне.

Таблица 6. Операционные параметры измерений

Вспомогательный поток Ar, л/мин	0,5
Охлаждающий поток Ar, л/мин	12
Наблюдение плазмы	Аксиальное/Радиальное
Количество реплик	3
Оценка интенсивности	по площади пика
Коррекция фона	двухсторонняя
Спектральный диапазон, нм	166 - 847
Спектральное разрешение ($\lambda=200$ нм), нм	0,007

Для оптимизации рабочих параметров индуктивно-связанной плазмы была проведена оценка устойчивого состояния относительно интенсивностей линий магния Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм [91]. Главное преимущество использования именно магния в качестве тест-элемента является его высокая

чувствительность к изменениям параметров прибора. Для оценки устойчивости плазмы в растворы ГСО исследуемых материалов вводили аликвотную часть (1 см³) раствора магния с концентрацией 0,001 г/см³ и вычисляли величины отношения интенсивности двух аналитических линий магния при варьировании высокочастотной мощности от 750 Вт до 1300 Вт и потока распылителя от 0,25 л/мин до 0,75 л/мин (таблица 7).

Таблица 7 – Оптимизация рабочих параметров индуктивно-связанной плазмы

№	Мощность, Вт	Поток распылителя, л/мин	$I_{Mg\ 280,270} / I_{Mg\ 285,213}$
1	750	0,25	3,86 – 8,56
2	750	0,5	7,35 – 8,73
3	750	0,6	7,32 – 7,97
4	750	0,75	1,79 – 8,09
5	950	0,25	1,99 – 6,01
6	950	0,5	8,31 – 10,70
7	950	0,6	8,38 – 10,48
8	950	0,75	5,89 – 9,53
9	1150	0,25	7,63 – 9,08
10	1150	0,5	9,21 – 12,21
11	1150	0,6	10,15 – 11,96
12	1150	0,75	9,04 – 9,95
13	1300	0,25	7,98 – 13,63
14	1300	0,5	10,65 – 13,26
15	1300	0,6	10,83 – 13,22
16	1300	0,75	9,92 – 11,16

Установлено, что при мощности 1150 Вт и скорости потока распылителя 0,6 л/мин для всех исследуемых материалов достигается уровень отношений интенсивностей линий магния >10 , что свидетельствует о минимизации влияния помех неспектрального характера.

5.2 Анализ ферросплавов

Выбор рабочих длин волн определяемых элементов, присутствующих в ферросплавах (таблица 8, 11), осуществляли с помощью программного обеспечения «iTEVA» и справочных данных [92] с учетом химического состава проб и кислотных смесей для их разложения, а также значений интенсивности при минимальной концентрации элемента в анализируемых пробах. Отсутствие значимых спектральных наложений элемента-основы на аналитические линии определяемых элементов, а также их взаимного наложения, искажающего результаты анализа, выявляли при анализе водных растворов, содержащих минимальную концентрацию определяемого элемента и максимальную концентрацию матричных и сопутствующих элементов. Так, при определении меди в ферроникеле и ферровольфраме предложено использовать аналитические линии ($\lambda_{Cu}324,754$ нм) и ($\lambda_{Cu}327,396$ нм), свободные от значимых наложений. Однако при определении **Сu** в феррованадии и ферросиликоцирконии применение линии ($\lambda_{Cu}327,396$ нм) исключается из-за значимых наложений линий макрокомпонентов - ванадия ($\lambda_V327,303$ нм) и циркония ($\lambda_{Zr}327,305$ нм).

Таблица 8 – Условия АЭС ИСП анализа ферросплавов по абсолютным интенсивностям аналитических линий элементов ($I = (b \pm \Delta b) \cdot C + (a \pm \Delta a)$)

Элемент	Объект	λ_1 , нм	λ_2 , нм	Параметры град. функции		Диапазон градуировки, % масс.
				($b \pm \Delta b$)	($a \pm \Delta a$)	
1	2	3	4	5	6	7
Si	ФВд	251,611	-	2437±21	-	0,50 – 2,00
	ФНб			1932±10	82±9	0,50– 5,0
	ФВ	212,412	251,611	2206±7	13±2	0,235 – 0,705
	ФБ			7370±18	951±52	0,438 – 9,581
	ФСЦр			847±5	-	20,0 – 50,0
	ФТи			2023±8	383±14	0,191– 3,191
Al	ФВд	396,152	-	1490±8	-	0,005– 4,00
	ФНб			3446±6	72±4	0,20– 5,0

Окончание таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7
<i>Al</i>	СК	308,215	309,271	570±11	72±5	0,66 – 2,64
	ФСЦр	394,401	309,271	1863±7	-	5,00 – 10,00
	ФТи	308,215	396,153	23917±85	-	2,00– 13,76
<i>P</i>	ФВд	178,284	-	282±2	15±5	0,02– 0,10
	ФНб			78±3	0,81±0,07	0,030– 0,20
	ФВ	177,495	178,766	505±7	1,10±0,03	0,017 – 0,0525
	СК			171±4	0,120±0,003	0,011 – 0,044
	ФБ			215±4	0,74±0,07	0,0072 – 0,0253
	ФСЦр	178,284	178,766	159±6	-	0,03 – 0,07
	ФСХ			83±2	28±4	0,01 – 0,05
	ФТи	178,284	177,495	94±7	-	0,0036– 0,1036
<i>Mn</i>	ФВд	293,306	-	4563±15	-	0,20– 5,0
	ФВ	259,373	-	8639±29	225±7	0,089 – 1,0425
<i>Cu</i>	ФВд	324,754	-	8185±19	-	0,030– 0,20
	ФВ	324,754	327,396	6411±8	6,14±0,05	0,030 – 0,144
	ФБ	327,396	-	24049±72	49±4	0,0072 – 4,136
	ФСЦр	324,754	224,700	4284±12	-	1,00 – 2,00
	ФТи			23303±57	-	0,020– 0,540
<i>Cr</i>	ФВд	267,716	-	5777±31	7,04±0,02	0,10– 2,00
<i>Ti</i>	ФНб	337,279	-	17709±22	581±17	0,20– 5,0
<i>Ta</i>	ФНб	226,230	-	1644±9	-	0,050– 5,0
<i>Sn</i>	ФНб	189,989	-	539±7	-	0,010– 0,50
	ФВ			361±5	0,202±0,009	0,0017 – 0,0465
	ФТи			122±3	-	0,010 – 0,123
<i>Mo</i>	ФВ	202,030	-	1767±17	88±4	0,0235 – 5,39
	ФТи			466±4	-	0,112– 2,46
<i>As</i>	ФВ	189,042	-	1627±6	0,67±0,06	0,0020 – 0,0555
<i>Zr</i>	ФСЦр	339,198	343,823	16160±23	-	30,0 – 60,0
	ФТи			90955± 94	-	0,022– 1,52
<i>V</i>	ФТи	310,230	292,464	29956±74	-	0,100– 2,86

Отмечены значимые спектральные наложения линий **V** ($\lambda_{\text{V}}257,648$ нм) и **W** ($\lambda_{\text{W}}257,616$ нм) на аналитические линии **Mn** ($\lambda_{\text{Mn}}257,610$ нм) в феррованадии и ферровольфраме, а надежному определению **Fe** по аналитическим линиям ($\lambda_{\text{Fe}}240,488$) и ($\lambda_{\text{Fe}}217,809$ нм) в ферроникеле мешают наложения линий **Ni** ($\lambda_{\text{Ni}}240,517$ нм), ($\lambda_{\text{Ni}}217,736$ нм), присутствующего в значительном количестве ($\approx 90\%$) в образцах. При определении **Al** в феррованадии, феррониобии и ферросиликоциркониции значимы влияния **V** ($\lambda_{\text{V}}309,311$ нм) на ($\lambda_{\text{Al}}309,271$ нм), **V** и **Nb** ($\lambda_{\text{V}}394,366$ нм) и ($\lambda_{\text{Nb}}394,367$ нм) на ($\lambda_{\text{Al}}394,401$ нм) и **Zr** ($\lambda_{\text{Zr}}396,217$ нм) на ($\lambda_{\text{Al}}396,152$ нм).

Для повышения чувствительности и воспроизводимости результатов определения была изучена возможность измерения интенсивности нескольких спектральных линий для одного элемента в исследуемом образце и суммирования их – проведения многомерного анализа [93]. Ранее такой подход продемонстрировал увеличение чувствительности определения метода АЭС ИСП [94], улучшение точности анализа и частичное снижение влияния шума при использовании большего числа совместно регистрируемых спектральных линий при определении Mn, Ni, Cr, V в низколегированных сталях методом оптико-эмиссионной спектрометрии [95,96].

Поэтому для улучшения метрологических характеристик при определении **W**, **Ca**, **B**, **Ni**, **Co**, **Zr** в ферросплавах; **Si** в силикокальции, ферросиликохроме, ферровольфраме, ферроборе, ферросиликоциркониции, ферротитане; **Al** в ферроборе, ферроникеле, силикокальции, ферросиликоциркониции, ферротитане; **Cu** в ферроникеле, ферровольфраме, ферросиликоциркониции, ферротитане; **P** в ферровольфраме, силикокальции, ферроборе, ферросиликоциркониции, ферросиликохроме, ферротитане; **Cr** в ферросиликохроме; **Ti** в ферротитане; **V** в феррованадии градуировочный график строили по суммарным значениям интенсивностей двух аналитических линий (λ_1 и λ_2). Данный прием приводил к увеличению коэффициентов корреляции градуировочных зависимостей и, как следствие, к повышению прецизионности результатов анализа.

Также важной задачей при проведении анализа методом АЭС ИСП является выбор степени разбавления исследуемых растворов, которая обеспечит устойчивость спектральных характеристик после микроволновой пробоподготовки ферросплавов для достоверного определения макро- и микроэлементов.

Выбор степени разбавления растворов проводили путем сопоставления значения коэффициента корреляции градуировочных зависимостей для элементов с самым высоким и самым низким содержаниями в исследуемом ферросплаве, варьируя степень разбавления анализируемой пробы после микроволновой пробоподготовки (таблица 9). Результаты исследований показали, что при определении матричных компонентов в феррованадии, феррониобии и ферротитане рекомендуется применять более разбавленные растворы, чем при определении примесных элементов.

Несмотря на использование в АЭС ИСП высокостабильного источника возбуждения возможно возникновение помех несектрального характера, связанных с введением проб в плазму и возникающих в результате изменения скорости потока и температуры анализируемого раствора, кратковременного изменения мощности разряда, частичного блокирования распылителя или инжектора горелки осаждающимися компонентами пробы [97]. Для нивелирования таких процессов обычно используют метод внутреннего стандарта, вводя в пробу элемент сравнения, отвечающий следующим требованиям: он должен отсутствовать в исследуемых образцах, иметь малолинейчатый спектр, обладать устойчивостью в растворах, находиться в одинаковых количествах в градуировочных и рабочих растворах проб. Программное обеспечение современных спектрометров позволяет сделать обоснованный выбор внутреннего стандарта с использованием статистических критериев оценки вариации интенсивностей.

Таблица 9 – Значения коэффициентов корреляции при выборе степени разбавления растворов

Объект	Степень разбавления											
	1:500		1:1000		1:2500		1:5000		1:10000		1:25000	
	матр.	прим.	матр.	прим.	матр.	прим.	матр.	прим.	матр.	прим.	матр.	прим.
ФВд	0,992	0,995	0,994	0,998	0,994	0,996	0,996	0,994	0,999	0,993	0,999	0,990
ФНб	0,996	0,994	0,995	0,997	0,995	0,997	0,998	0,992	0,999	0,991	0,999	0,992
ФВ	0,999	0,999	0,996	0,993	0,999	0,992	0,998	0,994	-	-	-	-
СК	0,994	0,999	0,999	0,997	0,998	0,994	0,995	0,992	-	-	-	-
ФСХ	0,992	0,998	0,992	0,997	0,995	0,997	0,998	0,997	0,999	0,995	0,998	0,995
ФБ	0,994	0,998	0,999	0,997	0,997	0,995	0,998	0,994	-	-	-	-
ФСЦр	0,976	0,998	0,987	0,996	0,999	0,998	0,995	0,977	0,999	0,966	0,999	0,972
ФН	0,988	0,999	0,989	0,999	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999	0,956	0,999	0,955
ФТи	0,990	0,995	0,990	0,995	0,995	0,998	0,995	0,994	0,996	0,992	0,999	0,993

Таким образом, в работе для повышения воспроизводимости аналитического сигнала при определении нормируемых элементов в исследуемых ферросплавах была изучена возможность применения метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали иттрий (λ_Y 362,094 I нм и λ_Y 242,220 II нм) и кадмий (λ_{Cd} 228,802 I нм и λ_{Cd} 226,502 II нм). Выбор внутреннего стандарта проводили исходя из минимального значения величины относительного стандартного отклонения при анализе трех реплик СО методом АЭС ИСП при выбранной длине волны определяемого элемента (таблица 10). Так, при определении *Nb* в феррониобии, *W* в ферровольфраме, *Ca* и *Si* в силикокальции, *Cr* и *Si* в ферросиликохроме, *B* и *Al* в ферроборе более воспроизводимые результаты получены для кадмия; а при определении *V* в феррованадии, *Ti* в ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферроникеле рекомендовано использовать иттрий.

Таблица 10 – Значения относительного стандартного отклонения s_r при выборе внутреннего стандарта (n= 3; P=0,95)

Объект	Элемент	–		<i>Cd</i>		<i>Y</i>	
		λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
1	2	3	4	5	6	7	8
ФВд	<i>V</i>	0,015		0,004		0,001	
	<i>P</i>	0,009		0,019		0,043	
ФНб	<i>Nb</i>	0,088		0,003		0,017	
	<i>P</i>	0,004		0,061		0,052	
ФВ	<i>W</i>	0,012	0,010	0,0005	0,002	0,005	0,010
	<i>Cu</i>	0,003	0,020	0,005	0,033	0,018	0,096
СК	<i>Ca</i>	0,004	0,004	0,004	0,002	0,005	0,009
	<i>Si</i>	0,004	0,009	0,002	0,002	0,036	0,013
	<i>Al</i>	0,006	0,017	0,010	0,021	0,014	0,044
ФСЦр	<i>Zr</i>	0,003	0,003	0,010	0,011	0,005	0,006
	<i>Si</i>	0,003	0,003	0,009	0,011	0,006	0,006

Окончание таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7	8
ФСХ	<i>Cr</i>	0,003	0,002	0,0005	0,0004	0,0009	0,001
	<i>Si</i>	0,015	0,042	0,002	0,002	0,007	0,010
	<i>P</i>	0,0001	0,0003	0,006	0,073	0,016	0,026
ФБ	<i>B</i>	0,028	0,028	0,001	0,002	0,010	0,010
	<i>Al</i>	0,018	0,018	0,008	0,003	0,010	0,008
	<i>P</i>	0,008	0,005	0,017	0,023	0,022	0,022
ФН	<i>Ni</i>	2,72	5,48	0,0007	0,0017	0,0001	0,0002
	<i>As</i>	0,003		0,005		0,0001	
ФТи	<i>Ti</i>	0,047	0,070	0,002	0,001	0,0006	0,0009
	<i>P</i>	0,0008	0,008	0,18	0,24	0,33	0,63

В то же время, лучшие результаты при определении примесных элементов в феррованадии, феррониобии, ферровольфраме, силикокальции, ферросилихроме, ферроборе, ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферросиликоциркони получены при измерении абсолютных интенсивностей аналитических линий.

Таблица 11 – Условия АЭС ИСП анализа ферросплавов с применением метода внутреннего стандарта ($I_{отн} = (b \pm \Delta b) \cdot C + (a \pm \Delta a)$)

Элемент	Объект	λ_1 , нм	λ_2 , нм	Параметры градуировочной функции		Диапазон градуировки, % масс.
				($b \pm \Delta b$)	($a \pm \Delta a$)	
1	2	3	4	5	6	7
<i>V</i>	ФВд	214,009	-	0,211±0,007	-	40,0 – 85,0
<i>Nb</i>	ФНб	313,079	-	0,59±0,04	0,103±0,002	40,0 – 70,0
<i>W</i>	ФВ	207,911	265,738	0,042±0,003	0,021±0,001	35,5 – 78,9
<i>Ca</i>	СК	315,887	318,128	2,35±0,06	-0,64±0,05	20,5 – 41,0
<i>Si</i>	СК	212,412	251,611	0,70±0,03	0,487±0,009	51,5 – 77,25
	ФСХ			0,124±0,005	-	10,0 – 55,00
<i>B</i>	ФБ	208,893	208,959	0,113±0,006	0,020±0,002	8,4 – 20,9

Окончание таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7
<i>Ni</i>	ФН	231,604	341,473	0,040±0,007	-	75,0 – 97,0
<i>Cr</i>	ФСХ	205,552	206,149	0,250±0,009	-	20,0 – 50,0
<i>Ti</i>	ФТи	334,941	337,280	1,83±0,05	-	20,0 – 76,2
<i>Al</i>	ФБ	309,271	396,152	4,66±0,08	0,359±0,007	0,93 – 9,493
<i>Fe</i>	ФН	238,204	259,837	0,083±0,008	-	2,00 – 8,00
<i>Cu</i>		324,754	327,396	0,316±0,009	0,011±0,001	0,10 – 0,80
<i>Co</i>		228,616	258,033	0,065±0,003	-	1,00 – 2,50
<i>As</i>		189,042	-	0,032±0,002	-	0,010 – 0,070

Для градуировки спектрометра использовали модельные растворы; растворы СО, в которые дополнительно вводили добавки аттестованных растворов определяемых элементов; растворы СО с различной массой навески. Проверку значимости параметров градуировочных функций проводили по трем репликам с применением критерия Стьюдента [98]. Отмечено, что в большинстве случаев коэффициентом a в уравнениях можно пренебречь и в дальнейшем проводить градуировку спектрометра по одному эталону (таблица 8, 11).

5.3. Проверка правильности разработанных методик анализа ферросплавов с применением стандартных образцов

Неотъемлемой частью химического анализа является оценка правильности полученных результатов. Одним из подходов оценки правильности результатов является анализ СО [99]. Для этих целей в работе выполнено по 11 серий измерений СО феррованадия EURONORM-ZRM № 591-1 и NCS HC28634 (таблица 12), ферротитана ГСО 8023-94 (Ф30в) и ГСО 9048-2008 (Ф43) (таблица 13), феррониобия EURO-CRM 579-1 (таблица 14), ферровольфрама ГСО 765-92П (Ф18б) (таблица 1, Приложение), ферробора ГСО 718-83П (Ф21б) и ГСО 1773-89П (Ф22в) (таблица 2, Приложение), силикокальция ГСО 2072-91П (Ф26б) (таблица 3, Приложение), ферроникеля ГСО 8695-2005 (Ф41) (таблица 4,

Приложение), ферросиликоциркония ГСО 2183-93П (Ф276) (таблица 5, Приложение), ферросиликохрома ГСО 1131-85П (Ф246) (таблица 6, Приложение). Оценка правильности была проведена путем сопоставления массовых долей элементов, полученных при применении разработанных методик с аттестованными характеристиками в СО. Для выявления систематической погрешности применяли простой тест Стьюдента, сравнивая расчетные значения коэффициента $t_{\text{эксп}}$ с табличной величиной ($t_{\text{табл}} = 2,23$).

Таблица 12 – Проверка правильности определения V, Si, Al, Mn Cu, P, Cr в СО **феррованадия** EURONORM-ZRM № 591-1 - I и NCS HC28634 – II, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	СО	Содержание, % масс		S_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
<i>Ванадий</i>	I	79,72	$79,97 \pm 0,42$	0,008	1,97
	II	47,32	$47,15 \pm 0,26$	0,008	2,17
<i>Кремний</i>	I	0,847	$0,832 \pm 0,024$	0,04	2,07
	II	1,89	$1,92 \pm 0,05$	0,04	1,99
<i>Алюминий</i>	I	3,19	$3,25 \pm 0,09$	0,04	2,21
	II	-	-	-	-
<i>Марганец</i>	I	0,307	$0,312 \pm 0,007$	0,03	1,52
	II	0,365	$0,369 \pm 0,005$	0,02	1,89
<i>Медь</i>	I	0,0596	$0,0601 \pm 0,0020$	0,05	0,83
	II	0,064	$0,065 \pm 0,002$	0,05	1,66
<i>Фосфор</i>	I	0,0299	$0,0303 \pm 0,0011$	0,05	1,21
	II	0,093	$0,091 \pm 0,003$	0,05	2,21
<i>Хром</i>	I	-	-	-	-
	II	0,289	$0,293 \pm 0,007$	0,04	1,90

Таблица 13 – Проверка правильности определения Ti, Si, Al, P, Cu, V, Mo, Sn, Zr в ГСО 8023-94 (Ф30в) **ферротитана** типа ФТи70С1 и ГСО 9048-2008 (Ф43) ферротитана типа ФТи35С8, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	ГСО	Содержание, % масс		S_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
<i>Титан</i>	<i>Ф30в</i>	70,0	$70,1 \pm 0,2$	0,003	1,38
	<i>Ф43</i>	31,9	$32,0 \pm 0,1$	0,005	2,13
<i>Кремний</i>	<i>Ф30в</i>	0,40	$0,39 \pm 0,01$	0,04	2,10
	<i>Ф43</i>	2,50	$2,48 \pm 0,03$	0,02	1,59
<i>Алюминий</i>	<i>Ф30в</i>	3,63	$3,64 \pm 0,02$	0,006	1,41
	<i>Ф43</i>	11,11	$11,01 \pm 0,11$	0,02	1,42
<i>Фосфор</i>	<i>Ф30в</i>	0,0044	$0,0043 \pm 0,0002$	0,05	1,48
	<i>Ф43</i>	0,038	$0,037 \pm 0,001$	0,04	1,96
<i>Медь</i>	<i>Ф30в</i>	0,113	$0,115 \pm 0,004$	0,05	1,12
	<i>Ф43</i>	0,336	$0,334 \pm 0,007$	0,03	1,64
<i>Ванадий</i>	<i>Ф30в</i>	0,56	$0,55 \pm 0,01$	0,03	2,14
	<i>Ф43</i>	0,152	$0,153 \pm 0,003$	0,03	0,73
<i>Молибден</i>	<i>Ф30в</i>	0,92	$0,93 \pm 0,01$	0,02	2,00
	<i>Ф43</i>	-	-	-	-
<i>Олово</i>	<i>Ф30в</i>	0,100	$0,098 \pm 0,002$	0,03	2,19
	<i>Ф43</i>	0,013	$0,013 \pm 0,001$	0,04	0,64
<i>Цирконий</i>	<i>Ф30в</i>	0,397	$0,398 \pm 0,002$	0,008	1,09
	<i>Ф43</i>	0,059	$0,058 \pm 0,002$	0,04	1,33

Таблица 14 – Проверка правильности определения Nb, Si, Al, Ti, P, Ta, Sn в СО феррониобия EURO-CRM 579-1, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	Содержание, % масс		s_r	$t_{\text{эксп}}$
	аттестованное	найденное		
<i>Ниобий</i>	62,87	$63,02 \pm 0,29$	0,007	1,72
<i>Кремний</i>	1,03	$1,05 \pm 0,04$	0,06	1,66
<i>Алюминий</i>	1,86	$1,90 \pm 0,07$	0,05	1,90
<i>Титан</i>	0,567	$0,574 \pm 0,012$	0,03	1,93
<i>Фосфор</i>	0,064	$0,063 \pm 0,002$	0,05	1,66
<i>Тантал</i>	3,85	$3,88 \pm 0,05$	0,02	1,99
<i>Олово</i>	0,344	$0,347 \pm 0,007$	0,03	1,42

Таким образом, сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$) свидетельствует об отсутствии систематической погрешности результатов измерений, что указывает на незначимое различие между полученными и аттестованными значениями концентрации элементов и подтверждает правильность разработанных методик. Величины относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,07) позволяют сделать вывод об отсутствии потерь определяемых элементов при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

5.4. Особенности градуировки спектрометра при анализе ШОС, ферросиликомарганца и марганцевой руды в отсутствие стандартных образцов

Основными компонентами, содержание которых нормируется в ШОС являются CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , в некоторых марках ШОС также регламентировано содержание MnO , P_2O_5 и TiO_2 . В ферросиликомарганце нормируемыми компонентами являются Mn , Si и P , в марганцевой руде регламентируется содержание Mn , SiO_2 , P , Fe , CaO , MgO и Al_2O_3 . Вследствие отсутствия стандартных образцов ШОС и МнМ для градуировки спектрометра предложено использовать СО, имеющие близкий химический состав с анализируемыми пробами: шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных, флюсов сварочных плавящихся при анализе ШОС и марганца металлического, ферромарганца, концентрата марганцеворудного, флюса сварочного плавящегося при анализе МнМ. Применение нескольких СО позволяет осуществлять градуировку спектрометра в диапазоне концентраций нормируемых компонентов, регламентированных в промышленных материалах. Также дополнительно при градуировке спектрометра и контроле правильности определения в раствор СО вводили аликвотные части аттестованных растворов определяемых компонентов.

Перед проведением АЭС ИСП анализа ШОС и МнМ осуществляли выбор длин волн аналитических линий, руководствуясь значениями интенсивностей и отсутствием значимых спектральных наложений (таблица 15). Опытным путем установлено отсутствие влияния Fe ($\lambda_{Fe}257,574$ нм) на аналитическую линию Mn ($\lambda_{Mn}257,610$ нм). Из-за низкой чувствительности линий фосфора анализ рекомендовано проводить по наиболее интенсивным аналитическим линиям ($\lambda_P177,495$ нм) и ($\lambda_P178,284$ нм). Незначительные содержания кальция в марганцевой руде позволяет использовать более интенсивную линию ($\lambda_{Ca}317,933$ нм), для которой отсутствуют значимые наложения линии марганца ($\lambda_{Mn}317,850$ нм). Применение линии ($\lambda_{Al}309,271$ нм) при определении Al в МнМ затруднено из-за спектрального наложения линии Mn ($\lambda_{Mn}309,335$ нм).

Таблица 15 - Условия АЭС ИСП анализа ШОС и МнМ ($I_{отн} = (b \pm \Delta b) \cdot C + (a \pm \Delta a)$)

Компонент	Длины волн аналитических линий, нм		Параметры градуировочной функции		Диапазон градуировки, % масс.	Коэффициент корреляции
	λ_1	λ_2	$(b \pm \Delta b)$	$(a \pm \Delta a)$		
ШОС						
<i>CaO</i>	315,887	318,128	0,09±0,01	0,022±0,002	12,72– 44,21	0,999
<i>SiO₂</i>	212,412	251,611	0,007±0,002	0,008±0,001	15,0– 39,26	0,997
<i>MgO</i>	279,079	285,213	2,0±0,3	0,21±0,03	0,068 – 12,1	>0,999
<i>Al₂O₃</i>	309,271	396,152	0,11±0,03	0,052±0,005	0,667– 14,5	0,997
<i>Fe₂O₃</i>	240,488		0,013±0,002	0,038±0,003	0,483 – 1,887	>0,999
<i>MnO</i>	257,610		0,51±0,07	0,24±0,02	0,100 – 38,5	>0,999
<i>P₂O₅</i>	177,495	178,284	0,006±0,002	0,010±0,002	0,012 – 1,526	0,996
<i>TiO₂</i>	334,941		0,46±0,09	0,35±0,04	0,047 – 16,03	0,996
<i>K₂O</i>	766,490		0,16±0,04	0,060±0,006	0,14– 1,62	0,999
<i>Na₂O</i>	589,592		1,8±0,1	0,28±0,07	0,084– 12,299	>0,999
МнМ						
<i>CaO</i>	315,887	317,933	2,51±0,08	0,19±0,03	1,00 – 12,72	>0,999
<i>SiO₂</i>	212,412	251,611	0,21±0,02	0,40±0,05	0,61 – 45,0	>0,999
<i>MgO</i>	279,079	285,213	1,81±0,07	1,42±0,07	0,200– 1,60	>0,999
<i>Al₂O₃</i>	396,152		0,89±0,03	-	1,00 – 8,00	>0,999
<i>Fe</i>	240,488	217,809	0,44±0,03	-	0,91 – 22,76	>0,999
<i>Mn</i>	257,610		9,3±0,2	-	10,0 – 95,9	>0,999
<i>P</i>	177,495	178,284	0,18±0,04	0,002±0,001	0,053 – 0,50	>0,999

Поскольку *Ca, Si, Mg, Al, Fe, Mn, P, Ti, K, Na* в ШОС и *Ca, Si, Mg, Al* в марганцевой руде содержатся в виде оксидов, градуировочные функции получали в пересчете на окисную форму с помощью переводных коэффициентов (таблица 16).

Таблица 16 – Значения коэффициентов пересчета (k) элементов на оксиды

Элемент	Оксид	k	Элемент	Оксид	k
Ca	CaO	1,3992	Na	Na ₂ O	1,3480
Si	SiO ₂	2,1394	Fe	Fe ₂ O ₃	1,4297
Mg	MgO	1,6583	Mn	MnO	1,2912
Al	Al ₂ O ₃	1,8895	P	P ₂ O ₅	2,2914
K	K ₂ O	1,2046	Ti	TiO ₂	1,6685

Для улучшения воспроизводимости аналитического сигнала была изучена возможность применения в качестве внутреннего стандарта иттрия и кадмия. Применение иттрия при анализе ШОС и МнМ затруднено за счет спектрального наложения линий кальция ($\lambda_{Ca}317,933$ нм) и иттрия ($\lambda_Y317,942$ нм), а использование в качестве внутреннего стандарта кадмия позволяет существенно снизить величину относительного стандартного отклонения получаемых результатов. Так, при анализе ШОС методом внутреннего стандарта наблюдается уменьшение значения s_r при определении **CaO**, **Al₂O₃**, **Na₂O** и **Fe₂O₃** на 30%; **SiO₂**, **MgO**, **MnO** и **TiO₂** на 20%; **K₂O** и **P₂O₅** на 10%.

Поскольку разбавление растворов должно обеспечивать определение нормируемых компонентов в одной пробе с высокой чувствительностью и воспроизводимостью, при выборе степени разбавления учитывали значения относительного стандартного отклонения интенсивностей линий и коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей интенсивности сигнала от концентрации компонента. Лучшие результаты ($s_r \leq 0,09$; $R \geq 0,996$) при анализе ШОС получены при степени разбавления растворов 1:10000. Максимальные значения коэффициентов корреляции градуировочных графиков ($R \geq 0,999$) для определения компонентов в МнМ достигнуты при степени разбавления растворов 1:5000. Кроме того, при построении градуировочных зависимостей (таблица 22) для определения **CaO**, **SiO₂**, **MgO**, **Al₂O₃**, **P₂O₅** в ШОС и **CaO**, **SiO₂**, **MgO**, **Fe**, **P** в МнМ использовали суммарные значения интенсивностей двух аналитических линий, что способствовало еще более значительному снижению s_r .

5.5. Оценка правильности методик анализа ШОС и МнМ с применением стандартных образцов

Проверка правильности и прецизионности определения компонентов в ШОС была выполнена в соответствии с Рекомендациями М 24 [100] на основе воспроизведения аттестованных характеристик в СО и СО с добавками аттестованных растворов Na_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 (таблица 24). Выполнено по 50 серий измерений ($n=2$) для расчёта показателя точности Π_T , показателя повторяемости Π_r , показателя воспроизводимости $\Pi_{RЛ}$ в соответствии с уравнениями (1-3).

$$\Pi_T = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{|\bar{C}_i - C^0|}{\sigma_{RЛ}} \quad (1),$$

где C^0 – аттестованное значение массовой доли компонента в СО; C_i – среднее арифметическое результатов параллельных определений в i -той серии; $\sigma_{RЛ}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности; i – число серий измерений; k – число серий измерений.

$$\Pi_r = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{(C_{\max} - C_{\min})_i}{r} \quad (2),$$

где C_{\max} и C_{\min} – максимальный и минимальный результаты в i -ой серии измерений; r – предел повторяемости, допускаемое расхождение между результатами двух параллельных измерений.

$$\Pi_{RЛ} = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k \frac{(\bar{C}_i - \bar{\bar{C}})^2}{\sigma_{RЛ}^2}} \quad (3),$$

где \bar{C}_i – среднее арифметическое результатов параллельных определений в i -ой серии; $\bar{\bar{C}}$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений по всем сериям измерений:

$$\bar{\bar{C}} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \bar{C}_i \quad (4).$$

Нормированные значения показателей воспроизводимости σ_R для определяемых компонентов ШОС приняты в соответствии с таблицей А.4 Рекомендаций М 20 [101]. Расчет значений показателя внутрилабораторной

прецизионности $\sigma_{RЛ}$ и предела повторяемости r проводили в соответствии с уравнениями (5-7).

$$\sigma_{RЛ} = 0,84 \cdot \sigma_R \quad (5),$$

$$\sigma_r = 0,70 \cdot \sigma_R \quad (6),$$

$$r = 2,77 \cdot \sigma_r \quad (7).$$

Как следует из данных, приведенных в таблице 17, значения показателей точности не превышают допустимых значений ($P_T \leq 0,75$; $P_r \leq 0,35$; $P_{RЛ} \leq 0,85$), которые приняты в соответствии с Рекомендациями М 24 [100], следовательно, погрешность измерений соответствует регламентированным требованиям и методика анализа ШОС методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки может быть рекомендована для применения в производственных лабораториях.

Таблица 17 – Результаты определения CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5 и TiO_2 в СО шлама доменного (Ш1б), сталеплавильного (Ш4г), конвертерного (Ш5в) и флюса сварочного плавяного (Ш7в)

Компонент	СО	Содержание, % масс		Рассчитанные значения показателей, доли		
		аттестованное	найденное	P_T	P_r	$P_{RЛ}$
1	2	3	4	5	6	7
CaO	Ш7в	24,0	$24,0 \pm 0,7$	0,70	0,07	0,84
	Ш1б	38,8	$38,9 \pm 0,7$	0,62	0,06	0,82
SiO_2	Ш5в	16,0	$16,0 \pm 0,3$	0,58	0,34	0,68
	Ш1б	37,9	$37,9 \pm 0,5$	0,66	0,15	0,80
MgO	Ш5в	3,14	$3,09 \pm 0,18$	0,72	0,21	0,54
	Ш1б	9,35	$9,32 \pm 0,25$	0,67	0,17	0,82
	Ш7в	11,4	$11,3 \pm 0,4$	0,72	0,14	0,84
Al_2O_3	Ш5в	1,25	$1,24 \pm 0,12$	0,40	0,30	0,43
	Ш1б	8,48	$8,47 \pm 0,29$	0,21	0,31	0,28
Na_2O	Ш7в	1,41	$1,41 \pm 0,12$	0,65	0,33	0,79
	Ш7в*	4,41	$4,40 \pm 0,19$	0,44	0,34	0,61

Окончание таблицы 17

1	2	3	4	5	6	7
K_2O	Ш7В	0,94	$0,94 \pm 0,08$	0,45	0,33	0,55
Fe_2O_3	Ш7В	0,56	$0,56 \pm 0,05$	0,71	0,34	0,61
	Ш7В*	1,56	$1,55 \pm 0,07$	0,71	0,34	0,82
MnO	Ш16	0,22	$0,22 \pm 0,04$	0,75	0,24	0,83
	Ш7В	0,40	$0,40 \pm 0,04$	0,72	0,34	0,84
	Ш4Г	4,37	$4,37 \pm 0,13$	0,69	0,23	0,84
P_2O_5	Ш7В	0,05	$0,05 \pm 0,01$	0,74	0,35	0,84
	Ш7В*	0,35	$0,34 \pm 0,03$	0,74	0,34	0,85
	Ш4Г	1,186	$1,190 \pm 0,130$	0,67	0,08	0,85
TiO_2	Ш4Г	1,02	$1,01 \pm 0,11$	0,67	0,27	0,82

Примечание: * – образец приготовлен путем введения добавки аттестованных растворов Na_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 (0,001 г/мл) в стандартный образец Ш7В

Оценку правильности определения компонентов в МНМ осуществляли путём анализа ГСО (таблица 18).

Таблица 18 – Результаты определения компонентов в ГСО ферросиликомарганца (Ф23-1) и концентрата марганцеворудного (Р126) (n =11, P = 0,95)

Компонент	ГСО	Содержание, % масс		S_r	$t_{эксп}$
		аттестованное	найденное		
Mn	Ферросиликомарганец Ф23-1	67,53	$67,61 \pm 0,13$	0,003	2,04
Si		21,18	$21,24 \pm 0,20$	0,01	0,99
P		0,235	$0,231 \pm 0,009$	0,06	1,47
Mn	Концентрат марганцеворудный Р126	43,24	$43,20 \pm 0,12$	0,004	0,78
SiO_2		15,0	$15,1 \pm 0,2$	0,02	0,68
P		0,209	$0,205 \pm 0,010$	0,07	0,91
CaO		2,02	$2,05 \pm 0,09$	0,07	0,79
MgO		1,16	$1,14 \pm 0,06$	0,08	0,64
Al_2O_3		1,87	$1,85 \pm 0,06$	0,05	0,61
Fe	Р126*	1,56	$1,54 \pm 0,06$	0,06	0,68
Al_2O_3		6,87	$6,89 \pm 0,06$	0,013	0,88
Fe		16,56	$16,53 \pm 0,08$	0,007	0,86

Примечание: * – образец приготовлен путем введения добавки аттестованных растворов Fe и Al_2O_3 (0,001 г/мл) в стандартный образец Р126

Установлено отсутствие систематической погрешности при определении концентрации элементов методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,23$). Полученные значения s_r свидетельствуют о высокой прецизионности результатов, сравнимой с классическими химическими методами.

Глава 6. Методики АЭС ИСП анализа материалов металлургического производства после микроволновой пробоподготовки

При деструкции проб в автоклавах в условиях микроволнового нагрева для последующего атомно-эмиссионного анализа промышленных материалов использовали минимальную массу представительной пробы ($m_n = 0,1$ г), которая обеспечила количественное переведение в раствор исследуемых материалов при применении малых количеств кислот в реакционной смеси (общий объем смеси не превышал 12 см^3).

Определение V, Si, Al, Mn Cu, P, Cr в феррованадии. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г феррованадия помещали в сухие тefлоновые сосуды объемом 100 см^3 . К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 0,5 мл HF, 3 мл HCl, 1,5 мл HNO₃. Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при трехступенчатом подъеме температуры до 180°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения автоклавы охлаждали в микроволновой системе в течение 25 мин, затем на воздухе до комнатной температуры. Растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , доводили до отметки дистиллированной водой (раствор 1). Полученные растворы использовали для определения примесных элементов в феррованадии. Градуировочные графики для определения *Si, Al, Mn Cu, P, Cr* строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.). Для определения ванадия из раствора 1 отбирали 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , добавляли 1 мл раствора Y (0,001 г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой. Градуировочный график для определения V строили в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.).

Методика измерений массовых долей фосфора, ванадия и хрома (таблица 19) методом АЭС-ИСП аттестована и внесена в технологический регламент ПАО «НЛМК» (№ АМ 05757665-072-411-2016). Свидетельство об аттестации методики представлено в Приложении.

Таблица 19 – Диапазоны измерений массовых долей фосфора, ванадия и хрома в феррованадии по методике АМ 05757665-072-411-2016

Элемент	Диапазон измерений массовой доли, %
<i>Фосфор</i>	0,015 – 0,500
<i>Ванадий</i>	20,0 – 90,0
<i>Хром</i>	0,10 – 2,00

Таблица 20 – Метрологические характеристики измерения массовых долей фосфора, ванадия и хрома в феррованадии методом АЭС ИСП

Элемент	ГСО, АС	Аттестованное (расчетное) содержание, % масс	Рассчитанные значения показателей, доли		
			P_T	P_r	$P_{RЛ}$
<i>Фосфор</i>	Ф40	0,022	0,36	0,32	0,45
	Ф19В	0,059	0,38	0,24	0,42
	АС	0,300	0,52	0,33	0,55
<i>Ванадий</i>	Ф19В	42,6	0,51	0,33	0,55
	Ф40	80,1	0,53	0,33	0,53
<i>Хром</i>	Ф40	0,185	0,49	0,31	0,53
	Ф40	0,370*	0,56	0,27	0,62
	Ф19В	1,21	0,33	0,27	0,43

Примечание: * – массовая доля элемента рассчитана для массы навески ГСО, увеличенной в 2 раза в сравнении с предусмотренной методикой ($m_n = 0,2$ г)

Оценка соответствия показателей точности, повторяемости и воспроизводимости требованиям ГОСТ Р 54569 [102] выполнена на основе воспроизведения аттестованных (расчётных) характеристик в ГСО и в растворах, приготовленных на основе холостой пробы с добавками аттестованной смеси ионов фосфора (АС). Для расчёта показателей P_T , P_r и $P_{RЛ}$ выполнено по 50 серий измерений массовой доли фосфора, ванадия, хрома в ГСО и АС по два параллельных определения в каждой серии (таблица 20). Расчетные показатели не превышают допустимых значений ($P_T \leq 0,75$; $P_r \leq 0,35$; $P_{RЛ} \leq 0,85$), следовательно, удовлетворяют требованиям [102].

Определение Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn в феррониобии. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г феррониобия помещали в сухие тефлоновые сосуды объемом 100 см^3 . К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 2 мл HF, 4 мл HNO_3 . Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при двухступенчатом подъеме температуры до 110°C . Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После охлаждения автоклавов в микроволновой системе и на воздухе полученные растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см^3 , доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали (раствор 1). Полученные растворы использовали для определения *Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в феррониобии, градуировочные графики строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.). Для определения ниобия из раствора 1 отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , добавляли 1 мл раствора Cd ($0,001\text{г/мл}$), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Градуировочный график для определения *Nb* строили в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn в ферровольфраме. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферровольфрама помещали в тефлоновые сосуды объемом 100 см^3 . К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 1 мл HF, 2 мл HNO_3 . Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при монотонном подъеме температуры до 95°C . Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения автоклавы охлаждали до комнатной температуры и аккуратно вскрывали. Полученные растворы количественно переносили мерные колбы вместимостью 50 см^3 , добавляли 1 мл раствора Cd ($0,001\text{г/мл}$), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали.

Затем растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли интенсивности элементов с учетом выбранных длин волн. Градуировочные графики для определения примесных элементов строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.), а для определения вольфрама - в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение *B, Al, Si, Cu, P* в ферроборе. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферробора помещали в сухие тефлоновые сосуды, входящие в комплект микроволновой системы. К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 3 мл HF, 3 мл HCl, 3 мл HNO₃, 3 мл HClO₄. Разложение образцов осуществляли в микроволновой системе при трехступенчатом подъеме температуры до 195°C после герметизации автоклавов. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После охлаждения автоклавов в микроволновой системе в течение 25 мин, их дополнительно охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После вскрытия автоклавов растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 100 см³, добавляли 1 мл раствора Cd (0,001г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. При распылении полученных растворов в индуктивно-связанную плазму спектрометра измеряли интенсивности элементов с учетом выбранных длин волн. Градуировочные графики для определения *Si, Cu, P* строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.), а для определения *B* и *Al* - в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение *Si, Ca, Al, P* в силикокальции. Для проведения анализа в сухой тефлоновый сосуд вместимостью 100 см³ помещали $0,1000 \pm 0,0002$ г силикокальция и $2,00 \pm 0,50$ г борной кислоты. Содержимое сосуда перемешивали стеклянной палочкой до однородного состояния. Затем к навескам добавляли 7 мл смеси HF:HCl (1:1) и 2 мл HNO₃. Автоклавы герметизировали, помещали в

микроволновую систему и проводили разложение образцов при двухступенчатом подъеме температуры до 140°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После охлаждения автоклавов до комнатной температуры и их аккуратной разгерметизации проводили количественное переведение растворов в мерные колбы вместимостью 100 см³, добавление 1 мл раствора Cd (0,001г/мл), и доведение до отметки дистиллированной водой. Полученные растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра для измерения абсолютных (для *Al* и *P*) и относительных интенсивностей элементов (для *Si* и *Ca*) с учетом выбранных длин волн. Градуировочные графики строили в координатах интенсивность – концентрация (% масс.).

Методика определения массовых долей *Si*, *Ca* в силикокальции (таблица 21) аттестована на предприятии (АМ 05757665-252-004-2017) и внесена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений» (ФР.1.31.2017.28287). Свидетельство об аттестации методики представлено в Приложении.

Таблица 21 - Диапазоны измерений массовых долей кремния и кальция в силикокальции по методике АМ 05757665-252-004-2017

Определяемые элементы	Диапазон измерения массовой доли, %
<i>Кремний</i>	30,0 – 80,0
<i>Кальций</i>	10,0 – 50,0

Расчёт характеристик погрешности, пределов и нормативов контроля методики выполнен в соответствии с требованиями [100] на основе воспроизведения аттестованных (расчётных) характеристик в ГСО и в растворах, приготовленных на основе холостой пробы с добавками аттестованной смеси ионов кремния (АС I) и кальция (АС II). Полученные значения подтверждают соответствие разработанной методики предъявляемым требованиям (таблица 22).

Таблица 22 – Результаты оценки пригодности методики АМ 05757665-252-004-2017 ($P_T \leq 0,75$; $P_r \leq 0,35$; $P_{Rл} \leq 0,85$)

Элемент	ГСО, АС	Аттестованное (расчетное) содержание, % масс	Рассчитанные значения показателей, доли		
			P_T	P_r	$P_{Rл}$
<i>Кремний</i>	АС I	40,0	0,46	0,25	0,53
	Ф266	59,5	0,51	0,12	0,59
<i>Кальций</i>	АС II	15,0	0,47	0,25	0,53
	Ф266	29,9	0,68	0,23	0,79

Определение *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в ферротитане. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферротитана помещали в тефлоновые сосуды объемом 100 см^3 . К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 0,5 мл HF, 3 мл HCl, 2 мл H₂SO₄. Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при двухступенчатом подъеме температуры до 140°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения первого этапа автоклавы охлаждали, аккуратно открывали и добавляли 2 мл HNO₃. Затем герметизировали автоклавы и монотонно нагревали до 100°C. После охлаждения автоклавов до комнатной температуры растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 250 см^3 , доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали (раствор 1). Полученные растворы использовали для определения примесных элементов в ферротитане. Градуировочные графики для определения *Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.). Для определения титана из раствора 1 отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , добавляли 1 мл раствора Y (0,001г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Градуировочный график для определения *Ti* строили в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Акт апробации

разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение Ni, Fe, Cu, Co, As в ферроникеле. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферроникеля помещали в сухие тефлоновые сосуды и последовательно добавляли 5 мл HNO_3 (1:1), 2 мл H_2SO_4 . Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при одноступенчатом подъеме температуры до 110°C . Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения автоклавы охлаждали до комнатной температуры сначала в микроволновой системе, затем на воздухе и количественно переносили растворы в мерные колбы вместимостью 250 см^3 , добавляли 1 мл раствора Y ($0,001 \text{ г/мл}$), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли относительные интенсивности Ni, Fe, Cu, Co, As на выбранных длинах волн. Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферросиликоциркония помещали в тефлоновые сосуды, входящие в комплект микроволновой системы. К навескам последовательно, с учетом плотности, добавляли 1 мл HF, 2 мл HNO_3 . После герметизации автоклавы помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при монотонном подъеме температуры до 110°C . Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения автоклавы охлаждали в микроволновой системе в течение 25 мин, затем на воздухе до комнатной температуры. После охлаждения полученные растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 250 см^3 , доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли абсолютные интенсивности элементов на выбранных

длинах волн. Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение *Si, Cr, P* в ферросиликохроме. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г ферросиликохрома помещали в сухие тефлоновые сосуды объемом 100 см³. К навескам последовательно, с учетом возрастания плотности, добавляли 1 мл HF, 2 мл HCl, 1 мл H₂SO₄. Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при двухступенчатом подъеме температуры до 160°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После завершения программы разложения первого этапа автоклавы охлаждали, аккуратно открывали и добавляли 2 мл HNO₃. Затем герметизировали автоклавы и монотонно нагревали до 100°C. После охлаждения автоклавов до комнатной температуры растворы количественно переносили в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали (раствор 1). Из раствора 1 отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляли 1 мл раствора Cd (0,001г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли интенсивности элементов с учетом выбранных длин волн. Градуировочный график для определения *P* строили в координатах абсолютная интенсивность – концентрация (% масс.), а для определения *Si* и *Cr* - в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение *Mn, Si, P* в ферросиликомаранце, *Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃* в марганцевой руде. Для проведения анализа $0,1000 \pm 0,0002$ г марганецсодержащих материалов помещали в тефлоновые сосуды. К навескам последовательно добавляли 1 мл HF, 3 мл HCl, 2 мл HNO₃, 2 мл H₂SO₄. Автоклавы герметизировали и проводили разложение образцов в микроволновой системе при двухступенчатом подъеме температуры до 165°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу.

После завершения программы разложения автоклавы охлаждали в микроволновой системе в течение 25 мин, затем на воздухе до комнатной температуры и количественно переносили растворы в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Из полученных растворов отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляли 1 мл раствора Cd (0,001г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли относительные интенсивности элементов с учетом выбранных длин волн. Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

Определение CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MnO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂ в ШОС. Для проведения анализа в сухой тефлоновый сосуд помещали 0,1000 ± 0,0002 г ШОС и 2,00 ± 0,50 г борной кислоты. Содержимое сосуда перемешивали стеклянной палочкой до однородного состояния. Затем к навескам добавляли 7 мл смеси HF:HCl (1:1) и 2 мл HNO₃. Автоклавы герметизировали, помещали в микроволновую систему и проводили разложение образцов при двухступенчатом подъеме температуры до 165°C. Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили стандартные образцы и холостую пробу. После охлаждения автоклавов их аккуратно открывали и количественно переносили растворы в мерные колбы вместимостью 100 см³. Из полученных растворов отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляли 1 мл раствора Cd (0,001г/мл), доводили до отметки дистиллированной водой и перемешивали. Растворы распыляли в индуктивно-связанную плазму спектрометра и измеряли относительные интенсивности элементов с учетом выбранных длин волн. Акт апробации разработанной методики на металлургическом предприятии представлен в Приложении.

6.1. Апробация разработанных методик АЭС ИСП анализа промышленных материалов после микроволновой пробоподготовки

6.1.1. Анализ производственных образцов ферросплавов методом АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой

Разработанные АЭС ИСП методики определения нормируемых компонентов апробированы при анализе производственных образцов феррованадия марок *FeV80*, *ФВд40УО75*; феррониобия марок *ФН658*, *FERRONIOBIUM*; ферровольфрама марок *ФВ65* и *ФВ70*; ферробора марки *ФБ12*; силикокальция марок *СК-15*, *СК-30* и проволока с наполнителем «*силикокальций*»; ферротитана марок *ФТu70С0.5*, *ФТu70С1*; ферросиликохрома марки *ФСХ40*. Результаты анализа ферросплавов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными с помощью ГОСТИрованных методов (таблица 1).

Таблица 23 - Результаты определения нормируемых элементов в ферросплавах по стандартным и разработанным методикам (n=11; P=0,95)

Образец	Компонент	Стандартный метод *		АЭС ИСП		t _{эксп}	F _{эксп}
		$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s _r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s _r		
1	2	3	4	5	6	7	8
Феррованадий							
ФВдУО45	V	47,0 ± 0,3	0,009	47,1 ± 0,3	0,009	0,59	1,07
	Si	1,75 ± 0,05	0,04	1,77 ± 0,05	0,04	0,69	1,09
	Al	0,102 ± 0,003	0,04	0,104 ± 0,003	0,04	1,05	1,00
	P	0,055 ± 0,002	0,05	0,055 ± 0,002	0,04	0,19	1,44
	Mn	2,91 ± 0,05	0,02	2,89 ± 0,05	0,02	0,66	1,18
	Cu	0,196 ± 0,005	0,04	0,192 ± 0,004	0,03	1,39	1,56
	Cr	0,229 ± 0,006	0,03	0,224 ± 0,006	0,04	1,38	1,15

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8
FeV80	V	$79,2 \pm 0,4$	0,008	$79,5 \pm 0,4$	0,008	0,95	1,16
	Si	$0,87 \pm 0,03$	0,05	$0,88 \pm 0,03$	0,05	0,51	1,15
	Al	$1,06 \pm 0,04$	0,06	$1,03 \pm 0,03$	0,05	1,33	1,33
	P	$0,045 \pm 0,002$	0,05	$0,046 \pm 0,002$	0,05	0,43	1,15
	Mn	$1,85 \pm 0,04$	0,03	$1,82 \pm 0,04$	0,03	1,26	1,31
	Cu	$0,073 \pm 0,002$	0,05	$0,072 \pm 0,002$	0,05	0,55	1,19
	Cr	$0,244 \pm 0,007$	0,04	$0,245 \pm 0,006$	0,04	0,25	1,06
Феррониобий							
ФН658	Nb	$57,1 \pm 0,3$	0,008	$56,9 \pm 0,3$	0,007	0,55	1,23
	Ta			$0,242 \pm 0,005$	0,03		
	Si	$0,82 \pm 0,02$	0,03	$0,81 \pm 0,02$	0,04	0,91	1,00
	Al	$2,75 \pm 0,08$	0,04	$2,72 \pm 0,08$	0,04	0,61	1,14
	P	$0,139 \pm 0,002$	0,02	$0,138 \pm 0,002$	0,02	0,55	1,00
	Ti	$0,43 \pm 0,01$	0,03	$0,44 \pm 0,01$	0,03	0,83	1,23
	Sn	$0,0132 \pm 0,0004$	0,05	$0,0135 \pm 0,0004$	0,04	1,26	1,31
Ferro- niobium	Nb	$66,2 \pm 0,5$	0,01	$65,8 \pm 0,4$	0,009	1,06	1,64
	Ta			$0,453 \pm 0,009$	0,03		
	Si	$0,70 \pm 0,02$	0,04	$0,69 \pm 0,02$	0,04	1,36	1,11
	Al	$1,22 \pm 0,04$	0,04	$1,24 \pm 0,04$	0,04	0,90	1,00
	P	$0,145 \pm 0,002$	0,02	$0,146 \pm 0,002$	0,02	0,35	1,31
	Ti	$0,86 \pm 0,01$	0,02	$0,86 \pm 0,01$	0,02	0,90	1,00
	Sn	$0,068 \pm 0,002$	0,03	$0,068 \pm 0,002$	0,03	0,65	1,15
Ферробор							
ФБ12	B	$12,6 \pm 0,2$	0,02	$12,5 \pm 0,2$	0,02	1,11	0,81
	Al	$4,52 \pm 0,07$	0,02	$4,58 \pm 0,09$	0,03	1,65	1,17
	Si	$3,42 \pm 0,04$	0,02	$3,47 \pm 0,05$	0,02	1,56	1,74
	Cu	$0,81 \pm 0,03$	0,06	$0,82 \pm 0,02$	0,04	2,25	0,62
	P	$0,025 \pm 0,001$	0,06	$0,024 \pm 0,001$	0,06	1,23	1,65

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8
Ферровольфрам							
ФВ65	W	71,7 ± 0,3	0,007	71,3 ± 0,2	0,005	1,78	1,77
	Mo	0,045 ± 0,002	0,07	0,046 ± 0,002	0,06	1,17	0,26
	Mn	0,61 ± 0,02	0,05	0,59 ± 0,02	0,06	1,25	1,46
	Si	0,50 ± 0,03	0,09	0,47 ± 0,02	0,07	2,24	1,87
	P	0,034 ± 0,002	0,09	0,033 ± 0,001	0,06	2,41	0,79
	Cu	0,093 ± 0,002	0,03	0,095 ± 0,001	0,02	2,34	1,83
	As	0,038 ± 0,001	0,04	0,036 ± 0,002	0,06	2,23	1,96
	Sn	0,033 ± 0,002	0,07	0,032 ± 0,001	0,05	2,25	1,36
ФВ70	W	73,2 ± 0,2	0,005	73,4 ± 0,2	0,004	1,32	1,71
	Mo	0,024 ± 0,001	0,06	0,025 ± 0,001	0,04	1,50	1,96
	Mn	0,37 ± 0,01	0,03	0,38 ± 0,01	0,02	1,23	1,80
	Si	0,45 ± 0,02	0,07	0,45 ± 0,01	0,06	1,13	0,21
	P	0,035 ± 0,001	0,03	0,034 ± 0,001	0,02	1,89	1,76
	Cu	0,037 ± 0,001	0,05	0,039 ± 0,001	0,05	1,05	1,98
	As	0,042 ± 0,001	0,03	0,041 ± 0,001	0,03	1,25	1,51
	Sn	0,019 ± 0,001	0,04	0,019 ± 0,001	0,05	1,94	0,51
Ферротитан							
ФТн70С1	Ti	69,7 ± 0,2	0,003	69,5 ± 0,2	0,004	1,59	1,61
	Si	0,40 ± 0,01	0,04	0,38 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	P	0,030 ± 0,001	0,04	0,029 ± 0,001	0,05	1,97	1,44
	Al	3,62 ± 0,02	0,008	3,60 ± 0,02	0,007	1,06	1,72
	Cu	0,122 ± 0,001	0,02	0,120 ± 0,001	0,02	1,14	1,91
	Mo	0,60 ± 0,01	0,02	0,62 ± 0,01	0,02	1,10	2,08
	V	1,03 ± 0,02	0,03	1,05 ± 0,02	0,03	1,13	1,40
	Sn	0,064 ± 0,001	0,02	0,063 ± 0,001	0,02	1,65	1,98
	Zr	0,103 ± 0,002	0,03	0,105 ± 0,002	0,04	1,22	1,04

Окончание таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8
ФТн70С0.5	Ti	73,5 ± 0,1	0,002	73,7 ± 0,2	0,003	1,83	1,81
	Si	0,20 ± 0,01	0,05	0,19 ± 0,01	0,05	1,31	1,68
	Al	2,12 ± 0,04	0,02	2,10 ± 0,02	0,02	2,32	1,15
	Cu	0,039 ± 0,001	0,04	0,038 ± 0,001	0,04	1,49	1,81
	Mo	0,43 ± 0,01	0,04	0,45 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	V	0,46 ± 0,01	0,04	0,44 ± 0,02	0,04	1,81	1,91
	Sn	0,028 ± 0,001	0,03	0,029 ± 0,001	0,03	1,00	1,71
	Zr	0,108 ± 0,002	0,02	0,110 ± 0,002	0,03	2,01	1,60
Ферросиликохром							
ФСХ40	Si	35,2 ± 0,1	0,004	35,0 ± 0,1	0,005	1,25	1,95
	Cr	40,43 ± 0,12	0,004	40,55 ± 0,08	0,003	2,36	1,85
	P	0,040 ± 0,001	0,05	0,039 ± 0,001	0,04	1,83	1,36
Силикокальций							
СК15	Si	51,6 ± 0,2	0,006	51,3 ± 0,2	0,006	1,11	0,24
	Ca	21,4 ± 0,1	0,005	21,3 ± 0,1	0,005	1,23	1,97
	Al	0,70 ± 0,04	0,08	0,68 ± 0,06	0,06	2,15	1,03
	P	0,012 ± 0,001	0,09	0,011 ± 0,001	0,09	1,03	1,89
СК30	Si	57,5 ± 0,2	0,006	57,3 ± 0,2	0,005	1,11	1,90
	Ca	31,0 ± 0,2	0,007	30,9 ± 0,1	0,006	1,49	1,97
	Al	2,01 ± 0,04	0,03	1,99 ± 0,03	0,02	1,23	0,62
	P	0,044 ± 0,003	0,09	0,041 ± 0,002	0,07	2,56	1,92
Наполнитель	Si	54,9 ± 0,4	0,009	55,3 ± 0,3	0,007	1,59	1,28
	Ca	27,1 ± 0,3	0,01	26,9 ± 0,2	0,009	2,36	0,85
	Al	1,99 ± 0,06	0,04	2,01 ± 0,04	0,03	1,59	0,53
	P	0,043 ± 0,002	0,06	0,041 ± 0,001	0,05	1,32	1,97
Примечание * - анализ ФВд проводили по ГОСТ 13217, анализ ФНб – по ГОСТ 15933, анализ ФБ – по ГОСТ 14021, анализ ФВ – по ГОСТ 14638, анализ ФТн – по ГОСТ 14250, анализ ФСХ – по ГОСТ 13201, анализ СК – по ГОСТ 14858.							

Сравнение дисперсий и средних результатов анализа анализируемых проб (таблица 23) по критерию Фишера не выявило значимых расхождений между ними, что свидетельствует о принадлежности результатов одной генеральной совокупности ($F_{\text{табл}} = 2,98 > F_{\text{эксп}}$), а применение модифицированного теста Стьюдента показала отсутствие систематической погрешности и подтвердила правильность определения нормируемых компонентов в ферросплавах по разработанным методикам ($t_{\text{табл}} = 2,23 > t_{\text{эксп}}$).

Как видно из приведенных данных (таблица 23), значения относительного стандартного отклонения при определении элементов по разработанным методикам, как правило, не превышают s_r для стандартных методов анализа, что говорит о высокой прецизионности полученных результатов. Отмечено улучшение воспроизводимости результатов анализа силикокальция по предложенной методике, связанное со значительным упрощением процедуры пробоподготовки и минимизацией возможных загрязнений анализируемой пробы. Поскольку высокой трудоемкостью характеризуется фотометрический метод определения фосфора в ферросплавах, результаты атомно-эмиссионного определения данного элемента в ферросплавах также чаще всего отличаются лучшими метрологическими показателями. Также и определение матричных элементов ферросплавов возможно с лучшей воспроизводимостью по сравнению с ГОСТИрованными методиками (W в ферровольфраме и Cr в ферросилихроме). Однако отмечено незначительное снижение воспроизводимости при определении Ti в ферротитане и Si в ферросилихроме, в то время как рассчитанные значения доверительных интервалов не превышают показателей точности стандартных методик. К тому же при анализе феррониобия стандартным гравиметрическим методом (ГОСТ 15933) возможно определение только суммарной концентрации **Nb** и **Ta**, регламентированной отечественными ГСО. Применение для градуировки спектрометра европейских СО с аттестованным разделением индивидуальными элементами позволило разработать новую методику АЭС ИСП анализа феррониобия.

6.1.2. АЭС ИСП анализ производственных образцов ШОС и МнМ после микроволновой пробоподготовки

Разработанные методики определения *CaO*, *SiO₂*, *MgO*, *Al₂O₃*, *K₂O*, *Na₂O*, *MnO*, *Fe₂O₃*, *P₂O₅*, *TiO₂* в ШОС; *Mn*, *Si*, *P* в ферросиликомарганце и *Mn*, *SiO₂*, *P*, *Fe*, *CaO*, *MgO*, *Al₂O₃* в марганцевой руде апробированы при анализе ШОС марок Melubir 9563, AccuthermST-SP/235AL4D, AlsifluxGS-C7, SRCP015, SRCP173P; ферросиликомарганца марки FeMnSi18; марганцевой руды производства ООО «СТМ-групп» (таблица 24).

Таблица 24 - Результаты определения компонентов в ШОС и МнМ по стандартным и разработанным методикам (n=11; P=0,95)

Образец	Компонент	Стандартный метод *		АЭС ИСП		t _{эксп}	F _{эксп}
		$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s _r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s _r		
1	2	3	4	5	6	7	8
ШОС							
Melubir 9563	CaO	32,5 ± 0,7	0,03	32,7 ± 0,7	0,03	1,00	0,45
	SiO ₂	28,8 ± 0,5	0,03	28,4 ± 0,6	0,03	1,44	1,14
	MgO	1,84 ± 0,07	0,06	1,89 ± 0,08	0,06	1,31	1,05
	Al ₂ O ₃	8,27 ± 0,29	0,05	8,37 ± 0,3	0,05	1,07	0,53
	K ₂ O	0,41 ± 0,02	0,07	0,42 ± 0,02	0,07	1,00	0,79
	Na ₂ O	5,6 ± 0,2	0,05	5,4 ± 0,2	0,06	1,00	1,58
	Fe ₂ O ₃	1,65 ± 0,02	0,02	1,63 ± 0,03	0,03	1,25	1,09
	P ₂ O ₅	0,25 ± 0,01	0,05	0,24 ± 0,01	0,07	1,47	1,62
	TiO ₂	0,35 ± 0,02	0,07	0,33 ± 0,02	0,07	1,17	1,37
AccuthermST-SP/235 AL4D	CaO	21,1 ± 0,7	0,05	21,4 ± 0,6	0,04	1,36	0,73
	SiO ₂	36,7 ± 0,5	0,02	36,3 ± 0,6	0,03	1,44	1,14
	MgO	1,00 ± 0,04	0,06	1,02 ± 0,04	0,06	1,00	0,79
	Al ₂ O ₃	4,30 ± 0,19	0,07	4,39 ± 0,20	0,07	1,11	0,73
	K ₂ O	0,42 ± 0,01	0,04	0,43 ± 0,01	0,04	1,00	1,58

Продолжение таблицы 24

1	2	3	4	5	6	7	8
AccuthermST-SP/235 AL4D	Na ₂ O	10,8 ± 0,4	0,06	11,0 ± 0,5	0,07	1,56	0,70
	MnO	6,48 ± 0,02	0,005	6,50 ± 0,02	0,005	0,99	1,67
	Fe ₂ O ₃	1,27 ± 0,02	0,02	1,29 ± 0,02	0,03	1,29	1,75
	TiO ₂	0,12 ± 0,01	0,09	0,13 ± 0,01	0,09	1,06	1,48
AlsifluxGS-C7	CaO	28,2 ± 0,7	0,04	28,0 ± 0,6	0,03	1,36	0,48
	SiO ₂	31,5 ± 0,4	0,03	31,1 ± 0,6	0,03	2,25	1,24
	MgO	3,64 ± 0,15	0,06	3,76 ± 0,17	0,07	1,28	1,18
	Al ₂ O ₃	4,68 ± 0,20	0,06	4,80 ± 0,20	0,06	1,00	0,95
	K ₂ O	0,29 ± 0,01	0,05	0,28 ± 0,01	0,05	1,00	1,58
	Na ₂ O	9,0 ± 0,3	0,05	8,8 ± 0,4	0,07	1,78	0,89
	MnO	0,43 ± 0,02	0,07	0,41 ± 0,02	0,06	1,95	1,58
	Fe ₂ O ₃	1,67 ± 0,02	0,02	1,70 ± 0,03	0,03	1,85	1,47
SRCP015	CaO	26,0 ± 0,7	0,04	25,8 ± 0,6	0,04	1,36	0,48
	SiO ₂	30,9 ± 0,6	0,03	31,3 ± 0,6	0,03	1,00	1,05
	MgO	4,97 ± 0,18	0,05	4,92 ± 0,20	0,06	1,23	0,42
	Al ₂ O ₃	5,38 ± 0,25	0,07	5,23 ± 0,24	0,07	1,09	0,97
	K ₂ O	0,52 ± 0,01	0,03	0,51 ± 0,01	0,03	1,00	1,58
	Na ₂ O	11,6 ± 0,4	0,05	11,5 ± 0,5	0,07	1,56	0,35
	Fe ₂ O ₃	1,45 ± 0,02	0,04	1,44 ± 0,02	0,03	1,07	0,95
SRCP173P	CaO	36,7 ± 0,7	0,03	36,5 ± 0,6	0,03	1,36	0,48
	SiO ₂	29,2 ± 0,5	0,03	28,8 ± 0,5	0,03	1,00	1,26
	MgO	2,46 ± 0,10	0,06	2,52 ± 0,11	0,07	1,21	0,90
	Al ₂ O ₃	3,56 ± 0,16	0,07	3,68 ± 0,17	0,07	1,13	1,15
	K ₂ O	0,21 ± 0,01	0,07	0,20 ± 0,01	0,07	1,00	1,58
	Na ₂ O	8,4 ± 0,3	0,05	8,3 ± 0,4	0,07	1,78	0,45
	MnO	0,27 ± 0,02	0,08	0,28 ± 0,01	0,07	1,42	0,81
	Fe ₂ O ₃	1,40 ± 0,02	0,02	1,42 ± 0,02	0,02	1,89	1,68

Окончание таблицы 24

1	2	3	4	5	6	7	8
Ферросиликомарганец							
FeMnSi18	Mn	74,5 ± 0,1	0,002	74,6 ± 0,1	0,002	1,65	1,30
	Si	18,6 ± 0,1	0,01	18,4 ± 0,2	0,01	1,33	1,73
	P	0,31 ± 0,02	0,08	0,30 ± 0,01	0,06	1,60	1,15
Марганцевая руда							
ООО «СТМ- групп»	Mn	23,8 ± 0,4	0,02	23,7 ± 0,3	0,02	1,20	0,63
	SiO ₂	17,1 ± 0,3	0,03	17,2 ± 0,2	0,02	2,49	0,45
	P	0,075 ± 0,004	0,08	0,071 ± 0,004	0,09	1,00	1,77
	Fe	21,0 ± 0,4	0,02	20,8 ± 0,3	0,02	1,12	1,21
	CaO	2,15 ± 0,08	0,06	2,21 ± 0,08	0,06	1,02	1,16
	MgO	0,41 ± 0,01	0,04	0,40 ± 0,01	0,05	1,41	1,15
	Al ₂ O ₃	7,15 ± 0,05	0,011	7,18 ± 0,04	0,009	1,48	1,00
Примечание * - анализ ШОС проводили по ГОСТ 2642, анализ ФСМн – по ГОСТ 16591, анализ марганцевой руды - по ГОСТ 22772, ГОСТ 24937.							

Результаты определения нормируемых элементов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными стандартными методами. Сравнение дисперсий с применением критерия Фишера не показало значимых расхождений, что свидетельствует о случайном характере различия в воспроизводимости ГОСТированных и разработанных методик. Проверка правильности определения по модифицированному тесту Стьюдента свидетельствует о равнозначности полученных данных и об отсутствии систематической погрешности.

6.1.3. Сравнительная характеристика разработанных и стандартных методик анализа ферросплавов, ШОС и МнМ

Комплекс разработанных методик включает разложение материалов металлургического производства при микроволновом нагреве в герметичных автоклавах и последующее определение нормируемых компонентов методом АЭС ИСП. Применение микроволнового разложения позволяет значительно сократить время переведения пробы в раствор (до 3 – 5 ч), уменьшить перечень и объем применяемых реактивов. Использование метода АЭС ИСП сокращает суммарное время анализа исследуемых материалов (таблица 25) за счет одновременного определения нормируемых компонентов, а также за счет исключения длительных и трудоемких стадий разделения и маскирования мешающих компонентов, используемых в ГОСТированных методах.

Таблица 25 – Сравнительная характеристика стандартных и разработанных методик анализа

Образец	Продолжительность анализа, ч		Масса пробы для анализа, г		Объем концентрированных кислот, мл	
	Стандартный метод	АЭС ИСП	Стандартный метод	АЭС ИСП	Стандартный метод	АЭС ИСП
ФВд	96	8	3,85	0,1	142	5
ФНб	112		3,1		134	6
ФВ	144		3,55		661	3
ФБ	80		2,75		225	12
СК	72		1,5		265	9
ФТи	144		10,35		137	8,5
ФСЦр	88		1,9		180	8
ФСХ	56		1,25		220	6
МнМ	128		4,65		442	8
ШОС	104		1,65		151	9

Так, например, разработанная методика анализа силикокальция позволяет сократить время проведения анализа в 9 раз, исключить применение платиновой посуды, рекомендованной ГОСТИрованными методами для разложения ферросплава. При определении нормируемых элементов в ферроборе методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки исключаются такие стадии проведения анализа, как сплавление пробы в высокотемпературных муфельных печах, неоднократное упаривание, а также уменьшается необходимая для анализа масса навески образца, и сокращается общая продолжительность анализа в 10 раз.

IV ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление современного аналитического оборудования для спектрального анализа должно служить предпосылкой для широкого внедрения методик многоэлементного анализа промышленных материалов, которые в сочетании с микроволновой пробоподготовкой являются основой для повышения прецизионности, экономичности и экспрессности анализа. К сожалению до сих пор в производственных лабораториях предприятий для анализа многих ферросплавов, шлаковых и рудных материалов применяют стандартные методы гравиметрии, титриметрии, фотометрии и ААС, рекомендованные ГОСТИрованными методиками. Несмотря на то, что такие методы анализа аттестованы и включены в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений», существует необходимость пересмотра ГОСТ и ТУ, направленного на применение современного оборудования для анализа промышленных материалов.

По результатам проведенных исследований в данной работе сформулированы следующие **выводы**:

1. Обоснованы составы кислотных смесей и температурно-временные режимы микроволнового нагрева автоклава для полного перевода в раствор ферросплавов, ШОС и марганецсодержащих руд при использовании минимальных объемов концентрированных кислот ($\leq 12 \text{ см}^3$) за минимальный промежуток времени (8 – 33 мин). Для растворения материалов, содержащих значительные количества кремния и кальция (силикокальций, ШОС), удержания кремния в растворе и предотвращения выпадения фторидных комплексов кальция предложено использовать борфторводородную кислоту, получаемую непосредственно в автоклаве. При пробоподготовке ферротитана и ферросиликохрома введение азотной кислоты в реакционную смесь предложено проводить лишь на втором этапе микроволнового разложения из-за пассивации титана и хрома. Показана эффективность применения ступенчатого микроволнового нагрева, обеспечивающего плавный подъем температуры без

разгерметизации автоклава за счет повышенного газообразования. Установлено, что микроволновое разложение образцов до 110°C возможно при одноступенчатом нагреве автоклава, при разложении до 140-165°C эффективным является двухступенчатый нагрев, при разложении свыше 165°C перспективно использовать трехступенчатый нагрев автоклава. Только при разложении феррониобия нагрев до 110°C рекомендовано осуществлять в две ступени для предотвращения вскрытия автоклава.

2. Оптимизированы условия атомно-эмиссионного определения *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в феррованадии, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в феррониобии, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в ферровольфраме, *B, Al, Si, Cu, P* в ферроборе, *Si, Ca, Al, P* в силикокальции, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в ферротитане, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в ферроникеле, *Zr, Si, Al, P, Cu* в ферросиликоцирконии, *Si, Cr, P* в ферросиликохроме после микроволновой пробоподготовки. Изучено влияние помех спектрального и неспектрального характера на результаты анализа промышленных материалов. Установлены степени разбавления растворов для надежного определения микро- и макрокомпонентов. Оценена возможность применения метода внутреннего стандарта для повышения правильности определения компонентов индустриальных материалов, прецизионности определения *W, Ca, B, Ni, Co, Zr* в ферросплавах; *Si* в силикокальции, ферросиликохроме, ферровольфраме, ферроборе, ферросиликоцирконии, ферротитане; *Al* в ферроборе, ферроникеле, силикокальции, ферросиликоцирконии, ферротитане; *Cu* в ферроникеле, ферровольфраме, ферросиликоцирконии, ферротитане; *P* в ферровольфраме, силикокальции, ферроборе, ферросиликоцирконии, ферросиликохроме, ферротитане; *Cr* в ферросиликохроме; *Ti* в ферротитане; *V* в феррованадии по суммарным значениям интенсивностей двух аналитических линий.

3. Изучены особенности градуировки спектрометра при анализе ШОС и МнМ по стандартным образцам, имеющим близкий химический состав: шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных, флюсов сварочных плавящихся при анализе ШОС и марганца металлического, ферромарганца, концентрата

марганцеворудного, флюса сварочного плавящего при анализе МнМ. Обосновано применение в качестве внутреннего стандарта кадмия. Расчетные значения показателя точности P_T , показателя повторяемости P_r , показателя воспроизводимости $P_{Rл}$, полученные в соответствии с Рекомендациями М 24 ИСО для анализа ШОС, подтвердили соответствие погрешности измерений регламентированным требованиям.

4. Разработаны методики анализа ферросплавов, ШОС и рудных материалов методом АЭС ИСП, включающие микроволновое разложение образцов в автоклаве. Методики атомно-эмиссионного анализа феррованадия, феррониобия, ферровольфрама, ферробора, силикокальция, ферротитана, ферросиликохрома, ферросиликомарганца, ШОС и марганцевой руды апробированы при анализе производственных образцов в лаборатории металлургического предприятия, характеризуются высокой прецизионностью и правильностью. Микроволновая пробоподготовка образцов в сочетании с многоэлементным АЭС ИСП методом анализа приводит к существенному сокращению продолжительности анализа. Методика определения *Si, Ca* (ФР.1.31.2017.28287) в силикокальции методом АЭС ИСП внесена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений». Методика определения *V, P, Cr* в феррованадии включена в технологический регламент предприятия (АМ 05757665-072-411-2016) и успешно внедрена в практику лабораторий ПАО «НЛМК».

У СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГОСТ	Государственный стандарт
ТУ	Технические условия
ААС	Атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС ИСП	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
СК	Силикокальций
ФСМн	Ферросиликомарганец
ФНб	Феррониобий
ФВ	Ферровольфрам
ФТи	Ферротитан
РФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
ФВд	Феррованадий
ШОС	Шлакообразующие смеси
ФБ	Ферробор
ФН	Ферроникель
ФСЦр	Ферросиликоцирконий
ФСХ	Ферросиликохром
МнМ	Марганецсодержащие материалы
СО	Стандартный образец
АС	Аттестованная смесь

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чапала Ю.И. Ферросплавы, модификаторы и лигатуры в литейном производстве / Ю.И. Чапала, Н.Е. Горелик // Метотехника. – 2018. – 15 с.
2. Хайстеркамп Ф. Ниобийсодержащие низколегированные стали / Ф. Хайстеркамп, К. Хулка, Ю.Н. Матросов и др. – М.: Интернет инжиниринг, 1999. – 90 с.
3. Голиков И. Н. Ванадий в стали / И.Н. Голиков, М.И. Гольдштейн, И.И. Мурзин – М.: Металлургия, 1996. – 291 с.
4. Исследовательская группа «Инфомайн» Обзор рынков продуктов глубокой переработки вольфрамовых концентратов в России – М.: ООО «Инфомайн», 2016. – 117 с.
5. Гизатулин Р.А. Технология комплексной обработки металла на выпуске кальцием и алюминием / Р.А. Гизатулин, Д.В. Валуев, Ч.В. Едешева // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – 107 с.
6. Способ получения борсодержащего сплава для легирования стали: пат. 2365467 РФ: МПК В22F 3/23, С22С 35/00, С22С 1/05 / И.М. Шатохин, М.Х. Зиатдинов, В.А. Бигеев и др. – заявка № 2007125940/02, 09.07.2007; опубл. 27.08.2009, Бюл. №24. – 9 с.
7. Резник И.Д. Никель. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд / И. Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М Шнеерсон. – Москва: ООО «Наука и технология», 2001. – 486 с.
8. Мизин В.Г. Ферросплавы. Справочник. - М.: Металлургия, 1992. - 413 с.
9. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.Р. Лякишев, Б.И. Емлин. - М.: Металлургия, 1998. – 784 с.
10. Evans E.H. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / E.H. Evans, M. Horstwood, J. Pisonero et. al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – Vol. 28. – P. 779-801.

11. Clough R. Atomic spectrometry update: Elemental speciation / R. Clough, L.R. Drennan-Harris, C. F. Harrington et. al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – Vol. 27. – P. 1185-1225.
12. Carter S. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / S. Carter, A.S. Fisher, M.W. Hinds et. al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – Vol. 27. – P. 2003-2054.
13. West M. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts et. al. // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – Vol. 27. – P. 1603-1645.
14. Butcher D. J. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry / D. J. Butcher // *Applied Spectroscopy Reviews.* – 2013. - Vol. 48. – P. 261–328/
15. Адамович Н.Н. Метод LA-ICP-MS в минералого-геохимических исследованиях: методические аспекты / Н.Н. Адамович, С.В. Палесский, С.Л. Вотяков // тезисы докладов XI Всероссийского петрографического совещания. – 2010. – Екатеринбург. – С. 32-33.
16. Светов С.А. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов / С.А. Светов, А.В. Степанова, С.Ю. Чаженгина и др. // *Труды Карельского научного центра РАН.* – 2015. – № 7. – С. 54-73.
17. Rutherford R.T. Ferro-Alloy Analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry / R.T. Rutherford // *X-ray spectrometry.* – 1995. – № 3. – P. 109-114.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
19. Арапова Т.М. Применение рентгеновского спектрометра ARL 8420 XRF для анализа ферротитана и феррофосфора / Т.М. Арапова, Л.В. Михайлова, Н.В. Архипова // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2007. – Т. 73. – № 2. – С. 14-17.

20. Волков А.И. Рентгенофлуоресцентный анализ спрессованных проб ферросиликомарганца / А.И. Волков, К.Б. Осипов, А.Н. Серегин // Спектрометрические методы анализа: сборник трудов конференции – Казань, 2014. – С. 28 – 33.
21. Пеннер, Е.А. Методика количественного химического анализа силикокальция по определению массовых долей кальция, кремния, алюминия и фосфора рентгенофлуоресцентным спектральным методом при контроле технологии / Е.А. Пеннер, О.В. Черномырдина, А.В. Пономарев и др. // ОАО «НЛМК». – 2010 г. – 10 с.
22. АМ 05757665-72-335-2009 МКХА ферротитана. Определение массовых долей алюминия, кремния, титана, фосфора, меди, ванадия, молибдена, хрома, марганца, циркония и олова рентгенофлуоресцентным спектральным методом при контроле качества продукции ФР.1.31.2009.06275
23. Пеннер, Е.А. Методика количественного химического анализа ферросиликомарганца по определению массовых долей марганца, кремния и фосфора рентгенофлуоресцентным спектральным методом для контроля технологии [Текст] / Е.А. Пеннер, О.В. Черномырдина, В.В. Олейникова, Т.К. Кокоткина // ОАО «НЛМК». – 2011 г. – 10 с.
24. Линн Х. Применение индукционных плавильных систем LINN для подготовки проб к спектрометрическому анализу / Х. Линн // Аналитика и контроль. – 2003. – №2. – С. 161-166.
25. Юрчич И. Применение РФА в черной металлургии / И. Юрчич, Х. Берг. - М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
26. Coedu A. G. X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovanadium from compressed pellets and fusion beads / A. G. Coedu, T. Dorado, I. Padilla // X-ray spectrometry. - 2002. - V. 31. - No. 3. - P. 424-431.

27. Венер Б. Рентгенофлуоресцентный анализ ферросплавов с подготовкой проб сплавлением / Б. Венер, К. Кляйнштюк, Х. Зэнгер // Заводская лаборатория. - 1985. - Т. 51. - № 2. - С. 26-28.
28. Song, P.-X. Determination of tungsten in ferrotungsten by X-ray fluorescence spectrometry with centrifugal casting sample preparation / P.-X. Song, J. Zhang, Z.-Q. Yang et. al. // Metallurgical Analysis. – 2013. – № 4. – P. 48-51.
29. Ломакина Г.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ монолитных проб ферротитана и ферромolibдена / Г.Е. Ломакина, Ю.А. Карпов, О.Д. Вернидуб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007. - Т. 73. - № 9. С. - 18-21.
30. ГОСТ ИСО 7347 - 94. Ферросплавы. Экспериментальные методы контроля систематической погрешности отбора и подготовки проб. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 19 с.
31. Марьина Г.Е. Аналитический контроль ферросплавов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии: автореф. дис. канд. техн. наук: 02.00.02 / Марьина Галина Евгеньевна. – М., 2013. - 36 с.
32. Чубов Л.Н. Сравнительная оценка точности методов РФА и ЭСА-ИСП при анализе состава флюсов / Л.Н. Чубов, Г.М. Григоренко, В.В. Лакомский // Современная электрометаллургия. - 2011. - № 2. – С. 65-66.
33. Марьина Г.Е. Выбор способов подготовки проб для рентгеноспектрального флуоресцентного анализа ферросплавов / Г.Е. Марьина, Ю.А. Карпов // Материалы VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием. – Краснодар. – 2008.
34. Осолок К.В. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ многоэлементных объектов сложной формы без использования образцов сравнения / К.В. Осолок, А.В. Гармай, О.В. Моногарова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. - 2014. - Т. 55. - №1. С. 10-14.

35. Черноруков Н.Г. Теория и практика гентгенофлуоресцентного анализа: учебно-методическое пособие. / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук. - Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012 – 57 с. Терек Т. Эмиссионный спектральный анализ / Т. Терек, Й Мика, Э Гегуш. – М.: Мир, 1982. – 286 с.
36. Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ / В.И. Барсуков. – Москва: Машиностроение-1, 2005. – 200 с.
37. Свентицкий Н.С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа / Н.С. Свентицкий. - Москва: ГИФМЛ, 1961. – 314 с.
38. Монтасер А. Индуктивно-связанная плазма в аналитической атомной спектроскопии / А. Монтасер, Д. Голайтли // VCH Publishers. - Нью-Йорк, 1992. – С. 21-35
39. Томпсон М. Руководство по спектроскопическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / М.Томпсон, Д.Н.Уолш. – М.: Недра, 1988. - 288 с.
40. Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. - Е-бург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. - 186 с.
41. Змитревич А.Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов / А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. - Е-бург: УГТУ-УПИ, 2009. – Т. 13. - № 1. – С. 65-66.
42. Топалов Л.И. Спектральный анализ ферросплавов / Л.И. Топалов, А.Б. Шаевич, С.Б. Шубина. - Свердловск: Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. - 288 с.
43. Змитревич А.Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков сложного матричного и фазового состава способом вдувания / А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. - 2009. - Т. 13. - № 2. - С. 91 – 95.
44. Пупышев А.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа материалов и продуктов

- черной металлургии / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11. – № 2-3. – С. 131-181.
45. Змитревич А.Г. Атомно-эмиссионное определение углерода в ферромарганце способом вдувания порошка в низковольтный искровой заряд / А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 56-58.
46. Змитревич А.Г. Разработка атомно-эмиссионного спектрального определения B_2O_3 в шлаках низкоуглеродистого феррохрома способом вдувания порошков / А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. – № 2. – С. 114-117.
47. Бабушкин А.А. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин. – Москва: МГУ, 1962. – 509 с.
48. Gómez Coedo A. Analytical system for the analysis of ferrovandium using spark ablation coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A. Gómez Coedo, T. Dorado López, I. Gutierrez Cobo // J. Anal. Atom. Spectrom. – 1992. – V. 7. – P. 247 – 250.
49. Суриков В.Т. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектрометрического анализа / В.Т. Суриков, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10. - № 2. – С. 112 – 125.
50. Шелпакова И.Р. Анализ высокочистых твердых веществ методом атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно-связанной плазме / И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин // Успехи химии. – 2005. – № 74. – С. 1106-1117.
51. Спирина С.В. Применение метода эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа химического состава ферросплавов, флюсов, шлаков, шламов и пылей / С.В. Спирина, Н.Н. Гриценко, Е.А. Снежко и др. // Экология и промышленность. Экологический мониторинг. Метрология. Стандартизация и сертификация. – 2013. – № 4. – С. 88-94.

52. Майорова А.В. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / А.В. Майорова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев и др. // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 136-149.
53. Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Л.Б. Джесси, Г.М. Кингстон. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
54. Кубракова И.В. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин и др. // Аналитика и контроль. Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. - № 1. – С. 27–34.
55. Корсакова Н.В. Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Н.В. Корсакова, Е.С. Торопченова, Л.В. Кригман и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 4. – С. 23-27.
56. Тютюнник О.А. Экспрессный способ анализа силикатных материалов [Электронный ресурс] / О.А. Тютюнник, Е.С. Торопченова, И.В. Кубракова // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2009. – №1/ - Режим доступа:
http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/elaborate-8.pdf
57. Загвоздкина Т.Н. Определение кремния в алюминиевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой [Электронный ресурс] / Т.Н. Загвоздкина, Ф.Н. Карачевцев, Р.М. Дворецков и др. // Труды ВИ-АМ. – 2014. – № 12. – Режим доступа:
<http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/754.pdf>
58. Дворецков Р.М. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Р.М. Дворецков, Ф.Н. Карачевцев, Т.Н. Загвоздкина и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 9. – С. 6-9.

59. Карачевцев Ф.Н. Микроволновая пробоподготовка никелевых сплавов для определения легирующих элементов методом АЭС-ИСП [Электронный ресурс] / Ф.Н. Карачевцев, Р.М. Дворецков, Т.Н. Загвоздкина // Труды ВИАМ. – 2014. – № 11. – Режим доступа: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/743.pdf>
60. Якимович П.В. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС [Электронный ресурс] / П.В. Якимович, А.В. Алексеев, П.Г. Мин // Труды ВИАМ. – 2014. – № 10. – Режим доступа: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/720.pdf>
61. Алексеев А.В. Определение мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС с гидридной генерацией паров [Электронный ресурс] / А.В. Алексеев, П.В. Якимович // Труды ВИАМ. – 2014. – № 11. – Режим доступа: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/741.pdf>
62. Якимович П.В. Определение галлия, германия, мышьяка и селена в жаропрочных никелевых сплавах, микролегированных РЗМ, методом ИСП-МС [Электронный ресурс] / П.В. Якимович, А.В. Алексеев // Труды ВИАМ. – 2015. – № 3. – Режим доступа: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/791.pdf>
63. Тормышева Е.А. Микроволновая пробоподготовка ферросплавов перед анализом АЭС с ИСП / Е.А. Тормышева, Т.Н. Ермолаева // Материалы съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности». – М., 2010. С. 295.
64. Тормышева Е.А. Определение кремния и хрома в феррохроме методом АЭС ИСП с микроволновой подготовкой / Е.А. Тормышева, Т.Н. Ермолаева // Материалы XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2011.

65. Тормышева Е.А. Микроволновая пробоподготовка феррофосфора и определение фосфора, кремния и марганца методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Е.А. Тормышева, Т.Н. Ермолаева // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования». – Тамбов, 2011.
66. Кубракова И.В. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / И.В. Кубракова, Е.С. Торопченлова // Журн. аналит. химии. - 2013. - Т. 68. - № 6. - С. 524 – 534.
67. Greobneva O.N. ICP-AES determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides after microwave-assisted dissolution / O.N. Greobneva, I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova et al // Spectrochim. Acta. Part B. - 1997. - Vol. 52. - P. 1151 – 1159.
68. Кубракова И.В. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин и др. // Аналитика и контроль. Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. - № 1. – С. 27–34.
69. Taylor M. Developments in Microwave Chemistry [Электронный ресурс]. – Evaluserve, 2005. – Режим доступа:
http://www.rsc.org/images/evaluserve_tcm18-16758.pdf
70. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / И.В. Кубракова // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 4. – С. 327-340.
71. Топтыгин А.М. Исследование физико-химических свойств шлаковых расплавов, разработка составов утепляюще-рафинирующих шлакообразующих смесей для промежуточного ковша и их внедрение в производство: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 / Топтыгин Андрей Михайлович. М., 2007. - 137 с.
72. Экхардт Д. Выбор шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали / Экхардт Д., Бехманн Д. // Сталь. - 2008.- № 11. с. 19–22.

73. Лебедев И.В. Повышение ассимилирующей способности шлакового расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке низкоуглеродистых сталей, раскисленных алюминием: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 / Лебедев Илья Владимирович. М., 2014. - 24 с.
74. Спирина, С.В. Применение метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа химического состава ферросплавов, флюсов, шлаков, шламов и пылей / С.В. Спирина, Н.Н. Гриценко, Е.А. Снежко и др. // Экология и промышленность. Экологический мониторинг. Метрология. Стандартизация и сертификация. – 2013. – № 4. – С. 88-94.
76. Симаков В.А. Определение серы в горных породах, железных и полиметаллических рудах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / В.А. Симаков, Г.А. Васильев, А.М. Зыбинский и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – № 11. – С. 15-18.
77. Майорова А.В. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А.В. Майорова, К.А. Воронцова, Н.В. Печищева и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – №. 12. – С. 9-15.
78. Симаков А.В. Определение основных компонентов марганцевых руд атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой / А.В. Симаков, Г.А. Васильев, Д.В. Григорьев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 7, часть I. – С. 3-6.
79. Е. А. Тормышева. Анализ огнеупорных материалов металлургического назначения методом АЭС-ИСП / Е. А. Тормышева, Е. В. Мелихова, Т. Н. Ермолаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.- 2010. - №5. Т.76.
80. Сенина Е.А. Определение углерода в шлакообразующих смесях рентгенофлуоресцентным методом / Сенина Е.А., Арапова Т.М.,

- Ковтунец С.М., Комарова И.Ю. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - № 11. Т.77.
81. АМ 05757665-252-002-2016. Методика (метод) измерений. Огнеупоры и огнеупорное сырьё, известняки и известковые материалы, флюсы, шлаковые материалы и шлакообразующие смеси. Определение массовых долей оксида кремния (IV), оксида кальция, оксида магния, оксида алюминия, оксида марганца (II), оксида титана (IV), оксида хрома (III), оксида циркония (IV), оксида железа (III), оксида ванадия (V), оксида фосфора (V), серы атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. ФР.1.31.2016.23823.
82. СТП СМК 05757665-8.2-103-2007. Измерение, анализ и улучшение. Мониторинг и измерение. Методика выполнения измерений массовых долей оксида калия и оксида натрия в шлакообразующих смесях.
83. Тормышева, Е.А. Разработка методики определения оксидов железа (III), кальция и алюминия в магнезиальных огнеупорах методом АЭС с ИСП с микроволновым разложением пробы / Е.А. Тормышева, Е.В. Смирнова, Т.Н. Ермолаева // «Вестник Воронежского государственного университета», серия: Химия. Биология. Фармация. – 2010. - №1. - с.51-55.
84. Якубенко Е.В. Микроволновая пробоподготовка огнеупоров и огнеупорного сырья для определения оксидов магния, алюминия, кремния, кальция и железа (III) методом АЭС-ИСП / Якубенко Е.В., Войткова З.А., Ермолаева Т.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2014. - №3. Т.80.
85. Справочник центров коллективного пользования уникальным научным оборудованием и приборами. — 4-й выпуск.— Минск: ГУ «БелИСА», 2008. — 136 с.
86. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

87. АМ 05757665-72-309-2009 МКХА феррованадия. Определение массовой доли алюминия, марганца, меди и кремния атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле, ФР.1.31.2006.02926.
88. АМ 05757665-72-332-2009 МКХА феррованадия. Определение массовой доли ванадия титриметрическим методом при входном контроле, ФР.1.31.2009.05905.
89. ГОСТ 13217.5-90 Феррованадий. Метод определения фосфора. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 8 с.
90. ГОСТ 13217.8-90 Феррованадий. Метод определения хрома. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 8 с.
91. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / J.M. Mermet // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 250. – P. 85-94.
92. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий. Справочник / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1977. – 800 с.
93. Пупышев, А.А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки / А.А. Пупышев // *Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2016. – 223 с. Sadler, D.A. Use of Multiple Emission Lines and Principal Component Regression for Quantitative Analysis in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Charge Coupled Device Detection / D.A. Sadler, D. Littlejohn // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1996. – V. 11. – P. 1105-1112.
94. Danzer, K. Multisignal calibration in spark- and ICP-OES / K. Danzer, K. Venth // *Fresenius J. Anal Chem.* – 1994. V. 350. – P. 339-343.
95. Danzer, K. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy / K. Danzer, M. Wagner // *J. Anal Chem.* – 1993. – V 346. – P. 520-524.
96. Moore, G.L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using

inductively coupled plasma / G.L. Moore // Report № M208. (Analytical Science Division). Council for technology. South Africa. – 1985. – 24 p.

100. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: ОмГУ, 2005. – 217 с.
101. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2017. – 52 с.
102. М 24-2012 Рекомендация. Аттестация методик (методов) измерений показателей состава и свойств объектов металлургического производства, производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2012. - 37 с.
103. М 20-2010 Рекомендация. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. – Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2010. - 37 с.
104. ГОСТ Р 54569-2011 Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Проверка правильности определения W, Si, Mn, P, Cu, Mo, As, Sn в ГСО 765-92П (Ф18б) **ферровольфрама** типа ФВ70, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	Содержание, % масс		S_r	$t_{\text{эксп}}$
	аттестованное	найденное		
<i>Вольфрам</i>	74,7	74,6 ± 0,2	0,004	1,39
<i>Кремний</i>	0,35	0,35 ± 0,01	0,04	0,73
<i>Марганец</i>	0,095	0,096 ± 0,001	0,02	2,15
<i>Фосфор</i>	0,042	0,041 ± 0,001	0,04	1,48
<i>Медь</i>	0,105	0,104 ± 0,002	0,03	0,62
<i>Молибден</i>	0,56	0,57 ± 0,01	0,03	1,87
<i>Мышьяк</i>	0,028	0,029 ± 0,001	0,05	1,44
<i>Олово</i>	0,038	0,039 ± 0,001	0,04	1,24

Таблица 2 – Проверка правильности определения В, Al, Si, Cu, P в ГСО 718-83П (Ф21б) **ферробора** типа ФБ20 и ГСО 1773-89П (Ф22в) ферробора типа ФБ6, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	ГСО	Содержание, % масс		S_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
<i>Бор</i>	<i>Ф21б</i>	20,91	20,83 ± 0,12	0,009	1,77
	<i>Ф22в</i>	8,95	8,98 ± 0,05	0,009	1,99
<i>Алюминий</i>	<i>Ф21б</i>	1,546	1,582 ± 0,060	0,06	2,21
	<i>Ф22в</i>	7,78	7,82 ± 0,09	0,02	1,47
<i>Кремний</i>	<i>Ф21б</i>	0,73	0,71 ± 0,03	0,06	2,21
	<i>Ф22в</i>	7,82	7,76 ± 0,10	0,02	1,99
<i>Медь</i>	<i>Ф21б</i>	0,012	0,012 ± 0,001	0,06	0,66
	<i>Ф22в</i>	3,43	3,40 ± 0,05	0,02	1,99
<i>Фосфор</i>	<i>Ф21б</i>	0,0119	0,0121 ± 0,0005	0,06	1,33
	<i>Ф22в</i>	0,021	0,021 ± 0,001	0,06	1,11

Таблица 3 – Проверка правильности определения Ca, Si, P, Al в ГСО 2072-91П (Ф266) **силикокальция** типа СК25, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Элемент	<i>Кальций</i>	<i>Кремний</i>	<i>Фосфор</i>	<i>Алюминий</i>
Атт. значение, % масс	29,9	59,5	0,024	1,52
\bar{x} , % масс	29,8	59,4	0,024	1,54
$\pm \Delta$, % масс	0,1	0,2	0,001	0,06
s_r	0,005	0,004	0,06	0,06
$t_{\text{эксп}}$	1,34	0,88	0,45	0,92

Таблица 4 – Проверка правильности определения Ni, Cu, As, Co, Fe в ГСО 8695-2005 (Ф41) **ферроникеля** маложелезистого, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Определяемый элемент	<i>Никель</i>	<i>Медь</i>	<i>Мышьяк</i>	<i>Кобальт</i>	<i>Железо</i>
Атт. значение, % масс	91,4	0,47	0,058	2,04	5,68
\bar{x} , % масс	91,2	0,48	0,057	2,03	5,71
$\pm \Delta$, % масс	0,3	0,02	0,001	0,01	0,05
s_r	0,005	0,05	0,03	0,008	0,01
$t_{\text{эксп}}$	1,54	1,42	2,13	2,06	1,27

Таблица 5 – Проверка правильности определения Zr, Si, Al, P, Cu в ГСО 2183-93П (Ф276) **ферросиликоциркония** типа ФСЦр45, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Определяемый элемент	<i>Цирконий</i>	<i>Кремний</i>	<i>Алюминий</i>	<i>Фосфор</i>	<i>Медь</i>
Атт. значение, % масс	51,5	26,1	7,48	0,044	1,47
\bar{x} , % масс	51,4	26,0	7,47	0,043	1,48
$\pm \Delta$, % масс	0,2	0,2	0,01	0,001	0,01
s_r	0,006	0,01	0,002	0,04	0,01
$t_{\text{эксп}}$	1,16	1,20	2,00	1,91	1,85

Таблица 6 – Проверка правильности определения Cr, Si, P в ГСО 1131-85П (Ф246) ферросиликохрома типа ФСХ48, ($n = 11$, $P = 0,95$, $t_{\text{табл}} = 2,23$)

Определяемый элемент	<i>Хром</i>	<i>Кремний</i>	<i>Фосфор</i>
Атт. значение, % масс	29,18	49,9	0,027
\bar{x} , % масс	29,23	49,8	0,026
$\pm \Delta$, % масс	0,07	0,2	0,001
s_r	0,004	0,006	0,07
$t_{\text{эксп}}$	1,59	1,12	1,90

Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»

01.06.2018 г.

(дата)



(подпись)

С.Ю. Куликова

(расшифровка подписи)



АКТ

апробирования методики определения *Si, Cr, P*
методом АЭС ИСП в ферросиликохроме с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, В.А. Ролдугина – инженер лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения *Si, Cr, P* методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробирована на образцах ферросиликохроме в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

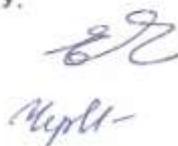
При апробировании методики на стандартном образце ферросиликохроме типа ФСХ48 Ф246 (ГСО 1131-85П) получены следующие метрологические характеристики ($n=11$; $P=0,95$):

Элемент	Содержание, % масс		S_r	$t_{жсп}$
	аттестованное	найденное		
<i>Si</i>	49,9	49,8 ± 0,2	0,006	1,12
<i>Cr</i>	29,18	29,23 ± 0,07	0,004	1,59
<i>P</i>	0,027	0,026 ± 0,001	0,07	1,90

Методика апробирована при анализе производственных образцов ферросиликохроме марки ФСХ40. Результаты определения *Si, Cr, P* методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения элементов ГОСТированными методами гравиметрии, титриметрии и фотометрии (ГОСТ 13201). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.
Ермолаева Т.Н.
аспирант
Черникова И.И.



Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК
Куликова С.Ю.
инженер ЛАК
Ролдугина В.А.




Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»05.06 2018 г.
(дата)С.Ю. Куликова
(расшифровка № 202)

АКТ

апробирования методики определения *Mn, Si, P* в ферросиликомарганце и
Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃ в марганцевой руде методом АЭС ИСП
с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, В.А. Ролдугина – инженер лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения *Mn, Si, P* в ферросиликомарганце и *Mn, SiO₂, P, Fe, CaO, MgO, Al₂O₃* в марганцевой руде методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробирована на образцах ферросиликомарганца и концентрата марганцеворудного в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

Для градуировки спектрометра использовали стандартные образцы марганца металлического, ферромарганца, концентрата марганцеворудного и флюса сварочного плавного. Полученные при апробировании методики на стандартных образцах ферросиликомарганца типа МнС17 Ф23-1 (ГСО 10809-2016) и концентрата марганцеворудного Р126 (ГСО 431-84П) метрологические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты анализа ГСО ферросиликомарганца и концентрата марганцеворудного

Компонент	ГСО	Содержание, % масс		s _r	t _{эксп}
		аттестованное	найденное		
<i>Mn</i>	Ферросиликомарганец Ф23-1	67,53	67,61 ± 0,13	0,003	2,04
<i>Si</i>		21,18	21,24 ± 0,20	0,01	0,99
<i>P</i>		0,235	0,231 ± 0,009	0,06	1,47
<i>Mn</i>	Концентрат марганцеворудный Р126	43,24	43,20 ± 0,12	0,004	0,78
<i>SiO₂</i>		15,0	15,1 ± 0,18	0,02	0,68
<i>P</i>		0,209	0,205 ± 0,01	0,07	0,91
<i>CaO</i>		2,02	2,05 ± 0,09	0,07	0,79
<i>MgO</i>		1,16	1,14 ± 0,06	0,08	0,64
<i>Al₂O₃</i>		1,87	1,85 ± 0,06	0,05	0,61
<i>Fe</i>		1,56	1,54 ± 0,06	0,06	0,68
<i>Al₂O₃</i>	Р126*	6,87	6,89 ± 0,06	0,013	0,88
<i>Fe</i>		16,56	16,53 ± 0,08	0,007	0,86

Примечание: * – образец приготовлен путем введения добавки аттестованных растворов *Fe* и *Al₂O₃* (0,001 г/мл) в стандартный образец Р126

Методика апробирована при анализе производственных образцов ферросиликомарганца марки FeMnSi18 и марганцевой руды (ООО «СТМ-групп»). Результаты определения компонентов методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения компонентов ГОСТИрованными методами гравиметрии, титриметрии и фотометрии (ГОСТ 16591, ГОСТ 22772, ГОСТ 24937). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.

Ермолаева Т.Н.

аспирант

Черникова И.И.



Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК

Куликова С.Ю.

инженер ЛАК

Ролдугина В.А.



Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»

07.06 2018 г.
(дата)

(подпись)

С.Ю. Куликова
(расшифровка подписи)



АКТ

апробирования методики определения **B, Al, Si, Cu, P**
методом АЭС ИСП в ферроборе с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, У.А. Остроухова – инженер (химик) лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения **B, Al, Si, Cu, P** методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробирована на образцах ферробора в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

При апробировании методики на стандартных образцах ферробора типа ФБ20 Ф216 (ГСО 718-83П) и типа ФБ6 Ф22в (ГСО 1773-89П) получены следующие метрологические характеристики ($n=11$; $P=0,95$):

Элемент	ГСО	Содержание, % масс		S_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
B	Ф216	20,91	20,83 ± 0,12	0,009	1,77
	Ф22в	8,95	8,98 ± 0,05	0,009	1,99
Al	Ф216	1,546	1,582 ± 0,06	0,06	2,21
	Ф22в	7,78	7,82 ± 0,09	0,02	1,47
Si	Ф216	0,73	0,71 ± 0,03	0,06	2,21
	Ф22в	7,82	7,76 ± 0,10	0,02	1,99
Cu	Ф216	0,012	0,012 ± 0,001	0,06	0,66
	Ф22в	3,43	3,40 ± 0,05	0,02	1,99
P	Ф216	0,0119	0,0121 ± 0,0005	0,06	1,33
	Ф22в	0,021	0,021 ± 0,001	0,06	1,11

Методика апробирована при анализе производственных образцов ферробора марки ФБ12. Результаты определения **B, Al, Si, Cu, P** методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения элементов ГОСТированными методами гравиметрии, титриметрии, фотометрии и ААС (ГОСТ 14021). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.
Ермолаева Т.Н.
аспирант
Черникова И.И.

(подписи)

Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК
Куликова С.Ю.
инженер (химик) ЛАК
Остроухова У.А.



(подписи)

Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»

07.06 2018 г.
(дата)

(подпись)

С.Ю. Куликова
(расшифровка подписи)



АКТ

апробирования методики определения **B, Al, Si, Cu, P**
методом АЭС ИСП в ферроборе с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, У.А. Остроухова – инженер (химик) лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения **B, Al, Si, Cu, P** методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробирована на образцах ферробора в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

При апробировании методики на стандартных образцах ферробора типа ФБ20 Ф216 (ГСО 718-83П) и типа ФБ6 Ф22в (ГСО 1773-89П) получены следующие метрологические характеристики (n=11; P=0,95):

Элемент	ГСО	Содержание, % масс		S _r	t _{эксп}
		аттестованное	найденное		
B	Ф216	20,91	20,83 ± 0,12	0,009	1,77
	Ф22в	8,95	8,98 ± 0,05	0,009	1,99
Al	Ф216	1,546	1,582 ± 0,06	0,06	2,21
	Ф22в	7,78	7,82 ± 0,09	0,02	1,47
Si	Ф216	0,73	0,71 ± 0,03	0,06	2,21
	Ф22в	7,82	7,76 ± 0,10	0,02	1,99
Cu	Ф216	0,012	0,012 ± 0,001	0,06	0,66
	Ф22в	3,43	3,40 ± 0,05	0,02	1,99
P	Ф216	0,0119	0,0121 ± 0,0005	0,06	1,33
	Ф22в	0,021	0,021 ± 0,001	0,06	1,11

Методика апробирована при анализе производственных образцов ферробора марки ФБ12. Результаты определения **B, Al, Si, Cu, P** методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения элементов ГОСТированными методами гравиметрии, титриметрии, фотометрии и ААС (ГОСТ 14021). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:
д.х.н., проф.
Ермолаева Т.Н.
аспирант
Черникова И.И.

Представители ПАО «НЛМК»:
начальник цеха ЦЛК
Куликова С.Ю.
инженер (химик) ЛАК
Остроухова У.А.

Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»Н.Об. 2018 г.
(дата)

 С.Ю. Куликова
(подпись)
С.Ю. Куликова
(расшифровка подписи)

АКТ

апробирования методики определения *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr*
методом АЭС ИСП в ферротитане с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, Е.В. Носикова – инженер (химик) лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробирована на образцах ферротитана в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

Полученные при апробировании методики на стандартных образцах ферротитана типа ФТи70С1 Ф30в (ГСО 8023-94) и типа ФТи35С8 Ф43 (ГСО 9048-2008) метрологические характеристики приведены в таблице 1 (n=11; P=0,95). Проверка правильности определения элементов осуществлялась путем сопоставления рассчитанных значений критерия Стюдента $t_{эксп}$ с табличной величиной $t_{табл} = 2,23$.

Таблица 1 – Проверка правильности определения элементов в ферротитане

Элемент	ГСО	Содержание, % масс		S_r	$t_{эксп}$
		аттестованное	найденное		
<i>Ti</i>	Ф30в	70,0	70,1 ± 0,2	0,003	1,38
	Ф43	31,9	32,0 ± 0,1	0,005	2,13
<i>Si</i>	Ф30в	0,40	0,39 ± 0,01	0,04	2,10
	Ф43	2,50	2,48 ± 0,03	0,02	1,59
<i>Al</i>	Ф30в	3,63	3,64 ± 0,02	0,006	1,41
	Ф43	11,11	11,01 ± 0,11	0,02	1,42
<i>P</i>	Ф30в	0,0044	0,0043 ± 0,0002	0,05	1,48
	Ф43	0,038	0,037 ± 0,001	0,04	1,96
<i>Cu</i>	Ф30в	0,113	0,115 ± 0,004	0,05	1,12
	Ф43	0,336	0,334 ± 0,007	0,03	1,64
<i>V</i>	Ф30в	0,56	0,55 ± 0,01	0,03	2,14
	Ф43	0,152	0,153 ± 0,003	0,03	0,73
<i>Sn</i>	Ф30в	0,100	0,098 ± 0,002	0,03	2,19
	Ф43	0,013	0,013 ± 0,001	0,04	0,64
<i>Zr</i>	Ф30в	0,397	0,398 ± 0,002	0,008	1,09
	Ф43	0,059	0,058 ± 0,002	0,04	1,33
<i>Mo</i>	Ф30в	0,92	0,93 ± 0,01	0,02	2,00

Методика апробирована при анализе производственных образцов ферротитана маркок ФТи70С05 и ФТи70С1. Результаты определения Ti , Si , P , Al , Cu , Mo , V , Sn , Zr методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения элементов ГОСТированными методами гравиметрии, титриметрии, фотометрии и ААС (ГОСТ 14250). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.

Ермолаева Т.Н.

аспирант

Черникова И.И.



Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК

Куликова С.Ю.

инженер (химик) ЛАК

Носикова Е.В.



Утверждаю:

Начальник цеха Центральная лаборатория
комбината ПАО «НЛМК»14.06 2018 г.
(дата)

(подпись)

С.Ю. Куликова
(подпись)ПАО
НЛМК
№ 252

АКТ

апробирования методик определения *Ni, Fe, Cu, Co, As* в ферроникеле и *Zr, Si, Al, P, Cu* в ферросиликоцирконии методом АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, Е.В. Носикова – инженер (химик) лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанные методики определения элементов методом АЭС ИСП после микроволнового разложения апробированы на стандартных образцах ферроникеля и ферросиликоциркония в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

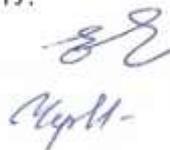
Полученные при апробировании методик на стандартных образцах ферроникеля маложелезистого Ф41 (ГСО 8695-2005) и ферросиликоциркония типа ФСЦр45 Ф276 (ГСО 2183-93П) метрологические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты анализа ГСО ферроникеля и ферросиликоциркония (n=11; P=0,95)

ГСО	Элемент	Содержание, % масс		s_r	$t_{\text{исп}}$
		аттестованное	найденное		
Ф41 (ферроникель)	<i>Ni</i>	91,4	91,2 ± 0,3	0,005	1,54
	<i>Fe</i>	5,68	5,71 ± 0,05	0,01	1,27
	<i>Cu</i>	0,47	0,48 ± 0,02	0,05	1,42
	<i>Co</i>	2,04	2,03 ± 0,01	0,008	2,06
	<i>As</i>	0,058	0,057 ± 0,001	0,03	2,13
Ф276 (ферросиликоцирконий)	<i>Zr</i>	51,5	51,4 ± 0,2	0,006	1,16
	<i>Si</i>	26,1	26,0 ± 0,2	0,01	1,20
	<i>Al</i>	7,48	7,47 ± 0,01	0,002	2,00
	<i>P</i>	0,044	0,043 ± 0,001	0,04	1,91
	<i>Cu</i>	1,47	1,48 ± 0,01	0,01	1,85

Сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями. Величины относительного стандартного отклонения s_r (0,005 – 0,05) свидетельствуют об отсутствии потерь при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.
Ермолаева Т.Н.
аспирант
Черникова И.И.


Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК
Куликова С.Ю.
инженер (химик) ЛАК
Носикова Е.В.


Утверждаю:
 Начальник цеха Центральная лаборатория
 комбината ПАО «НЛМК»
 18.06 2018 г.
 (дата)

С.Ю. Куликова
 (подпись) (расшифровка подписи)
 ПАО
 НЛМК
 № 262

АКТ

апробирования методики определения CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 в ШОС методом АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители Липецкого государственного технического университета, д.х.н., проф. Т.Н. Ермолаева, аспирант И.И. Черникова и представители ПАО «НЛМК» С.Ю. Куликова – начальник цеха ЦЛК, Е.В. Носикова – инженер (химик) лаборатории аналитического контроля составили настоящий акт о том, что разработанная методика определения CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , MnO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 методом АЭС ИСП в ШОС после микроволнового разложения апробирована на образцах шлаков, флюсов и ШОС в ЛАК цеха ЦЛК ПАО «НЛМК».

Для градуировки спектрометра использовали стандартные образцы шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавяных. При апробировании методики на стандартных образцах шлака доменного Ш16 (ГСО 1783-89П), шлака сталеплавильного Ш4г (ГСО 1895-90П), шлака конвертерного Ш5в (ГСО 1776-87П) и флюса сварочного плавяного типа АН-20С Ш7г (ГСО 1769-88П) получены следующие метрологические характеристики:

Компонент	СО	Содержание, % масс		Значения показателей, доли		
		аттестованное	найденное	P_T	P_r	P_{Rn}
CaO	Ш7в	24,0	24,0±0,7	0,70	0,07	0,84
	Ш16	38,8	38,9 ± 0,7	0,62	0,06	0,82
SiO_2	Ш5в	16,0	16,0 ± 0,3	0,58	0,34	0,68
	Ш16	37,9	37,9 ± 0,5	0,66	0,15	0,80
MgO	Ш5в	3,14	3,09 ± 0,18	0,72	0,21	0,54
	Ш16	9,35	9,32 ± 0,25	0,67	0,17	0,82
	Ш7в	11,4	11,3 ± 0,4	0,72	0,14	0,84
Al_2O_3	Ш5в	1,25	1,24 ± 0,12	0,40	0,30	0,43
	Ш16	8,48	8,47 ± 0,29	0,21	0,31	0,28
K_2O	Ш7в	0,94	0,94 ± 0,08	0,45	0,33	0,55
Na_2O	Ш7в	1,41	1,41 ± 0,12	0,65	0,33	0,79
	Ш7в*	4,41	4,40 ± 0,19	0,44	0,34	0,61
Fe_2O_3	Ш7в	0,56	0,56 ± 0,05	0,71	0,34	0,61
	Ш7в*	1,56	1,55 ± 0,07	0,71	0,34	0,82
MnO	Ш16	0,22	0,40 ± 0,04	0,72	0,34	0,84
	Ш7в	0,40	4,37 ± 0,13	0,69	0,23	0,84
	Ш4г	4,37	0,22 ± 0,04	0,75	0,24	0,83
P_2O_5	Ш7в	0,05	0,05 ± 0,01	0,74	0,35	0,84
	Ш7в*	0,35	0,34 ± 0,13	0,74	0,34	0,85
	Ш4г	1,186	1,19 ± 0,13	0,67	0,08	0,85
TiO_2	Ш4г	1,02	1,01 ± 0,11	0,67	0,27	0,82

Примечание: * – образец приготовлен путем введения добавки аттестованных растворов Na_2O , Fe_2O_3 , P_2O_5 (0,001 г/мл) в стандартный образец Ш7в

Значения показателей точности не превышают допускаемых значений ($P_T \leq 0,75$; $P_r \leq 0,35$; $P_{rel} \leq 0,85$), которые приняты в соответствии с Рекомендациями М 20 «ЗАО ИСО», следовательно, погрешность измерений соответствует регламентированным требованиям.

Методика апробирована при анализе производственных образцов ШОС марок Melubir9563, Accutherm ST-SP/235AL4D, AlsifluxGS-C7, SRCP015, SRCP173P. Результаты определения компонентов методом АЭС ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой сопоставлены с данными определения компонентов ГОСТИрованными методами гравиметрии, титриметрии и фотометрии (ГОСТ 2642). Проверка правильности определения с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента подтвердила равнозначность полученных результатов.

Представители ЛГТУ:

д.х.н., проф.

Ермолаева Т.Н.

аспирант

Черникова И.И.



Представители ПАО «НЛМК»:

начальник цеха ЦЛК

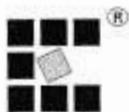
Куликова С.Ю.

инженер (химик) ЛАК

Носикова Е.В.







ИСО

ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

РОССИЯ, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а, Тел. (343) 228-18-99, 228-18-97, факс: (343) 228-18-99
 ИНН 6660001315, КПП 668601001, ОГРН 1026604967256, ОКВЭД 72.19, ОКПО 20872050
www.icrm-ekb.ru; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО Об аттестации методики (метода) измерений № 01.00034/01.2229-2017

От 07 сентября 2017 г.

Наименование методики: Методика (метод) измерений «Силикокальций. Определение массовых долей кремния и кальция. Атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой», ИДП АМ 05757665-252-004-2017, 23 листа.

Нормативный документ Публичного акционерного общества «Новолипецкий металлургический комбинат» (398040, г. Липецк, пл. Металлургов, 2).

Методика измерений аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-1 - ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований методики в Центральной лаборатории комбината ПАО «НЛМК» с применением ГСО при вариации факторов, влияющих на результаты анализа (время, операторы, оборудование) и метрологической экспертизы материалов в ЗАО «ИСО»^{*}.

Метрологические характеристики методики измерений: установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1. Значения показателей точности

Массовая доля элемента	Доверительные границы погрешности**, $\pm\Delta$ (P=0,95)	Проценты		
		Показатель воспроизводимости, (СКО), σ_R	Показатель внутрилабораторной прецизионности, (СКО), σ_{R0}	Показатель повторяемости, (СКО), σ_r
Кремний От 30,0 до 50,0 включ. Св. 50,0 до 80,0 включ.	0,5	0,25	0,21	0,18
	0,7	0,35	0,29	0,25
Кальций От 10,0 до 20,0 включ. Св. 20,0 до 50,0 включ.	0,3	0,15	0,13	0,11
	0,4	0,21	0,18	0,15

Систематическая погрешность незначима.

^{*} ЗАО «ИСО» аккредитовано на право аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизы документов. *Аттестат аккредитации № 01.00034-2012 от 16.09.2016 г*

^{**} Соответствует расширенной неопределенности результата измерений $\pm U$ с коэффициентом охвата $k=2$ для уровня доверия 0,95.

2. Значения нормативов контроля

Массовая доля элемента	Проценты				
	Предел повторяемости, r (P=0,95)	Критический диапазон, $CR_{0,95}(4)$	Предел внутрिलाбораторной прецизионности, R_L (P=0,95)	Предел воспроизводимости, R (P=0,95)	Норматив контроля точности, K_T (P=0,90)
Кремний					
От 30,0 до 50,0 включ.	0,5	0,6	0,6	0,7	0,3
Св. 50,0 до 80,0 включ.	0,7	0,9	0,8	1,0	0,5
Кальций					
От 10,0 до 20,0 включ.	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2
Св. 20,0 до 50,0 включ.	0,4	0,5	0,5	0,6	0,3

Срок действия свидетельства: до 07 сентября 2022 г.

Директор ЗАО «ИСО»

Главный метролог

Эксперт-метролог

В.В. Степановских
« 07 » сентября 2017 г.

Э.Н. Котляревская

И.В. Туремская



Публичное акционерное общество
"НОВОЛИПЕЦКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ"
ЦЕНТРАЛЬНАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

(наименование метрологической службы юридического лица)

398040, г. Липецк, пл. Metallургов, 2, телефон: (4742) 44-62-73
 (юридический адрес)

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики измерений

№ 072-411-2016

(код ЦМЛ, порядковый номер аттестованной методики измерений и год утверждения)

от 07 сентября 2016 г.

Методика количественного химического анализа феррованадия. Определение массовых долей фосфора, ванадия и хрома атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при контроле технологических процессов

разработанная ЦЛК ПАО "НЛМК" и регламентированная в
 АМ 05757665-072-411-2016 (на 19 страницах), аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация выполнена по результатам экспериментального исследования и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации методики количественного химического анализа (МКХА) установлено, что МКХА соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и внутрिलाбораторной прецизионности методики

В процентах

Определяемый элемент/компонент	Диапазон измерений, массовая доля	Показатель точности (предел допускаемой погрешности), Δ при $P=0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_p	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_k	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности (среднеквадратическое отклонение внутрिलाбораторной прецизионности), σ_{kL}
1	2	3	4	5	6
Фосфор	От 0,015 до 0,020 включ.	$\pm 0,004$	0,0013	0,0019	0,0016
	Св. 0,020 до 0,050 включ.	$\pm 0,006$	0,0021	0,0030	0,0025
	Св. 0,050 до 0,100 включ.	$\pm 0,008$	0,0030	0,0043	0,0036
	Св. 0,100 до 0,200 включ.	$\pm 0,012$	0,0043	0,0061	0,0051
	Св. 0,200 до 0,500 включ.	$\pm 0,019$	0,0067	0,0095	0,0079
Хром	От 0,10 до 0,20 включ.	$\pm 0,02$	0,007	0,010	0,008
	Св. 0,20 до 0,50 включ.	$\pm 0,03$	0,011	0,016	0,013
	Св. 0,50 до 1,00 включ.	$\pm 0,04$	0,015	0,022	0,018
	Св. 1,00 до 2,00 включ.	$\pm 0,06$	0,022	0,031	0,026
Ванадий	От 20,0 до 50,0 включ.	$\pm 0,3$	0,12	0,17	0,14
	Св. 50,0 до 90,0 включ.	$\pm 0,4$	0,15	0,22	0,18

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений и нормативы контроля
В процентах

Определяемый элемент/компонент	Диапазон измерений массовая доля	Предел повторяемости t , ($n=2$) при $P=0,95$	Критический диапазон, $CR_{0,95}(n)$	Предел воспроизво- димости, R при $P=0,95$	Норматив контроля внутри лабора- торной прецизионности, R_0 при $P=0,95$	Норматив контроля процедуры выполнения измерений, R , при $P=0,90$
1	2	3	4	5	6	7
Фосфор	От 0,015 до 0,020 включ.	0,004	0,005	0,005	0,004	0,003
	Св. 0,020 до 0,050 включ.	0,006	0,008	0,008	0,007	0,004
	Св. 0,050 до 0,100 включ.	0,008	0,011	0,012	0,010	0,006
	Св. 0,100 до 0,200 включ.	0,012	0,016	0,017	0,014	0,008
	Св. 0,200 до 0,500 включ.	0,018	0,024	0,026	0,022	0,013
Хром	От 0,10 до 0,20 включ.	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01
	Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02
	Св. 0,50 до 1,00 включ.	0,04	0,06	0,06	0,05	0,03
	Св. 1,00 до 2,00 включ.	0,06	0,08	0,09	0,07	0,04
Ванадий	От 20,0 до 50,0 включ.	0,3	0,4	0,5	0,4	0,2
	Св. 50,0 до 90,0 включ.	0,4	0,6	0,6	0,5	0,3

И.о. начальника ЦМЛ - главного
метролога комбината

Инженер по метрологии
1 категории ЦМЛ



 ПАО НЛМК
 № 072

Н.С. Шамова
(расшифровка подписи)

Т.К. Кокоткина
(расшифровка подписи)