

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Воронеж-2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Липецкий государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Ермолаева Татьяна Николаевна**

Официальные оппоненты: **Кубракова Ирина Витальевна**, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, лаборатория геохимии и аналитической химии благородных металлов, заведующая

**Большов Михаил Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра аналитической химии, профессор

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «26» декабря 2018 года в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте: <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «07» ноября 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

## 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 аналитических 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.

---

### Сокращения, принятые в тексте:

**АЭС ИСП** – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; **ААС** – атомно-абсорбционная спектрометрия; **РФА** – рентгенофлуоресцентный анализ; **СО** – стандартный образец; **ШОС** – шлакообразующие смеси; **ФВд** – феррованадий; **ФНб** – феррониобий; **ФВ** – ферровольфрам; **ФБ** – ферробор; **СК** – силикокальций; **ФТи** – ферротитан; **ФН** – ферроникель; **ФСЦр** – ферросиликоцирконий; **ФСХ** – ферросиликохром; **ФСМн** – ферросиликомарганец; **МнМ** – марганецсодержащие материалы.

**Степень разработанности темы исследования.** Известны методики анализа ферросилиция, ферромарганца, марганца металлического, феррохрома, феррофосфора, **СК, ФСМн, ФНб, ФВд, ФВ, ФТи** 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 **ФВд** и **ФНб**, а также некоторых компонентов **ШОС**, однако способы подготовки проб не обеспечивают определение всех нормируемых компонентов в одной пробе. Возможности метода АЭС ИСП для анализа **ФБ, СК, ФТи, ФН, ФСЦр, ФСХ** 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 **ФВд, ФНб, ФВ, ФБ, СК, ФТи, ФН, ФСЦр, ФСХ, ФСМн**, 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 **ФВд**, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в **ФНб**, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в **ФВ**, *B, Al, Si, Cu, P* в **ФБ**, *Si, Ca, Al, P* в **СК**, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в **ФТи**, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в **ФН**, *Zr, Si, Al, P, Cu* в **ФСЦр**, *Si, Cr, P* в **ФСХ**, *Mn, Si, P* в **ФСМн**, *Mn, SiO<sub>2</sub>, P, Fe, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* в марганцевой руде, *CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>* 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 **ФВд, ФНб, ФВ, ФБ, СК, ФТи, ФН, ФСХ, ФСМн**, 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 плавленного при анализе **ФСМн** и марганцевой руды, а также стандартных образцов шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавленных при анализе **ШОС**.

4. Проведена метрологическая аттестация методик определения *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в **ФВд**, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в **ФНб**, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в **ФВ**, *B, Al, Si, Cu, P* в **ФБ**, *Si, Ca, Al, P* в **СК**, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в **ФТи**, *Ni, Fe, Cu, Co, As*

в **ФН**, *Zr, Si, Al, P, Cu* в **ФСЦр**, *Si, Cr, P* в **ФСХ**, *Mn, Si, P* в **ФСМн**, *Mn, SiO<sub>2</sub>, P, Fe, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* в марганцевой руде, *CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>* 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 **ФВд**; *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в **ФНб**; *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в **ФВ**; *B, Al, Si, Cu, P* в **ФБ**; *Si, Ca, Al, P* в **СК**; *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в **ФТи**; *Ni, Fe, Cu, Co, As* в **ФН**; *Zr, Si, Al, P, Cu* в **ФСЦр**; *Si, Cr, P* в **ФСХ**; *Mn, Si, P* в **ФСМн**, *Mn, SiO<sub>2</sub>, P, Fe, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* в марганцевой руде; *CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>* 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 **СК** внесена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений». Методика определения *V, P, Cr* в **ФВд** 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, ФСМн** 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; X Всероссийской научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Барнаул, 2016; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 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, 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Раздел состоит из двух глав, в которых систематизированы общие сведения по применению современных инструментальных методов в анализе материалов металлургического производства. Дана характеристика анализируемых объектов, приведена информация о современных методах многоэлементного анализа и способах подготовки проб к анализу. Более подробно охарактеризованы ферросплавы, ШОС и марганцевые руды, обосновывая актуальность темы диссертации и новизну разработанных решений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты, приборы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны **ФВд** марок *FeV80*, *ФВд40УО75*; **ФНб** марок *ФНб58*, *FERRONIUBIUM*; **ФВ** марок *ФВ65* и *ФВ70*; **ФБ** марки *ФБ12*; **СК** марок *СК-15*, *СК-30* и проволока с наполнителем «силикокальций»; **ФТи** марок *ФТи70С0.5*, *ФТи70С1*; **ФСХ** марки *ФСХ40*; **ФСМн** марки *FeMnSi18*; марганцевая руда (ООО «СТМ-групп»); **ШОС** марок *Melubir 9563*, *AccuthermST-SP/235AL4D*, *AlsifluxGS-C7*, *SRCP015*, *SRCP173P*.

Для контроля правильности выполнения измерений по разработанным методикам и построения градуировочных графиков использовали СО состава: **СК** типа СК15 (Ф25в) ГСО 1694-89П, типа СК25 (Ф26б) ГСО 2072-91П; **ФВ** типа ФВ70 (Ф18б) ГСО 765-92П, типа ФВ75 (Ф33а) ГСО 2853-84, типа ФВ65 (Ф48) ГСО 10223-2013; **ФБ** типа ФБ20 (Ф21б) ГСО 718-83П, типа ФБ6 (Ф22в) ГСО 1773-89П; **ФСХ** типа ФСХ48 (Ф24б) ГСО 1131-85П; **ФТи** типа ФТи35С7 (Ф16в) ГСО 2043-91П, типа ФТи70С1 (Ф30б) ГСО

8023-94 и (Ф30в) ГСО 8023-94, типа ФТн35С8 (Ф43) ГСО 9048-2008; **ФН** типа ферроникель маложелезистый (Ф41) ГСО 8695-2005; **ФСЦр** типа ФСЦр45 (Ф276) ГСО 2183-93П; марганца металлического типа Мн95 (Ф56) ГСО 1095-90П; ферромарганца углеродистого типа ФМн78Б (Ф7г) ГСО 684-89П; ферросиликомарганца типа МнС17 (Ф23-1) ГСО 10809-2016; концентрата марганцевородного (Р126) ГСО 431-84П; шлака доменного (Ш16) ГСО 1783-89П, (Ш36) ГСО 1784-89П; шлака сталеплавильного (Ш4г) ГСО 1895-90П; шлака конвертерного (Ш5в) ГСО 1776-87П; флюса сварочного плавящего типа ОСЦ-45 (Ш66) 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).

Пробоподготовку материалов осуществляли в микроволновой системе «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия) с автоклавами ротора высокого давления HPR – 1000/10S; микроволновой системе «SpeedWave four» фирмы «Berghoff» (Германия) с автоклавами DAK 100/4.

Спектральный анализ выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «iCAP 6500 Duo», фирмы «Thermo Scientific» (Англия), для контроля параметров процесса применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA. Атомно-абсорбционное определение элементов проводили на спектрометре «Spectra AA-220» фирмы «Varian» (Австралия). Спектрофотометрический анализ осуществляли на спектрофотометре серии «Helios» фирмы ThermoSpectronic (США).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Обоснование составов реакционных смесей и режимов автоклавной пробоподготовки в условиях микроволнового нагрева для вскрытия проб ферросплавов, ШОС и рудных материалов

Основным требованием к реакционной смеси для вскрытия проб материалов металлургического производства является полное количественное переведение в раствор всех определяемых компонентов. Применение микроволнового нагрева в закрытых автоклавах позволяет применять минимальные количества кислот (объем реакционной смеси не превышал 12 см<sup>3</sup>), исключает потери легколетучих компонентов пробы, а также снижает продолжительность пробоподготовки.

**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 со скоростью 5°С/мин до 100°С, 150°С, 200°С и выдерживании при максимальной температуре в течение 20 - 30 мин (таблица 1), которое контролировали визуально и путем анализа СО методом АЭС ИСП. Установлено, что для растворения **ФСЦр, ФВ, ФВд, ФБ, ФСМн, СК, ФТи, ФСХ, ШОС** и марганцевой руды в кислотные смеси необходимо включать плавиковую кислоту, обеспечивающую переведение в раствор не только кремния, но и труднорастворимых силицидов различных металлов, и азотную кислоту, выступающую в роли окислителя. В то же время, растворение проб **ФН**, не содержащих значительных количеств кремния, возможно в смеси серной и

разбавленной азотной кислот, исключаящей возможную пассивацию никеля при температуре 150°C.

Показано, что для вскрытия проб **ФСЦр** и **ФВ** оптимальна кислотная смесь  $2\text{HNO}_3 + 1\text{HF}$ , способствующая количественному переводению в раствор циркония, кремния и вольфрама в виде фторидных комплексов. Включение в реакционную смесь азотной кислоты повышает интенсивность разложения труднорастворимых силицидов и карбидов, присутствующих в пробах. При этом для исключения разгерметизации автоклава вследствие активного взаимодействия компонентов образцов с реакционной смесью, общий объем смеси для разложения следует уменьшить до 3 см<sup>3</sup>.

Применение аналогичного состава реакционной смеси для микроволнового разложения **ФВд** не приводило к полному растворению пробы, поэтому в смесь для перевода в раствор соединений марганца, присутствующих в исследуемых пробах ( $\approx 3\%$ ), дополнительно вводили соляную кислоту. При нагреве автоклава до 200°C наблюдалось количественное переведение пробы в раствор.

Основу кислотного раствора для микроволнового растворения **МнМ** (**ФСМн** и марганцевой руды), включающих значительные количества марганца, составляет соляная кислота. Для исключения разгерметизации автоклава при нагреве до 200°C в реакционную смесь предложено вводить высококипящую серную кислоту, снижающую давление насыщенного пара. Использование смеси такого же состава для разложения **ФБ** не обеспечивает полного растворения пробы. Замена серной кислоты на хлорную в смеси на основе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$ , взятых в соотношении 1:1:1:1, способствует полному переведению **ФБ** в раствор и позволяет исключить процедуру сплавления пробы с пероксидом натрия, использующуюся в настоящее время для разложения **ФБ** в производственных лабораториях. Учитывая присутствие в **СК** значительных количеств *Si* (более 50% масс.) и *Ca* (более 15% масс.), для полного переведения ферросплава в раствор предложено применять смесь концентрированных соляной, азотной и плавиковой кислот. Поскольку в пробах с высоким содержанием кремния при взаимодействии с  $\text{HF}$  возможно резкое увеличение давления в автоклаве, вследствие образования летучего фторида кремния, в реакционный сосуд в сухом виде вводили борную кислоту. Образующаяся  $\text{HBF}_4$  способствует удерживанию кремния в растворе и предотвращает выпадение в осадок фторидных комплексов кальция и алюминия ( $\text{Ca}[\text{SiF}_6]$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ). Так как **ШОС** имеют близкий химический состав с **СК** разложение проб предложено проводить в реакционной смеси аналогичного состава: 2 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCl} + \text{HF} + \text{HNO}_3$  (7:7:4), но при более высокой температуре (200°C).

Вследствие содержания в **ФТи** значительных количеств *Al*, *Mo*, *V*, *Si*, для его разложения применяли смесь соляной, серной, плавиковой и азотной кислот. Учитывая высокую растворимость титана в соляной кислоте, ее объем в реакционной смеси превышает количество серной и плавиковой кислот. Из-за пассивации титана азотной кислотой, растворение **ФТи** предложено осуществлять в два этапа. На первом этапе образец подвергается действию смеси  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{HCl} + 0,5\text{HF}$ , исключаящей разгерметизацию автоклава, а после растворения основной массы пробы в смесь добавлялась азотная кислота. Двухэтапный прием разложения применен и для вскрытия проб **ФСХ** из-за пассивации хрома азотной кислотой, используемой на втором этапе. Однако для исключения образования осадка кремниевой кислоты, вследствие присутствия в **ФСХ** значительных количеств кремния, соотношение компонентов реакционной смеси на первом этапе предложено изменить ( $1\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl} + 1\text{HF}$ ).



Таблица 1 – Выбор состава реакционных смесей для вскрытия образцов

Объект	Состав кислотной смеси	Температура, °С		
		100	150	200
ФН	2HNO <sub>3</sub> +1HF	-	±	±
	5HNO <sub>3</sub> (1:1) + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±	+	!
ФСЦр	1HF + 2HCl + 1HNO <sub>3</sub>	-	-	±
	2HNO <sub>3</sub> + 1HF	±	+	!
ФВ	1HNO <sub>3</sub> + 1HF	-	-	±
	2HNO <sub>3</sub> + 1HF	+	-	-
ФВд	2HNO <sub>3</sub> + 1HF	-	-	±
	4HNO <sub>3</sub> + 2HF	-	-	±
	3HCl + 1,5HNO <sub>3</sub> + 0,5HF	-	±	+
МнМ	2HCl+ HNO <sub>3</sub> + 0,5HF	-	-	-
	5HCl+2HNO <sub>3</sub> + 3HF	-	±	!
	3HCl + 2HNO <sub>3</sub> + 1HF + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	±	+
ФБ	3HCl + 2HNO <sub>3</sub> + 1HF + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	±	±	±
	3HCl + 3HNO <sub>3</sub> + 3HF + 3HClO <sub>4</sub>	-	±	+
СК	1г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 1HCl + 2HF	-	-	-
	2г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 5HCl + 5HF	-	±	!
	2г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 3,5HCl + 3,5HF + 2HNO <sub>3</sub>	±	+	!
ШОС	2г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 3,5HCl + 3,5HF + 1HNO <sub>3</sub>	-	±	±
	1г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 5HCl + 5HF + 2HNO <sub>3</sub>	-	±	!
	2г H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 3,5HCl + 3,5HF + 2HNO <sub>3</sub>	-	±	+
ФТи	3HCl+2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1HF+2HNO <sub>3</sub>	-	±	±
	1 этап: 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3HCl + 0,5HF 2 этап: + 2HNO <sub>3</sub>	±	+	!
ФСХ	1 этап: 1HF + 4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 этап: + 2HNO <sub>3</sub>	-	-	!
	1 этап: 1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2HCl + 1HF 2 этап: + 2HNO <sub>3</sub>	±	±	+
	Условные обозначения: - – присутствие нерастворимого осадка в растворе; ± – мутный раствор; + – визуально прозрачный раствор, осадок отсутствует; ! – разгерметизация автоклава			

**Оптимизация условий микроволнового нагрева образцов в автоклаве.** На полноту микроволнового растворения материалов металлургического производства существенно влияет режим повышения температуры в автоклаве - резкое увеличение температуры приводит к существенному увеличению давления внутри него и разгерметизации, а медленный нагрев удлиняет процесс пробоподготовки. Поэтому для снижения максимальной температуры разложения и сокращения продолжительности микроволновой пробоподготовки были исследованы условия ступенчатого нагрева автоклава с более высокой скоростью и выдерживанием при промежуточных температурах в течение 2 – 4 мин (Рисунок 1). Опытным путем было установлено, что **ФВ** возможно полностью перевести в раствор при нагревании до 95°С, а **ФСЦр** и **ФН** до 110°С. Микроволновый нагрев предложено осуществлять в одну стадию при выдерживании при максимальной температуре в течение 5 мин для **ФВ** и **ФН** и 3 мин для **ФСЦр**. Присутствие в реакционной смеси высококипящей серной кислоты при

растворении **ФН** позволяет проводить нагрев образцов с высокой скоростью ( $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) без разгерметизации автоклава.

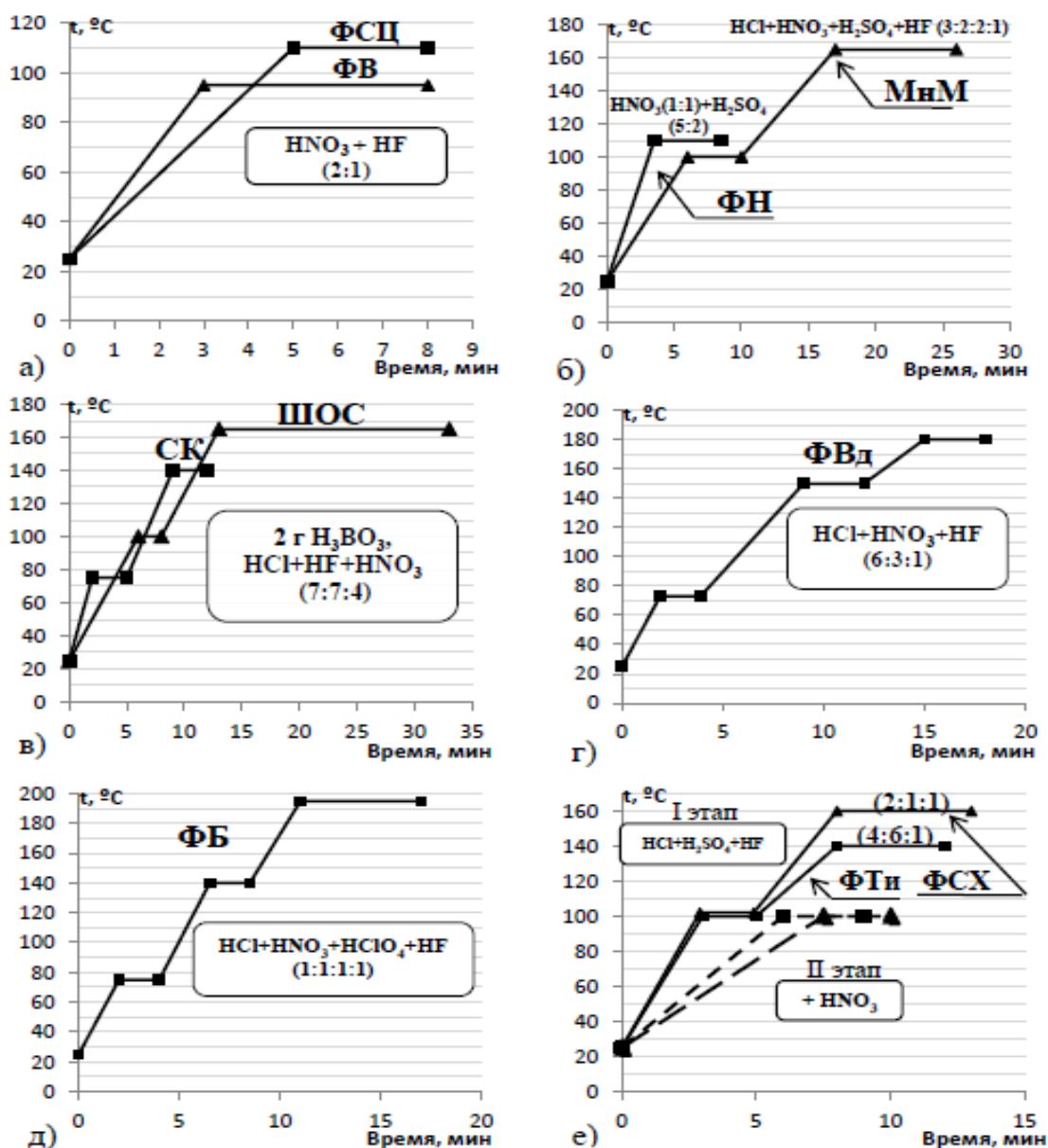


Рисунок 1. Температурно-временные режимы нагрева автоклава при разложении образцов а) **ФВ** и **ФСЦр**; б) **ФН** и **МнМ**; в) **ШОС** и **СК**; г) **ФВд**; д) **ФБ**; е) **ФСХ** и **ФТи**

Для разложения **СК** 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  $140^{\circ}\text{C}$ . Уменьшение скорости нагрева на второй ступени связано с образованием значительного количества легколетучих соединений. Более высокие содержания алюминия в пробах **ШОС**, а также присутствие значительных количеств магния обуславливают повышение температуры разложения до  $165^{\circ}\text{C}$  и времени выдерживания при максимальной температуре до 20 мин. При растворении **МнМ** возможно уменьшение времени воздействия максимальной температуры ( $165^{\circ}\text{C}$ ) на образец до 9,5 мин, что связано с отсутствием в составе образцов значительных количеств тугоплавких металлов - нагрев

автоклавы предложено проводить со скоростью 13°C/мин на первой ступени и снижать до 10°C/мин на второй ступени из-за бурного газообразования.

Применение двухступенчатого режима вскрытия проб **ФТи** и **ФСХ** позволило снизить максимальную температуру разложения на первой ступени до 140°C и 160°C, а на второй ступени, после введения в реакционную смесь азотной кислоты, до 100°C. Исследование условий микроволнового разложения **ФВд** и **ФБ** показало, что оптимальным является трехступенчатый нагрев автоклавов до 180°C или 195°C соответственно со скоростью на первой ступени 25°C/мин, на второй ступени - 15°C/мин для **ФВд** и 26°C/мин для **ФБ** и на третьей ступени - 10°C/мин для **ФВд** и 22°C/мин для **ФБ**, что сокращает процедуру микроволновой пробоподготовки в 3 раза.

### Исследование закономерностей анализа ферросплавов методом АЭС ИСП

Для обеспечения прецизионности и правильности определения макро- и микрокомпонентов в ферросплавах методом АЭС ИСП необходимо оптимизировать рабочие параметры спектрометра, выбрать аналитические линии элементов, свободные от наложений, установить степень разбавления растворов, провести градуировку спектрометра. При выборе параметров атомно-эмиссионного спектрометра была проведена оценка устойчивого состояния плазмы относительно интенсивностей линий магния *Mg* II 280,270 нм и *Mg* I 285,213 нм при варьировании высокочастотной мощности от 750 Вт до 1300 Вт и потока распылителя от 0,25 л/мин до 0,75 л/мин. Установлено, что при мощности 1150 Вт и скорости потока распылителя 0,6 л/мин достигается уровень отношений интенсивностей линий магния >10, что свидетельствует о минимизации влияния помех неспектрального характера.

Выбор рабочих длин волн определяемых компонентов (таблица 2, 3) и линий внутреннего стандарта осуществляли с учетом характера возбуждения спектральных линий (атомные / ионные), величины интенсивности и отсутствия значимых спектральных наложений, которые выявлялись при анализе водных растворов, содержащих минимальную концентрацию определяемого элемента и максимальную концентрацию матричных и сопутствующих элементов. Так, при определении меди в **ФН** и **ФВ** предложено использовать аналитические линии ( $\lambda_{Cu}324,754$  нм) и ( $\lambda_{Cu}327,396$  нм), свободные от значимых наложений. Однако при определении *Cu* в **ФВд** и **ФСЦр**, 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). Отмечены значимые спектральные наложения линий *V* ( $\lambda_V257,648$  нм) и *W* ( $\lambda_W257,616$  нм) на аналитические линии *Mn* ( $\lambda_{Mn}257,610$  нм) в **ФВд** и **ФВ**, а надежному определению *Fe* по аналитическим линиям ( $\lambda_{Fe}240,488$ ) и ( $\lambda_{Fe}217,809$  нм) в **ФН** мешают наложения линий *Ni* ( $\lambda_{Ni}240,517$  нм), ( $\lambda_{Ni}217,736$  нм), присутствующего в значительном количестве ( $\approx 90\%$ ) в образцах. При определении *Al* в **ФВд**, **ФНб** и **ФСЦр** значимы влияния *V* ( $\lambda_V309,311$  нм) на ( $\lambda_{Al}309,271$  нм), *V* и *Nb* ( $\lambda_V394,366$  нм) и ( $\lambda_{Nb}394,367$  нм) на ( $\lambda_{Al}394,401$  нм) и *Zr* ( $\lambda_{Zr}396,217$  нм) на ( $\lambda_{Al}396,152$  нм).

Также для улучшения метрологических характеристик при определении *W*, *Ca*, *B*, *Ni*, *Co*, *Zr* в ферросплавах; *Si* в **СК**, **ФСХ**, **ФВ**, **ФБ**, **ФСЦр**, **ФТи**; *Al* в **ФБ**, **ФН**, **СК**, **ФСЦр**, **ФТи**; *Cu* в **ФН**, **ФВ**, **ФСЦр**, **ФТи**; *P* в **ФВ**, **СК**, **ФБ**, **ФСЦр**, **ФСХ**, **ФТи**; *Cr* в **ФСХ**; *Ti* в **ФТи**; *V* в **ФВд** градуировочный график строили по суммарным значениям интенсивностей двух аналитических линий ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Данный прием приводил к

увеличению коэффициентов корреляции градуировочных зависимостей и, как следствие, к повышению прецизионности результатов анализа.

Таблица 2 – Условия АЭС ИСП анализа ферросплавов по абсолютным интенсивностям аналитических линий элементов ( $I = (b \pm \Delta b) \cdot C + (a \pm \Delta a)$ )

Элемент	Объект	$\lambda_1$ , нм	$\lambda_2$ , нм	Параметры град. функции		Диапазон градуировки, % масс.
				$(b \pm \Delta b)$	$(a \pm \Delta a)$	
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
	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
P	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	
Mn	ФВд	293,306	-	4563 ± 15	-	0,20 – 5,0
	ФВ	259,373	-	8639 ± 29	225 ± 7	0,089 – 1,0425
Cu	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
Cr	ФВд	267,716	-	5777 ± 31	7,04 ± 0,02	0,10 – 2,00
Ti	ФНб	337,279	-	17709 ± 22	581 ± 17	0,20 – 5,0
Ta	ФНб	226,230	-	1644 ± 9	-	0,050 – 5,0
Sn	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
Mo	ФВ	202,030	-	1767 ± 17	88 ± 4	0,0235 – 5,39
	ФТи			466 ± 4	-	0,112 – 2,46
As	ФВ	189,042	-	1627 ± 6	0,67 ± 0,06	0,0020 – 0,0555
Zr	ФСЦр	339,198	343,823	16160 ± 23	-	30,0 – 60,0
	ФТи			90955 ± 94	-	0,022 – 1,52
V	ФТи	310,230	292,464	29956 ± 74	-	0,100 – 2,86

При выборе степени разбавления растворов сопоставляли 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: (1:500; 1:1000; 1:2500; 1:5000; 1:10000; 1:25000; 1:50000). Результаты исследований показали, что при определении матричных компонентов в **ФВд**, **ФНб** и **ФТи** рекомендуется применять более разбавленные растворы, чем при определении примесных элементов.

Таблица 3 – Условия АЭС ИСП анализа ферросплавов с применением метода внутреннего стандарта ( $I_{отн} = (b \pm \Delta b) \cdot C + (a \pm \Delta a)$ )

Элемент	Объект	$\lambda_1$ , нм	$\lambda_2$ , нм	Параметры градуировочной функции		Диапазон градуировки, % масс.
				( $b \pm \Delta b$ )	( $a \pm \Delta a$ )	
<i>V</i>	<b>ФВд</b>	214,009	-	$0,211 \pm 0,007$	-	40,0 – 85,0
<i>Nb</i>	<b>ФНб</b>	313,079	-	$0,59 \pm 0,04$	$0,103 \pm 0,002$	40,0 – 70,0
<i>W</i>	<b>ФВ</b>	207,911	265,738	$0,042 \pm 0,003$	$0,021 \pm 0,001$	35,5 – 78,9
<i>Ca</i>	<b>СК</b>	315,887	318,128	$2,35 \pm 0,06$	$-0,64 \pm 0,05$	20,5 – 41,0
<i>Si</i>	<b>СК</b>	212,412	251,611	$0,70 \pm 0,03$	$0,487 \pm 0,009$	51,5 – 77,25
	<b>ФСХ</b>			$0,124 \pm 0,005$	-	10,0 – 55,00
<i>B</i>	<b>ФБ</b>	208,893	208,959	$0,113 \pm 0,006$	$0,020 \pm 0,002$	8,4 – 20,9
<i>Ni</i>	<b>ФН</b>	231,604	341,473	$0,040 \pm 0,007$	-	75,0 – 97,0
<i>Cr</i>	<b>ФСХ</b>	205,552	206,149	$0,250 \pm 0,009$	-	20,0 – 50,0
<i>Ti</i>	<b>ФТи</b>	334,941	337,280	$1,83 \pm 0,05$	-	20,0 – 76,2
<i>Al</i>	<b>ФБ</b>	309,271	396,152	$4,66 \pm 0,08$	$0,359 \pm 0,007$	0,93 – 9,493
<i>Fe</i>	<b>ФН</b>	238,204	259,837	$0,083 \pm 0,008$	-	2,00 – 8,00
<i>Cu</i>		324,754	327,396	$0,316 \pm 0,009$	$0,011 \pm 0,001$	0,10 – 0,80
<i>Co</i>		228,616	258,033	$0,065 \pm 0,003$	-	1,00 – 2,50
<i>As</i>		189,042	-	$0,032 \pm 0,002$	-	0,010 – 0,070

Для повышения воспроизводимости аналитического сигнала при анализе ферросплавов была изучена возможность применения метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали итрий и кадмий. Выбор внутреннего стандарта проводили исходя из минимального значения величины относительного стандартного отклонения при анализе СО методом АЭС ИСП при выбранной длине волны определяемого элемента (таблица 4). Так, при определении *Nb* в **ФНб**, *W* в **ФВ**, *Ca* и *Si* в **СК**, *Cr* и *Si* в **ФСХ**, *B* и *Al* в **ФБ** более воспроизводимые результаты получены для кадмия; а при определении *V* в **ФВд**, *Ti* в **ФТи**, а также всех нормируемых элементов в **ФН** рекомендовано использовать итрий. В то же время, лучшие результаты при определении примесных элементов в **ФВд**, **ФНб**, **ФВ**, **СК**, **ФСХ**, **ФБ**, **ФТи**, а также всех нормируемых элементов в **ФСЦр** получены при измерении абсолютных интенсивностей аналитических линий (таблица 2).

Для градуировки спектрометра использовали модельные растворы; растворы СО, в которые дополнительно вводили добавки аттестованных растворов определяемых элементов; растворы СО с различной массой навески. Проверка значимости параметров градуировочных функций показала, что в большинстве случаев коэффициентом *a* в уравнениях можно пренебречь и в дальнейшем проводить градуировку спектрометра по одному эталону (таблица 2,3).

Таблица 4 – Значения относительного стандартного отклонения  $s_r$  при выборе внутреннего стандарта ( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Объект	Элемент	–		Cd		Y	
		$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
<b>ФВд</b>	V	0,015		0,004		<b>0,001</b>	
	P	<b>0,009</b>		0,019		0,043	
<b>ФНб</b>	Nb	0,088		<b>0,003</b>		0,017	
	P	<b>0,004</b>		0,061		0,052	
<b>ФВ</b>	W	0,012	0,010	<b>0,0005</b>	<b>0,002</b>	0,005	0,010
	Cu	<b>0,003</b>	<b>0,020</b>	0,005	0,033	0,018	0,096
<b>СК</b>	Ca	0,004	0,004	<b>0,004</b>	<b>0,002</b>	0,005	0,009
	Si	0,004	0,009	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	0,036	0,013
	Al	<b>0,006</b>	<b>0,017</b>	0,010	0,021	0,014	0,044
<b>ФСХ</b>	Cr	0,003	0,002	<b>0,0005</b>	<b>0,0004</b>	0,0009	0,001
	Si	0,015	0,042	<b>0,002</b>	<b>0,002</b>	0,007	0,010
	P	<b>0,0001</b>	<b>0,0003</b>	0,006	0,073	0,016	0,026
<b>ФБ</b>	B	0,028	0,028	<b>0,001</b>	<b>0,002</b>	0,010	0,010
	Al	0,018	0,018	<b>0,008</b>	<b>0,003</b>	0,010	0,008
	P	<b>0,008</b>	<b>0,005</b>	0,017	0,023	0,022	0,022
<b>ФСЦр</b>	Zr	<b>0,003</b>	<b>0,003</b>	0,010	0,011	0,005	0,006
	Si	<b>0,003</b>	<b>0,003</b>	0,009	0,011	0,006	0,006
<b>ФН</b>	Ni	2,72	5,48	0,0007	0,0017	<b>0,0001</b>	<b>0,0002</b>
	As	0,003		0,005		<b>0,0001</b>	
<b>ФТи</b>	Ti	0,047	0,070	0,002	0,001	<b>0,0006</b>	<b>0,0009</b>
	P	<b>0,0008</b>	<b>0,008</b>	0,18	0,24	0,33	0,63

### Особенности градуировки спектрометра при анализе ШОС, ферросиликомарганца и марганцевой руды в отсутствии 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 ФСМн 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 5). 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). 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 5 – 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
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$(b \pm \Delta b)$	$(a \pm \Delta a)$		
<b>ШОС</b>						
<i>CaO</i>	315,887	318,128	$0,09 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,002$	12,72– 44,21	0,999
<i>SiO<sub>2</sub></i>	212,412	251,611	$0,007 \pm 0,002$	$0,008 \pm 0,001$	15,0– 39,26	0,997
<i>MgO</i>	279,079	285,213	$2,0 \pm 0,3$	$0,21 \pm 0,03$	0,068 – 12,1	>0,999
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	309,271	396,152	$0,11 \pm 0,03$	$0,052 \pm 0,005$	0,667– 14,5	0,997
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	240,488		$0,013 \pm 0,002$	$0,038 \pm 0,003$	0,483 – 1,887	>0,999
<i>MnO</i>	257,610		$0,51 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,02$	0,100 – 38,5	>0,999
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	177,495	178,284	$0,006 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,002$	0,012 – 1,526	0,996
<i>TiO<sub>2</sub></i>	334,941		$0,46 \pm 0,09$	$0,35 \pm 0,04$	0,047 – 16,03	0,996
<i>K<sub>2</sub>O</i>	766,490		$0,16 \pm 0,04$	$0,060 \pm 0,006$	0,14– 1,62	0,999
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	589,592		$1,8 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,07$	0,084– 12,299	>0,999
<b>МнМ</b>						
<i>CaO</i>	315,887	317,933	$2,51 \pm 0,08$	$0,19 \pm 0,03$	1,00 – 12,72	>0,999
<i>SiO<sub>2</sub></i>	212,412	251,611	$0,21 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$	0,61 – 45,0	>0,999
<i>MgO</i>	279,079	285,213	$1,81 \pm 0,07$	$1,42 \pm 0,07$	0,200– 1,60	>0,999
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	396,152		$0,89 \pm 0,03$	-	1,00 – 8,00	>0,999
<i>Fe</i>	240,488	217,809	$0,44 \pm 0,03$	-	0,91 – 22,76	>0,999
<i>Mn</i>	257,610		$9,3 \pm 0,2$	-	10,0 – 95,9	>0,999
<i>P</i>	177,495	178,284	$0,18 \pm 0,04$	$0,002 \pm 0,001$	0,053 – 0,50	>0,999

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*, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Na<sub>2</sub>O* и *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* на 30%; *SiO<sub>2</sub>*, *MgO*, *MnO* и *TiO<sub>2</sub>* на 20%; *K<sub>2</sub>O* и *P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* на 10%. Градуировочные графики  $I_{отн} = bC + a$  линейны ( $R \geq 0,996$ ) в указанном диапазоне концентраций (таблица 5). Кроме того, при построении градуировочных зависимостей (таблица 5) для определения *CaO*, *SiO<sub>2</sub>*, *MgO*, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* в **ШОС** и *CaO*, *SiO<sub>2</sub>*, *MgO*, *Fe*, *P* в **МнМ** использовали суммарные значения интенсивностей двух аналитических линий, что способствовало еще более значительному снижению  $s_r$ .

Проверка правильности и прецизионности определения компонентов в **ШОС** была выполнена в соответствии с Рекомендациями М 24 на основе воспроизведения

аттестованных характеристик в СО и СО с добавками аттестованных растворов  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$  (таблица 6). Для расчёта показателя точности  $P_T$ , показателя повторяемости  $P_r$ , показателя воспроизводимости  $P_{RЛ}$  выполнено по 50 серий измерений ( $n=2$ ) для  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ .

Таблица 6 – Результаты анализа СО ШОС

Компонент	СО	Содержание, % масс		Рассчитанные значения показателей, доли		
		аттестованное	найденное	$P_T$	$P_r$	$P_{RЛ}$
$CaO$	Ш7В	24,0	$24,0 \pm 0,7$	0,70	0,07	0,84
	Ш16	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
	Ш16	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
	Ш16	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
	Ш16	8,48	$8,47 \pm 0,29$	0,21	0,31	0,28
$K_2O$	Ш7В	0,94	$0,94 \pm 0,08$	0,45	0,33	0,55
$Na_2O$	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
$Fe_2O_3$	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

Как следует из данных, приведенных в таблице 6, 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 ИСО, следовательно, погрешность измерений соответствует регламентированным требованиям и методика анализа ШОС методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки может быть рекомендована для применения в производственных лабораториях.

Оценку правильности определения компонентов в МнМ осуществляли путём анализа ГСО ферросиликомарганца и концентрата марганцеворудного (таблица 7). Показано отсутствие систематической погрешности между концентрациями компонентов, установленными методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки, и аттестованными значениями ГСО, по критерию Стьюдента ( $t_{эксп} < t_{табл} = 2,23$ ).



Таблица 7 – Результаты анализа СО МнМ (n=11; P=0,95)

Компонент	ГСО	Содержание, % масс		S <sub>r</sub>	t <sub>эксп</sub>
		аттестованное	найденное		
<i>Mn</i>	Ферросиликомарганец <b>Ф23-1</b>	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 <b>P126</b>	43,24	43,20 ± 0,12	0,004	0,78
<i>SiO<sub>2</sub></i>		15,0	15,1 ± 0,2	0,02	0,68
<i>P</i>		0,209	0,205 ± 0,010	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>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></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>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<b>P126*</b>	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 *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (0,001 г/мл) в стандартный образец P126

### Анализ промышленных материалов методом АЭС ИСП с микроволновой пробоподготовкой

Методики АЭС ИСП анализа с микроволновой пробоподготовкой апробированы при анализе промышленных материалов. Результаты определения нормируемых компонентов в ферросплавах, ШОС и МнМ по разработанным методикам (таблица 8,9) сопоставлены с данными, полученными стандартными методами.

Таблица 8 – Результаты определения компонентов в ферросплавах по стандартным и разработанным методикам(n=11; P=0,95)

Образец	Компонент	Стандартный метод*		АЭС ИСП		t <sub>эксп</sub>	F <sub>эксп</sub>
		$\bar{x} \pm \Delta$ , % масс.	S <sub>r</sub>	$\bar{x} \pm \Delta$ , % масс.	S <sub>r</sub>		
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ферробор</b>							
ФБ12	<i>B</i>	12,6 ± 0,2	0,02	12,5 ± 0,2	0,02	0,81	1,11
	<i>Al</i>	4,52 ± 0,07	0,02	4,58 ± 0,09	0,03	1,17	1,65
	<i>Si</i>	3,42 ± 0,04	0,02	3,47 ± 0,05	0,02	1,74	1,56
	<i>Cu</i>	0,81 ± 0,03	0,06	0,82 ± 0,02	0,04	0,62	2,25
	<i>P</i>	0,025 ± 0,001	0,06	0,024 ± 0,001	0,06	1,65	1,23
<b>Ферросиликохром</b>							
ФСХ40	<i>Si</i>	35,2 ± 0,1	0,004	35,0 ± 0,1	0,005	1,95	1,25
	<i>Cr</i>	40,43 ± 0,12	0,004	40,55 ± 0,08	0,003	1,85	2,36
	<i>P</i>	0,040 ± 0,001	0,05	0,039 ± 0,001	0,04	1,36	1,83
<b>Силикокальций</b>							
СК15	<i>Si</i>	51,6 ± 0,2	0,006	51,3 ± 0,2	0,006	0,24	1,11
	<i>Ca</i>	21,4 ± 0,1	0,005	21,3 ± 0,1	0,005	1,97	1,23
	<i>Al</i>	0,70 ± 0,04	0,08	0,68 ± 0,06	0,06	1,03	2,15
	<i>P</i>	0,012 ± 0,001	0,09	0,011 ± 0,001	0,09	1,89	1,03
<b>Феррониобий</b>							
Ferro-niobium	<i>Nb</i>	66,2 ± 0,5	0,01	65,8 ± 0,4	0,009	1,06	1,64
	<i>Ta</i>			0,453 ± 0,009	0,03		

Окончание таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Ферротитан</b>							
ФТи70С1	<i>Ti</i>	69,7 ± 0,2	0,003	69,5 ± 0,2	0,004	1,59	1,61
	<i>Si</i>	0,40 ± 0,01	0,04	0,38 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	<i>P</i>	0,030 ± 0,001	0,04	0,029 ± 0,001	0,05	1,97	1,44
	<i>Al</i>	3,62 ± 0,02	0,008	3,60 ± 0,02	0,03	1,06	1,72
	<i>Cu</i>	0,122 ± 0,001	0,02	0,120 ± 0,001	0,02	1,14	1,91
	<i>Mo</i>	0,60 ± 0,01	0,02	0,62 ± 0,01	0,02	1,10	2,08
	<i>V</i>	1,03 ± 0,02	0,03	1,05 ± 0,02	0,03	1,13	1,40
	<i>Sn</i>	0,064 ± 0,001	0,02	0,063 ± 0,001	0,02	1,65	1,98
	<i>Zr</i>	0,103 ± 0,002	0,03	0,105 ± 0,002	0,04	1,22	1,04
Примечание: * – анализ <b>ФБ</b> проводили по ГОСТ 14021, <b>СК</b> – по ГОСТ 14858, <b>ФТи</b> – по ГОСТ 14250, <b>ФСХ</b> – по ГОСТ 13201, <b>ФНБ</b> – по ГОСТ 15933.							

Сравнение дисперсий результатов анализа анализируемых проб 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 показало отсутствие систематической погрешности и подтвердило правильность определения компонентов по разработанным методикам ( $t_{\text{табл}} = 2,23 > t_{\text{эксп}}$ ).

Таблица 9 – Результаты определения компонентов в марганцевой руде и ШОС по стандартным и разработанным методикам (n=11; P=0,95)

Образец	Компонент	Стандартный метод*		АЭС ИСП		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
		$\bar{x} \pm \Delta$ , % масс.	$s_{\text{r}}$	$\bar{x} \pm \Delta$ , % масс.	$s_{\text{r}}$		
<b>Марганцевая руда ООО «СТМ-групп»</b>	<i>Mn</i>	23,8 ± 0,4	0,02	23,7 ± 0,3	0,02	0,63	1,20
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	17,1 ± 0,3	0,03	17,2 ± 0,2	0,02	0,45	2,49
	<i>P</i>	0,075 ± 0,004	0,08	0,071 ± 0,004	0,09	1,77	1,00
	<i>Fe</i>	21,0 ± 0,4	0,02	20,8 ± 0,3	0,02	1,21	1,12
	<i>CaO</i>	2,15 ± 0,08	0,06	2,21 ± 0,08	0,06	1,16	1,02
	<i>MgO</i>	0,41 ± 0,01	0,04	0,40 ± 0,01	0,05	1,15	1,41
	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	7,15 ± 0,05	0,011	7,18 ± 0,04	0,009	1,00	1,48
<b>ШОС Melubir 9563</b>	<i>CaO</i>	32,5 ± 0,7	0,03	32,7 ± 0,7	0,03	0,45	1,00
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	28,8 ± 0,5	0,03	28,4 ± 0,6	0,03	1,14	1,44
	<i>MgO</i>	1,84 ± 0,07	0,06	1,89 ± 0,08	0,06	1,05	1,31
	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	8,27 ± 0,29	0,05	8,37 ± 0,3	0,05	0,53	1,07
	<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,41 ± 0,02	0,07	0,42 ± 0,02	0,07	0,79	1,00
	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	5,6 ± 0,2	0,05	5,4 ± 0,2	0,06	1,58	1,00
	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,65 ± 0,02	0,02	1,63 ± 0,03	0,03	1,09	1,25
	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,25 ± 0,01	0,05	0,24 ± 0,01	0,07	1,62	1,47
<b>ШОС AlsifluxGS-C7</b>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,35 ± 0,02	0,07	0,33 ± 0,02	0,07	1,37	1,17
	<i>CaO</i>	28,2 ± 0,7	0,04	28,0 ± 0,6	0,03	0,48	1,36
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	31,5 ± 0,4	0,03	31,1 ± 0,6	0,03	1,24	2,25
	<i>MgO</i>	3,64 ± 0,15	0,06	3,76 ± 0,17	0,07	1,18	1,28
	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	4,68 ± 0,20	0,06	4,80 ± 0,20	0,06	0,95	1,00
	<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,29 ± 0,01	0,05	0,28 ± 0,01	0,05	1,58	1,00
	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	9,0 ± 0,3	0,05	8,8 ± 0,4	0,07	0,89	1,78
	<i>MnO</i>	0,43 ± 0,02	0,07	0,41 ± 0,02	0,06	1,58	1,95
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,67 ± 0,02	0,02	1,70 ± 0,03	0,03	1,47	1,85	
Примечание: * – анализ марганцевой руды проводили по ГОСТ 22772, ГОСТ 24937; <b>ШОС</b> – по ГОСТ 2642.							

Как видно из приведенных данных (таблица 8,9), значения относительного стандартного отклонения при определении элементов по разработанным методикам, как правило, не превышают  $s_r$ , для стандартных методов анализа. Кроме того, при анализе **ФНб** стандартным гравиметрическим методом (ГОСТ 15933) возможно определение только суммарной концентрации  $Nb$  и  $Ta$ , регламентируемой отечественными СО. Применение для градуировки спектрометра европейских СО с аттестованным отдельным содержанием индивидуальных элементов позволило разработать новую методику АЭС ИСП анализа **ФНб**.

Таким образом, применение разработанных методик приводит к сокращению перечня и объема применяемых реактивов, значительному уменьшению продолжительности пробоподготовки (до 3 – 5 ч) и суммарного времени анализа материалов по сравнению со стандартными методиками (таблица 10).

Таблица 10 – Характеристики проведения анализа по стандартным и разработанным методикам

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
<b>ФВд</b>	96	8	3,85	0,1	142	5
<b>ФНб</b>	112		3,1		134	6
<b>ФВ</b>	144		3,55		661	3
<b>ФБ</b>	80		2,75		225	12
<b>СК</b>	72		1,5		265	9
<b>ФТи</b>	144		10,35		137	8,5
<b>ФСЦр</b>	88		1,9		180	8
<b>ФСХ</b>	56		1,25		220	6
<b>МнМ</b>	128		4,65		442	8
<b>ШОС</b>	104		1,65		151	9

Так, например, разработанная методика анализа **СК** позволяет сократить время проведения анализа в 9 раз, исключить применение платиновой посуды, рекомендованной ГОСТированными методами для разложения ферросплава. При определении нормируемых элементов в **ФБ** 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.

## 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 переведения 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 (СК, ШОС), удержания кремния в растворе и предотвращения выпадения фторидных комплексов кальция предложено использовать борфторводородную кислоту, получаемую непосредственно в автоклаве. При пробоподготовке **ФТи** и **ФСХ** 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  $110^\circ\text{C}$  возможно при одноступенчатом нагреве автоклава, при разложении до  $140\text{--}165^\circ\text{C}$  эффективным является двухступенчатый нагрев, при разложении свыше  $165^\circ\text{C}$  перспективно использовать трехступенчатый нагрев автоклава. Только при разложении феррониобия нагрев до  $110^\circ\text{C}$  рекомендовано осуществлять в две ступени для предотвращения вскрытия автоклава.

2. Оптимизированы условия атомно-эмиссионного определения *V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr* в **ФВд**, *Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn* в **ФНб**, *W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, Sn* в **ФВ**, *B, Al, Si, Cu, P* в **ФБ**, *Si, Ca, Al, P* в **СК**, *Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr* в **ФТи**, *Ni, Fe, Cu, Co, As* в **ФН**, *Zr, Si, Al, P, Cu* в **ФСЦр**, *Si, Cr, P* в **ФСХ** 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 промышленных материалов, прецизионности определения *Si* в **СК**, **ФСХ**, **ФВ**, **ФБ**, **ФСЦр**, **ФТи**; *Al* в **ФБ**, **ФН**, **СК**, **ФСЦр**, **ФТи**; *Cu* в **ФН**, **ФВ**, **ФСЦр**, **ФТи**; *P* в **ФВ**, **СК**, **ФБ**, **ФСЦр**, **ФСХ**, **ФТи**; *Cr* в **ФСХ**; *Ti* в **ФТи**; *V* в **ФВд** 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 плавящегося при анализе МнМ. Обосновано применение в качестве внутреннего стандарта кадмия. Расчетные значения показателя точности  $P_r$ , 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 **ФВд, ФНб, ФВ, ФБ, СК, ФТи, ФСХ, ФСМн, 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 **СК** методом АЭС ИСП внесена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений». Методика определения *V, P, Cr* в **ФВд** включена в технологический регламент предприятия (АМ 05757665-072-411-2016) и успешно внедрена в практику лабораторий ПАО «НЛМК».

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Черникова И.И.** Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом АЭС - ИСП / И.И. Черникова, Е.А. Томилина, В.А. Кукина, Т.Н. Ермолаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. - Т. 83. - №2. - С. 12–17.
2. Якубенко Е.В. Анализ кремнезёмистых огнеупоров методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой/ Е.В. Якубенко, О. В. Толмачева, **И.И. Черникова**, Т.Н. Ермолаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №4. С. 26–30.
3. **Черникова И.И.** Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конверторных шлаков и сварочных плавящих флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом АЭС ИСП / И.И. Черникова, Т.В. Кострикина, К.В. Тюмнева, Т.Н. Ермолаева // Стандартные образцы. – 2017. – Т.13. - №3-4. – С. 29–40.
4. **Черникова И.И.** Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / И.И. Черникова, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2018. - Т. 84. - №2. - С. 11–17.

### Тезисы докладов

5. **Черникова И.И.** Интенсификация деструкции феррованадия в автоклаве в условиях микроволнового нагрева перед анализом методом ИСП-АЭС / И.И. Черникова, В.А. Кукина, Т.Н. Ермолаева // Современная металлургия нового тысячелетия: сборник научных трудов - Часть I. - 2015. - Липецк. - С. 278-282.
6. **Черникова И.И.** Анализ феррованадия и феррониобия методом АЭС ИСП в условиях микроволнового разложения пробы / И.И. Черникова, В.А. Кукина, Т.Н. Ермолаева // Аналитика Сибири и Дальнего Востока Материалы X Всероссийской научной конференции. - 2016. - Барнаул. - С. 34.
7. **Черникова И.И.** Микроволновая пробоподготовка феррованадия для определения Al, Cr, Cu, Mn, P, Si, V методом АЭС-ИСП / И.И. Черникова, В.А. Кукина, Т.Н. Ермолаева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова. - 2016. - Екатеринбург. - С. 191-193.

8. **Черникова И.И.** Новые подходы к пробоподготовке силикокальция в условиях микроволнового нагрева в автоклаве / И.И. Черникова, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Современная металлургия нового тысячелетия: сборник научных трудов - 2016. - Липецк. - С. 169-173.

9. **Черникова И.И.** Разработка методики определения ниобия и тантала в феррониобии методом АЭС-ИСП / И.И. Черникова, В.А. Кукина, Т.Н. Ермолаева // Сборник тезисов докладов научной конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. - 2016. - Липецк. – С.48-50.

10. Якубенко Е.В. Совершенствование схем анализа материалов металлургического производства методом атомно-эмиссионной спектроскопии / Е.В. Якубенко, **И.И. Черникова**, Т.Н. Ермолаева // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в пяти томах. Т.4. – 2016. -Екатеринбург. – С. 227.

11. **Черникова И.И.** Микроволновая пробоподготовка ферровольфрама и силикокальция в анализе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // И.И. Черникова, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVII Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения профессора Н.А. Меншуткина. - 2017. - Екатеринбург. - С. 160-161.

12. **Черникова И.И.** Многоэлементный анализ ферровольфрама и силикокальция методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / И.И. Черникова, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции. - 2017. - Уфа. - С. 368-369.

13. **Черникова И.И.** Микроволновая пробоподготовка в анализе ферросплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / И.И. Черникова, Е.А. Томилина, В.А. Кукина, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Третий съезд аналитиков России: сборник тезисов докладов. - 2017. - Москва. - С. 140.

14. **Черникова И.И.** Анализ ферровольфрама методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в условиях микроволнового разложения проб / И.И. Черникова, У.А. Остроухова, Т.Н. Ермолаева // Сборник тезисов докладов научной конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. - 2017. - Липецк. – С. 108-110.

15. **Черникова И.И.** Разработка методик анализа ферроникеля, ферросиликоциркония и ферросиликохрома методом АЭС-ИСП/ И.И. Черникова, К.В. Тюмнева, Т.Н. Ермолаева // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова. - 2018. - Екатеринбург. - С. 156.

### **Благодарность**

*Автор выражает искреннюю благодарность и признательность за консультации и содействие в выполнении работы научному руководителю доктору химических наук профессору Татьяне Николаевне Ермолаевой, к.т.н. Якубенко Е.В., Ролдугиной В.А., Остроуховой У.А., Тюмневой К.В., Кострикиной Т.В.*