

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Центральный научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина  
Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт»

На правах рукописи



Вячеславов Александр Валерьевич

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ВТОРИЧНОГО  
ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ, СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА  
И КОБАЛЬТА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Ермолаева Татьяна Николаевна

Воронеж - 2019

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ .....	5
I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
Глава 1. Вторичное вольфрамсодержащее сырье, конструкционные и функциональные материалы на основе титана и кобальта.....	11
1.1 Общая характеристика вторичного вольфрамсодержащего сырья, источники, классификация и состав.....	12
1.1.1 Методы анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья.....	15
1.2 Общая характеристика конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта.....	24
1.2.1 Методы аналитического контроля конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта.....	25
1.3 Методы пробоподготовки .....	29
1.4 Постановка задачи исследования .....	30
II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	32
Глава 2. Характеристика объектов исследования и оборудования. Реактивы и материалы.....	32
2.1 Объекты исследования, стандартные образцы .....	32
2.1.1 Объекты исследования .....	32
2.1.2 Стандартные образцы .....	34
2.2 Реактивы и материалы .....	35
2.3 Приборы и аналитического оборудование .....	37
III РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ .....	39
Глава 3. Изучение условий и методических особенностей анализа ВВС методом АЭС-ИСП.....	39

3.1 Пробоотбор .....	39
3.2 Микроволновое разложение проб ВВС .....	41
3.2.1 Обоснование состава реакционных смесей для разложения проб ВВС.....	41
3.2.2 Выбор температурно-временного режима для разложения проб ВВС в условиях микроволнового нагрева в автоклаве .....	45
3.3 Обоснование условий анализа различных видов вольфрамсодержащего сырья методом АЭС-ИСП .....	48
3.3.1 Выбор универсальных рабочих параметров спектрометра для анализа ВВС	49
3.3.2 Выбор аналитических линий, оценка пределов обнаружения элементов при анализе ВВС.....	51
3.3.3 Оценка влияния спектральных помех и нижней границы определения элементов при анализе ВСС.....	53
3.3.4 Особенности анализа ВСТС и ВСШТС методом АЭС-ИСП .....	55
Глава 4. Изучение особенностей анализа наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП .....	58
4.1. Анализ наплавочных материалов на основе кобальта .....	58
4.1.1 Выбор состава кислотной смеси и условий микроволнового разложения проб НМ.....	58
4.1.2 Особенности анализа НМ методом АЭС-ИСП.....	61
4.2 Анализ коррозионностойких титановых сплавов.....	63
4.2.1 Выбор состава кислотной смеси и условий микроволнового разложения проб титановых сплавов, легированных рутением.....	63
4.2.2 Особенности анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП.....	67
4.2.3 Проверка правильности разработанной методики при определении рутения в коррозионностойких титановых сплавах.....	71

Глава 5. Разработка и метрологическая аттестация методик анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалах на основе кобальта, коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП .....	73
5.1 Методики анализа ВВС методом АЭС-ИСП.....	73
5.2 Методики анализа конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта методом АЭС-ИСП.....	80
5.2.1 Методика анализа наплавочных материалов на основе кобальта методом АЭС-ИСП.....	80
5.2.2 Методика анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП .....	84
IV ВЫВОДЫ.....	90
V СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ .....	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	114

## ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) является в настоящее время одним из наиболее информативных и распространенных методов многоэлементного анализа объектов различной природы вследствие высокой чувствительности, экспрессности, а также доступности нового поколения аналитического оборудования. Однако возможности метода АЭС-ИСП для анализа промышленных материалов реализованы далеко не полностью. Это касается как сплавов на основе кобальта, титана, так и вольфрамсодержащего вторичного сырья. До настоящего времени при анализе сплавов на основе титана, наплавочных материалов на основе кобальта ГОСТ рекомендует трудоемкие и длительные одноэлементные методы. Такие методы не учитывают появления современных материалов, свойства которых улучшаются за счет применения новых легирующих элементов, в частности для повышения коррозионной стойкости титановых сплавов предложено осуществлять легирование рутением, методики определения которого в титановых сплавах отсутствуют.

Кроме того, из-за истощения сырьевой базы при производстве различных типов вольфрамсодержащих твердых сплавов все шире применяется вторичное вольфрамсодержащее сырье (лом, отходы, пылевидный шлам), имеющее неоднородный состав и содержащее целевые компоненты в широком интервале концентраций, а также нежелательные примеси, что затрудняет его использование в производстве без полной информации о его химическом составе. Задачи анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья усложняются в связи с отсутствием стандартных образцов состава, особенностями пробоотбора, необходимостью усреднения, гомогенизации и оптимизации размера минимальной представительной лабораторной пробы. Применение стандартного метода рентгенофлуоресцентного анализа, рекомендованного ГОСТ для анализа готовой продукции твердых спеченных сплавов, при анализе вторичного вольфрамсодержащего сырья приводит к завышенным результатам для

компонентов, отсутствующих в твердых сплавах, или позволяет проводить определение ряда элементов только на полуколичественном уровне из-за неоднозначного влияния матричных компонентов.

Введение проб в ИСП традиционно осуществляют из раствора, полученного растворением твердых образцов в минеральных кислотах, при этом нивелируется влияние структуры и неоднородности пробы, а также упрощается градуировка спектральной аппаратуры по модельным растворам, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемых объектов, что особенно важно при отсутствии стандартных образцов состава.

Для интенсификации процесса пробоподготовки весьма перспективно автоклавное разложение проб труднорастворимых соединений в сочетании с микроволновым нагревом. Такой подход хорошо себя зарекомендовал при разложении геологических объектов, силикатов, металлов и сплавов черной и цветной металлургии. Однако ранее он не использовался при анализе вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких сплавов на основе титана, легированных рутением.

**Степень разработанности темы исследования.** В зарубежной литературе описаны методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, титановых сплавов и наплавочных материалов на основе кобальта методом АЭС-ИСП, однако они не направлены на одновременное определение всех целевых компонентов, а диапазон определяемых содержаний элементов ориентирован на требования национальных стандартов, что не позволяет их использовать в отечественных аналитических лабораториях. Кроме того, растворение проб осуществляется в открытых системах, что может служить причиной потери летучих компонентов и удлинения анализа, повышенного расхода реагентов. Такие проблемы исключаются при деструкции проб в автоклаве при микроволновом нагреве.

**Цель и задачи исследования.** Целью исследования является изучение условий анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных

материалов на основе кобальта, конструкционных материалов на основе титана, методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить особенности анализа вторичного сырья вольфрамсодержащих твердых сплавов и вольфрамсодержащего шлама методом АЭС-ИСП после переведения пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

2. Оптимизировать условия одновременного определения нормируемых компонентов в наплавочных материалах на основе кобальта методом АЭС-ИСП.

3. Обосновать условия анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП, выявить межэлементное влияние компонентов пробы на определение рутения.

4. Разработать и метрологически аттестовать методики определения основных компонентов в вольфрамсодержащем сырье и нормируемых элементов в наплавочных материалах на основе кобальта, титановых сплавах, легированных рутением.

#### **Научная новизна:**

Предложены новые подходы к определению *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* во вторичном сырье вольфрамсодержащих твердых сплавов и *Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W* в вольфрамсодержащем шламе методом АЭС-ИСП, включающие переведение пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева. Выявлены основные факторы, влияющие на результаты анализа. Предложен состав реакционных смесей и температурно-временные режимы разложения проб в автоклаве, позволяющие повысить прецизионность, экспрессность и экономичность анализа. Оценены пределы обнаружения компонентов вольфрамсодержащего сырья.

Обоснованы условия одновременного определения *Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W* в наплавочных материалах на основе кобальта методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки в автоклаве, позволяющей исключить потери летучих компонентов. Применение *Sc* в качестве внутреннего стандарта при

определении *Cr* и *W* позволило существенно повысить прецизионность измерений.

Оптимизированы условия одновременного определения *Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo*, а также *Ru* методом АЭС-ИСП в экспериментальных титановых сплавах, объемно легированных рутением. Установлено межэлементное влияние элементов основы на аналитический сигнал определяемых компонентов, обоснованы условия пробоподготовки, позволяющие исключить потери летучих соединений рутения, сократить продолжительность анализа, расширить перечень определяемых элементов и диапазон определяемых концентраций по сравнению со стандартными методиками.

**Практическая и теоретическая значимость работы.** Разработан комплекс методик для определения макро- и микрокомпонентов в сплавах на основе титана, в наплавочных материалах на основе кобальта, вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой. Обоснованы условия пробоподготовки и спектрального анализа, разработаны и аттестованы методики определения:

- *Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru* в коррозионностойких титановых сплавах;
- *Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W* в наплавочных материалах из литых твердых сплавов на основе кобальта;
- *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* во вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов;
- *Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W* в вольфрамсодержащем шламе;

Разработанные методики апробированы и внедрены в аналитическую практику ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

**Методология и методы исследования.** Для повышения экспрессности анализа растворение проб исследованных материалов осуществляли в автоклаве при повышенном давлении с нагревом в микроволновом поле. Полноту перевода



аналитов в раствор после микроволновой пробоподготовки и проверку правильности разработанных методик проводили с помощью анализа стандартных образцов различных категорий, а при их отсутствии - способом «введено-найдено». Градуировку спектрометра выполняли с использованием модельных многоэлементных растворов, приготовленных на основе одноэлементных стандартных растворов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Составы реакционных смесей для перевода в раствор проб вторичного сырья вольфрамсодержащих твердых сплавов и вольфрамсодержащего шлама, алгоритмы микроволнового нагрева в автоклаве и условия определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* методом АЭС-ИСП.

- Результаты исследования условий пробоподготовки и одновременного определения *Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W* в наплавочных материалах из литых твердых сплавов на основе кобальта методом АЭС-ИСП.

- Результаты исследования особенностей анализа новых коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП, состав растворов для вскрытия проб в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

- Комплекс новых многоэлементных методик анализа вторичного сырья вольфрамсодержащих твердых сплавов и вольфрамсодержащего шлама, наплавочных материалах на основе кобальта, коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность определения подтверждена методами математической статистики, сопоставлением результатов, полученных по разработанным методикам АЭС-ИСП анализа в сочетании с микроволновой пробоподготовкой, с данными полученными другими методами или аттестованными значениями стандартных образцов, а также методом «введено – найдено».

Основные результаты исследований представлены на следующих конференциях: Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с

международным участием (Краснодар, 2015 г), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г), X международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017 г), Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017 г), XXVIII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018 г).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК, и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 114 страницах печатного текста, включает 5 рисунков, 30 таблиц. Состоит из введения, обзора литературы, глав экспериментальной части, выводов, библиографического списка, включающего 105 ссылок на работы, приложения, включающего 4 акта апробации и 1 акт внедрения.

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

## **I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **Глава 1. Вторичное вольфрамсодержащее сырье, конструкционные и функциональные материалы на основе титана и кобальта**

Современный уровень развития техники диктует непрерывный рост потребления цветных и редких металлов, кроме традиционно используемых алюминия, цинка, никеля, представляют особый интерес такие металлы, как титан, цирконий, кобальт, вольфрам, молибден, тантал и другие. Все чаще в производстве используется вторичное сырье, содержащее редкие металлы.

Вторичное вольфрамсодержащее сырье представляет собой отходы производства изделий из металлического вольфрама и его сплавов, твердых сплавов, а также детали, изделия и оборудование из вольфрама и вольфрамсодержащих материалов. Получение вольфрама из отходов является важной составляющей восполнения дефицита редких металлов, позволяет расширить сырьевую базу промышленности, повысить экономическую выгоду [1]. В тоже время при изготовлении изделий и деталей ответственного назначения используют исходное сырье, получаемое из первичных материалов.

Наплавочные материалы (НМ) используются для повышения срока службы деталей машин и механизмов в качестве покрытий рабочих поверхностей, для придания поверхностям определенных, заранее заданных свойства, отличных от свойств материала деталей [2].

Титановые сплавы, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью, находят применение в авиации, ракетной технике, химическом машиностроении, и нефтехимии, судостроении, энергомашиностроении и во многих других отраслях [3].

Химический состав материалов в значительной мере определяет их основные свойства, а в ряде случаев непосредственно является критерием их качества. В свою очередь формируемый в процессе производства химический состав готовой продукции и показателей ее качества зависит от химического состава сырья.

Таким образом, входной, операционный и выходной аналитический контроль (контроль химического состава) материалов является необходимым звеном большинства технологических процессов.

### **1.1 Общая характеристика вторичного вольфрамсодержащего сырья, источники, классификация и состав**

Область применения вольфрама в промышленности чрезвычайно разнообразна, что связано с его специфическими свойствами (тугоплавкость, высокие химическая стойкость и механическая прочность, эмиссионная способность и светоотдача в накаливаемом состоянии). Важнейшей сферой использования вольфрама является производство режущих и износостойких материалов, где он применяется в виде карбидов. Вольфрам широко применяется в производстве различных видов сплавов тяжелых металлов, материалов с высокой плотностью, суперсплавов для лопастей турбин, сплавов для производства износостойких деталей и антикоррозионных покрытий, которые находят применение в автомобилестроении, сталеплавильной, инструментальной, горной, нефтегазовой, аэрокосмической, химической промышленности, строительстве, производстве осветительной техники и других отраслях [4, 5].

Твердые сплавы (ТС) относятся к композиционным материалам особого класса, которые обладают высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, поэтому получили широкое распространение в металлообработке резанием и давлением, при бурении скважин для нефте- и газодобыче, в геологоразведке, при добыче угля и полезных ископаемых, в авиа- и приборостроении. Металлокерамические ТС получают методом порошковой металлургии из карбидов вольфрама, титана, тантала и связки из кобальта, никеля или железа [2].

За последние 20 лет вольфрам перешел в разряд остродефицитных материалов. Получение вольфрама из отходов всегда было важной составляющей отечественного рынка сырья. На данный момент - это особо актуально, так как вторичный вольфрам становится основой сырьевой базы промышленности при производстве ТС после переработки отходов методами химической и

термической регенерации, электрохимическим методом и др. [6].

Переработка вольфрамсодержащего скрапа является альтернативой импорту готовых смесей и других полупродуктов производства ТС не только для стран, которые не имеют богатой собственной первичной сырьевой базы, но и имеющих крупнейшие в мире месторождения вольфрамовых и кобальтовых руд, к примеру Китай. Многие страны все больше осознают актуальность переработки скрапа не только с экономической точки зрения, так как содержание вольфрама во вторичном сырье в 10 раз выше чем в природном, а себестоимость переработки и извлечения значительно дешевле, что оказывает положительный эффект для экономии природных ресурсов и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду. Экономическая целесообразность переработки скрапа связана с тем, что в различных его видах содержится от 15 до 90 % W, а, кроме того, скрап содержит и другие ценные компоненты, в частности, Co – 0,10 % масс; Ti – 0-8 % масс. Гидрометаллургические методы позволяют преобразовывать содержащийся в скрапе вольфрам в «первичный» паравольфрамат аммония, служащий исходным сырьем для получения любых продуктов на основе вольфрама. Существенным ограничением такого подхода является высокая стоимость переработки, большой расход электроэнергии и химических реагентов, образование химических отходов, сложность оборудования и технологии. Тем не менее, данный способ переработки скрапа обладает высокой конкурентоспособностью, о чем свидетельствуют статистические данные Международной ассоциации вольфрамовой промышленности (ITIA) на начало 2000-х в США, Японии и Европе до 70 % паравольфрамата аммония было получено из вольфрамсодержащего скрапа. Различные виды скрапа, образующиеся при изготовлении и эксплуатации вольфрамсодержащей продукции, за рубежом принято делить на две группы:

1 - *рыхлый скрап*, к которому относят бракованные смеси, отходы вентсистем, порошки, стружку, шлифовальный шлам, пылевидные отходы;

2 - *плотный скрап*, к которому относят цельные детали и их куски [7].

По классификации, предложенной в работе [7] к группе отходов 1 можно отнести **вторичный вольфрамсодержащий шлам твердых сплавов (ВСШТС)**, к группе 2 - **вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов (ВСТС)**.

Вторичное сырье цветных металлов в РФ классифицируется национальным стандартом ГОСТ Р 54564-2011 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия» [8] классифицируют вольфрамсодержащие отходы по физическому состоянию и химическому составу на 17 групп. К ВСШТС относятся группы В7, В8, В9, В15, к ВСТС относятся группы В4, В5, В6 [8].

Отличительной особенностью ВСТС от ВСШТС является, то что ВСТС, полученное после переработки плотного скрапа является готовым сырьем для изготовления изделий из твердых сплавов, в то время как ВСШТС идет на переработку с целью извлечения вольфрама в основном гидрометаллургическим методом после обработки готовых изделий из ТС. Также ВСШТС различается по гранулометрическому составу и в нем возможно присутствие продуктов абразивного износа, поэтому для дальнейшего использования такого сырья требуется прецизионное определение вольфрама, что является ключевой задачей при анализе шлама. На данный момент стандартизованные методики контроля состава вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВВС) отсутствуют, но точные данные о химическом составе необходимы как поставщикам, так и потребителям сырья.

Химический состав ВВС характеризуется многокомпонентностью. Обобщающая информация по основным видам ВВС и их компонентному составу представлена в таблице 1.1 [2, 6, 8, 9].

**Таблица 1.1** – Обобщающая информация по компонентному составу ВВС

Вид вторичного сырья	Определяемый компонент	Массовая доля, %
вторичный вольфрамсодержащий шлам твердых сплавов:		
отходы от производства смесей (отходы вентсистем, бракованные смеси, порошки, карбиды), отходы от заточки твердосплавных пластин алмазным инструментом	W	15 – 90
	Co	0 – 15
	Ti	0 – 8
	Ta	0 – 2,0
	C <sub>общ</sub>	4,0 – 6,0
вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов: кусковые отходы		
вольфрам-кобальтовые	W	70 – 90
	Co	3 – 25
	C <sub>общ</sub>	4,0 – 6,0
вольфрам-титан-кобальтовые	W	70 – 90
	Ti	62 – 80
	Co	4 – 12
	C <sub>общ</sub>	6,0 – 9,5
вольфрам-титан-тантал-кобальтовые	W	64 – 80
	Ti	3 – 10
	Ta	2 – 14
	Co	6 – 12
	C <sub>общ</sub>	5,0 – 8,0

### 1.1.1 Методы анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья

Сложность аналитического контроля ВВС объясняется его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью, а также присутствием целевых компонентов в широком интервале концентраций. Этим обусловлены различия с требованиями к анализу промышленно выпускаемых металлокерамических твердых сплавов, для которых строго нормирован качественный и количественный состав. Повышенные требования к точности анализа ВСТС связаны с отрицательным влиянием отдельных примесных компонентов на гомогенность и качество консолидации спекаемого материала, что приводит к снижению твердости ТС. Таким образом существует необходимость разработки методик контроля состава ВВС с применением

современных аналитических методов и оборудования для обеспечения требуемой экспрессности и прецизионности определения нормируемых компонентов во всем требуемом диапазоне концентраций.

Аналитический контроль ВВС включает в себя ряд основных стадий: пробоотбор, пробоподготовка и анализ.

Следует отметить, что процедура пробоподготовки в существенной степени связана с пробоотбором проб для анализа [10, 11]. Существующие нормативные документы ГОСТ 20559-75 «Сплавы твердые, материалы керамические инструментальные. Правила приемки и методы отбора проб» регламентируют пробоотбор исходного сырья или готовой продукции твердых спеченных сплавов и не учитывают особенностей вторичного вольфрамсодержащего сырья после регенерации для производства твердых сплавов, влияющих на условия пробоподготовки и анализа. ГОСТ 28192-89 «Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки и методы испытаний» [12] устанавливает методы отбора, подготовки проб и методы испытания отходов цветных металлов и сплавов класса Г, по действующему национальному стандарту [8] классы отсутствуют, но основные правила и нормы, изложенные в [12] применимы для ВСШТС. Это объясняет необходимость включения в методики анализа ВВС условий пробоотбора.

Для анализа проб ВВС после процедур пробоотбора и пробоподготовки наиболее часто применяют методы гравиметрии, потенциометрии, спектрофотометрии, атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и рентгено-флуоресцентной спектрометрии [13, 14]. Сравнительная характеристика методов анализа ВВС, вольфрамсодержащих твердых сплавов и сырья представлена в таблице 1.2.



**Таблица 1.2** – Методы контроля химического состава вольфрамсодержащего сырья и сплавов

Метод	Определяемые элементы	Способ пробоподготовки	Диапазон определения / градуировки, % масс	Ссылка	
1	2	3	4	5	
Гравиметрия	W	Сплавление с пиросульфатом калия и последующее растворение сплава в растворах органических кислот (лимонная, щавелевая, винная); сплавление с пероксидом натрия с последующим растворением расплава в соляной кислоте; растворение в смеси кислот плавиковой и азотной	W > 0,5	[15, 16]	
Потенциометрия	Co	Растворение в серной кислоте с добавлением сернокислого аммония или в смеси кислот плавиковой и азотной	Co 1 – 60	[17, 18]	
Спектрофотометрия	Ti	Растворение в серной кислоте с добавлением сернокислого аммония	Ti 1 – 40	[19, 20]	
ПААС	Na, Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo	Растворение в смеси ортофосфорной и соляной кислот с последующим добавлением азотной кислоты или в смеси кислот азотной и плавиковой (при наличии NbC, TaC, TiC).	Na, Mg, K, Ca 0,001 – 0,02	[21]	
			Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Mo 0,01 – 0,5		
			Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Mo 0,5 – 2,0		
			Cr 0,01 – 2,0		
	Fe, Co, Ni, Cu, Zn		Co 5 – 20		[22]
	Fe, Ni, Cu 0,005 – 0,04				
Zn 0,001 – 0,008					

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5
АЭС-ИСП	W	Сплавление с пероксидом натрия с последующим растворением расплава в соляной кислоте с добавлением фосфорной; сплавление в смеси углекислый натрий, углекислый калий, тетраборнокислый натрий (1:1:1) с последующим растворением плавня в 10 % щавелевой кислоте с добавлением соляной; растворение в смеси кислот плавиковой и азотной (2:1)	W 20 – 100	[16, 23, 24]
	Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, W	Растворение в смеси кислот плавиковой и азотной (1:1)	-	[25]
	Ti, Cr, Fe, Co, Nb, Ta, Zn	2-стадийное растворение на водяной бане: 1 - в смеси ортофосфорной и соляной кислоте (1:1); 2 – в смеси плавиковой и азотной (1:8)	Zn 0,04 – 1,2	[26]
			Fe, Ni, Nb 0,1 – 1,2	
			Cr 0,02 – 1,2	
			Ta 0,1 – 2,0	
			Co 4 – 20	
	Ti, V, Cr, Co, Ta	Растворение в смеси 5% «царской водке» и 30% перекиси водорода, с последующим добавлением комплексообразователя – винной кислоты	Cr 0,01 – 0,2	[27]
			Ti 0,02 – 4,0	
			V, Ta 0,01 – 8,0	
			Co 1 – 15	
РФА	Ti, Fe, Co, Nb, Ta, W	Прессование порошковой пробы в таблетки	Fe 0,01 – 3,0	[28]
			Nb 0,05 – 15	
			Ta 0,1 – 35,0	
			Ti 1,0 – 40,0	
			Co 1 – 60,0	
			W 45,0 – 95,0	

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4	5
	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W	Растворение в смеси кислот азотной и плавиковой (7,5:1) с последующим добавлением серной для получения сульфатов. Окисление и сплавление полученных сульфатов элементов в тетраборате натрия, пероксиде и карбонате бария	Cr, Fe, Zr, 0,05 – 2,0	[29, 30]
			Mn 0,05 – 2,5	
			Co, Ni, Mo 0,05 – 5,0	
			V 0,15 – 4,0	
			Ta 0,1 – 30	
			Ti 0,3 – 30	
		Растворение в смеси кислот плавиковой и азотной (2:1), с последующим добавлением винной кислоты	W 45 – 95	
	Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Hf, Ta	сплавление в смеси мета-, тетрабората и бромиде лития, оксиде кремния	V, Fe, Hf 0,05 – 2,0	[31]
			Cr, Mo 0,05 – 5,0	
			Nb 0,05 – 15,0	
			Ti, Ni, Ta 0,05 – 30,0	
			Co 0,05 – 40,0	

### Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) широко используется в качестве рутинного метода массовых, быстрых, селективных и достаточно точных определений металлов. Метод позволяет определять, как микро- так и макроконцентрации элементов в пробах металлов и сплавов [21, 20, 32 – 34]. Пределы обнаружения методом ААС зависят от способа атомизации при анализе жидких и твердых проб составляют  $n \cdot 0,1$  и  $n \cdot 10$  мкг/г соответственно в случае пламенного варианта метода, при электротермической атомизации в 10-100 раз лучше [33].

Вариант метода ААС с электротермической атомизацией (ЭТААС) традиционно используется при определении примесей и микропримесей, что обусловлено возможностью анализировать малые количества пробы, как в жидком, так и твердом состоянии. При анализе проб сложного состава в твердом

состоянии возможно влияние матрицы, которое отчасти устраняется химической пробоподготовкой, которая подразумевает перевод пробы в раствор [32]. Однако применение данного варианта метода ААС невозможно при определении карбидообразующих элементов (Nb, Ta, W) [33], которые необходимо контролировать в ВВС.

В работе [22] исследована возможность применения метода ААС с атомизацией в пламени (ПААС) при определении Fe, Co, Ni, Cu, Zn в твердых спеченных сплавах с кобальтом в качестве связующего после кислотного растворения.

В серии европейских стандартов [21] описана процедура ПААС определения Na, Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo в ТС, однако для ряда ключевых элементов (Ti, Fe, Co, Ni) ограничен верхний диапазон определяемых содержаний 2,0 % масс.

Метод ААС является одноэлементным, что ограничивает его использование при необходимости определения нескольких элементов, поэтому он уступает многоэлементным методами, по экспрессности анализа. Для определения каждого элемента необходимо использовать свою лампу с полым катодом, применение приборов с источником непрерывного спектра, пока только набирает популярность и ограничено высокой стоимостью оборудования и самих ламп. Возможности метода ААС с непрерывным спектром для анализа ВВС не изучались.

### **Рентгенофлуоресцентная спектрометрия**

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) традиционно применяется при анализе материалов в металлургии [35 - 37], геологии [38], стекольной и керамической промышленности [39]. Метод позволяет определять основные компоненты пробы, а также сопутствующие элементы и примеси. При анализе методом РФА главным образом анализируются твердые образцы (порошки, стеклообразные, металлические пробы), чем обусловлена относительно простая процедура пробоподготовки, включающая прессование порошковых проб в

таблетки-излучатели. Порошковые пробы должны иметь размер частиц менее 30 мкм, что обеспечивает воспроизводимость получаемых результатов анализа [32]. Процесс изготовления таблеток-излучателей происходит как без наполнителя, так и в смесях связующих веществ (целлюлоза, крахмал, воск, поливиниловый спирт, клей, уголь), которые повышают их механическую прочность. Добавка связующих веществ усложнят процесс пробоподготовки, а кроме того приводит к разбавлению пробы и снижению интенсивности аналитических линий. Поэтому чаще применяют двуслойные излучатели с подложкой из борной кислоты, целлюлоза, алюминиевой фольги [40], данный прием описан в ГОСТ 28817 [28]. Альтернативным вариантом прессованию проб является сплавление с боратами натрия или лития с последующим получением стеклообразных гомогенных излучателей, который позволяет устранить структурную неоднородность анализируемого материала. Традиционно сплавление проводят обычно в тиглях из благородных металлов, что приводит к повышению стоимости анализа, поэтому часто применяют тигли из графита. Применение сплавления удлиняет процесс пробоподготовки, для повышения экспрессности в работах [41, 42] авторами предложен способ сплавления на графитовых подложках с получением стекловидных излучателей. При подготовке металлических проб поверхность достаточно обработать на абразивном круге и провести полировку алмазной пастой [40].

Метод РФА характеризуется высокой экспрессностью и воспроизводимостью анализа, широким диапазоном концентраций определяемых элементов от 0,001 % масс. до 100 % масс, но для своего практического применения в количественном анализе требует наличия адекватных стандартных образцов (СО) состава. Существующие приемы коррекции матричных эффектов при количественном анализе не всегда могут обеспечить необходимую точность анализа или требуют длительную процедуру построения математической модели на стадии внедрения методики. Одним из таких приемов является расчетный подход с использованием теоретических представлений о взаимодействии вещества с рентгеновским излучением на основе физической модели,

включающей ряд фундаментальных параметров [43]. Другой эмпирический подход, основан на анализе многокомпонентных систем, описывается сложной математической моделью, с учетом взаимного влияния элементов [32, 44]. Первый способ коррекции уступает по точности анализа традиционному с применением СО, второй длителен на стадии разработки и внедрения методики.

Для определения нормируемых Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W в ТС существует ряд международных и национальных стандартов [28-31]. Однако данные нормативные документ ориентированы на анализ готовой продукции ТС и описывают определение ограниченного перечня элементов в диапазоне концентраций, который в полной мере не охватывает ВВС, кроме того, требуют наличия набора СО состава для каждого типа анализируемого материала или группы материалов, а также специальных приемов пробоподготовки – растворение в смесях минеральных кислот или высокотемпературное сплавление, что сказывается на экспрессности анализа.

### **Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой**

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) наиболее важный инструментальный метод многоэлементного анализа, который широко применяется при контроле элементного состава объектов окружающей среды, медицины, геологических объектов (руд, минералов, силикатов), для входного контроля на производстве и проверке качества готовой продукции в самых разных отраслях промышленности – металлургической, химической и др. Метод характеризуется хорошей воспроизводимостью (0,5-5%), практическим отсутствием химических матричных эффектов, чем обусловлены низкие пределы обнаружения (0,001 - 40 нг/мл), возможностью одновременного определения большого числа элементов (до 70), в том числе с высоким потенциалом возбуждения, широким диапазоном линейности градуировочного графика (до 5-6 порядков) определяемых элементов, простотой градуировки спектральной аппаратуры по водным растворам элементов, которые можно максимально приблизить к составу анализируемой

пробы, что чрезвычайно важно при анализе гетерогенного сырья в отсутствии стандартных образцов. Одним из недостатков метода является большой расход аргона до 20 л/мин, кроме того стоит учитывать возможность наличия спектральных помех при анализе матриц с многолинейчатыми спектрами [32, 45, 46]. Традиционным способом ввода проб в плазму является распыление растворов анализируемых объектов, при анализе твердых проб требуется их перевод в раствор.

Метод АЭС-ИСП активно используется при анализе вторичного сырья, в том числе металлосодержащего [47], но чаще всего для определения благородных металлов после соответствующей пробоподготовки, о чем свидетельствует большинство публикаций [48 – 50] посвященных анализу вторичного сырья.

В работе [25] авторами исследована возможность метода АЭС-ИСП для анализа сплавов на основе вольфрама при определении Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Ta, W после растворения пробы в смеси азотной и плавиковой кислот. Изучены способы коррекции спектральных помех от матричных компонентов. Правильность результатов определения указанных элементов подтверждена межметодным сопоставлением и применением стандартных образцов. Однако в данной работе исследовалась возможность метода при анализе готовой продукции, а не вторичного сырья.

Метод АЭС-ИСП для анализа ВВС использован авторами в работе [27] при определении Ti, V, Cr, Co, Ta, в работе [26] при определении Ti, Cr, Fe, Co, Nb, Ta, Zn. Установлены пределы обнаружения и определения для аналитических линий указанных элементов. Изучен характер влияния матричных компонентов (W, Co) путем анализа серии модельных растворов. Предложен эмпирический подход для компенсации межэлементного влияния.

Для повышения прецизионности и правильности результатов анализа, компенсации неспектральных помех традиционно в атомно-эмиссионном анализе используется метод внутреннего стандарта. В АЭС-ИСП наиболее часто используют в качестве внутреннего стандарта элементы, которые отсутствуют в анализируемой пробе и отвечают ряду требований: близость физических и

химических свойств с определяемым элементом, иметь малолинейчатый спектр, содержаться в одинаковой концентрации в анализируемых растворах проб и градуировочных растворах, не образовывать не растворимых соединений с используемыми реагентами при пробоподготовке [51, 52]. На примере определения W методом АЭС-ИСП в ферровольфраме [23] для повышения прецизионности получаемых результатов исследована возможность применения в качестве элемента внутреннего стандартна Sc, в работе [24] – Cd и Y.

Метод АЭС-ИСП как высокоэффективный многоэлементный метод анализа, позволяющий проводить определение основных компонентов пробы, сопутствующих и микропримесей, получил широкое распространение в практике лабораторий при элементном анализе. Инструментальное исполнение современных спектрометров достигло высокого уровня автоматизации, что позволяет проводить измерения аналитических сигналов при одновременном определении элементов в широком диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до 100 % масс. Однако для полноценной реализации всех возможностей метода требуется индивидуальный подход в выборе операционных параметров с учетом возможных спектральных влияний при анализе каждого конкретного объекта анализа.

## **1.2 Общая характеристика конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта**

Конструктивная прочность и надежность машин и механизмов существенно зависит от применяемых для их изготовления материалов. Правильное использование в машиностроении новых прогрессивных материалов и сплавов – залог создания эффективных агрегатов.

Наиболее ценными конструкционными материалами являются сплавы, сочетающие в себе эксплуатационные качества: высокую прочность, особенно удельную прочность, стойкость к агрессивным средам, достаточную прочность при повышенных температурах и др. К таким материалам можно отнести титановые сплавы [53].

Несмотря на значительную устойчивость титановых сплавов в природных и



большинстве промышленных сред, новые области применения, в частности, при изготовлении оборудования для добычи нефти и газа на морском шельфе, теплообменного оборудования энергетических установок, в том числе атомных, для химического машиностроения предъявляют еще более высокие требования к коррозионной стойкости.

Наиболее эффективным способом повышения устойчивости к коррозии титана и его сплавов является перевод металла в устойчивое пассивное состояние. Практически это реализуется специальным легированием (Ru, Pd, Pt) [54].

Стеллиты – литые сплавы на основе кобальта, вольфрама, хрома с добавками углерода, кремния и марганца, отличаются хорошей износостойкостью, прочностью, пластичностью, жаростойкостью и коррозионной устойчивостью.

НМ из стеллитов получают путем дуговой или газовой наплавки с помощью специальных электродов для создания эрозионноустойчивых уплотнительных поверхностей арматур для котлов, трубопроводов, нефтеаппаратуры, которые работают при высоких температурах и в агрессивных средах, а также в условиях воздействия абразивного износа, ударных нагрузок и коррозии [55].

### **1.2.1 Методы аналитического контроля конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта**

Долгое время при определении химического состава металлов и сплавов основными были одноэлементные методы: спектрофотометрия, гравиметрия, титриметрия, ААС [15, 56-58]. В последние три десятилетия они были во многом вытеснены многоэлементными методами спектрального анализа [13, 36, 57-63]. Тем не менее, и сейчас часть лабораторий по-прежнему пользуется доступными и дешевыми методами химического и физико-химического анализа. В связи с этим существует весьма развитая система государственных стандартов на методы контроля состава конструкционных и функциональных материалов (таблица 1.3).

**Таблица 1.3** – Стандартизованные одноэлементные методы контроля состава титановых сплавов и наплавочных материалов

Объект контроля (материал)	ГОСТ	Определяемый показатель	Способ пробоподготовки	Метод определения
1	2	3	4	5
Сплавы титановые	19863.1	Al	Растворение в серной кислоте; в смеси кислот соляной и борофтористоводородной	Комплексонометрическое титрование; ПААС
	19863.2	V	Растворение в смеси кислот серной и борофтористоводородной; соляной и борофтористоводородной	Титриметрический; ПААС
	19863.5	Fe	Растворение в серной кислоте; в смеси кислот соляной и борофтористоводородной	Фотометрический; ПААС
	19863.6	Si		Фотометрический; ПААС
	19863.7	Mn		Фотометрический; ПААС
	19863.8	Mo		Фотометрический; ПААС
	19863.9	Nb		Фотометрический; ПААС
	19863.10	Sn		Растворение в соляной кислоте; в смеси кислот соляной и борофтористоводородной
	19863.12	Cr	Растворение в смеси кислот серной и борофтористоводородной; в смеси кислот соляной и борофтористоводородной	Титриметрический; ПААС
	19863.13	Zr	Растворение в серной кислоте; в смеси кислот соляной и борофтористоводородной	Фотометрический; ПААС
	19863.14	Cu	Растворение в смеси кислот соляной и борофтористоводородной	Фотометрический; ПААС

Окончание таблицы 1.3

1	2	3	4	5
Материалы напла- вочные	11930.3	Si	Растворение в серной кислоте с последующим добавлением азотной, не растворенный осадок обрабатывают плавиковой	Гравиметрический
	11930.4	Cr	Растворение в серной кислоте с последующим добавлением азотной	Титриметрический
	11930.5	Mn		Титриметрический; Фотометрический
	11930.6	Ni	Растворение в серной кислоте с последующим добавлением азотной и хлорной кислот	Фотометрический
	11930.7	Fe	Растворение в серной кислоте с последующим добавлением азотной	Фотометрический
	11930.10	W	Растворение в серной кислоте с последующим добавлением азотной, не растворенный осадок сплавляют с пиросульфатом калия	Фотометрический

Однако известные стандартизованные одноэлементные методы – гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии с разными цветными реагентами и восстановителями, ААС и др. – длительны и трудоемки, требуют индивидуальных приемов пробоподготовки при определении нормируемых компонентов, которые предполагают процедуры многократного упаривания, отделения или маскирования матричных компонентов, а в некоторых случаях доспекания нерастворимых остатков после растворения пробы, все это сопровождается большим расходом реактивов. В тоже время для многоэлементного анализа металлов и сплавов все чаще применяют методы спектрального анализа, характеризующийся требуемой экспрессностью, высокими метрологическими показателями, за счет реализации методов в современном аналитическом оборудовании.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ один из наиболее распространённых методов определения состава металлов и сплавов, при входном, операционном и выходном контроле качества продукции металлургического производства. Благодаря своей универсальности, большой информативности, высокой экспрессности и эффективности [59, 60].

В настоящее время для аналитического контроля промышленно выпускаемых титановых сплавов рекомендован фотографический и фотоэлектрический эмиссионный спектральный метода анализа [64], как твердых образцов, так и после кислотно растворения пробы. Однако данный нормативный документ ориентирован на использование устаревшего оборудования (квантометры ДФС-36, ДФС-51, МФС-8 и т.д.) и регламентирует определение ограниченного числа элементов в концентрационном диапазоне, который в полной мере не охватывает новые материалы, а прямой анализ, кроме того, требует наличия СО состава для каждого типа анализируемого материала.

Международные стандарты для анализа титановых сплавов рекомендуют более современные инструментальные методы анализа атомно-эмиссионный [65] или РФА [66], в том числе метод АЭС-ИСП. О популярности применения метода АЭС-ИСП для анализа металлов и продукции черной металлургии свидетельствует подробный и полный обзор [51]. Метод АЭС-ИСП является относительным и требует градуировку спектрометра, одной из отличительных особенностей метода по сравнению с другими является возможность проводить градуировку по водным стандартным растворам, отвечающим составу анализируемых проб. Такой подход был успешно продемонстрирован при анализе цветных металлов и сплавов на примере жаропрочных никелевых сплавов авиационного назначения, легированных Ru [67 - 69], а также при определении ряда элементов в титановых сплавах [70].

В тоже время для многоэлементного анализа НМ на примере наплавов на основе никеля в работе [71] описана методика АЭС-ИСП определения В, Cr, Fe.

Для полной реализации всех преимуществ метода АЭС-ИСП с градуировкой по синтетическим стандартным растворам, максимально приближенных по

составу к анализируемым материалам в отсутствие СО, требуется перевод твердой пробы в раствор для последующего ввода в плазму спектрометра. Для это требуется прибегать к способам химической пробоподготовки.

### 1.3 Методы пробоподготовки

Одной из основных тенденций развития современных методов аналитического контроля состава материалов является повышение роли инструментальных методов. Однако в большинстве из них измерение аналитического сигнала является лишь заключительной стадией анализа, включающего в себя стадию предварительной химической подготовки проб, которая является одной из наиболее трудных, длительных и ответственных стадий всего анализа в целом. Если длительность измерения и обработки результатов имеет порядок минут и даже секунд, то продолжительность пробоподготовки характеризуется часами (реже – минутами). Во многих случаях, особенно при анализе твердых объектов, химическая подготовка проб вносит основной вклад в значение контрольного опыта и лимитирует эффективность использования инструментальных методов как в отношении достижения низких значений пределов определения примесей, так и в отношении их производительности, поскольку высокая производительность приборов может быть полностью использована только при условии малых затрат времени на химическую подготовку [11, 13, 46, 72].

Химическая подготовка проб является важной стадией методов аналитического контроля и постоянно совершенствуется в направлении использования как новых технических решений при оформлении традиционных методов пробоподготовки, так и наложения внешних физических полей для интенсификации характерных для нее процессов. Основными приемами такой интенсификации являются использование высокоагрессивных агентов и сред [69], работа при повышенных температурах и давлениях [46, 72, 74], воздействие ультразвуком [75], электромагнитным и электрическим полями, в том числе СВЧ [67, 71, 76-80], и др.

В большинстве случаев разложение пробы сводится к переводению ее в раствор. В частности, этого требуют методы ПААС и ЭТААС, а также АЭС-ИСП.

В описанных методиках анализа вольфрамсодержащих материалов при определении W методом гравиметрии и АЭС-ИСП для перевода пробы в раствор авторы работы [16] применяли сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с последующим растворением расплава в  $\text{HCl}$  с добавлением  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; в работе [23] сплавление в смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (1:1:1) с последующим растворением плавня в 25 см<sup>3</sup> щавелевой кислоте (10 %масс.) с добавлением концентрированной  $\text{HCl}$  (5 см<sup>3</sup>); в работе [24] растворение в смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  (2:1) в условиях нагрева пробы в автоклаве под действием микроволнового поля.

В описанных методиках анализа титановых сплавов перевод пробы в раствор осуществляли при нагревании в открытых системах с применением смеси кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  [13, 15] или  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  (2+1);  $\text{HCl}+\text{HF}+\text{HNO}_3$  (1,5+2+1);  $\text{HCl}+\text{HF}+\text{HNO}_3$  (15+2+1) [65]), что занимает продолжительное время и негативно сказывается на экспрессности анализа, а также может быть причиной потери летучих аналитов, к примеру, В, Si, Ru.

В работе [71] для интенсификации процесса пробоподготовки и предотвращения потери летучих компонентов пробы НМ на основе никеля исследована возможность применения микроволновой пробоподготовки (МП) при растворении пробы в смеси минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) для последующего анализа методом АЭС-ИСП.

#### **1.4 Постановка задачи исследования**

Анализ литературных данных показал, что метод АЭС-ИСП приобретает все большую популярность при анализе продуктов металлургического производства как на стадии входного контроля сырья, в том числе вторичного, так и при операционном и выходном контроле качества готовой продукции. Популярность метода АЭС-ИСП обусловлена тем, что на сегодняшний день это один из наиболее эффективных инструментальных многоэлементных методов,

обеспечивающий высокую прецизионность и точность анализа в сочетании с высокой скоростью.

Обзор литературы также показал, что при анализе многокомпонентных, неоднородных, труднорастворимых проб наиболее перспективным и оправданным с точки зрения эффективности, экспрессности и экономичности является применение на стадии пробоподготовки микроволновый нагрев в автоклаве.

Такие подходы ранее не применялись при разработке методик анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, функциональных наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением. В тоже время внедрение методик АЭС-ИСП в сочетании с автоклавной микроволновой пробоподготовкой позволит повысить воспроизводимость, точность и экономичность анализа, а также его безопасность.

## II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Глава 2. Характеристика объектов исследования и оборудования. Реактивы и материалы

#### 2.1 Объекты исследования, стандартные образцы

##### 2.1.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны вторичное вольфрамсодержащее сырье (ВВС) двух типов: вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов марок типа **ВК** (ВК-3, ВК-4, ВК-6, ВК-8, ВК-10, ВК-15, ВК-20), типа **ТК** (Т15К6, Т14К8, Т5К10), типа **ТТК** (ТТ7К12, ТТ8К6, ТТ10К8, ТТ20К9, ТТ8К7), вольфрамсодержащий пылевидный шлам твердых сплавов полученный в результате обработки изделий из ТС марок типа **ВК**; наплавочные материала из литых твердых сплавов на основе кобальта марок **Пр-В3К-ПрН-У10ХК63В5**, **Пр-В3К-Р-ПрН-У20ХК57В10** и **ЦН-2-Э-190К62Х29В5С2**; опытные марки коррозионностойких титановых сплавов объемно легированных рутением, которые находятся в стадии разработки **ПТ-7М+Ru**, **ПТ-3В+Ru**, **5В+Ru**, **37+Ru**, **ВТ-22+Ru**. При выборе определяемых элементов руководствовались нормативными документами, регламентирующие состав исследуемых материалов, а также требованиями технологов и разработчиков твердых вольфрамсодержащих сплавов и сплавов на основе титана.

##### *Вторичное вольфрамсодержащее сырье*

В таблице 1.1 представлены основные компоненты ВВС, но также требуется контроль содержания примесей V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn для ВСТС, что обусловлено их отрицательным влиянием на гомогенность и качество консолидации спекаемого материала, чем вызвано снижение твердости ТС и работоспособности изделий.



Объектами исследования являлись подготовленные для химического анализа производственные пробы ВВС полученные на ООО «Вириал» (Санкт-Петербург, Россия) с учетом особенностей пробоотбора для данного вида объекта анализа.

### ***Наплавочные материала из литых твердых сплавов на основе кобальта***

Химический состав выпускаемых отечественной промышленностью стеллитов, строго регламентирован ГОСТ [81, 82], таблице 2.1. Высокая износ- и коррозионная стойкость НМ обеспечивается присутствием в стеллитах Со (образует твердые растворы и определяет прочность и пластичность), Cr и W (основные карбидообразующие элементы, влияющие на твердость материала), Si (обеспечивает коррозионностойкость и жаростойкость) и С (образует карбиды вольфрама и хрома, которые повышают твердость и износостойкость).

**Таблица 2.1** – Химический состав прутков для наплавки из стеллитов

Марка	Массовая доля элемента, % масс								
	Со	С	Cr	Si	Mn	Ni	W	Sb	Fe
Пр-ВЗК	60,0 – 65,0	1,0 – 1,3	28,0 – 32,0	2,0 – 2,7	-	0,5 – 2,0	4,0 – 5,0	-	<2,0
Пр-ВЗК-Р	55,0 – 59,0	1,6 – 2,0	28,0 – 32,0	1,2 – 1,5	0,3 – 0,6	0,1 – 2,0	7,0 – 11,0	0,02 – 0,1	<3,0
ЦН-2	59,0 – 65,0	1,6 – 2,2	26,0 – 32,0	1,5 – 2,6	-	-	4,0 – 5,0	-	-

Объектами исследования выступали производственные пробы НМ из прутков для наплавки рассматриваемых марок, полученных от АО «Завод малых серий «Знамя Труда» (Санкт-Петербург, Россия), а также профильных структурных подразделений НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», которые ведут разработку и техническое сопровождение технологии изготовления НМ из данных материалов.

### ***Коррозионностойкие титановые сплавы, легированные рутением***

Титановые сплавы, характеризующиеся высокой прочностью и коррозионной стойкостью, находят применение в авиации, ракетной технике, химическом машиностроении, и нефтехимии, судостроении,

энергомашиностроении и во многих других отраслях [3]. Использование для легирования титановых сплавов рутения способствует значительному повышению коррозионной стойкости и обеспечивает применение таких материалов в агрессивных средах. В нашей стране такие сплавы до настоящего времени промышленно не производятся, однако проводятся исследования по созданию легированных рутением титановых сплавов, о чем свидетельствуют патенты РФ [83, 84]. В работе в качестве объекта исследования использовали образцы опытных плавок широко известных промышленных титановых сплавов различных классов:  $\alpha$ ,  $\beta$ , псевдо- $\alpha$  и псевдо- $\beta$ , объемно легированные рутением, которые находятся в стадии разработки (марки сплавов ПТ-7М+Ru, ПТ-3В+Ru, 5В+Ru, 37+Ru, ВТ-22+Ru) таблица 2.2.

**Таблица 2.2** – Химический состав коррозионностойких титановых сплавов

Марка	Массовая доля элемента, % масс								
	Al	V	Mo	Zr	Nb	Cr	Fe	Ru	Ti
ПТ-7М+Ru	1,8 – 2,5	-	-	2,0 – 3,0	-	-	<0,25	0,05 – 0,15	основа
ПТ-3В+Ru	3,5 – 5,0	1,2 – 2,5	-	<0,30			<0,25	0,05 – 0,15	основа
5В+Ru	4,7 – 6,3	1,0 – 1,9	0,7 – 2,0	<0,10	-	-	<0,25	0,05 – 0,15	основа
37+Ru	4,3 – 6,3		1,5 – 2,5	0,2 – 1,0	<1,0	-	<0,25	0,05 – 0,15	основа
ВТ-22+Ru	4,4 – 5,7	4,0 – 5,5	4,0 – 5,5	<0,30	-	0,5 – 1,5	0,5 – 1,5	0,05 – 0,15	основа

### 2.1.2 Стандартные образцы

Для контроля правильности определения массовых долей элементов в исследуемых объектах и полноты разложения по разработанным методикам использовали СО различных категорий для титановых сплавов – ГСО и ОСО производства ВИЛС и ЦНИИ КМ «Прометей»: **ВТ-22** ГСО 1061-76, ПТ-3В (36) ОСО 108-90, 5В (55) ОСО 155-93, ПТ-7М (783) ОСО 158-93, 37 (957) ОСО 127-92; для наплавов из литых твердых сплавов на основе кобальта образцы близкого состава CRMs производства MBH (Великобритания) **119XST3, 14937, 14942,**

**12672, 12667.** Поскольку СО состава вторичного вольфрамсодержащего сырья и шлама по объективным причинам отсутствуют, для контроля правильности определения вольфрама применяли СО ферровольфрама **Ф18** (ЗАО «ИСО», Россия), который содержал вольфрам в том же диапазоне концентрации, что и образцы шлама. А также ГСО 9729-2010, который представляет собой раствор ионов кремния на основе натрия кремнефтористого в деионизированной воде концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> (ООО «ЦСОВВ», Россия).

Перечень аттестованных характеристик СО представлен в таблице 2.3.

**Таблица 2.3** – Характеристики стандартных образцов

СО	Содержание аттестованных компонентов, % масс.											
	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Nb	Fe	Cu	Mo	Al	Co
<b>119xST3</b>	2,39	0,79	1,09	2,55	29,80	12,10	-	3,10	0,078	0,35	-	осн
<b>14937</b>	0,34	1,18	0,47	2,88	25,17	2,84	0,19	2,28	0,093	7,16	0,012	осн
<b>14942</b>	0,20	0,75	0,64	0,54	30,05	1,30	-	0,69	-	4,97	0,26	осн
<b>12672</b>	-	0,47	0,60	0,92	20,60	9,14	2,40	1,58	-	-	-	осн
<b>12667</b>	-	0,67	0,50	0,60	21,10	10,23	1,20	1,10	0,10	-	-	осн
	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Mo</b>	<b>Zr</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ni</b>	<b>Ti</b>
<b>BT-22</b>	4,79	4,77	4,76	-	-	0,98	0,074	1,06	-	-	-	осн
<b>36</b>	4,32	1,68	-	-	0,047	0,091	0,062	0,222	0,075	-	0,083	осн
<b>55</b>	5,12	1,42	1,01	-	-	-	0,042	0,193	-	-	-	осн
<b>783</b>	1,81	0,93	-	3,41	0,042	0,062	0,095	0,169	0,076	-	-	осн
<b>957</b>	4,90	-	1,69	-	-	-	0,23	0,25	-	0,81	-	осн
	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>W</b>	<b>As</b>	<b>Sn</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>
<b>Ф18</b>	0,084	0,35	0,158	0,071	0,042	74,3	0,027	0,038	0,108	0,55	0,0003	ост

## 2.2 Реактивы и материалы

Для растворения проб применяли азотную кислоту ( $\rho=1,41$  г/мл) (ос.ч., «Реахим», Россия) по ГОСТ 11125, хлористоводородную кислоту ( $\rho=1,19$  г/мл) (ос.ч., «Сигма Тек», Россия) по ГОСТ 14261, фтористоводородную кислоту ( $\rho=1,15$  г/мл) (ос.ч., Sigma-Aldrich, Германия), а также смеси перечисленных кислот. Аммоний фтористый (ос.ч., «Реахим», Россия) высушенный при 100°C.

Для комплексообразования вольфрама раствор 50 % масс. винной кислоты (ч.д.а., «Реахим», Россия).

Для приготовления раствора внутреннего стандарта 10 мг/дм<sup>3</sup> использовали готовый одноэлементный раствор скандия производства фирмы PerkinElmer

(США) путем последовательно разбавления головного раствора с концентраций 1 г/дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.

Для приготовления модельных растворов и внесения добавок готовили одноэлементные стандартные растворы. Для приготовления стандартных растворов элементов использовали алюминий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, цирконий, ниобий, молибден, тантал, вольфрам металлические (>99,9 %масс, Россия). Одноэлементные стандартные растворы с концентраций 1 г/дм<sup>3</sup> готовили согласно ГОСТ 4212 [85] и [33]. Для получения растворов с меньшей концентрация исходные стандартные растворы последовательно разбавляли дистиллированной водой.

Для приготовления стандартного раствора рутения использовали рутений металлический марки Ру А-1 по ГОСТ 12343. Стандартный раствор рутения с концентрацией 250 мг/дм<sup>3</sup> готовили сплавлением точной навески 0,0500 г металлического порошка рутения с 4-5 г Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ч.д.а., «Вектон», Россия) в корундовом тигле при 800 °С в течение 30 мин. Полученный плав выщелачивали 50 см<sup>3</sup> HCl (1:1) при слабом нагревании, с последующим кипячением раствора для удаления избытка Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Раствор переносили в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводили до метки HCl (1:1).

В модельные растворы ВСТС вводили W и NH<sub>4</sub>F в концентрации 10 000 мг/дм<sup>3</sup> и 50 000 мг/дм<sup>3</sup> соответственно при разбавлении пробы 1:100, а при разбавлении 1:1000 – 1000 мг/дм<sup>3</sup> и 5000 мг/дм<sup>3</sup> соответственно, для ВСШСТ в качестве фона вводили W и NH<sub>4</sub>F в концентрации 800 мг/дм<sup>3</sup> и 6000 мг/дм<sup>3</sup> соответственно при разбавлении пробы 1:1000, а стандартные растворы при определении W с разбавлением 1:20000 в качестве фона содержали винную кислоту в концентрации 50 мг/дм<sup>3</sup>, для связывания W в тартатный комплекс и предотвращения его выпадения. Модельные растворы для анализа НМ содержали кобальт на уровне 500 мг/дм<sup>3</sup>, для анализа сплавов на основе титана – титан на уровне 800 мг/дм<sup>3</sup>.

### 2.3 Приборы и аналитического оборудование

Пробоподготовку ВВС, НП, титановых сплавов проводили с использованием лабораторной микроволновой системы «SpeedWave FOUR» (Berghof Products, Германия) с магнетроном на частоте 2450 МГц и максимальной мощностью до 1450 Вт, оснащенной автоклавами типа DAP-60 (тефлоновые стаканы с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 60 атм) и DAK-100/4 (тефлоновые стаканы с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 100 атм), контроль давления и температуры внутри автоклава осуществляется дистанционно при помощи бесконтактного поляризационного фильтра в крышке автоклава и бесконтактного ИК-датчика на дне внутренней камеры системы соответственно. Операционные параметры режима нагрева и термостатирования контролируются с помощью контроллера системы «Power PC 5200».

Атомно-эмиссионный анализ выполняли на спектрометре эшелле с индуктивно связанной плазмой «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Instruments, США). Технические характеристики спектрометра представлены в таблице 2.4.

**Таблица 2.4** – Технические характеристики спектрометра «Optima 7300 DV»

Блок	Технические характеристики
1	2
Атомизатор:	
Генератор ИСП:	Частота 40,68 МГц, свободная генерация Стабильность выходной мощности < 0,1 % Выходная мощность, подаваемая к катушке: от 750 до 1500 Вт, контролируется компьютером с шагом 1 Вт. Катушка двухвитковая, медная, диаметр 3/16 дюйма
Горелка ИСП:	Кварцевая горелка конструкции PerkinElmer с инжектором, внутренним диаметром 2 мм, из плавленной окиси алюминия (алунда)
Система ввода проб в ИСП:	Распылительная двухходовая камера Скотта, сделанная из полимерного материала устойчивого к воздействию кислот (в том числе HF) и поперечно-поточный пневматический распылитель с соплами из корунда (форсунки GemTip) конструкции PerkinElmer

## Окончание таблиц 2.4

1	2
Спектрометр:	
Полихроматор:	изготовлен на основе эшелле-решетки, со светосилой (f/6.7), разрешение системы 0,006 нм при 200 нм. Эшелле-решетка размером 80 на 160 мм имеет плотность 79 штрихов на мм, угол блеска 63,4°. Решетка кросс-дисперсор для УФ спектра с коррекцией Шмидта по поверхности имеет плотность 374 штриха на мм. Кросс-дисперсором для видимого спектра служит флюоритовая призма с углом преломления 60°. Вся оптическая система помещена в продуваемую и термостатируемую оптическую камеру. Спектрометр термостатируется при 38 °С.
Детектор:	Сегментированный матричный детектор со связью заряда (Segmented-array Charged-coupled device Detector (SCD)) одновременно регистрирует эмиссионные линии анализируемых элементов и окружающий их спектральный фон. Два детектора: УФ детектор покрывает расширенный УФ диапазон от 165 до 403 нм., детектор видимого спектра покрывает видимый диапазон от 404 до 782 нм.

Управление спектрометром осуществляли с помощью компьютера и программного обеспечения WinLab32, которое позволяет задавать и контролировать условия проведения анализа, градуировки, автоматическую обработку результатов анализа.

Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр «Спектросан Макс-GV» (НПО «Спектрон», Россия) с программным обеспечением, которое позволяет проводить анализ по методу фундаментальных параметров (МФП) использовали для оценочного анализа реальных производственных образцов ВСТС.

Аналитические весы HR-60 (AnD, Япония) использовали для измерения массы навесок анализируемых проб.

Электроплиту с керамической нагревательной поверхностью CB500 (Fisher Scientific, Англия) использовали для растворения навесок чистых металлов при приготовлении стандартных одноэлементных растворов.

## **III РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**

### **Глава 3. Изучение условий и методических особенностей анализа ВВС методом АЭС-ИСП**

Сложность аналитического контроля возвратного вольфрамсодержащего сырья (лом, отходы, пылевидный шлак) объясняется его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью, отсутствием стандартных образцов состава, а также присутствием целевых компонентов в широком интервале концентраций. При изучении условий анализа ВВС метод АЭС-ИСП было необходимо обосновать рабочие параметры спектрометра, выбрать аналитические линии для определения целевых компонентов и оценить потенциальные мешающие влияния как матричного элемента на определение примесей, так и примесей на определение вольфрама, установить пределы обнаружения определяемых элементов и оценить нижние границы определяемых содержаний, выбрать подходящий способ пробоподготовки для последующего одновременного многоэлементного определения состава сырья, а также процедуру пробоотбора.

#### **3.1 Пробоотбор**

Основная цель аналитического контроля в производстве материалов, как правило, сертификация сырья и продукции по химическому составу. Для этого необходимо уделять особое внимание этапу опробования – это переходное звено от технологии к анализу, которое представляет собой этап производственного анализа и включает в себя три операции: пробоотбор, пробоподготовку и химический анализ, среди которых первая наименее изучена [11]. Особенно это важно при использовании в качестве сырья для производства изделий из ТС вторичного вольфрамсодержащего сырья после регенерации. С одной стороны, ВСТС это отходы, а с другой стороны это и сырье, что осложняет применение

существующих правил и норма изложенных в соответствующих национальных стандартах, которые регламентируют отбор проб либо исходного сырья и готовой продукции [12], либо отходов [86]. Из-за существующего дефицита вольфрамсодержащего сырья для производства изделий из ТС и его относительно высокой стоимости, партии поступающего на производство ВСТС как правило не превышают 300 кг, что значительно меньше традиционных значений массы партий применимых для отходов цветных металлов при отборе и подготовке проб. Это объясняет необходимость включение в методики анализа ВВС условий пробоотбора.

На основании обзора литературы и нормативной базы, регламентирующей пробоотбор сырья и продукции материалов металлургического производства, обоснованы основные этапы формирования генеральной пробы, характеризующей партию анализируемого вторичного сырья, т.е. представительную пробу. Партия сырья ( $300 \pm 50$  кг) поступающая на производство тщательно перемешивается в V-образном смесителе в течение 1 часа. V-образный смеситель устройство позволяющее получать однородные смеси тонкодисперсных порошков, имеющих различный удельный вес, и усреднять составы порошкообразных материалов, за счет вращения рабочей емкости, обеспечивая трехмерное движение частиц материала. После этапа усреднения в смесителе от партии ВСТС из объединенных точечных проб формируется генеральная проба (не менее 200 г), которая в идеальном случае должна быть «отражением» всей массы партии в миниатюре и обеспечивать представительность. Генеральная проба проходит, просев через сито размером 300 мкм, для удаления крупных частиц, как и вся партия ВСТС перед поступлением в производство, тщательно перемешивается в мельницах в течение 1 часа. После генеральная проба сокращается по методу квартования до лабораторной пробы (не менее 10 г) [11].

Аналогичную процедуру пробоотбора использовали при анализе ВСШТС, полученного при производстве твердых сплавов типа ВК, которое было представлено в виде вольфрамсодержащих порошков, шлифовального шлама



твердых спеченных сплавов, пылевидных отходов, бракованных смесей, отходов вентиляционных систем, порошков карбидов.

### **3.2 Микроволновое разложение проб ВВС**

Одним из наиболее важных и эффективных направлений пробоподготовки для решения широкого спектра аналитических задач является применение замкнутых реакционных объемов, автоклавов с резистивным и микроволновым нагревом. Оба варианта позволяют максимально реализовать потенциальные возможности современных аналитических методов и приборов [78]. Применение автоклавов позволяет ускорить деструкцию трудноразлагаемых материалов и сократить количество применяемых для этой цели реагентов, тем самым снизить поправки контрольного опыта [11]. Сочетание автоклавов с микроволновым нагревом способствует быстрому и равномерному нагреву реакционной смеси. Основными причинами интенсификации разложения является возможность создания условий, при которых достигаются превышение температуры кипения, соответствующей давлению в системе, локальные эффекты. Отличительной особенностью автоклавного микроволнового разложения является низкое давление при относительно высокой температуре, что обусловлено нагревом только жидкой фазы в автоклаве, но не газовой. Именно температура разложения определяет выбор применяемых кислот, что дает возможность заменить высококипящие кислоты (хлорная, серная, фосфорная) более удобными соляной и/или азотной [77]. Выбор компонентов реакционной смеси для разложения должен учитывать химическую природу проб и обеспечивать полный перевод всех определяемых компонентов в удобную аналитическую форму для используемого метода анализа, а выбор температурно-временных режимов – компромиссную экспрессность, исключаящую разгерметизацию автоклавов и потерю летучих аналитов.

#### **3.2.1 Обоснование состава реакционных смесей для разложения проб ВВС**

В результате обобщения литературных данных [15-31] по разложению проб вольфрамсодержащих материалов, был сформирован список реагентов, которые

применяются для растворения. На основании данных представленных в таблице 1.2, были выбраны основные компоненты реакционной смеси - HF, HNO<sub>3</sub> и HCl, как наиболее эффективные и универсальные агенты для перевода всех компонентов проб ВВС в аналитическую форму – раствор. Использование перечисленных кислот обусловлено их способностью хорошо растворять отдельные компоненты, входящие в состав проб ВВС, так, например, в HF растворяются тугоплавкие элементы W, Ti, Ta, Nb и Si, исходя из природы основного компонента проб ВВС – WC, поэтому HF является основным действующим веществом; в HNO<sub>3</sub> – Co, Ni, Fe, Cu; в HCl – Cr, Zn.

Исследование влияния качественного и количественного состава реакционной смеси на полноту растворения проб оценивали визуально с использованием рабочих проб ВСТС при медленном нагреве автоклавов в микроволновом поле мощностью 700-900 Вт со скоростью 15 °C/мин до температур 150 °C, 170 °C, 210 °C и выдержке 10 мин при максимальной температуре (таблица 3.1).

На первоначальном этапе выбора соотношения компонентов реакционной смеси использовали наиболее простой состав, ограниченный 10 мл, что связано с объемом автоклава и характеристиками микроволновой системы, который включал HNO<sub>3</sub>+HF в соотношении 1:1. Экспериментальным путем установлено, что при растворении проб ВСТС типа ТК наблюдается разгерметизация автоклава и срабатывание системы блокировки при нагреве до температуры 210 °C с минимальной скоростью подъема температуры. В результате соотношение компонентов реакционной смеси было скорректировано в сторону уменьшения в смеси легкокипящей HF до минимального количества, которое обеспечивает как полное растворение проб, так и удержание в растворе матричного элемента – вольфрам, предотвращая его гидролиз и выпадение в осадок в виде вольфрамовой кислоты. В результате полное растворение всех типов исследованных проб ВСТС наблюдалось при использовании смеси HNO<sub>3</sub>+HF в соотношении 5:1 при нагреве до температуры 210 °C.

Таблица 3.1 – Выбор состава реакционной смеси для растворения ВСТС

Состав смеси	WC-Co			WC-TiC-Co			WC-TiC-TaC-Co		
	Температура, °C								
	150	170	210	150	170	210	150	170	210
5мл HF + 5 мл HNO <sub>3</sub>	+	++	-	+	+	АБ	+/-	+	++
2 мл HF + 5 мл HNO <sub>3</sub>	+/-	+	++	+/-	+	++	+/-	+	++
<b>1мл HF + 5 мл HNO<sub>3</sub></b>	+/-	+	++	+/-	+	++	+/-	+	++
0,4 г NH <sub>4</sub> F + 10 мл HNO <sub>3</sub>	-	+/-	+/-	-	+/-	+	-	+/-	+
1,0 г NH <sub>4</sub> F + 10 мл HNO <sub>3</sub>	-	+/-	+	-	+/-	+	-	+/-	+
1,2 г NH <sub>4</sub> F + 10 мл HNO <sub>3</sub>	-	+	++	-	+/-	+	-	+/-	+
<b>1,5 г NH<sub>4</sub>F + 10 мл HNO<sub>3</sub></b>	-	+	++	-	+/-	+	-	+/-	++
0,4 г NH <sub>4</sub> F+2 мл HNO <sub>3</sub> +6 мл HCl	-	+/-	+	-	+/-	+	-	+/-	+
1,0 г NH <sub>4</sub> F+2 мл HNO <sub>3</sub> +6 мл HCl	-	+	++	-	+	++	-	+	++
<b>1,2г NH<sub>4</sub>F+2мл HNO<sub>3</sub>+6мл HCl</b>	-	+	++	-	+	++	-	+	++
Условные обозначения: - – растворение не проводили; +/- – в раствор перешло 60-80% исходной пробы (наблюдается наличие частиц образца); + – в раствор перешло 80-90% исходной пробы (наблюдается незначительное количество частиц исходной пробы и/или возможен гидролиз вольфрама); ++ – в раствор перешло 100% пробы, раствор стабилен; АБ – автоблокировка системы при превышении предельной температуры или давления.									

Для повышения безопасности работы было предложено заменить в составе реакционной смеси HF на NH<sub>4</sub>F, который так же, как и кислота за счет комплексообразующих свойств ионов F<sup>-</sup> удерживает в растворе матричный компонент проб, предупреждая образование осадка.

Ввод NH<sub>4</sub>F в реакционную смесь осуществляли в твердом виде, непосредственно добавляя навеску реагента в автоклав к пробе ВСТС, а только затем приливали HNO<sub>3</sub>. На начальной стадии замены HF на NH<sub>4</sub>F варьировали навеску от 0,4 до 1,5 г в смеси с азотной кислотой. В результате проведенной серии экспериментов при растворении проб ВСТС типа ТК, достичь полного растворения пробы не удалось, вероятно, из-за не достаточного давления в автоклаве.

Для повышения давления в автоклаве при использовании NH<sub>4</sub>F в реакционную смесь к HNO<sub>3</sub> вводили легкокипящую HCl, которая также

способствует растворению Cr и Zn, являющегося ключевым аналитом для характеристики качества сырья. Поскольку реакционная способность смеси определяется не только составом, но и соотношением реагентов, для повышения окислительного потенциала за счет образования нитрозилхлорида NOCl было выбрано соотношение кислот  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3). Исследовано влияние навески  $\text{NH}_4\text{F}$  (от 0,4 до 1,2 г) в реакционной смеси  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3) на растворение пробы и было установлено, что полная деструкция всех типов, исследованных ВСТС наблюдается в присутствии в реакционной смеси 1,0 г  $\text{NH}_4\text{F}$  и температуре нагрева 210 °С. Однако для получения стабильных во времени растворов, было принято решение увеличить количество  $\text{NH}_4\text{F}$  в реакционной смеси до 1,2 г.

Таким образом, в результате проведенных исследований (таблица 3.1) рекомендовано осуществлять разложение проб ВСТС массой 0,25 г в реакционной смеси на основе 1,2 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , 8 мл  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:3) с применением микроволновой системы «SpeedWave FOUR» и автоклавов типа ДАК-100.

Применение реакционной смеси аналогичного состава и массы навески пробы для разложения ВСШТС не всегда обеспечивала полную деструкцию проб, вероятно, из-за возможного присутствия в них продуктов абразива, попадающего в пробы в результате обработки готовых изделий из ТС. Так для разложения проб ВСШТС была скорректирована масса навески пробы и соотношение компонентов реакционной смеси (2 мл  $\text{HNO}_3$ , 6 мл  $\text{HCl}$  и 0,6 г  $\text{NH}_4\text{F}$ ), в которой в 2 раза уменьшено содержание  $\text{NH}_4\text{F}$  по сравнению с реакционной смесью для разложения проб ВСТС и 2,5 раза снижена масса навески пробы. Опытным путем установлено, что полное количественное переведение в раствор наблюдалось при нагреве автоклава до 220 °С. За счет снижения массы навески пробы стало возможным использование автоклавов более простой конструкции типа ДАР-60, которые более просты в сборке и имеют более компактные размеры по сравнению с автоклавами ДАК-100, также из-за своих габаритных размеров в камеру микроволновой системы становится возможным размещать 12 автоклавов, а не 8 как в случае применения ДАК-100.

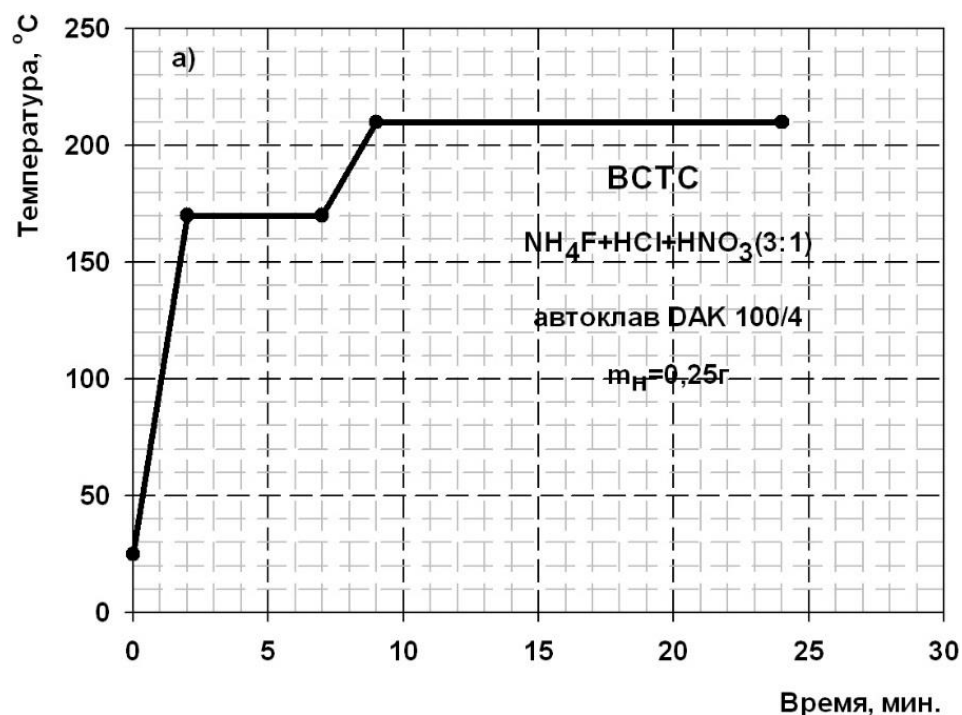
### 3.2.2 Выбор температурно-временного режима для разложения проб ВВС в условиях микроволнового нагрева в автоклаве

При пробоподготовке в автоклавах с микроволновым нагревом, кроме максимальной температуры разложения и времени выдержки при этой температуре, важно правильно выбрать температурно-временной режим достижения максимальной температуры. Так монотонный медленный нагрев до максимальной температуры, который обеспечивает контролируемые реакции, часто сказывается на экспрессности всей процедуры пробоподготовки. Непрерывный быстрый нагрев автоклава с реакционной смесью, в состав которой включены легкокипящие кислоты в сочетании с окислителем, может быть причиной резкого увеличения давления внутри автоклава из-за протекания экзотермических реакций, связанных с высоким содержанием углерода в пробах ВВС. Этот эффект приводит к дополнительному «саморазогреву» внутреннего объема автоклава и является причиной развития неконтролируемых реакций, которые могут привести к аварийной разгерметизации сосуда и потерям летучих компонентов, а также части пробы. Избежать вскрытия автоклава возможно при уменьшении скорости нагрева или путем ступенчатого подвода микроволновой энергии с промежуточным термостатированием реакционной смеси в течение фиксированного промежутка времени. Для сокращения времени пробоподготовки были исследованы условия постадийного нагрева автоклава с промежуточными температурами для стабилизации давления.

При изучении температурно-временного режима пробоподготовки ВСТС с целью сокращения времени пробоподготовки и обеспечения контролируемого увеличения давления в автоклаве осуществляли двуступенчатый нагрев реакционной смеси (рисунок 3.1). Нагрев смеси в интервале температур (25 – 170) °С со скоростью 73 °С/мин, выдерживании пробы при 170 °С в течение 5 мин исключает повышенное газообразование и разгерметизацию автоклава (таблица 3.2). Необходимость снижения скорости нагрева в интервале температур (170 – 210) °С до 20 °С/мин объясняется увеличением давления в автоклаве.

Полное разложение проб ВСТС достигается при температуре 210 °С и выдержке в течение 15 мин, при температуре свыше 210 °С наблюдается увеличение окислительного потенциала  $\text{HNO}_3$ .

Таким образом, общая продолжительность автоклавной микроволновой пробоподготовки проб ВСТС массой 0,25 г в смеси 1,2 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , 8 мл  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  (1:3), составляет 24 мин.



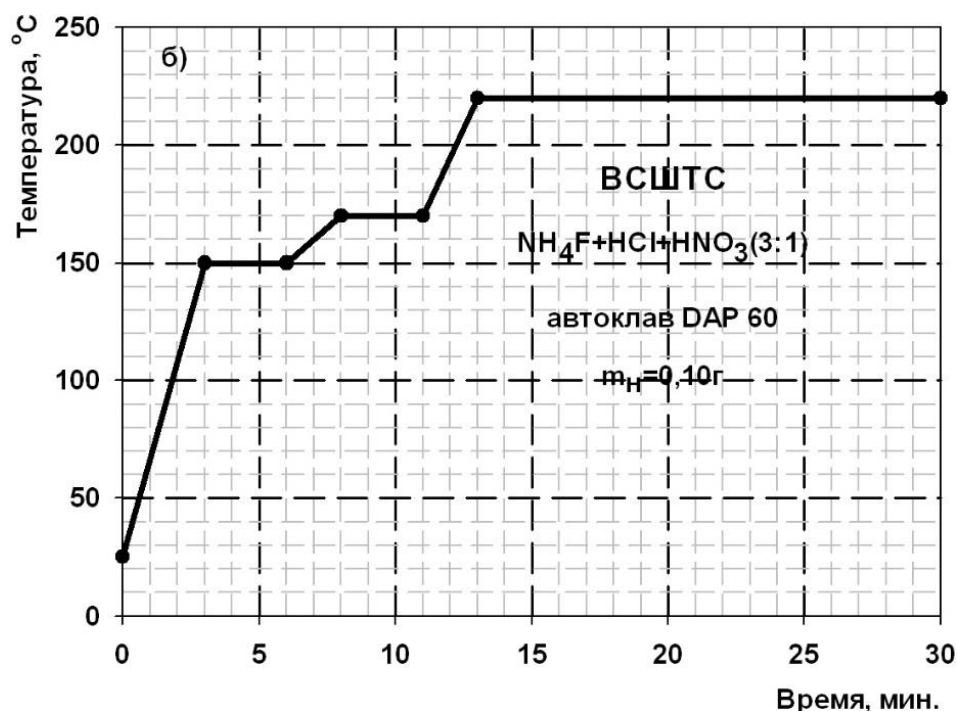
**Рисунок 3.1** – Температурно-временные параметры разложения ВСТС в автоклаве при микроволновом нагреве

**Таблица 3.2** – Программа микроволнового разложения ВСТС

Условия	Шаг 1	Шаг 2
Температура, °С	170	210
Мощность, %	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин.	2	2
Время термостатирования, мин.	5	15

При изучении температурно-временного режима пробоподготовки ВСШТС с целью сокращения времени пробоподготовки и обеспечения контролируемого увеличения давления в автоклаве осуществляли трехступенчатый нагрев реакционной смеси (рисунок 3.2). Нагрев смеси в интервале температур (25 – 170) °С со скоростью 42 °С/мин и выдерживании пробы при 150 °С в течение 3 мин и последующий нагрев со скоростью 10 °С/мин до 170 °С и выдерживании пробы при этой температуре также 3 мин, исключает повышенное газообразование и разгерметизацию автоклава (таблица 3.3). Необходимость увеличения скорости нагрева на третьем этапе по сравнению со вторым в интервале температур (170 – 220) °С до 25 °С/мин обусловлена требованием повышения давления в автоклаве для создания более жестких условий на финальной стадии разложения пробы. Полное разложение проб ВСШТС достигается при температуре 220 °С и выдержке в течение 17 мин.

Таким образом, общая продолжительность автоклавной микроволновой пробоподготовки проб ВСШТС массой 0,10 г в смеси 0,6 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , 8 мл  $\text{HNO}_3+\text{HCl}$  (1:3), составляет 30 мин.



**Рисунок 3.2** – Температурно-временные параметры разложения ВСШТС в автоклаве при микроволновом нагреве

**Таблица 3.3** – Программа микроволнового разложения ВСШТС

Условия	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3
Температура, °С	150	170	220
Мощность, %	80	90	90
Время нагрева до заданной температуры, мин.	3	2	2
Время термостатирования, мин.	3	3	17

### **3.3 Обоснование условий анализа различных видов вольфрамсодержащего сырья методом АЭС-ИСП**

Благодаря возможности эффективного возбуждения как легко-, так и трудновозбудимых линий элементов ИСП является одним из наиболее универсальных источников спектра, при применении которого можно определять почти все элементы методом АЭС. Универсальность АЭС-ИСП обусловлена не только возможностью одновременного определения большого числа элементов, но и за счет высокой температуры в аналитической зоне ИСП, что позволяет атомизировать практически полностью любые труднолетучие соединения элементов.

При стабилизации и оптимизации всех рабочих условий введения, испарения, атомизации и возбуждения элемента факел ИСП обладает хорошей пространственно-временной стабильностью, что обеспечивает высокую инструментальную воспроизводимость аналитических сигналов [87].

Для обеспечения высоких метрологических показателей анализа ВВС методом АЭС-ИСП было необходимо обосновать рабочие параметры спектрометра, выбрать аналитические линии для определения целевых компонентов и оценить потенциальные мешающие влияния как матричного элемента на определение примесей, так и примесей на определение вольфрама, установить пределы обнаружения определяемых элементов ( $C_{min}$ ) и оценить нижние границы определяемых содержаний ( $C_n$ ).



### 3.3.1 Выбор универсальных рабочих параметров спектрометра для анализа ВВС

Для одновременного определения большого количества макро- и микроэлементов (*Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta, W*) необходимо было выбрать наиболее универсальные рабочие параметры спектрометра, обеспечивающие максимальное значение отношения аналитического сигнала элемента к сигналу фона. Для этого были рассмотрены основные факторы работы спектрометра, влияющие на интенсивность аналитического сигнала (мощность ВЧ-генератора, скорость распыляющего потока аргона, тип обзора плазмы, тип входной щели - разрешение).

Операционные параметры (скорость потоков аргона, скорость подачи анализируемого раствора в плазму разряда, мощность подводимая в разряд) достаточно сильно влияют на аналитические характеристики, традиционно данные параметры оптимизированы фирмами изготовителями приборов [51] для компромиссного анализа наиболее разнообразных по своей природе объектов анализа в широком диапазоне определяемых элементов. Так при анализе ВВС использовали параметры ИСП-генератора рекомендованные фирмой-изготовителем PerkinElmer (таблица 3.4), как наиболее универсальные условия для анализа сложных по составу проб, которые требуют одновременного определения большого количества макро- и микрокомпонентов в широком диапазоне концентраций.

**Таблица 3.4** – Операционные параметры измерения

Параметр	Значение
1	2
<u>ИСП:</u>	
Плазмообразующий поток аргона, л/мин.	15,0
Вспомогательный поток аргона, л/мин.	0,2
Распыляющий поток аргона, л/мин.	0,8
Мощность, Вт	1300
Частота плазменного генератора, МГц	40,68
Наблюдение плазмы	аксиальное/радиальное

Окончание таблицы 3.4

1	2
<u>Перистальтического насоса:</u>	
Скорость потока раствора пробы, см <sup>3</sup> /мин.	1,50
Время распыления пробы для стабилизации плазменной системы, с.	15
<u>Полихроматора:</u>	
Разрешение	норм./высокое
Параметры времени считывания, с.	авто (от 0,1 до 20)
Количество повторений считывания	5/3
Метод определения интенсивности спектральной линии	площадь пика, по 3 точкам

Образующееся в плазменном разряде свечение возможно наблюдать как с торца разряда, т.е. вдоль оси горелки – аксиальный способ, так и сбоку – радиальный способ. Это различие имеет принципиальное значение по ряду причин, в том числе потому, что в одном случае измеряется излучение, интегрированное в основном по высоте разряда, а в другом – по его радиусу [87]. Это в ряде случаев приводит к существенно различным зависимостям интенсивности аналитических линий от условий анализа, что сказывается на пределах обнаружения элементов. Так аксиальный способ наблюдения плазмы позволяет снизить пределы обнаружения по сравнению с радиальным, поскольку эмиссия в центральном канале плазмы, обеспечивает в два-три раза более высокую светоотдачу. Тот факт, что наблюдение плазмы осуществляется не по краю плазмы, обуславливает меньшее излучение фона и, следовательно, лучшее отношение сигнал/фон при одинаково хорошей стабильности плазмы [45].

Возможность варьировать ширину входной щели в полихроматоре спектрометра позволяет менять его разрешающую способность и инструментально разделять близкие линии. На используемом спектрометре доступны три типа щели и соответственно три варианта разрешения: низкое (ширина щели в этом случае наибольшая – 185 мкм) обеспечивает несколько более низкие пределы обнаружения, но наибольшую подверженность спектральным влияниям; нормальное (ширина щели средняя – 62 мкм) обеспечивает оптимальное сочетание чувствительности и свободы от спектральных влияний для

большинства объектов анализа; высокое (ширина щели в этом случае минимальна – 31 мкм) обеспечивает наибольшее разрешение для максимальной свободы от спектральных влияний, но худшую чувствительность, чем низкое или нормальное разрешение [88].

С учетом вышеизложенного для обеспечения требуемых высоких метрологических показателей анализа ВВС рекомендовано проводить определение элементного состава при стандартных параметрах ИСП-генератора. Для ВСТС использовать аксиальный способ наблюдения плазменного разряда и нормальный режим разрешения для обеспечения необходимой чувствительности определяемых элементов. Для ВСШТС использовать радиальный способ наблюдения и высокое разрешение, для расширения концентрационного диапазона.

### **3.3.2 Выбор аналитических линий, оценка пределов обнаружения элементов при анализе ВВС**

Аналитические линии определяемых элементов (таблица 3.5) выбирали, руководствуясь литературными данными [89, 90] и с помощью библиотеки программного обеспечения спектрометра «WinLab32» с учетом химического состава проб, а также значений интенсивности при минимальном содержании элемента в пробе, в диапазоне длин волн 163 – 787 нм. Первостепенно при выборе линий было необходимо учесть влияния вольфрама, т.к. его линии накладываются на многие наиболее интенсивные линии определяемых элементов.

Для выбранных аналитических линий элементов были оценены пределы обнаружения элементов, путем распыления в плазму раствора реагентов применяемых для растворения проб ВВС, раствор поправки холостого опыта. Согласно рекомендациям ИЮПАК и Еврахим [91, 92] пределы обнаружения рассчитывали по  $3s$ -критерию для 10 параллельных измерений поправки холостого опыта по формуле (3.1):

$$C_{min} = 3 \times \frac{s_0}{\sqrt{n}}, \quad (3.1)$$

где  $s_0$  – это расчетное стандартное отклонение  $m=10$  единичных результатов при/или около нулевой концентрации.

$n$  – количество повторений наблюдений, усредненных при сообщении результатов, где каждый экземпляр получен следуя всей процедуре измерения,  $n=3$ .

Найденные значения пределов обнаружения для элементов присутствующих в пробах вольфрамсодержащего сырья представлены в таблице 3.5, которые составляют от  $3 \cdot 10^{-5}$  до 0,04 % масс.

**Таблица 3.5** – Условия АЭС-ИСП анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья

Определяемый элемент	Объект	Аналитическая линия, нм.	Коэффициент чувствительности, $b \pm \Delta b$	$C_{min}$ , % масс.	$C_n$ , % масс.	Диапазон градуировки, % масс.
Ti	ВСТС	337,279	244000±23000	0,006	0,03	1,0 – 20,0
	ВСШТС		25800±900	0,0009	0,003	0,05 – 5,0
V	ВСТС	292,402	63400±7200	0,0001	0,0011	0,01 – 1,0
Cr	ВСТС	357,869	29600±3200	0,0001	0,0013	0,01 – 1,0
	ВСШТС		1810±52	0,0001	0,009	0,05 – 5,0
Fe	ВСТС	259,939	29900±2600	0,0008	0,005	0,01 – 10,0
	ВСШТС		3940±150	0,0005	0,003	0,05 – 5,0
Co	ВСТС	228,616	3650±210	-	-	1,0 – 20,0
	ВСШТС		2760±160	-	-	0,10 – 15,0
Ni	ВСТС	341,476	7560±180	0,002	0,009	0,05 – 20,0
	ВСШТС		588±16	0,001	0,01	0,05 – 5,0
Cu	ВСТС	324,751	107000±16000	0,00003	0,0004	0,01 – 1,0
Zn	ВСТС	213,857	11800±7800	0,0003	0,0009	0,01 – 1,0
Ta	ВСТС	240,063	4740±210	0,04	0,06	1,0 – 10,0
W*	ВСШТС	207,912	139±3	-	-	10 – 100

Условные обозначения:  
\* - определение элемента осуществляли с применением внутреннего стандарта - Sc (424,683 нм)

### 3.3.3 Оценка влияния спектральных помех и нижней границы определения элементов при анализе ВСС

Вследствие эффективной, в ряде случаев практически полной, атомизации пробы в аналитической зоне, за счет высокой температуры плазмы наблюдается интенсивный линейчатый спектр атомов и ионов и поэтому возможны прямые наложения аналитических линий компонентов линейчатых спектров друг на друга. При анализе проб, содержащих в своем составе элементы обладающими многолинейчатыми спектрами, такая вероятность резко возрастает. Если для определения матричных и макрокомпонентов пробы для нивелирования взаимного влияния часто достаточно разбавления исходного анализируемого раствора, то для определения примесных элементов на выбранных аналитических линиях требуется экспериментальная оценка возможной степени спектральных влияний матричных компонентов проб.

В случаях, когда подобрать свободную от помех аналитическую линию не удавалось, в основном это связано с тем, что применяемый спектрометр имеет сегментированный CCD детектор и не позволяет выбрать любую линию для анализа, а только из списка доступных, проводили оценку мешающего влияния интерферентов. Для изучения и выявления спектральных помех, при оценке мешающего влияния матричного элемента ( $W$ ) на аналитические сигналы  $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ta$  проводили анализ серии модельных растворов, содержащих  $10\ 000\ \text{мкг/см}^3$  вольфрама и  $10\ \text{мкг/см}^3$  аналита. В случае кобальта, титана и тантала концентрация аналита в растворах составляла  $100\ \text{мкг/см}^3$ . Диапазон изучаемых концентраций  $W$  и определяемых элементов обусловлен средним химическим составом исследуемых объектов. Оценка спектрального влияния матричных элементов на интенсивности аналитические линии аналитов с учетом вычета фона.

Так при выборе аналитической линий никеля возникли сложности. Одна из наиболее интенсивных и свободных от помех линия была недоступна ( $352,454\ \text{нм}$ ), поэтому определение никеля можно было проводить по следующим

четырем линиям 221,648 нм, 232,003 нм, 231,604 нм и 341,476 нм. Однако на линию **221,648** нм наблюдается наложение линии *W* (221,643 нм), влияние которого учитывали в первую очередь, а также линии *Co* (221,648 нм); на линию **232,003** нм также отмечается существенное наложение линий *W* (231,976 нм), *Co* (231,986 нм) и *Fe* (232,036 нм), наличие которого в пробе связано с использованием стальных шаров при размоле лома вторичного сырья, поэтому *Fe* всегда присутствует в пробах ВСТС; на линии **231,604** нм и **341,476** нм оказывает влияние *Co* (231,616 нм и 341,474 нм соответственно). Было предложено проводить определение никеля в пробах на линии **231,604** нм, т.к. при существующей концентрации кобальта в пробах его влияние не было выявлено. Аналогичная картина наблюдалась и для тантала, для которого удалось подобрать лишь одну доступную линию с минимальными спектральными наложениями.

На основании экспериментально полученных данных, установлено отсутствие или незначимость спектрального влияния *W* (228,590 нм и 228,629 нм) на аналитические линии *Co* (228,616 нм) из-за малой интенсивности мешающих линий, а *W* (240,050 нм) и *Co* (240,056 нм и 240,084 нм) не оказывают влияния на определение *Ta* (240,063 нм) при его содержании в пробе > 0,10 % масс.

Для оценки нижней границы определяемых содержаний, показывающей возможности методики с точки зрения количественного анализа, готовили модельные растворы, которые в качестве фона содержали чистый карбид вольфрама в концентрации близкой к анализируемым пробам для ВСТС (*W* 10 000 мкг/см<sup>3</sup>), а также 900 мкг/см<sup>3</sup> *Co*, для ВСШТС (*W* 1 000 мкг/см<sup>3</sup>), а также 90 мкг/см<sup>3</sup>. Согласно рекомендациям ИЮПАК и Еврахим [91, 92] нижние границы определяемых содержаний элементов были оценены по 10 $\sigma$ -критерию для 10 параллельных измерений модельных растворов по формуле (3.2):

$$C_{min} = 10 \times \frac{s_0}{\sqrt{n}}, \quad (3.2)$$

где  $s_0$  – это расчетное стандартное отклонение  $m=10$  единичных результатов при/или около нулевой концентрации.

$n$  – количество повторений наблюдений, усредненных при сообщении результатов, где каждый экземпляр получен следуя всей процедуре измерения,  $n=3$ .

Найденные значения  $C_n$  представлены в таблице 3.5, которые составляют от  $4 \cdot 10^{-4}$  до 0,06 % масс.

### 3.3.4 Особенности анализа ВСТС и ВСШТС методом АЭС-ИСП

При анализе **ВСШТС**, ключевым аналитом является вольфрам, а не примеси, это связано с особенностями дальнейшей переработки вторичного сырья, для его определения требовалось сильное разбавление исходного анализируемого раствора с целью обеспечения нормальной работы детектора. Для повышения прецизионности и точности результатов анализа традиционно в АЭС используется метод внутреннего стандарта, когда измеряют соотношение интенсивностей аналитической линии аналита и линии элемента сравнения. Достаточно часто при анализе методом АЭС-ИСП при анализе проб металлов внутренний стандарт вводят дополнительно во все растворы анализируемых проб и градуировочные растворы.

В качестве элемента внутреннего стандарта использовали Sc 424,683 нм, в качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивности линии анализируемого элемента и линии внутреннего стандарта согласно формуле (3.3),

$$I_{\text{отн}} = I_{\text{элемента}} / I_{\text{вн.стандарт}}, \quad (3.3)$$

где  $I_{\text{отн}}$  – итоговая скорректированная интенсивность аналитической линии определяемого элемента с учетом интенсивности линии внутреннего стандарта

$I_{\text{элемента}}$  – абсолютная интенсивность аналитической линии определяемого элемента

$I_{\text{вн.стандарт}}$  – интенсивности линии внутреннего стандарта

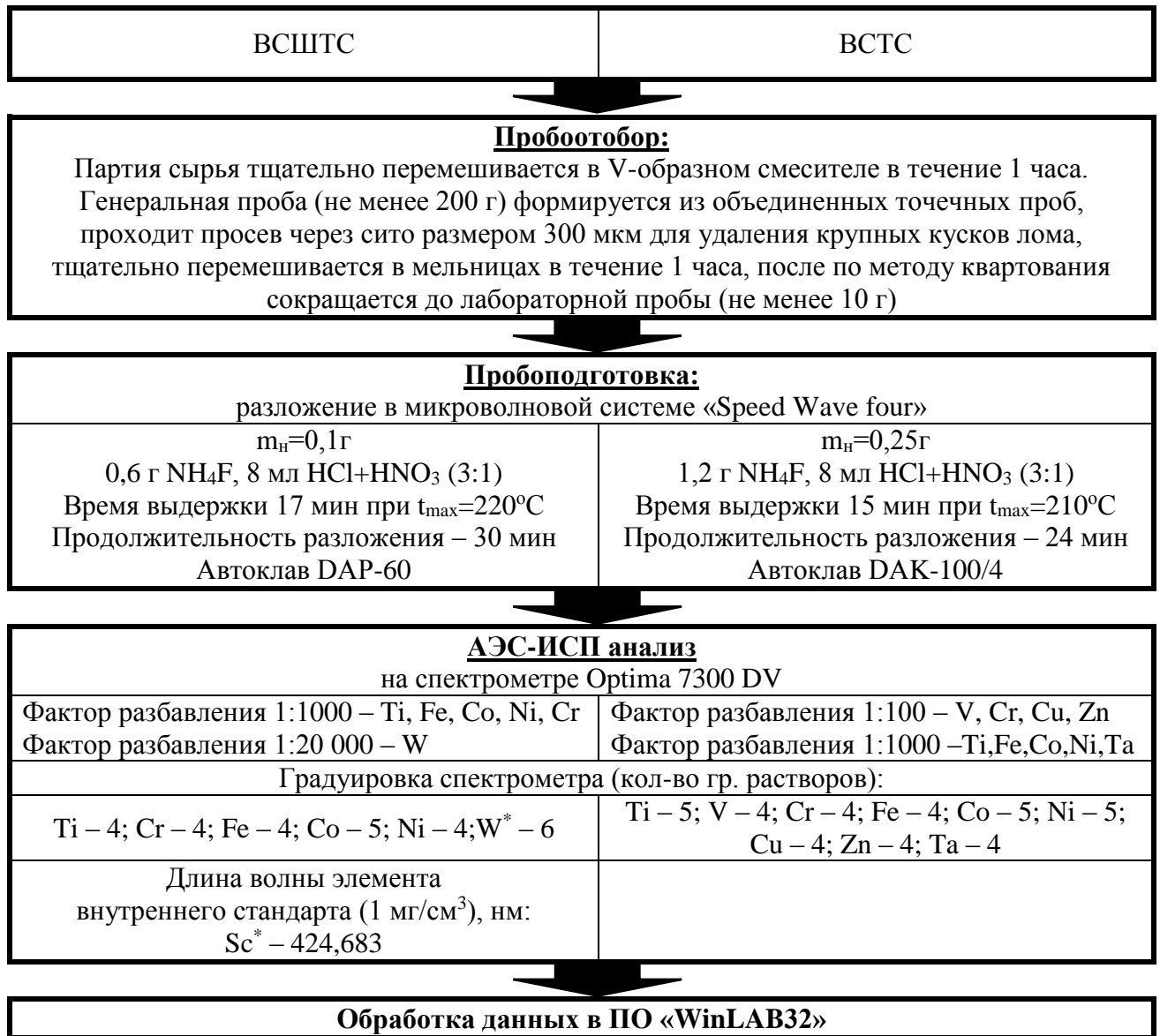
Использование внутреннего стандарта при определении  $W$  в СО ферровольфрама Ф18 позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004. Корректировку сигнала с учетом использования метода внутреннего стандарта осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

При определении макро- и микрокомпонентов ВСТС и ВСШТС общая схема всей процедуры анализа представлена на рисунке 3.3. Большинство проб ВСТС и ВСШТС характеризуются высоким содержанием  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  в диапазоне от 0,01 до 20,0 % масс, в то время как содержание  $V$ ,  $Cr$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  необходимо определять на уроне до 0,05 % масс. Степень разбавления пробы 1:100, 1:1000 для ВСТС и 1:1000, 20:1000 для ВСШТС при определении каждой из групп элементов: матричного компонента, легирующих и микропримесей, обеспечивала проведение измерений в области линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации и определение всех определяемых элементов в одной пробе (рисунок 3.3).

Для получения уравнения градуировочной функции, использовали модельные растворы, содержащие возрастающие концентрации определяемых элементов, а также реагенты, применяемые при пробоподготовке и матричный компонент в максимальной концентрации, характерный для объекта анализа. Так для ВСТС стандартные растворы в качестве фона содержали вольфрам и  $NH_4F$  в концентрации 10 000 мкг/см<sup>3</sup> и 50 000 мкг/см<sup>3</sup> соответственно при разбавлении пробы 1:100, а при разбавлении 1:1000 – 1000 мкг/см<sup>3</sup> и 5000 мкг/см<sup>3</sup> соответственно. Для ВСШТС стандартные растворы в качестве фона содержали вольфрам и  $NH_4F$  в концентрации 800 мкг/см<sup>3</sup> и 6000 мкг/см<sup>3</sup> соответственно при разбавлении пробы 1:1000. При проверке статистической значимости коэффициентов в уравнении градуировочной функции  $I = bC + a$ , установлено, что коэффициентом  $a$  в уравнениях можно пренебречь, и, следовательно, в дальнейшем можно использовать более простую градуировку по одному стандарту [89, 90]. Значения коэффициентов корреляции ( $r \geq 0,998$ )



свидетельствует о линейности градуировочных графиков в широком диапазоне нормируемых концентраций (таблица 3.5).



**Рисунок 3.3** – Схема анализа проб ВСШТС и ВСТС

## **Глава 4. Изучение особенностей анализа наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП**

Отличительной особенностью промышленно выпускаемых и разрабатываемых сплавов от возвратного сырья является строго регламентированный химический состав. При изучении условий анализа НМ и коррозионностойких сплавов на основе титана, легированных рутением, методом АЭС-ИСП было необходимо выбрать аналитические линии для определения нормируемых элементов, оптимальные способы пробоподготовки, обеспечивающие устойчивость и стабильность растворов для определения аналитов, установить условия определения нормируемых элементов в концентрационных диапазонах, регламентируемых нормативными документами, обосновать способ градуировки спектрометра.

### **4.1. Анализ наплавочных материалов на основе кобальта**

#### **4.1.1 Выбор состава кислотной смеси и условий микроволнового разложения проб НМ**

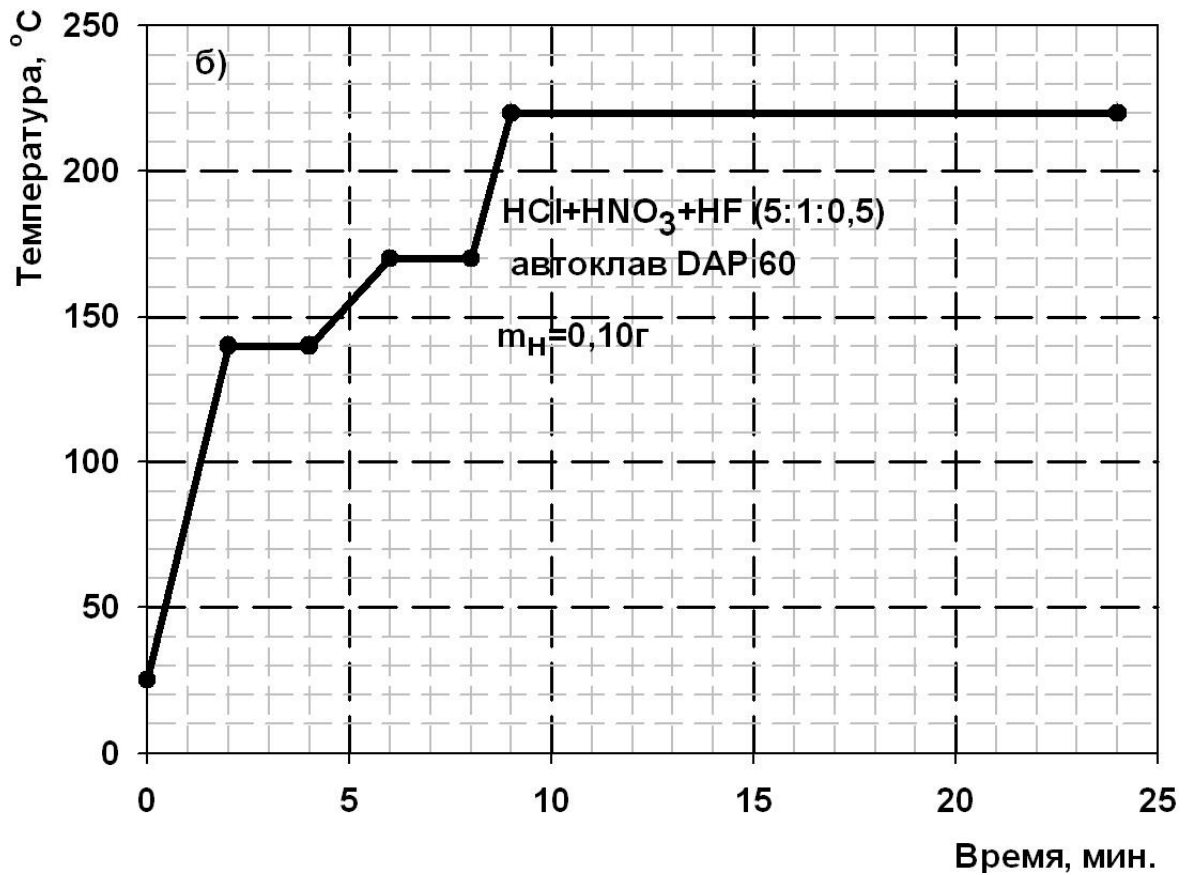
Высокая износо- и коррозионная стойкость НМ обеспечивается присутствием в стеллитах Со (образует твердые растворы и определяет прочность и пластичность), Сг и W (основные карбидообразующие элементы, влияющие на твердость материала), Si (обеспечивает коррозионностойкость и жаростойкость) и С (образует карбиды вольфрама и хрома, которые повышают твердость и износостойкость), что осложняет процесс пробоподготовки при переводе пробы в раствор, требует обеспечивать жесткие условия - высокие температуры нагрева, применение концентрированных кислот для определения отдельных аналитов, доспекание, что сказывается на трудоемкости и длительности всего анализа.

Методы анализа состава НМ, рекомендованные ГОСТ (таблица 1.3), регламентируют использовать следующие кислоты при индивидуальном определении элементов: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Учитывая присутствие в пробе НМ из стеллитов труднорастворимых соединений для растворения проб перед многоэлементным анализом методом АЭС-ИСП было необходимо обосновать состав реакционной смеси, обеспечивающий полное количественное переведение в удобную аналитическую форму всех соединений, входящих в состав образца. Для растворения труднорастворимых карбидов и силицидов хрома и вольфрама в состав реакционной смеси [73] было рекомендовано включать следующие кислоты: HF, HNO<sub>3</sub> и HCl. Присутствие в смеси HF связано с ее способностью в присутствии окислителя обеспечивать переведение в раствор карбидов и силицидов Cr и W и удерживать в растворе вольфрам за счет реакций комплексообразования, предупреждая выпадение в осадок вольфрамовой кислоты, HNO<sub>3</sub> хорошо растворяет Mn, Fe, Co и Ni, а HCl – Cr.

Выбор количественного состава реакционной смеси и температурно-временных режимов, обеспечивающих полное разложение исследуемых проб НМ, осуществляли экспериментально при непрерывном нагреве до температур 140, 170 и 220 °С, контроль полноты разложения проводили визуально и с использованием СО методом АЭС-ИСП.

Установлено, что в результате определения нормируемых элементов после разложения СО сплавов на основе кобальта методом АЭС-ИСП, полное количественное переведение пробы (0,1 г) в раствор наблюдалось в присутствии 6,5 мл реакционной смеси состава HCl+HNO<sub>3</sub>+ HF (5:1:0,5) при нагреве до 220 °С. Для сокращения времени пробоподготовки использовали трехступенчатый нагрев (рисунок 4.1). Осуществляли нагрев реакционной смеси до температуры 220 °С с промежуточными этапами стабилизации температуры в автоклавах в течение 2 мин: до 140 °С со скоростью 58 °С/мин, до 170 °С со скоростью 15 °С/мин и до 220 °С со скоростью 50 °С/мин и термостатировании при заключительной температуре в течение 15 мин (таблица 4.1). При использовании ступенчатого нагрева удается избежать повышения давления в автоклаве выше

лимитированного системой, что исключает его разгерметизацию и потерю летучих компонентов. Общее время разложения проб составляет 24 мин.



**Рисунок 4.1** – Температурно-временные параметры разложения НМ на основе кобальта в автоклаве при микроволновом нагреве

**Таблица 4.1** – Программа микроволнового разложения НМ на основе кобальта

Условия	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3
Температура, °C	140	170	220
Мощность, %	80	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин.	2	2	1
Время термостатирования, мин.	2	2	15

#### 4.1.2 Особенности анализа НМ методом АЭС-ИСП

Аналитические линии определяемых элементов (таблица 4.2), нормируемых в наплавочных материалах на основе кобальта, осуществляли с помощью литературных данных [89, 90] и библиотеки программного обеспечения спектрометра «WinLab32» с учетом химического состава проб, а также значений интенсивности при минимальном содержании элемента в пробе, в диапазоне длин волн 163 – 787 нм. Первостепенно при выборе линий было необходимо учесть влияние кобальта, т.к. он обладает многолинейчатым спектром и может оказывать спектральное влияние на многие наиболее интенсивные линии определяемых элементов.

**Таблица 4.2** – Химический состав и условия АЭС-ИСП анализа наплавочных материалов на основе кобальта

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм.	Фактор разбавления	Коэффициент градуировочной функции, $b \pm \Delta b$	Нормируемый диапазон, % масс.	Диапазон градуировки, % масс.
Определение легирующих элементов, $I_{отн} = bC + a$					
Cr	206,158	1:10 000	510±14	26,0 – 32,0	15,0 – 40,0
W	207,923	1:10 000	98±2	4,0 – 11,0	1,0 – 15,0
Определение микролегирующих элементов, $I = bC + a$					
Si	288,158	1:1000	403±2	1,2 – 2,7	0,05 – 5,0
Fe	259,939	1:1000	3950±53	< 3,0	0,05 – 5,0
Ni	231,604	1:1000	834±25	0,1 – 2,0	0,1 – 5,0
Mn	293,305	1:1000	3910±30	0,3 – 0,6	0,05 – 2,0

При проведении анализа методом АЭС-ИСП использовали стандартные параметры ИСП-генератора спектрометра рекомендованные фирмой-изготовителем (таблица 3.4), способ наблюдения плазмы – радиальный, спектральное разрешение – высокое.

Для получения информации о возможных спектральных влияниях элемента основы (Co) и легирующих компонентов НМ (Cr, W) на аналитические сигналы линий микролегирующих элементов экспериментальным путем при анализе модельных растворов, содержащих в качестве фона 500 мкг/см<sup>3</sup> кобальта,

300 мкг/см<sup>3</sup> хрома, 100 мкг/см<sup>3</sup> вольфрама и минимальные концентрации (0,5; 1,0 и 5,0 мкг/см<sup>3</sup>) *Si*, *Fe*, *Ni* и *Mn*. Так, при определении *Si* (288,158 нм) влияние *W* (288,161 нм) и *Co* (288,158 нм) на результат анализа оказалось незначимым из-за малой интенсивности линий мешающих элементов; на определение *Mn* (293,305 нм) не влияет *W* (293,298 нм), определению *Ni* (231,604 нм) при содержании выше 1 мкг/см<sup>3</sup> не мешает *Co* (231,616 нм).

Для повышения прецизионности измерения аналитического сигнала при определении *Cr* и *W* была изучена возможность метода внутреннего стандарта. Как отмечалось ранее в Главе 3 с применением метода внутреннего стандарта были получены положительные результаты по повышению прецизионности результатов анализа при определении *W* в ВСШТС с использованием в качестве элемента сравнения *Sc*. Поскольку *Sc* отвечает требованиям, предъявляемым для элементов сравнения при определении *W* и *Cr*, то *Sc* (424,683 нм) применяли в качестве внутреннего стандарта и при анализе НМ. Применение внутреннего стандарта при определении *Cr* и *W* в СО сплавов на основе кобальта методом АЭС-ИСП позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,015 до 0,006 и с 0,015 до 0,009 соответственно.

Для градуировки спектрометра использовали модельные растворы, содержащие возрастающие концентрации определяемых элементов *Si*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni* и *W*, а также реагенты, применяемые при пробоподготовке и матричный компонент в максимальной концентрации (*Co* 500 мкг/см<sup>3</sup>), для *Cr*, *W* в модельные растворы вводился раствор внутреннего стандарта скандия концентрации 1 мг/дм<sup>3</sup>.

Экспериментально установлено, что при определении *Cr* и *W* зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:10 000 ( $r > 0,999$ ), для *Si*, *Mn*, *Fe* и *Ni* зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:1000 ( $r > 0,999$ ) (таблица 4.2).

Статистическая проверка значимости коэффициентов в уравнении градуировочной функции  $I = bC + a$  показала незначимость фонового сигнала,

что может быть связано с пробоподготовкой в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, поэтому коэффициентом  $a$  в уравнениях можно пренебречь. Значения коэффициентов корреляции ( $r \geq 0,999$ ) свидетельствуют о линейности градуировочных функций в диапазоне нормируемых содержаний всех определяемых элементов (таблица 4.1). Сравнение диапазонов градуировки спектрометра для определения  $Si$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$  и  $W$  с интервалом нормируемых содержаний элементов в НМ из литых твердых сплавов на основе кобальта позволяет сделать вывод о том, что разработанная методика полностью обеспечивает требуемый контролируемый диапазон концентраций указанных элементов.

## **4.2 Анализ коррозионностойких титановых сплавов.**

В нашей стране проводятся исследования по созданию легированных рутением титановых сплавов, характеризующихся значительно более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с промышленно выпускаемыми в настоящее время. Диапазон легирования  $Ru$  регламентирован патентами РФ [83, 84] на разрабатываемые сплавы.

### **4.2.1 Выбор состава кислотной смеси и условий микроволнового разложения проб титановых сплавов, легированных рутением**

Прочность и коррозионная стойкость титановых сплавов обеспечивается за счет присутствия в них  $Al$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Mo$  и  $Ru$ . По результатам анализа литературных источников [13, 15, 57, 64, 65, 70, 73] и данных таблицы 1.3, в которых приводится информация о применяемых реагентах для перевода титановых сплавов в раствор, предлагается осуществлять растворение в следующих кислотах  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$  и/или смесях на их основе в различном соотношении.

Однако ключевым анализом в коррозионнотойких титановых сплавах является рутений, перевод и удержание в растворе, которого является достаточной сложной задачей.

По химическим свойствам и поведению в аналитических реакциях рутений отличается от других элементов платиновой группы, за исключением осмия. В присутствии окислителя при нагреве водных растворов они образуют летучие соединения в форме тетраоксидов, это свойство традиционно используют при их отделении от сопутствующих элементов [95]. Однако при анализе необходимо обеспечить удержание рутения в растворе, а не его выделение, поэтому от применения окисляющих кислот на стадии автоклавного разложения было решено отказаться. Известно, что при отделении рутения от сопутствующих элементов и осмия успешно применяется концентрированная HCl в качестве поглотителя для улавливания даже без охлаждения и применения восстановителя. Чистый рутений в виде металла, порошка или губки лишь незначительно подвержен действию горячих минеральных кислот или их смесей. Однако при нагревании со смесью соляной кислоты с хлоратом натрия или с азотной кислотой в запаянных ампулах рутений количественно растворяется [96].

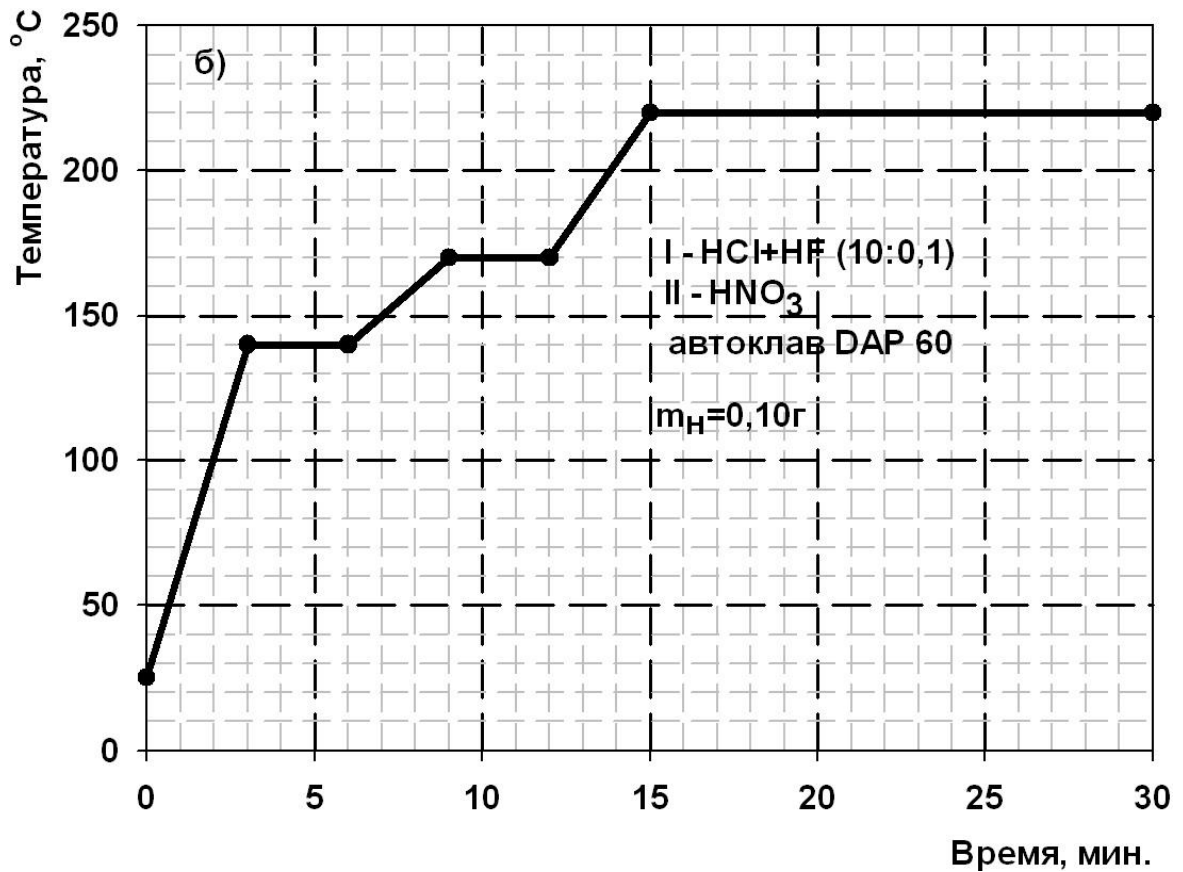
Поэтому особое внимание уделяли составу и последовательности введения компонентов кислотной смеси, а также температурно-временному режиму пробоподготовки, поскольку при многоэлементном анализе необходимо переведение в удобную аналитическую форму всех определяемых компонентов пробы.

Таких образом в качестве основного компонента реакционной смеси для вскрытия проб титановых сплавов предложено использовать концентрированную HCl, которая способствует растворению практически всех компонентов сплава, при наличии в пробах Nb в реакционную смесь также дополнительно рекомендовано включать HF. На финальной стадии пробоподготовки после разгерметизации автоклавов и охлаждения использовать HNO<sub>3</sub> в качестве окисляющего агента для проверки полноты растворения, которая в холодных растворах не оказывает негативного эффекта на удержания рутения в растворе.



Экспериментально установлено, что полное количественное переведение в раствор (0,1 г) всех типов исследованных сплавов наблюдается в 10 см<sup>3</sup> реакционной смеси HCl+HF (10:0,1) при нагреве до 220 °С. Использование HCl при разложении проб без применения окислителя позволяет избежать бурного газообразования в автоклаве, вследствие чего становится возможным полное растворение всех типов исследованных титановых сплавов при нагреве до температуры 220 °С со скоростью 11 °С/мин и термостатировании в течение 15 мин. Для сокращения времени пробоподготовки предложен трехступенчатый нагрев (рисунок 4.2). Нагрев реакционной смеси осуществляли до 220 °С с промежуточными интервалами стабилизации температуры в течение 3 мин: до 140 °С со скоростью 38 °С/мин, до 170 °С со скоростью 10 °С/мин и до 220 °С со скоростью 17 °С/мин и термостатировании при максимальной температуре в течение 15 мин. Общее время разложения проб составляет 30 мин (таблица 4.3). Добавление HNO<sub>3</sub> после окончания нагрева и штатной разгерметизации автоклава способствует окислению компонентов и позволяет визуально контролировать полноту растворения пробы, т.к. титан растворяется в горячей HCl с образованием соединений Ti<sup>III</sup>, которые имеют фиолетовую окраску, а при вводе HNO<sub>3</sub> окисляется до Ti<sup>IV</sup>, в результате происходит окрашивание раствора в желтый цвет.

Экспериментально методом электронной микроскопии установлено, что рутений в исследуемых титановых сплавах распределен по границам зёрен [97-99]. Концентрации рутения в сплавах находятся на уровне микролегирования, этим можно объяснить его полное переведение в раствор без предварительной операции сплавления.



**Рисунок 4.2** – Температурно-временные параметры растворения коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением в автоклаве при микроволновом нагреве

**Таблица 4.3** – Программа микроволнового растворения коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением

Условия	Шаг 1	Шаг 2	Шаг 3
Температура, °C	140	170	220
Мощность, %	80	80	90
Время нагрева до заданной температуры, мин.	3	3	3
Время термостатирования, мин.	3	3	15

#### 4.2.2 Особенности анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП

Аналитические линии определяемых элементов (таблица 4.4), нормируемых в титановых сплавах, осуществляли с помощью литературных данных [89, 90] и библиотеки программного обеспечения спектрометра «WinLab32» с учетом химического состава проб, а также значений интенсивности при минимальном содержании элемента в пробе, в диапазоне длин волн 163 – 787 нм. Первоначально при выборе линий было необходимо учесть влияние титана и легирующих элементов (*Al*, *V*, *Mo*), т.к. они могут оказывать спектральное влияние на многие наиболее интенсивные линии определяемых элементов примесей.

**Таблица 4.4** – Химический состав и условия АЭС-ИСП анализа титановых сплавов

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Фактор разбавления	Коэффициент градуировочной функции, $b \pm \Delta b$	Нормируемый диапазон, % масс.	Диапазон градуировки, % масс.
Al	394,401	1:10 000	2600±140	1,8– 6,3	1,0 – 10,0
V	359,202	1:10 000	3300±92	1,0 – 5,5	0,5 – 6,0
Mo	202,030	1:10 000	6290±180	0,7 – 5,5	0,3 – 6,0
Zr	343,823	1:10 000	40000±1200	0,2 – 3,0	0,1 – 5,0
Cr	284,325	1:1000	37820±120	0,5 – 1,5	0,05 – 2,0
Si	288,158	1:1000	20400±570	<0,15	0,01 – 0,5
Fe	259,939	1:1000	66600±3200	0,50 – 1,5	0,01 – 2,0
Cu	327,393	1:1000	108000±1200	<0,10	0,01 – 1,0
Ni	231,604	1:1000	24400±640	<0,08	0,01 – 1,0
Nb	269,706	1:1000	11970±150	<1,0	0,1 – 5,0
Ru	240,272	1:1000	2220±120	0,05 – 0,15	0,01 – 0,50

При проведении анализа методом АЭС-ИСП первоочередной задачей было определение рутения для этой цели были оптимизированы стандартные операционные параметры спектрометра, рекомендованные фирмой-изготовителем (таблица 3.4). Оптимизацию параметров индуктивно-связанной

плазмы осуществляли путем оценки параметра «жесткости» или устойчивого состояния плазмы, выражаемый отношением ионной к атомной линии тест-элемента, который комплексно характеризует протекание процессов в ИСП-разряде при вводе в него аэрозоля пробы [51]. Матричные эффекты, могут быть минимизированы с помощью рабочих условий, приводящих к эффективному переносу энергии между плазмой и образцом. Эти условия обычно получают с использованием высокой мощности генератора и длительного времени пребывания образца, то есть не слишком высокой скорости потока газа-носителя. Поэтому важно контролировать подачу энергии и эффективность передачи энергии, чтобы обеспечить минимальные помехи [100]. Чаще всего оценку устойчивого состояния плазмы осуществляют по отношению интенсивности ионной и атомной линий магния Mg II 280,270 нм / Mg I 285,213 нм, использование магния для данной цели связано с удачным выбором гомологичной пары линий, по которой хорошо изучены процессы, протекающие в аналитической зоне ИСП-разряда [101].

Оптимальные условия измерения аналитических сигналов с учетом оценки устойчивого состояния плазмы по отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния были установлены при варьировании подводимой мощности в плазменный разряд от 800 до 1400 Вт и потока аргона, распыляющего пробу от 0,30 до 0,90 л/мин при распылении раствора, содержащего титан (800 мкг/см<sup>3</sup>) и магний (1 мкг/см<sup>3</sup>) (таблица 4.5).

**Таблица 4.5** – Оптимизация рабочих параметров ИСП-генератора при анализе титановых сплавов

Мощность, Вт	Распыляющий поток аргона, л/мин.	$I_{\text{Mg II } 280,270} / I_{\text{Mg I } 285,213}$
1	2	3
1300	0,30	6,44
1300	0,35	7,67
1300	0,40	9,11
1300	0,45	9,38

Окончание таблицы 4.5

1	2	3
1300	0,50	9,82
1300	<b>0,55</b>	<b>10,0</b>
1300	0,60	9,27
1300	0,65	8,84
1300	0,70	6,50
1300	0,75	6,33
1300	0,80	5,30
1300	0,85	4,25
1300	0,90	3,33
1100	0,55	9,65
1150	0,55	9,85
1200	0,55	9,91
<b>1250</b>	0,55	<b>10,03</b>
1300	0,55	<b>10,35</b>
1350	0,55	<b>10,51</b>
1400	0,55	<b>10,85</b>

Устойчивое состояние плазмы, при отношении линий магния  $>10$  (минимально влияние не спектральных помех), наблюдалось при следующих условиях работы ИСП-генератора спектрометра: мощность плазмы – 1250 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,55 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин. Схожие значения мощности и распыляющего потока аргона на аналогичном спектрометре были получены в работе [102].

В результате были установлены оптимальные условия работы спектрометра для анализа титановых сплавов, легированных рутением: мощность плазмы – 1250 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток

аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,55 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин наблюдение плазмы – аксиальное; разрешение спектрометра - высокое; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,01 до 20 с); количество повторений считывания – 3; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пика по трем точкам.

Для получения информации о возможных спектральных влияниях элемента основы (*Ti*) и легирующих элементов (*Al*, *V*, *Mo*) титановых сплавов на аналитические сигналы линий микролегирующих элементов и примесей проведена оценка спектрального влияния путем анализа модельных растворов, содержащих в качестве фона 800 мкг/см<sup>3</sup> титана, максимальную концентрацию легирующих элементов и минимальную концентрацию аналита. Экспериментально установлено отсутствие влияния *Zr* (284,351 нм) на линию *Cr* (284,325 нм) из-за малой интенсивности, при определении *Ru* (240,272 нм) возможно влияние *Fe* (240,260 нм) при содержании последнего в пробе >1,0 % масс, что характерно для сплава типа ВТ-22, однако режим высокого разрешения спектрометра позволяет полностью устранить данное влияние *Fe* путем полного разделения пиков аналита и интерферента.

Для градуировки прибора в диапазоне нормируемых содержаний использовали стандартные растворы, включающие переменные концентрации определяемых элементов, а также реагенты, применяемые при пробоподготовке и матричный компонент в максимальной концентрации (*Ti* 800 мкг/см<sup>3</sup>). Статистическая оценка значимости параметров градуировочных функций  $I = bC + a$  показала отсутствие фонового сигнала при определении *Al*, *Si*, *V*, *Cr*, *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zr*, *Nb*, *Mo*, *Ru* в титановых сплавах. Экспериментально установлено, что при определении *Al*, *V*, *Zr* и *Mo* зависимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:10 000 ( $r > 0,999$ ), для *Si*, *Cr*, *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Nb* и *Ru* зависимость аналитического сигнала от концентрации линейна при разбавлении 1:1000 ( $r > 0,999$ ) (таблица 4.4).

### 4.2.3 Проверка правильности разработанной методики при определении рутения в коррозионностойких титановых сплавах

Для оценки правильности определения рутения использовали метод «введено-найдено» и варьирования навески [103].

При использовании метода «введено-найдено» контроль правильности результатов определения рутения осуществляли нахождением содержания определяемого компонента в анализируемом материале после добавления соответствующей аликвотной части стандартного раствора рутения к навеске СО титановых сплавов **BT-22, 36, 55, 783, 957** до проведения анализа и проводили процедуру пробоподготовки по разработанной схеме (таблица 4.3). Результаты проверки правильности по методу «введено-найдено» представлены в таблице 4.6.

**Таблица 4.6** – Результаты оценки правильности определения рутения в титановых сплавах ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{табл}}=4,30$ )

Анализируемая проба	СО	Введено, X, % масс	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс	$s_r$	$t_{\text{экс}}$
ПТ-7М	783	0,20	0,19±0,02	0,03	2,74
5В	55	0,100	0,099±0,008	0,03	0,72
37	957	0,150	0,147±0,004	0,01	3,00
ПТ-3В	36	0,050	0,051±0,004	0,03	0,76
BT-22	BT-22	0,100	0,100±0,004	0,02	0,38

В результате проведенной оценки правильности с применением простого теста Стьюдента показано отсутствие систематической погрешности между введенным в СО и найденными значениями массовой доли рутения после сопоставления рассчитанных значений критерия Стьюдента  $t_{\text{экс}}$  с  $t_{\text{табл}}$

Во втором случае контроль правильность определения рутения проводили методом варьирования навески, по которому осуществляли нахождение содержания определяемого компонента в разных навесках одного и того же анализируемого материала при анализе опытных партий сплавов, легированных рутением. Навески анализируемого материала варьировали в интервале от 0,10 до 0,15 г. За опорное значение массовой доли рутения принимали расчетное значение при выплавке (таблица 4.7).

В результате проведенной оценки правильности с применением простого теста Стьюдента путем сопоставления рассчитанных значений критерия Стьюдента  $t_{экс}$  с  $t_{табл}$  указывает на отсутствие систематической погрешности между расчетным значением содержания рутения в сплаве при выплавке и найденными значениями массовой доли рутения в результате анализа методом АЭС-ИСП.

**Таблица 4.7** – Результаты определения рутения в сплавах на основе титана легированных рутением (опытная плавка) ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{табл}=2,78$ )

Анализируемая проба	Рассчитано, X, % масс.	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс.	$s_r$	$t_{экс}$
ПТ-3В	0,050	0,057±0,002	0,02	1,67
	0,100	0,105±0,003	0,03	0,92
ПТ-7М	0,150	0,151±0,005	0,02	0,10
37	0,150	0,148±0,003	0,01	0,16
5В	0,150	0,146±0,004	0,02	0,36
ВТ-22	0,150	0,164±0,003	0,01	1,19

Таким образом, методы «введено-найденно» и «варьирования навески» показали отсутствие систематической погрешности при определении массовой доли рутения в титановых сплавах методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки.



## **Глава 5. Разработка и метрологическая аттестация методик анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалах на основе кобальта, коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП**

На основе проведенных исследований разработаны методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВСТС и ВСШТС), промышленно выпускаемых НМ на основе кобальта и коррозионностойких сплавов на основе титана, легированных рутением методом АЭС-ИСП.

Правильность анализа контролировали использованием модельных смесей, состав которых максимально приближен к анализируемым объектам, методами «введено-найдено», добавок, варьирования навески, а также путем анализа СО.

### **5.1 Методики анализа ВВС методом АЭС-ИСП**

*Определение Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta в вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов после регенерации методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой.* Для проведения анализа навеску пробы, после процедуры пробоотбора и гомогенизации, массой 0,25 г помещали в тефлоновый стакан автоклава типа ДАК-100/4 (рабочее давление до 100 атм) предназначенный для использования в лабораторной микроволновой системе «Speedwave FOUR» (допускается применение другого вспомогательного оборудования, обеспечивающего аналогичные условия пробоподготовки).

К навескам анализируемой пробы, последовательно добавляли компоненты реакционной смеси: 1,2 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , 6 мл  $\text{HCl}$ , 2 мл  $\text{HNO}_3$ . Герметизировали автоклавы и осуществляли нагрев по разработанной ранее программе (таблица 3.2). Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили холостую пробу, приготовленную на основе чистого карбида вольфрама.

После завершения программы разложения и охлаждения автоклавов до температуры менее 50 °С полученные растворы пробы количественно переносили в полимерные мерные колбы вместимостью 25 мл, доводили объем до метки дистиллированной водой, перемешивали.

Растворы холостой и анализируемой пробы, синтетические растворы для градуировки распыляли в плазму ИСП-спектрометра «Optima 7300DV» (допускается применение других средств измерения, обеспечивающих аналогичные условия анализа: мощность плазмы –1300 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,80 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин наблюдение плазмы – аксиальное; разрешение спектрометра - нормальное; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания – 5; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пика по трем точкам; спектральный диапазон 163-787 нм; спектральное разрешение при  $\lambda=200$  нм не хуже 0,006 нм), измеряли интенсивности выбранных аналитических линий определяемых элементов. Градуировочные графики для определения аналитов строили по синтетическим стандартным растворам.

Вследствие отсутствия стандартных образцов состава вторичного вольфрамсодержащего сырья после регенерации для оценки правильности определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* применяли метод «введено-найдено» и варьирования навески.

Контроль правильности определения аналитов в ВСТС методом «введено-найдено» проводили, путем анализа модельных растворов, которые готовили растворением чистого карбида вольфрама в разработанной реакционной смеси в микроволновой системе с добавками соответствующих аликвотных частей стандартных растворов чистых металлов (таблица 5.1).

**Таблица 5.1** – Результаты проверки правильности определения компонентов в ВСТС методом «введено-найдено» ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{табл}} = 2,78$ )

Элемент	Введено, X, % масс	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс	$s_r$	$t_{\text{ЭК}}$
Co	5,00	5,04±0,09	0,014	1,44
Ti	2,00	1,97±0,04	0,015	2,02
Ta	5,00	5,07±0,09	0,014	2,02
Ni	5,00	5,11±0,12	0,019	2,54
Fe	2,00	1,98±0,06	0,03	0,69
Zn	0,100	0,097±0,004	0,03	2,18
Cr	0,100	0,10±0,03	0,03	0,34
Cu	0,100	0,098±0,002	0,02	2,09
V	0,100	0,099±0,002	0,015	0,89

Результатам оценки правильности методом «введено-найдено» показали отсутствие систематической погрешности между введенными и найденными значениями массовых долей определяемых компонентов ВСТС

Кроме того, результаты определения компонентов ВСТС сопоставляли с данными, полученными методом РФА, рекомендованного ГОСТ 28817 для анализа готовой продукции твердых сплавов. Вследствие отсутствия стандартных образцов вторичного сырья был применен безэталонный метод РФА (или метод фундаментальных параметров), результаты анализа получены с использованием волнодисперсионного спектрометра «Спектроскан Макс-GV» (таблица 5.2).

Как видно из представленных результатов в таблице 5.2 разработанная методика определения *Ti*, *V*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn* и *Ta* в пробах ВСТС после микроволновой пробоподготовки методом АЭС-ИСП, характеризуется хорошей воспроизводимостью.

**Таблица 5.2** – Результаты определения компонентов проб ВСТС методом АЭС-ИСП ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ) и РФА-МФП ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Определяемый элемент	WC-Co №1339				WC-TiC-Co №254				WC-TiC-TaC-Co №786			
	АЭС-ИСП		РФА-МФП		АЭС-ИСП		РФА-МФП		АЭС-ИСП		РФА-МФП	
	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$	$X_{cp} \pm \Delta$ , % масс.	$s_r$
Co	10,3 $\pm 0,4$	0,02	13,7 $\pm 0,3$	0,02	7,94 $\pm 0,24$	0,01	10,6 $\pm 0,1$	0,02	8,93± 0,21	0,01	10,2 $\pm 0,3$	0,02
Ti	-	-	-	-	1,23 $\pm 0,03$	0,01	1,13 $\pm 0,02$	0,01	5,87 $\pm 0,08$	0,01	4,36 $\pm 0,06$	0,01
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	1,07 $\pm 0,07$	0,02	1,90 $\pm 0,12$	0,05
Ni	0,27 $\pm 0,03$	0,04	0,50 $\pm 0,06$	0,04	0,67 $\pm 0,03$	0,02	0,54 $\pm 0,02$	0,02	0,071 $\pm 0,006$	0,03	0,16 $\pm 0,05$	0,06
Fe	0,23 $\pm 0,02$	0,04	0,38 $\pm 0,03$	0,05	0,46 $\pm 0,04$	0,03	0,64 $\pm 0,03$	0,04	0,25 $\pm 0,04$	0,05	0,44 $\pm 0,03$	0,05
Zn	0,087 $\pm 0,005$	0,02	0,15 $\pm 0,01$	0,03	0,50 $\pm 0,01$	0,02	0,37 $\pm 0,02$	0,05	0,017 $\pm 0,002$	0,02	0,10 $\pm 0,01$	0,06
Cr	0,019 $\pm 0,003$	0,06	0,054 $\pm 0,004$	0,06	0,027 $\pm 0,004$	0,06	0,045 $\pm 0,004$	0,07	0,065 $\pm 0,007$	0,07	0,088 $\pm 0,009$	0,08
Cu	0,032 $\pm 0,003$	0,04	<0,05	-	0,16 $\pm 0,02$	0,02	0,41 $\pm 0,02$	0,02	0,017 $\pm 0,003$	0,07	<0,05	-
V	0,021 $\pm 0,002$	0,03	<0,05	-	0,023 $\pm 0,002$	0,02	0,051 $\pm 0,005$	0,08	0,022 $\pm 0,002$	0,03	0,15 $\pm 0,09$	0,08

Поскольку РФА предназначен для анализа готовой продукции из твердых спеченных сплавов, а не ВВС и определения не всех содержащихся в ВСТС элементов (а только *Ti, Co, Fe, Ta, W*), при определении некоторых металлов, например, *Cr, V, Cu* и *Ni*, наблюдаются завышенные результаты, что может быть следствием систематической погрешности из-за межэлементного влияния, устранить которое без использования адекватных стандартных образцов или дополнительной математической коррекции в данном случае не удастся. Следовательно, метод РФА-МФП не может быть рекомендован для контроля химического состава вторичного вольфрамсодержащего сырья.

***Определение  $Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W$  во вторичном вольфрамсодержащем шламе твердых сплавов методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой.*** Для проведения анализа навеску пробы, после процедуры пробоотбора и гомогенизации, массой 0,10 г помещали в тефлоновый стакан автоклава типа DAP-60 (рабочее давление до 60 атм) предназначенный для использования в лабораторной микроволновой системе «Speedwave FOUR» (допускается применение другого вспомогательного оборудования, обеспечивающего аналогичные условия пробоподготовки).

К навескам анализируемой пробы, последовательно добавляли компоненты реакционной смеси: 0,6 г  $NH_4F$ , 6 мл  $HCl$ , 2 мл  $HNO_3$ . Герметизировали автоклавы и осуществляли нагрев по разработанной ранее программе (таблица 3.3). Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили холостую пробу, приготовленную на основе чистого карбида вольфрама.

После завершения программы разложения и охлаждения автоклавов до температуры менее 50 °С полученные растворы пробы количественно переносили в полимерные мерные колбы вместимостью 100 мл, доводили объем до метки дистиллированной водой, перемешивали, для определения вольфрама полученный раствор пробы растворяли в 20 раз.

Растворы холостой и анализируемой пробы, синтетические растворы для градуировки распыляли в плазму ИСП-спектрометра «Optima 7300DV»

(допускается применение других средств измерения, обеспечивающих аналогичные условия анализа: мощность плазмы –1300 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,80 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин наблюдение плазмы – радиальное; разрешение спектрометра - высокое; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания – 3; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пика по трем точкам; спектральный диапазон 163-787 нм; спектральное разрешение при  $\lambda=200$  нм не хуже 0,006 нм), измеряли интенсивности выбранных аналитических линий определяемых элементов. Градуировочные графики для определения аналитов строили по синтетическим стандартным растворам. Для улучшения воспроизводимости результатов определения вольфрама использовали метод внутреннего стандарта (элемент сравнения *Sc*).

Вследствие отсутствия стандартных образцов состава вторичного вольфрамсодержащего сырья для оценки правильности определения *Ti*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni* в ВСШТС применяли метод добавок. Правильность определения *W* в ВСШТС контролировали, используя СО ферровольфрама.

Проверку правильности определения *W* в ВСШТС осуществляли используя СО ферровольфрама Ф18 с аттестованным значением массовой доли *W*  $74,3 \pm 0,1$  % масс в диапазоне характерном для ВСШТС, проведенный через все стадии анализа. В образце установлено присутствие *W*  $74,4 \pm 0,3$  % масс, сравнение критерия Стьюдента ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ), рассчитанного на основе экспериментальных данных, с табличным значением показало отсутствие систематической погрешности ( $t_{\text{эксп}} = 0,87$ ,  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ ).

Для оценки правильности определения *Ti*, *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni* в ВСШТС использовали метод добавок, по которому осуществляли нахождение содержания определяемого компонента в анализируемом материале после добавления соответствующей аликвотной части стандартного раствора к навеске анализируемой пробы (таблица 5.3).

**Таблица 5.3** – Результаты проверки правильности определения компонентов в пробах ВСШТС методом добавки ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{табл}}=2,78$ )

№ пробы	Элемент	Найдено, % масс.	$s_r$	Добавка, % масс.	Найдено с добавкой, % масс.	$s_r$	Расчитанное содержание добавки, % масс.	$t_{\text{экс}}$
650	W	62,3±0,4	0,005	-	-	-	-	-
	Co	6,34±0,06	0,01	2,00	8,41±0,03	0,01	2,09	2,32
	Ti	0,22±0,02	0,05	0,20	0,43±0,02	0,04	0,21	0,58
	Ni	1,06±0,03	0,02	1,00	2,08±0,03	0,01	1,02	1,29
	Fe	0,51±0,02	0,03	1,00	1,53±0,02	0,02	1,02	1,53
	Cr	0,51±0,03	0,04	1,00	1,52±0,03	0,02	1,01	0,45
666	W	59,9±0,4	0,006	-	-	-	-	-
	Co	6,78±0,07	0,01	2,00	8,84±0,07	0,01	2,06	1,01
	Ti	0,51±0,04	0,06	0,20	0,73±0,04	0,04	0,22	0,86
	Ni	0,72±0,02	0,02	1,00	1,74±0,04	0,02	1,02	1,25
	Fe	1,09±0,03	0,02	1,00	2,13±0,03	0,02	1,04	1,63
	Cr	0,10±0,02	0,06	0,20	0,33±0,02	0,06	0,23	1,74
819	W	67,7±0,4	0,005	-	-	-	-	-
	Co	6,73±0,05	0,01	2,00	8,76±0,03	0,01	2,03	0,84
	Ti	0,77±0,03	0,03	1,00	1,81±0,04	0,02	1,04	1,89
	Ni	0,82±0,03	0,02	1,00	0,99±0,04	0,02	1,02	1,19
	Fe	0,69±0,03	0,03	1,00	1,73±0,04	0,02	1,04	1,85
	Cr	0,11±0,02	0,06	0,20	0,33±0,02	0,06	0,22	1,21

По результатам оценки правильности методом добавок показано отсутствие систематической погрешности между введенными и найденными значениями массовых долей определяемых компонентов в ВСШТС.

В соответствии с РМГ 61-2010 [104] и М24-2012 [105] были установлены показатели точности методик (Приложение А - таблица А1, А2). Так для методики анализа ВСТС в диапазоне концентраций от 0,01 до 20,0 % масс доверительные границы погрешности ( $\pm\Delta$ ) результатов анализа составляют от  $6,0 \cdot 10^{-4}$  до 0,8 % масс, показатель повторяемости ( $\sigma_r$ ) от  $2,1 \cdot 10^{-4}$  до 0,27 % масс, показателя воспроизводимости ( $\sigma_{R_L}$ ) от  $3,0 \cdot 10^{-4}$  до 0,38 % масс. Для методики анализа ВСШТС в диапазоне концентраций от 0,5 до 80,0 % масс показатели  $\pm\Delta$  результатов анализа составляют от  $8,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,6 % масс,  $\sigma_r$  от  $3,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,21 % масс,  $\sigma_{R_L}$  от  $4,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,30 % масс.

Разработанные методики были применены для анализа реальных производственных образцов ВСШТС и ВСТС, предоставленных ООО «Вириал» (Россия). Использование разработанных АЭС-ИСП методик позволяет осуществлять определение всех нормируемых элементов в широком интервале концентраций (от  $n \cdot 10^{-2}$  до десятков % масс) в ВСШТС и ВСТС с высокой воспроизводимостью и правильностью. Относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанным методикам, составляет для целевых и легирующих компонентов не более 3 %, для примесей (0,01 – 1,0 % масс) не более 8 %.

## **5.2 Методики анализа конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта методом АЭС-ИСП**

### **5.2.1 Методика анализа наплавочных материалов на основе кобальта методом АЭС-ИСП**

*Определение Si, Cr, Mn, Fe, Ni и W в наплавочных материалах на основе кобальта методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки.* Для проведения анализа навеску пробы массой 0,10 г помещали в тефлоновый стакан автоклава типа DAP-100 (рабочее давление до 60 атм) предназначенный для использования в лабораторной микроволновой системе «Speedwave FOUR»



(допускается применение другого вспомогательного оборудования, обеспечивающего аналогичные условия пробоподготовки).

К навескам анализируемой пробы, последовательно добавляли компоненты реакционной смеси: 0,5 мл HF, 5 мл HCl, 1 мл HNO<sub>3</sub>. Герметизировали автоклавы и осуществляли нагрев по разработанной ранее программе (таблица 4.1). Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили холостую пробу, для проверки чистоты реактивов, приготовленную на основе компонентов реакционной смеси.

После завершения программы разложения и охлаждения автоклавов до температуры менее 50 °С полученные растворы пробы количественно переносили в полимерные мерные колбы вместимостью 100 мл, доводили объем до метки дистиллированной водой, перемешивали.

Растворы холостой и анализируемой пробы, синтетические растворы для градуировки распыляли в плазму ИСП-спектрометра «Optima 7300DV» (допускается применение других средств измерения, обеспечивающих аналогичные условия анализа: мощность плазмы –1300 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,80 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин наблюдение плазмы – радиальное; разрешение спектрометра - высокое; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания – 3; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пика по трем точкам; спектральный диапазон 163-787 нм; спектральное разрешение при  $\lambda=200$  нм не хуже 0,006 нм), измеряли интенсивности выбранных аналитических линий определяемых элементов. Градуировочные графики для определения аналитов строили по синтетическим стандартным растворам. Для улучшения воспроизводимости результатов определения хрома и вольфрама использовали метод внутреннего стандарта (элемент сравнения Sc)

Проверку правильности определения массовых долей *Si*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ni*, *W* в наплавочных материалах на основе кобальта, осуществляли путем

воспроизведения аттестованных значений массовых долей определяемых элементов в СО сплавов на основе кобальта близкого состава (таблица 5.4) и варьированием навески.

По результатам оценки правильности с применением СО состава кобальтовых сплавов близкого состава к анализируемым наплавочным материалам, показано отсутствие систематической погрешности между аттестованными в СО и найденными значениями массовых долей определяемых компонентов по критерию Стьюдента ( $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ ).

**Таблица 5.4** – Проверка правильности определения элементов в наплавочных материалах на основе кобальта, ( $n=5$ ;  $P=0,95$ ,  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ )

Определяемый элемент	СО	Содержание		$s_r$	$t_{\text{эксп}}$
		аттестовано, % масс.	найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ , % масс.		
1	2	3	4	5	6
Cr	119xST3	29,80	30,28±0,22	0,006	2,52
	14937	25,17	24,93±0,65	0,021	0,93
	14942	30,05	30,13±0,07	0,002	0,43
	12672	20,60	20,60±0,20	0,008	0,05
	12667	21,10	21,26±0,20	0,007	1,24
	119xST3	12,10	12,12±0,12	0,008	0,43
W	14937	2,84	2,84±0,03	0,009	0,34
	14942	1,30	1,38±0,02	0,012	2,75
	12672	9,14	9,20±0,15	0,012	1,13
	12667	10,23	10,27±0,13	0,009	0,94
	119xST3	2,55	2,48±0,05	0,015	2,47
Ni	14937	2,88	2,88±0,06	0,016	0,07
	14942	0,54	0,51±0,01	0,022	1,44

Окончание таблицы 5.4

1	2	3	4	5	6
	12672	0,92	0,92±0,02	0,015	0,004
	12667	0,60	0,59±0,01	0,008	0,35
Fe	119xST3	3,10	3,26±0,05	0,013	2,56
	14937	2,28	2,38±0,06	0,020	2,68
	14942	0,69	0,73±0,02	0,027	1,78
	12672	1,58	1,53±0,04	0,019	1,46
	12667	1,10	1,08±0,01	0,004	0,62
Si	119xST3	0,79	0,79±0,03	0,032	0,19
	14937	1,18	1,18±0,06	0,047	0,08
	14942	0,75	0,78±0,02	0,017	1,86
	12672	0,47	0,50±0,02	0,039	1,45
	12667	0,67	0,68±0,02	0,026	0,63
Mn	119xST3	1,09	1,12±0,02	0,011	0,86
	14937	0,47	0,44±0,01	0,019	1,81
	14942	0,64	0,64±0,04	0,018	0,17
	12672	0,60	0,60±0,01	0,019	0,17
	12667	0,50	0,46±0,01	0,019	1,54

В соответствии с РМГ 61-2010 [104] и М24-2012 [105] были установлены показатели точности методики (Приложение А - таблица А3). Так для методики анализа НМ на основе кобальта в диапазоне концентраций от 0,05 до 30,0 % масс показатели  $\pm\Delta$  результатов анализа составляют от  $8,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,4 % масс,  $\sigma_r$  от  $2,8 \cdot 10^{-3}$  до 0,13 % масс,  $\sigma_{Rl}$  от  $4,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,18 % масс.

Разработанная методика анализа состава наплавочных материалов на основе кобальта (на примере наплавки из сплава Пр-ВЗК, Пр-ВЗК-Р и ЦН-2) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенных температурах и давлении характеризуется высокими

метрологическими характеристиками, экспрессностью и экономичностью анализа, за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами и снижением объема применяемых реактивов.

### **5.2.2 Методика анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП**

*Определения Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru в титановых сплавах, легированных рутением.* Для проведения анализа навеску пробы массой 0,10 г помещали в тефлоновый стакан автоклава типа DAP-100 (рабочее давление до 60 атм) предназначенный для использования в лабораторной микроволновой системе «Speedwave FOUR» (допускается применение другого вспомогательного оборудования, обеспечивающего аналогичные условия пробоподготовки).

К навескам анализируемой пробы, последовательно добавляли компоненты реакционной смеси: 0,1 мл HF, 10 мл HCl. Герметизировали автоклавы и осуществляли нагрев по разработанной ранее программе (таблица 4.3). Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили холостую пробу, для проверки чистоты реактивов, приготовленную на основе компонентов реакционной смеси.

После завершения программы разложения и охлаждения автоклавов до температуры менее 50 °С проводили разгерметизацию и добавляли 1 мл HNO<sub>3</sub>, полученные растворы пробы количественно переносили в полимерные мерные колбы вместимостью 100 мл, доводили объем до метки дистиллированной водой, перемешивали.

Растворы холостой и анализируемой пробы, синтетические растворы для градуировки распыляли в плазму ИСП-спектрометра «Optima 7300DV» (допускается применение других средств измерения, обеспечивающих аналогичные условия анализа: мощность плазмы –1250 Вт; плазмообразующий поток аргона – 15 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона – 0,55 л/мин; скорость расхода раствора пробы на

перистальтическом насосе – 1,5 мл/мин наблюдение плазмы – аксиальное; разрешение спектрометра - высокое; время интеграции сигнала – авторежим (от 0,01 до 20 с); количество повторений считывания – 3; метод определения интенсивности спектральной линии – площадь пика по трем точкам; спектральный диапазон 163-787 нм; спектральное разрешение при  $\lambda=200$  нм не хуже 0,006 нм), измеряли интенсивности выбранных аналитических линий определяемых элементов. Градуировочные графики для определения аналитов строили по синтетическим стандартным растворам.

Оценку правильности определения *Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo* в титановых сплавах осуществляли путем анализа СО ВТ-22, 36, 55, 783, 957 (таблице 5.5).

**Таблица 5.5** – Результаты анализа СО титановых сплавов ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )

Определяемый элемент	Объект анализа	СО	Содержание, $\bar{X} \pm \Delta$ % масс.		$s_r$	$t_{эксн}$
			аттестованное	найденное		
1	2	3	4	5	6	7
Al	ПТ-7М	783	1,81±0,03	1,78±0,06	0,01	1,18
	ПТ-3В	36	4,32±0,08	4,45±0,06	0,01	2,75
	5В	55	5,12±0,07	5,12±0,12	0,01	0,07
	37	957	4,90±0,06	4,99±0,05	0,01	2,47
	ВТ-22	ВТ-22	4,79±0,03	4,80±0,05	0,01	0,48
V	ПТ-7М	783	0,93±0,02	0,95±0,02	0,01	1,56
	ПТ-3В	36	1,68±0,02	1,71±0,02	0,01	1,89
	5В	55	1,42±0,02	1,42±0,07	0,04	0,07
	ВТ-22	ВТ-22	4,77±0,02	4,79±0,18	0,03	0,37
Mo	5В	55	1,01±0,03	0,98±0,04	0,04	0,48
	37	957	1,69±0,03	1,67±0,03	0,02	0,15

Окончание таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7
	BT-22	BT-22	4,76±0,02	4,77±0,03	0,01	0,73
Zr	ПТ-7М	783	3,41±0,04	3,42±0,06	0,01	0,48
Cr	ПТ-7М	783	0,062±0,003	0,061±0,002	0,03	0,62
	ПТ-3В	36	0,091±0,004	0,089±0,003	0,02	0,96
	BT-22	BT-22	0,98±0,01	0,96±0,04	0,03	1,12
Si	ПТ-7М	783	0,095±0,006	0,098±0,002	0,02	0,84
	ПТ-3В	36	0,062±0,004	0,064±0,001	0,01	0,69
	5В	55	0,042±0,002	0,041±0,002	0,04	1,02
	37	957	0,23±0,01	0,22±0,01	0,05	1,72
	BT-22	BT-22	0,074±0,003	0,074±0,002	0,02	0,21
Fe	ПТ-7М	783	0,169±0,006	0,160±0,004	0,02	1,64
	ПТ-3В	36	0,222±0,007	0,212±0,006	0,02	2,06
	5В	55	0,193±0,009	0,184±0,005	0,02	1,60
	37	957	0,25±0,01	0,25±0,01	0,04	0,52
	BT-22	BT-22	1,06±0,02	1,09±0,03	0,02	1,98
Cu	ПТ-7М	783	0,076±0,003	0,078±0,002	0,02	0,87
	ПТ-3В	36	0,075±0,004	0,075±0,002	0,03	0,16
Ni	ПТ-3В	36	0,083±0,004	0,077±0,003	0,03	2,46
Nb	37	957	0,81±0,03	0,75±0,05	0,05	2,52

В результате оценки правильности с применением СО, показано отсутствие систематической погрешности между аттестованными в СО и найденными значениями массовых долей элементов по критерию Стьюдента ( $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ )

В соответствии с РМГ 61-2010 [104] и М24-2012 [105] были установлены показатели точности методики (Приложение А - таблица А4) анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, в диапазоне

концентраций от 0,01 до 10,0 % масс показатели  $\pm\Delta$  результатов анализа составляют от  $2,0 \cdot 10^{-3}$  до 0,5 % масс,  $\sigma_r$  от  $5,0 \cdot 10^{-4}$  до 0,17 % масс,  $\sigma_{R_L}$  от  $7,0 \cdot 10^{-4}$  до 0,24 % масс.

Разработанная методика анализа состава коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением (на примере сплавов марок ПТ-7М+Ru, ПТ-3В+Ru, 5В+Ru, 37+Ru, ВТ-22+Ru) методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с микроволновым нагревом характеризуется высокой прецизионностью, экспрессностью и экономичностью анализа, за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами и снижением объема применяемых реактивов.

Разработанные методики анализа наплавочных материалов на основе кобальта и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП после разложения проб в автоклавах с нагревом в микроволновом поле при повышенных температурах и давлении характеризуются высокой воспроизводимостью, экспрессностью и экономичностью анализа, за счет сокращения времени анализа по сравнению с одноэлементными методами в 11 и 22,5 раз и снижением объема применяемых реактивов в 12,5 и 14 раз для НМ и титановых сплавов соответственно (таблица 5.6).

Расчетные значения показателя повторяемости ( $\sigma_r$ ), показателя воспроизводимости ( $\sigma_{R_L}$ ) и погрешности ( $\pm\Delta$ ), полученные в соответствии с [105] для анализа наплавочных материалов и титановых сплавов, легированных рутением, подтвердили соответствие разработанных методик регламентированным требованиям точности при контроле состава исследованных материалов.

**Таблица 5.6** – Сравнительные данные о расходе реагентов и продолжительности анализа по разработанным и стандартным методикам анализа НМ и титановых сплавов

Наплавочные материалы	Расход реагентов, мл							Общее время анализа, ч
	HNO <sub>3</sub>	HCl	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	Суммарный объем, мл	
Стандартные методики	5	25	5	31	5	10	81	12,3
Разработанная методика	5	1	0,5	-	-	-	6,5	1,1
Титановые сплавы	Расход реагентов, мл						Суммарный объем, мл	Общее время анализа, ч
	HNO <sub>3</sub>	HCl	HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HBF <sub>4</sub>			
Стандартные методики	5,5	81,5	-	12	56		155	22,5
Разработанная методика	1	10	0,1	-	-		11,1	1,0

Относительное стандартное отклонение результатов при анализе НМ и коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением полученных по разработанной методике представлено в таблице 5.7.

**Таблица 5.7** – Относительное стандартное отклонение результатов при анализе НМ и титановых сплавов, легированных рутением

Объект анализа	Относительное стандартное отклонение, %		
	примеси (0,05 – 1 % масс)	микролегирующие (1 – 5 % масс)	легирующие (5 – 40 % масс)
Наплавочные материалы	< 5	2-5	0,6-2
	примеси (0,01 – 1 % масс)	микролегирующие (0,01 – 1 % масс)	легирующие (1 – 10 % масс)
Титановые сплавы	< 5	< 5	1-4



Разработанные методики анализа вольфрамсодержащего возвратного сырья, наплавочных материалов и титановых сплавов, легированных рутением метрологически аттестованы, апробированы при анализе реальных образцов и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей». Акт внедрения методик в работу ЦКП представлен в Приложении Е.

#### IV ВЫВОДЫ

1. Установлены условия анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВСТС, ВСШТС) методом АЭС-ИСП в широком интервале концентраций (от  $n \cdot 10^{-2}$  до десятков % масс). Обоснован выбор аналитических линий для одновременного определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta, W* в ВСТС, ВСШТС, свободных от влияния матричных компонентов. Рассчитаны пределы обнаружения (от  $3 \cdot 10^{-5}$  до 0,04 % масс.) и оценены нижние границы определяемых содержаний (от  $4 \cdot 10^{-4}$  до 0,06 % масс.) *Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ta*. Показано преимущество метода внутреннего стандарта при определении *W* в ВСШТС. Обоснованы составы реакционных смесей и температурно-временные режимы нагрева автоклава под действием микроволнового поля, обеспечивающие количественный перевод определяемых компонентов проб ВВС в раствор. Установлено, что полное разложение проб, содержащих труднорастворимые карбиды, обеспечивается в реакционных смесях, содержащих в своем составе комплексообразующие ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) и окисляющие кислоты ( $\text{HNO}_3$ ). Экспериментально обоснована эффективность ступенчатого нагрева до 220 °С, обеспечивающего контролируемый набор температуры и давления в автоклаве без разгерметизации. Отмечено влияние процедуры пробоотбора проб ВСТС, ВСШТС, а также автоклавной пробоподготовки на воспроизводимость и прецизионность анализа.

2. Исследованы условия определения *Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W* в НМ на основе кобальта методом АЭС-ИСП после разложения пробы в автоклаве при микроволновом нагреве. Показано, что применение реакционной смеси на основе  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$  позволяет в течение 24 мин при трехступенчатом нагреве переводить пробы в раствор и исключает потери легколетучих компонентов. Установлены оптимальные степени разбавления пробы для определения макро- и микрокомпонентов пробы, обеспечивающие повышение воспроизводимости и прецизионность анализа. Показано, что определение *Cr, W* с применением метода

внутреннего стандарта, в качестве которого был использован  $S_c$ , позволило снизить относительное стандартное отклонение с 0,015 до 0,006 и с 0,015 до 0,009 соответственно.

3. Изучены особенности анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой. Подобраны температурно-временные режимы переведения пробы в раствор. Экспериментально установлен состав реакционной смеси и последовательность добавления реагентов, обеспечивающая количественный перевод в раствор определяемых элементов (*Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru*). Показана эффективность использования реакционной смеси на основе HCl при трехступенчатом нагреве до 220 °C, с последующим добавлением HNO<sub>3</sub> для оценки полноты растворения пробы после процедуры автоклавного разложения. Проведена оценка влияния матричных компонентов на аналитический сигнал *Ru*. Отмечено увеличение прецизионности результатов определения микро- и макрокомпонентов при степени разбавления проб до 1:1000; 1:10 000.

4. Разработаны и метрологически аттестованы методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, НМ на основе кобальта, коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП с автоклавной микроволновой пробоподготовкой. Разработанные методики апробированы и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

**V СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ,  
ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ**

ААС	Атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС	Атомно-эмиссионная спектрометрия
АЭС-ИСП	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ВВС	Вторичного вольфрамсодержащего сырья
ВСТС	Вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов
ВСШТС	Вторичный вольфрамсодержащий шлам твердых сплавов
ГОСТ	Государственный стандарт
ГСО	Государственный стандартный образец
ИК	Инфракрасный
ИСП	Индуктивно-связанная плазма
МП	Микроволновое поле
МФП	Метод фундаментальных параметров
НМ	Наплавочные материалы
ОСО	Отраслевой стандартный образец
ПААС	Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия
РФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
РФА-МФП	Рентгенофлуоресцентный анализ методом фундаментальных параметров
СО	Стандартный образец
ТС	Твердые сплавы
ЭТААС	Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Колобов Г. А. Металлургия редких металлов. Часть 1. Вторичный вольфрам (конспект лекций). – Запорожье: ЗГИА, 2005. – 44 с.
2. Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учебное пособие для вузов. 2-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2004. С. 7, 8, 14, 15.
3. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009, С. 17.
4. Лаптева А. Мировой рынок вольфрама сегодня // Национальная металлургия. – 2003. – №. 4. – С. 39-44.
5. Лаптева А.М. Ситуация на мировом вольфрамовом рынке и возможности российской сырьевой базы вольфрама // Отечественная геология. – 2018. – №. 1. – С. 29-39.
6. Клячко Л.И., Лейтман М.С. Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок // Цветные металлы. – 2005. – №. 3. – С. 101-104.
7. Бондаренко В.П., Мартынова Л.М., Галков А.В. Переработка скрапа твердых сплавов группы ВК (Обзор) // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. 2007. № 10. С. 387-392.
8. ГОСТ Р 54564-2011 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия; введ. 29.11.2011; М.: Изд. стандартов, 2013. 58 с.
9. Каталог КЗТС порошки [http://www.kzts.ru/core/user\\_files/Powder.pdf](http://www.kzts.ru/core/user_files/Powder.pdf) (дата обращения 27.09.2018).
10. Карпов Ю. А. и др. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья // Цветные металлы. – 2015. – №. 12. – С. 36-41.
11. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012 С.23 – 29.

12. ГОСТ 28192-89 Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки и методы испытаний; введ. 18.07.1989; М.: ИПК Изд. стандартов, 2002. 14 с.
13. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справ. В 4 кн. Кн 3. Металлы и сплавы. Анализ и исследование / В.И. Мосичев, И.П. Калинин, Г.И. Николаев; отв. ред. В.И. Мосичев СПб.: НПО «Профессионал». 2007. 1092 с.
14. Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Комбинированные методы анализа возвратного металлсодержащего сырья (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – №. 4. – С. 5-12.
15. Малютина Т. М., Конькова О. В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов: Учебное пособие. – Металлургия, 1988. 240 с.
16. Brenner I.B., Erlich S. Spectrochemical (ICP-AES) Determination of Tungsten in Tungsten Ores, Concentrates, and Alloys: an Evaluation As an Alternative To the Classical Gravimetric Procedure // Applied Spectroscopy. 1984. № 6 (38). С. 887–890.
17. ГОСТ 25599.4-83 Сплавы твердые спеченные. Метод определения кобальта. введ. 01.01.1984; список. изменений. 01.01.1989. М.: Изд. стандартов, 1984. 6 с.
18. ISO 3909:1976 Hard metals. Determination of cobalt. Potentiometric method.
19. ГОСТ 25599.3-83 Сплавы твердые спеченные. Метод определения титана. введ. 01.01.1984; список. изменений. 01.01.1989. М.: Изд. стандартов, 1984. 6 с.
20. ISO 4501:1978 Hard metals. Determination of titanium. Photometric peroxide method.
21. ISO 7627-1:1983 Hard metals. Chemicals analysis by flame atomic absorption spectroscopy – Part 1 General requirement.
22. Piippanen T. et al. Determination of cobalt, copper, iron, nickel and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by FAAS: Matrix effect control

- by multivariate technique // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. – 1997. – Т. 358. – №. 7-8. – С. 771-774.
23. Майорова А.В. [и др.]. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования // *Аналитика и контроль*. 2014. № 2 (18). С. 136–149.
  24. Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2018. – Т. 84. – №. 2. – С. 11-17.
  25. Bae Z. U., Lee S. H., Lee S. H. Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Talanta*. – 1997. – Т. 44. – №. 1. – С. 47-51.
  26. Piippanen T., Jaatinen J., Tummavuori J. The analysis of chromium, cobalt, iron, nickel, niobium, tantalum, titanium and zinc in cemented tungsten carbides with cobalt as a binder by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. – 1997. – Т. 357. – №. 4. – С. 405-410.
  27. Archer M., McCrindle R.I., Rohwer E.R. Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium and chromium in tungsten carbide by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2003. – Т. 18. – №. 12. – С. 1493-1496.
  28. ГОСТ 28817-90 Сплавы твердые спеченные. Рентгенофлуоресцентный метод определения металлов; введ. 01.07.1991. М.: Изд. стандартов, 1991. 13 с.
  29. ISO 4503:1978 Hard metals. Determination of contents of metallic elements by X-ray fluorescence. Fusion method.
  30. ISO 4883:1978 Hard metals. Determination of contents of metallic elements by X-ray fluorescence. Solution method.
  31. ASTM B890-07 Standard Test Method for Determination of Metallic Constituents of Tungsten Alloys and Tungsten Hardmetals by X-Ray Fluorescence Spectrometry / ASTM International publ. 2012. P. 5. DOI: 10.1520/B0890-07R12.

32. Отто М. Современные методы аналитической химии: 3-е изд. // М.: Техносфера, 2003. – 544 с.
33. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
34. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ: справ. В 4 кн. Кн 2. Металлы и сплавы. Анализ и исследование / В.И. Мосичев, И.П. Калинин, Г.И. Николаев; отв. ред. В.И. Мосичев СПб.: НПО «Профессионал». 2006, 2007. – 716 с.
35. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. науч. трудов: пер. с нем./ под ред. Эрхардта Х. М.: Metallurgia. 1985. – 256 с.
36. Beckhoff, B., Kanngiesser, B., Langhoff, N. et al. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. – Springer Science & Business Media. – 2007. – P. 863
37. West M. Atomic spectrometry update—X-ray fluorescence spectrometry / M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts et. al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Vol. 27. – P. 1603-1645
38. Zhang Q. et al. Determination of 25 Major, Minor and Trace Elements in Geochemical Exploration Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry // Rock and Mineral Analysis. – 2004. – V. 1. – P. 19-24.
39. Гульмутдинов Р.Р., Романова Т.А., Князев В.А. и др. Определение породообразующих элементов и примесей в стекольном сырье методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. 2012. – Краснодар. – С. 147
40. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
41. Норицын С.И., Яковлева А.С., Печищева Н.В. Опыт использования устройства для сплавления МАКС-2М при разработке методик



- пробоподготовки образцов шлаков для рентгено-флуоресцентного анализа // VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока -2004». В 2 т. Т. 2: тез. докл. – Новосибирск: Российской академии наук, 2016. – С. 46.
42. Максимов В.Н. Преимущества отечественного устройства сплавления МАКС-2М // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. 2012. – Краснодар. – С. 298
43. Метод фундаментальных параметров. Программное обеспечение для количественного и качественного анализа методом фундаментальных параметров / НПО «Спектрон» – СПб.: 2003 – 468 с.
44. Першин Н.В., Голубев А.А., Мосичев В.И. О возможности повышения точности метода фундаментальных параметров // Заводская лаборатория. 1990. – Т.56 – №. 11. – С. 51-55.
45. Бёккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
46. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: a practical guide. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. – P. 267.
47. Землянкина А. С., Коркина Д. А., Гринштейн И. Л. Комплексный подход к элементному анализу пробы с неизвестным составом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – №. 11. – С. 19.
48. Дьячкова А. В., Малютина, Т. М., Алексеева, Т. Ю. др. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – №. 6. – С. 3-9.
49. Маншилин, В. И., Дорошенко, А. И., Винокурова, Е. К. и др. Сорбционно-спектроскопическое определение золота, платины и палладия в пробах вторичного сырья с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т. 3. – №. 1. – С. 175-177.

50. Доронина М. С., Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Современные методы пробоподготовки возвратного металлсодержащего сырья (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82. – №. 3. – С. 5-12.
51. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // Аналитика и контроль. 2007. № 2/3. – 2007. – С. 131-181.
52. Todolí J. L. et al. Elemental matrix effects in ICP-AES // Journal of analytical atomic spectrometry. – 2002. – Т. 17. – №. 2. – С. 142-169.
53. Горынин И. В., Чечулин Б. Б. Титан в машиностроении // М.: Машиностроение. – 1990. – 400 с.
54. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н. и др. Титановые сплавы для морской техники – СПб.: Политехника, 2007, С. 93
55. Шеенко И.Н., Орешкин В.Д., Репкин Ю.Д. Современные наплавочные материалы. – Киев: Наукова думка, 1970. С. 100.
56. Коростелев П.П. Химический анализ в металлургии // М.: Металлургия. – 1988. – С. 384.
57. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии // М.: Металлургия. 1984. – 272 с.
58. Элвелл В.Т., Вуд Д.Ф. Анализ новых металлов: Титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, вольфрам, и их сплавы: Пер. с англ. – Химия, 1970. – С. 220.
59. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях, ч. 1. – М.: Мир. 1982. – 286 с.
60. Карпов Ю. А. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – №. 1-2. – С. 3-6.
61. Carter, S., Fisher, A., Gibson, B., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2017. – Т. 32. – №. 11. – С. 2068-2117.

62. Evans E. H. Atomic spectrometry update: review of advances in atomic spectrometry and related techniques / E. Evans, M. Horstwood, J. Pisonero et al // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2013. – Т. 28. – С. 779-801.
63. Clough R. Atomic spectrometry update: Elemental speciation / R. Clough, L.R. Drennan-Harris, C. F. Harrington et. al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – Vol. 27. – P. 1185-1225.
64. ГОСТ 23902-79 Сплавы титановые. Методы спектрального анализа; введ. 01.01.1988. М.: Изд. стандартов, 1988. 21 с.
65. ASTM E2371-13 Standard Test Method for Analysis of Titanium and Titanium Alloys by Direct Current Plasma and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (Performance-Based Test Methodology) / ASTM International publ. 2013. P. 13. DOI: 10.1520/E2371-13.
66. ASTM E539-11 Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry / ASTM International publ. 2011. P. 10. DOI: 10.1520/E539-11.
67. Дворецков Р. М., Карачевцев, Ф. Н., Загвоздкина, Т. Н. и др. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – №. 9. – С. 6-9.
68. Титов В.И., Гундобин Н.В., Котиков В.Н. Определение рутения в жаропрочных никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Журнал прикладной спектроскопии, 2013, Т 80, №4, с. 489-493.
69. Титов В.И., Гундобин Н.В., Котиков В.Н. Определение рутения в жаропрочных никелевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Журнал прикладной спектроскопии, 2013, Т 80, №4, с. 489-493.
70. Inamoto I. The Progress of Analysis Technologies for Titanium / Nippon Steel Technical Report. 2002. №85. P 149-156.

71. Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка наплавочных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – №. 10. – С. 10-13.
72. Карпов Ю. А., Орлова В. А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – №. 1. – С. 4-11.
73. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. Бусева А.И. и Трофимова В. А. – М.: Химия – 1984. 432 с.
74. Орлова В.А. Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. – М.: ЦИНАО, 2003.- 104 с.
75. Якубенко Е.В., Сидоренко Е.К., Ермолаева Т.Н. Ультразвуковое разложение проб при определении As, Sb, Sn методом ААС в виде летучих гидридов // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. 2012. г. Краснодар. – С. 315.
76. Джесси Л.Б., Кингстон Г. М. и др. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика: Пер. с англ. /Под ред. Г. М. Кингстона, Л.Б. Джесси – М.: МИР, 1991. – 336 с.
77. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т.71. №4. С. 327-340.
78. Кубракова И. В., Торопченова Б. С. Микроволновый нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – №. 5. – С. 3-14.
79. Сычь Л. Г., Сенина Е. А., Галыгина О. С. Разложение материалов металлургического производства в микроволновой системе MARS-5 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – №. 2. – С. 5-6.

80. Flores E. M. M. (ed.). Microwave-assisted sample preparation for trace element determination. – Elsevier, 2014. – p 416.
81. ГОСТ 21449-75 Прутки для наплавки. Технические условия; введ. 31.12.1975; список изменений. 01.04.1991. М.: Изд. стандартов, 1994. 9 с.
82. ГОСТ 10051-75 Электроды покрытые металлические для ручной дуговой наплавки поверхностных слоев с особыми свойствами; введ. 23.10.1975; список изменений. 31.08.1988. М.: Изд. стандартов, 2003. 6 с.
83. Пат. 2426808 Российская Федерация, МПК С22С14/00. Сплав на основе титана / Кудрявцев А.С., Чудаков Е.В., Щербинин В.Ф. и др.; ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». № 2010117136/02; заявл. 29.04.2010; опубл. 20.08.2011. Бюл. № 23. 6 с.
84. Пат. 2439183 Российская Федерация, МПК С22С14/00. Сплав на основе титана / Леонов В.П., Кудрявцев А.С., Чудаков Е.В. и др.; ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». №2010113612/02; заявл. 07.04.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. 5 с.
85. ГОСТ 4212-2016 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. введ. 14.11.2016; М.: Изд. стандартов, 2016. 28 с
86. ГОСТ 20559-75 Сплавы твердые, материалы керамические инструментальные. Правила приемки и методы отбора проб; введ. 04.03.1975; список изменений. 01.10.1990. М.: Изд. стандартов, 1992. 10 с.
87. Петров А. А., Пушкарева Е. А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы. – СПб.: – Химия, 1993. – 344 с.
88. Barnard T. W. et al. Design and evaluation of an echelle grating optical system for ICP-OES //Analytical Chemistry. – 1993. – V. 65. – №. 9. – P. 1225-1230.
89. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. Справочник – М.: – Наука, 1977. – 800 с.
90. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. № 4. P. 1559-2259. doi: 10.1063/1.1800011

91. Mocak J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report) //Pure and Applied Chemistry. – 1997. – V. 69. – №. 2. – P. 297-328.
92. Magnusson B. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics (2014). – Eurachem, 2014. – P. 64.
93. Смагунова А. Н., О.М. Карпукова Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие. – Ростов н/Дону: Феникс, 2012. – 346.
94. Орлов А.Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. – 2-е изд. перераб. и доп. – Л.: Недра, 1986. – 215 с.
95. Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Тютюнник О. А. Диффузионно-кинетический метод определения осмия и рутения в растворах // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – №. 2. – С. 131-135.
96. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1: Пер. с англ. – М.:Мир, 1969. – 297 с.
97. Леонов В. П., Чудаков Е. В., Кулик В. П. и др. Влияние коррозионно-активной среды на вязкость разрушения титановых сплавов псевдо- $\beta$ -класса // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – №. 6. – С. 3.
98. Леонов В. П., Чудаков Е. В., Ртищева Л. П. и др. Исследование влияния рутения на коррозионные свойства деформированных полуфабрикатов из титановых сплавов для перспективной гражданской морской техники // Титан. – 2016. – №. 3. – С. 19-28.
99. Леонов В. П., Чудаков Е. В., Малинкина Ю. Ю. Влияние рутения на структуру, коррозионно-механические свойства и усталостные характеристики титановых  $\alpha$ -сплавов в коррозионной среде // Вопросы материаловедения. – 2016. – №. 4. – С. 109-119.
100. Poussel E., Mermet J. M., Samuel O. Simple experiments for the control, the evaluation and the diagnosis of inductively coupled plasma sequential systems //

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1993. – V. 48. – №. 6-7. – P. 743-755.
101. Mermet J. M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // *Analytica chimica acta*. – 1991. – V. 250. – P. 85-94.
102. Silva J. C. J., Baccan N., Nóbrega J. A. Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission spectrometry with dual view configuration // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2003. – V. 14. – №. 2. – P. 310-315.
103. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 2017. – 51 с.
104. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. введ. 01.09.2012; М.: Изд. стандартов, 2013. – 58 с.
105. М24-2012 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Показатели точности разработанных методик

**Таблица А1** – Показатели точности методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов после регенерации методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой

Массовая доля определяемого элемента, % масс	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (СКО), $\sigma_r$	Предел повторяемости, $r_c$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), $\sigma_{R_L}$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_L$
0,0100	0,0006	0,00021	0,00058	0,0003	0,0008
0,50	0,02	0,007	0,020	0,01	0,028
1,00	0,04	0,014	0,040	0,02	0,055
5,0	0,2	0,063	0,17	0,09	0,25
10,0	0,4	0,15	0,42	0,22	0,61
20,0	0,8	0,27	0,75	0,38	1,05

**Таблица А2** – Показатели точности методики анализа вторичного вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой

Массовая доля определяемого элемента, % масс	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (СКО), $\sigma_r$	Предел повторяемости, $r_c$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), $\sigma_{R_L}$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_L$
0,050	0,008	0,003	0,008	0,004	0,011
0,100	0,02	0,005	0,014	0,007	0,019
0,50	0,03	0,011	0,031	0,015	0,042
1,00	0,04	0,015	0,042	0,022	0,61
5,0	0,1	0,041	0,011	0,059	0,16
10,0	0,2	0,077	0,21	0,11	0,30
20,0	0,3	0,12	0,33	0,17	0,47
50,0	0,5	0,17	0,47	0,24	0,66
80,0	0,6	0,21	0,58	0,30	0,83



**Таблица А3** – Показатели точности методики анализа в наплавочных материалах на основе кобальта методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки

Массовая доля определяемого элемента, % масс	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (СКО), $\sigma_r$	Предел повторяемости, $r_c$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), $\sigma_{R_L}$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_L$
0,050	0,008	0,0028	0,0078	0,004	0,011
0,10	0,01	0,0042	0,012	0,006	0,017
0,50	0,02	0,0091	0,025	0,013	0,036
1,00	0,03	0,012	0,033	0,017	0,047
2,00	0,08	0,028	0,078	0,040	0,11
5,0	0,1	0,047	0,13	0,067	0,19
10,0	0,2	0,067	0,19	0,095	0,26
20,0	0,3	0,11	0,30	0,16	0,44
30,0	0,4	0,13	0,36	0,18	0,50

**Таблица А4** – Показатели точности методики анализа в коррозионностойких титановых сплавах, легированных рутением методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки

Массовая доля определяемого элемента, % масс	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (СКО), $\sigma_r$	Предел повторяемости, $r_c$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), $\sigma_{R_L}$	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности, $R_L$
0,010	0,002	0,0005	0,0014	0,0007	0,0019
0,10	0,02	0,0056	0,016	0,008	0,022
0,50	0,03	0,012	0,033	0,017	0,047
1,00	0,06	0,020	0,055	0,029	0,080
2,00	0,07	0,024	0,066	0,034	0,094
5,0	0,1	0,036	0,10	0,051	0,14
10,0	0,5	0,17	0,47	0,24	0,66

Для промежуточных значений массовых долей определяемых элементов показатели точности вычисляют по методу линейной интерполяции согласно формуле (А.1):

$$A_x = A_H + (X - C_H) \frac{A_B - A_H}{C_B - C_H}, \quad (\text{A.1})$$

где  $A_x$  – значение показателя точности для результата анализа  $X$ ;

$C_B, C_H$  – нижняя и верхняя граница поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа  $X$ ;

$A_B, A_H$  – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границы диапазона содержаний, в котором находится результат анализа.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«Утверждаю»  
Заместитель ген. директора  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»  
Леонов В.П.

«Утверждаю»  
Генеральный директор  
ООО «Вириал»

Румянцев В.И.

«03» 2018 г.

2018 г.

## АКТ

апробирования методики определения **Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta** методом АЭС-ИСП во вторичном сырье вольфрамсодержащих твердых сплавов после микроволновой пробоподготовки

Мы, нижеподписавшиеся, представители НИЦ «Курчатовский институт» -ЦНИИ КМ «Прометей» Вячеславов А.В. – зам. начальника отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Бичаев В.Б. – старший научный сотрудник отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Пилипенко В.А. – главный метролог с одной стороны, и представители ООО «Вириал», Осмаков А.С. – начальник испытательной лаборатории, Рыбин Д.С. – ведущий инженер испытательной лаборатории, с другой стороны, составили настоящий акт в том, что разработанная методика определения **Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta** методом АЭС-ИСП апробирована в НПО № 8-2 в составе ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» на образцах вторичного сырья после регенерации металлокерамических систем на основе вольфрамсодержащих твердых сплавов (ВСТС) трех типов (вольфрамо-кобальтовые, титано-вольфрамо-кобальтовые, тантало-титано-вольфрамо-кобальтовые).

Полученные при апробировании методики с использованием однородных и стабильных рабочих (производственных) проб ВСТС типа **ВК, ТК и ТТК** метрологические характеристики приведены в табл. 1. Для проверки правильности определения элементов использовали методы «введено-найдено» и варьирования навески, сравнение критерия Стьюдента ( $n=5, P=0,95$ ), рассчитанного на основе экспериментальных данных, с табличным значением показало отсутствие систематической погрешности.

**Таблица 1** – Результаты проверки правильности определения компонентов в **ВСТС** методом «введено-найдено» ( $n=5, P=0,95, t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ )

Элемент	Введено, X, % масс	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс	$s_r$	$t_{\text{эк}}$
Co	5,00	5,04±0,09	0,014	1,44
Ti	2,00	1,97±0,04	0,015	2,02
Ta	5,00	5,07±0,09	0,014	2,02
Ni	5,00	5,11±0,12	0,019	2,54
Fe	2,00	1,98±0,06	0,03	0,69
Zn	0,100	0,097±0,004	0,03	2,18
Cr	0,10	0,10±0,03	0,03	0,34
Cu	0,100	0,098±0,002	0,02	2,09
V	0,100	0,099±0,002	0,015	0,89

Разработанная методика характеризующаяся высокой прецизионностью и экспрессностью, широким диапазоном концентраций определяемых элементов.

Методика апробирована при анализе производственных образцов ВСТС, полученного при производстве твердых сплавов марок типа **ВК, ТК и ТТК**, представленных в виде вольфрамсодержащих порошков, бракованных смесей, порошков карбидов.

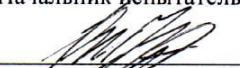
Представители  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»

Представители  
ООО «Вириал»

  
Вячеславов А.В.  
Зам. начальника отдела НПО №8-2

  
Осмаков А.С.  
Начальник испытательной лаборатории

  
Бичаев В.Б.  
Старший научный сотрудник отдела НПО №8-2

  
Рыбин Д.С.  
Ведущий инженер испытательной  
лаборатории

  
Пилипенко В.А.  
Главный метролог

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

«Утверждаю»

Заместитель ген. директора  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»  
Леонов В.П.

« 03 »



«Утверждаю»

Генеральный директор  
ООО «Вириал»

Румянцев В.И.



« 03 »

2018 г.

### АКТ

апробирования методики определения **Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W** методом АЭС-ИСП в вольфрамсодержащем шламе с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» Вячеславов А.В. – зам. начальника отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Титова А.Д. – инженер-химик 2-й кат. отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Пилипенко В.А. – главный метролог с одной стороны, и представители ООО «Вириал», Осмаков А.С. – начальник испытательной лаборатории, Рыбин Д.С. – ведущий инженер испытательной лаборатории, с другой стороны, составили настоящий акт в том, что разработанная методика определения **Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W** методом АЭС-ИСП в вольфрамсодержащем шламе апробирована в НПО № 8-2 в составе ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Полученные при апробировании методики с использованием однородных и стабильных рабочих (производственных) проб вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов типа **ВК** метрологические характеристики приведены в таблице 1. Для проверки правильности определения **W** использовали СО ферровольфрама **Ф18** с аттестованным значением массовой доли **W**  $74,3 \pm 0,1$  % масс. в диапазоне характерном для проб шлама, проведенный через все стадии анализа. В образце установлено присутствие **W**  $74,4 \pm 0,3$  % масс., сравнение критерия Стьюдента ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ), рассчитанного на основе экспериментальных данных, с табличным значением показало отсутствие систематической погрешности ( $t_{\text{эксп}} = 0,87$ ,  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ ).

Правильность определения остальных элементов подтверждали методами добавок и варьирования навески (табл. 1)

**Таблица 1** – Результаты определения **Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W** в пробах шлама методом АЭС-ИСП ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ )

№ пробы	Элемент	Найдено, % масс.	$s_r$	Добавка, % масс.	Найдено с добавкой, % масс.	$s_r$	Рассчитанное содержание добавки, % масс.	$t_{\text{экс}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
650	W	$62,3 \pm 0,4$	0,005	-	-	-	-	-
	Co	$6,34 \pm 0,06$	0,01	2,00	$8,41 \pm 0,03$	0,01	2,09	2,32
	Ti	$0,22 \pm 0,02$	0,05	0,20	$0,43 \pm 0,02$	0,04	0,21	0,58
	Ni	$1,06 \pm 0,03$	0,02	1,00	$2,08 \pm 0,03$	0,01	1,02	1,29
	Fe	$0,51 \pm 0,02$	0,03	1,00	$1,53 \pm 0,02$	0,02	1,02	1,53
	Cr	$0,51 \pm 0,03$	0,04	1,00	$1,52 \pm 0,03$	0,02	1,01	0,45
666	W	$59,9 \pm 0,4$	0,006	-	-	-	-	-
	Co	$6,78 \pm 0,07$	0,01	2,00	$8,84 \pm 0,07$	0,01	2,06	1,01
	Ti	$0,51 \pm 0,04$	0,06	0,20	$0,73 \pm 0,04$	0,04	0,22	0,86
	Ni	$0,72 \pm 0,02$	0,02	1,00	$1,74 \pm 0,04$	0,02	1,02	1,25
	Fe	$1,09 \pm 0,03$	0,02	1,00	$2,13 \pm 0,03$	0,02	1,04	1,63
	Cr	$0,10 \pm 0,02$	0,06	0,20	$0,33 \pm 0,02$	0,06	0,23	1,74
618	W	$67,7 \pm 0,4$	0,005	-	-	-	-	-
	Co	$6,73 \pm 0,05$	0,01	2,00	$8,76 \pm 0,03$	0,01	2,03	0,84

Продолжение таблицы 1


1	2	3	4	5	6	7	8	9
618	Ti	0,77±0,03	0,03	1,00	1,81±0,04	0,02	1,04	1,89
	Ni	0,82±0,03	0,02	1,00	0,99±0,04	0,02	1,02	1,19
	Fe	0,69±0,03	0,03	1,00	1,73±0,04	0,02	1,04	1,85
	Cr	0,11±0,02	0,06	0,20	0,33±0,02	0,06	0,22	1,21

Разработанная методика характеризующаяся высокой прецизионностью и экспрессностью, широким диапазоном концентраций определяемых элементов.

Методика апробирована при анализе производственных образцов вольфрамсодержащего шлама, полученного при производстве твердых сплавов типа **ВК**, представленного в виде вольфрамсодержащих порошков, шлифовального шлама твердых спеченных сплавов, пылевидных отходов, бракованных смесей, отходов вентиляционных систем, порошков карбидов.

Представители  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»


  
Вячеслав А.В.  
Зам. начальника отдела НПО №8-2

  
Титова А.Д.  
Инженер-химик 2-й кат. НПО №8-2

  
Пилипенко В.А.  
Главный метролог

Представители  
ООО «Вириал»

  
Осмаков А.С.  
Начальник испытательной лаборатории

  
Рыбин Д.С.  
Ведущий инженер испытательной  
лаборатории

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г



## АКТ

апробирования методики определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W методом АЭС-ИСП в наплавочных материалах из литых твердых сплавов на основе кобальта в сочетании с микроволной автоклавной пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители НИИ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» Вячеслав А.В. – зам. начальника отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Титова А.Д. – инженер-химик 2-й кат. отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Пилипенко В.А. – главный метролог с одной стороны, и представители АО «ЗМС «Знамя труда», Дульцева Л.М. – начальник испытательной лаборатории, Ичетовкина А.В. – инженер по спектральному анализу, с другой стороны, составили настоящий акт в том, что разработанная методика определения Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W методом АЭС-ИСП в наплавочных материалах из литых твердых сплавов на основе кобальта апробирована в НПО № 8-2 в составе ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИИ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Полученные при апробировании методики на стандартных образцах 119ХСТ3, 14937, 14942, 12672, 12667 сплавов на основе кобальта метрологические характеристики приведены в таблице 1 ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ). Правильность определения элементов подтверждена тестовой статистикой Стьюдента ( $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ ).

Таблица 1 – Проверка правильности определения элементов в НП на основе кобальта.

Определяемый элемент	СО	Содержание		$S_r$	$t_{\text{эксп}}$
		аттестовано, % масс.	найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ , % масс.		
Cr	119xST3	29,80	30,28±0,22	0,006	2,52
	14937	25,17	24,93±0,65	0,021	0,93
	14942	30,05	30,13±0,07	0,002	0,43
	12672	20,60	20,60±0,20	0,008	0,05
	12667	21,10	21,26±0,20	0,007	1,24
W	119xST3	12,10	12,12±0,12	0,008	0,43
	14937	2,84	2,84±0,03	0,009	0,34
	14942	1,30	1,38±0,02	0,012	2,75
	12672	9,14	9,20±0,15	0,012	1,13
	12667	10,23	10,27±0,13	0,009	0,94
Ni	119xST3	2,55	2,48±0,05	0,015	2,47
	14937	2,88	2,88±0,06	0,016	0,07
	14942	0,54	0,51±0,01	0,022	1,44
	12672	0,92	0,92±0,02	0,015	0,004
	12667	0,60	0,59±0,01	0,008	0,35
Fe	119xST3	3,10	3,26±0,05	0,013	2,56
	14937	2,28	2,38±0,06	0,020	2,68
	14942	0,69	0,73±0,02	0,027	1,78
	12672	1,58	1,53±0,04	0,019	1,46
	12667	1,10	1,08±0,01	0,004	0,62
Si	119xST3	0,79	0,79±0,03	0,032	0,19
	14937	1,18	1,18±0,06	0,047	0,08
	14942	0,75	0,78±0,02	0,017	1,86
	12672	0,47	0,50±0,02	0,039	1,45
	12667	0,67	0,68±0,02	0,026	0,63
Mn	119xST3	1,09	1,12±0,02	0,011	0,86
	14937	0,47	0,44±0,01	0,019	1,81
	14942	0,64	0,64±0,04	0,018	0,17
	12672	0,60	0,60±0,01	0,019	0,17
	12667	0,50	0,46±0,01	0,019	1,54

Разработанная методика, характеризуется высокими метрологическими характеристиками, экспрессностью и экономичностью анализа.

Методика апробирована при анализе производственных образцов наплавочных материалов на основе кобальта из электрода марок **Пр-ВЗК, Пр-ВЗК-Р, ЦН-2**.


Представители  
АО «ЗМС «Знамя труда»

  
Дульцева Л.М.  
Начальник испытательной лаборатории

  
Ичетовкина А.В.  
Инженер по спектральному анализу

Представители  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»

  
Вячеславов А.В.  
Зам. начальника отдела НПО №8-2

  
Титова А.Д.  
Инженер-химик 2-й кат. НПО №8-2

  
Пилипенко В.А.  
Главный метролог

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д



«Утверждаю»

Заместитель ген. директора

НИИ «Курчатовский институт» -

ЦНИИ КМ «Прометей» -

Леонов В.П.

«14» 08/2018 г.

## АКТ

апробирования методики определения Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru методом АЭС-ИСП в коррозионностойких титановых сплавах с микроволновой пробоподготовкой

Мы, нижеподписавшиеся, представители НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» Вячеславов А.В. – зам. начальника отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Титова А.Д. – инженер-химик 2-й кат. отдела НПО № 8-2 «Анализ состава веществ и материалов», Пилипенко В.А. – главный метролог с одной стороны, и представители НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Чудаков Евгений Васильевич – начальник сектора 812 «Разработка новых титановых сплавов, исследование их работоспособности и эксплуатации», Кулик В.П. – старший научный сотрудник сектора 812 «Разработка новых титановых сплавов, исследование их работоспособности и эксплуатации», с другой стороны, составили настоящий акт в том, что разработанная методика определения Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru методом АЭС-ИСП в коррозионностойких титановых сплавах с микроволновой пробоподготовкой апробирована в НПО № 8-2 в составе ЦКП «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

Полученные при апробировании методики на стандартных образцах титановых сплавах метрологические характеристики приведены в таблице 1 ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ). Правильность определения элементов подтверждена тестовой статистикой Стьюдента.

Таблица 1 – Результаты анализа СО титановых сплавов ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ )

Определяемый элемент	Объект анализа	СО	Содержание, $\bar{X} \pm \Delta$ % масс.		$s_r$	$t_{\text{экс}}$
			аттестованное	найденное		
1	2	3	4	5	6	7
Al	ПТ-7М	783	1,81±0,03	1,78±0,06	0,01	1,18
	ПТ-3В	36	4,32±0,08	4,45±0,06	0,01	2,75
	5В	55	5,12±0,07	5,12±0,12	0,01	0,07
	сп.37	957	4,90±0,06	4,99±0,05	0,01	2,47
	ВТ-22	ВТ-22	4,79±0,03	4,80±0,05	0,01	0,48
V	ПТ-7М	783	0,93±0,02	0,95±0,02	0,01	1,56
	ПТ-3В	36	1,68±0,02	1,71±0,02	0,01	1,89
	5В	55	1,42±0,02	1,42±0,07	0,04	0,07
	ВТ-22	ВТ-22	4,77±0,02	4,79±0,18	0,03	0,37
Mo	5В	55	1,01±0,03	0,98±0,04	0,04	0,48
	сп.37	957	1,69±0,03	1,67±0,03	0,02	0,15
	ВТ-22	ВТ-22	4,76±0,02	4,77±0,03	0,01	0,73
Zr	ПТ-7М	783	3,41±0,04	3,42±0,06	0,01	0,48
Cr	ПТ-7М	783	0,062±0,003	0,061±0,002	0,03	0,62
	ПТ-3В	36	0,091±0,004	0,089±0,003	0,02	0,96
	ВТ-22	ВТ-22	0,98±0,01	0,96±0,04	0,03	1,12
Si	ПТ-7М	783	0,095±0,006	0,098±0,002	0,02	0,84
	ПТ-3В	36	0,062±0,004	0,064±0,001	0,01	0,69
	5В	55	0,042±0,002	0,041±0,002	0,04	1,02
	сп.37	957	0,23±0,01	0,22±0,01	0,05	1,72
	ВТ-22	ВТ-22	0,074±0,003	0,074±0,002	0,02	0,21
Fe	ПТ-7М	783	0,169±0,006	0,160±0,004	0,02	1,64
	ПТ-3В	36	0,222±0,007	0,212±0,006	0,02	2,06
	5В	55	0,193±0,009	0,184±0,005	0,02	1,60
	сп.37	957	0,25±0,01	0,25±0,01	0,04	0,52
	ВТ-22	ВТ-22	1,06±0,02	1,09±0,03	0,02	1,98



Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Cu	ПТ-7М	783	0,076±0,003	0,078±0,002	0,02	0,87
	ПТ-3В	36	0,075±0,004	0,075±0,002	0,03	0,16
Ni	ПТ-3В	36	0,083±0,004	0,077±0,003	0,03	2,46
Nb	сп.37	957	0,81±0,03	0,75±0,05	0,05	2,52

Для оценки правильности определения рутения использовали метод «введено-найдено» и варьирования навески. В первом случае контроль правильности результатов определения рутения проводили по методу «введено-найдено», по которому осуществляли нахождение содержания определяемого компонента в анализируемом материале после добавления соответствующей аликвотной части стандартного раствора рутения к навеске СО титановых сплавов **ВТ-22, 36, 55, 783, 957** до проведения анализа (табл. 2). Показано отсутствие систематической погрешности между введенным в СО и найденными значениями массовой доли рутения по критерию Стьюдента.

**Таблица 2** – Результаты оценки правильности определения рутения в титановых сплавах ( $n=3$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{табл}}=4,30$ )

Анализируемая проба	СО	Введено, X, % масс	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс	$s_r$	$t_{\text{экс}}$
ПТ-7М	783	0,20	0,19±0,02	0,03	2,74
5В	55	0,100	0,099±0,008	0,03	0,72
37	957	0,150	0,147±0,004	0,01	3,00
ПТ-3В	36	0,050	0,051±0,004	0,03	0,76
ВТ-22	ВТ-22	0,100	0,100±0,004	0,02	0,38

Во втором случае контроль правильность определения рутения проводили методом варьирования навески, по которому осуществляют нахождение содержания определяемого компонента в разных навесках одного и того же анализируемого материала при анализе опытных партий сплавов, легированных рутением. За опорное значение массовой доли рутения принимали расчетное значение при выплавке (табл. 3). Сопоставление рассчитанных значений критерия Стьюдента  $t_{\text{экс}}$  с  $t_{\text{табл}}$  указывает на отсутствие систематической погрешности.

**Таблица 3** – Результаты определения рутения в сплавах на основе титана легированных рутением (опытная плавка) ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{табл}}=2,78$ )

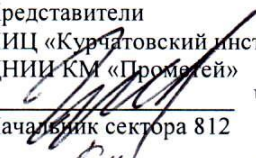
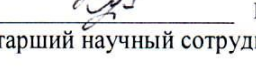
Анализируемая проба	Рассчитано, X, % масс.	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс.	$s_r$	$t_{\text{экс}}$
ПТ-3В	0,050	0,057±0,002	0,02	1,67
	0,100	0,105±0,003	0,03	0,92
ПТ-7М	0,150	0,151±0,005	0,02	0,10
37	0,150	0,148±0,003	0,01	0,16
5В	0,150	0,146±0,004	0,02	0,36
ВТ-22	0,150	0,164±0,003	0,01	1,19

В результате проведенной оценки правильности оба метода показали отсутствие систематической погрешности при определении массовой доли рутения в титановых сплавах методом АЭС-ИСП после микроволновой пробоподготовки.

Разработанная методика характеризующаяся высокой прецизионностью и экспрессностью, широким диапазоном определяемых элементов.

Методика апробирована при анализе производственных образцах опытных марок коррозионностойких титановых сплавов, объемно легированных рутением, которые находятся в стадии разработки **ПТ-7М+Ru, ПТ-3В+Ru, 5В+Ru, 37+Ru, ВТ-22+Ru**.

Представители  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»  
  
Вячеслав А.В.  
Зам. начальника отдела НПО №8-2  
  
Титова А.Д.  
Инженер-химик 2-й кат. НПО №8-2  
  
Пилипенко В.А.  
Главный метролог

Представители  
НИЦ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»  
  
Чудаков Е.В.  
Начальник сектора 812  
  
Кулик В.П.  
старший научный сотрудник

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е



«Утверждаю»  
Заместитель ген. директора  
НИИ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»  
Ильин А.В.

«24» 12 2018 г.

### АКТ

#### о внедрении методик количественного химического анализа

Настоящий акт составлен о том, что в Центр коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИИ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» были внедрены следующие методики анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, конструкционных и функциональных материалов на основе титана и кобальта, разработанные и аттестованные

НИИ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»:

1. Методика №181/8-2-2017 «Вторичное сырье вольфрамсодержащих твердых сплавов. Определение массовой доли Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»
2. Методика №189/8-2-2018 «Сплавы титановые. Определение массовой доли Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»
3. Методика 199-8-2-2018 «Литые твердые сплавы на основе кобальта. Определение Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»
4. Методика №200/8-2-2018 «Вторичное вольфрамсодержащее сырье. Определение массовой доли Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»

Методики отвечают требованиям национального стандарта ГОСТ Р 8.563 и соответствуют указанным в них метрологическим характеристикам.

Руководитель ЦКП,  
Начальник лаборатории 41  
НИИ «Курчатовский институт» -  
ЦНИИ КМ «Прометей»

Петров С.Н.