

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Ермолаева Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: **Барановская Василиса Борисовна,**
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Центр коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов, заведующая

Проскурнин Михаил Алексеевич,
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра аналитической химии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «24» апреля 2019 года в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «05» марта 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы

Изучены и обобщены литературные и нормативные источники по объектам анализа (вторичному вольфрамсодержащему сырью и конструкционным материалам), и их аналитическому контролю. Анализ литературных данных показал, что метод АЭС-ИСП является перспективным и эффективным в сочетании с автоклавной пробоподготовкой при нагреве пробы в микроволновом поле для повышения прецизионности, экспрессности и экономичности анализа.

Экспериментальная часть

Объекты, приборы и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны вторичное вольфрамсодержащее сырье после регенерации для производства твердых сплавов (ВСТС) 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,

ТТ8Т7), вольфрамсодержащий пылевидный шлам твердых сплавов (ВСШТС) марок типа **ВК**, наплавочные материалы из литых твердых сплавов на основе кобальта (НМ) марок **Пр-В3К-ПрН-У10ХК63В5, Пр-В3К-Р-ПрН-У20ХК57В10** и **ЦН-2-Э-190К62Х29В5С2**, опытные марки коррозионностойких титановых сплавов, 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, регламентирующими состав исследуемых материалов, а также требованиями технологов и разработчиков твердых вольфрамсодержащих сплавов и сплавов на основе титана.

Для контроля правильности определения массовых долей элементов в исследуемых объектах и полноты разложения по разработанным методикам использовали стандартные образцы (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 СО близкого состава импортного производства МВН (Великобритания) **119ХСТ3, 14937, 14942, 12672, 12667**. Поскольку СО состава вторичного вольфрамсодержащего сырья и шлама по объективным причинам отсутствуют, для контроля правильности определения вольфрама применяли СО ферровольфрама типа ФВ70 (**Ф18**) ГСО 765-92П производства ЗАО «Институт стандартных образцов» (Россия), который содержал *W* в том же диапазоне концентрации, что и образцы шлама.

Пробоподготовку проводили с использованием лабораторной микроволновой системы «SpeedWave FOUR» (Berghof Products, Германия) с 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 осуществляли дистанционно при помощи бесконтактного поляризационного фильтра в крышке автоклава и бесконтактного ИК-датчика соответственно.

Атомно-эмиссионный анализ выполняли на спектрометре эшелле с индуктивно связанной плазмой «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Instruments, США).

Изучение условий и методических особенностей анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья методом АЭС-ИСП

Сложность аналитического контроля вторичного вольфрамсодержащего сырья (**ВВС**) (лом, отходы, пылевидный шлам) объясняется его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью, отсутствием стандартных образцов состава, 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** и **ВСШТС** связаны с отрицательным влиянием отдельных примесных компонентов на гомогенность и качество консолидации спекаемого материала, что приводит к

снижению твердости твердых сплавов (ТС). При изучении условий 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 (C_{min}) определяемых элементов и оценить нижние границы определяемых содержаний (C_n), выбрать подходящий способ пробоподготовки для последующего одновременного определения всех элементов, которые могут присутствовать во вторичном сырье.

Микроволновая пробоподготовка сырья. Растворение труднорастворимых **ВСТС** и **ВСШТС** осуществляли в кислотном растворе в автоклаве с нагревом в микроволновом поле. Выбор качественного и количественного состава реакционной смеси, обеспечивающей полное разложение, проводили с учетом химического состава проб **ВСТС** и **ВСШТС** при непрерывном нагреве до температур 150, 170 и 210 °С, контролируя полноту разложения визуально. Установлено, что полное переведение в раствор проб **ВСТС** наблюдается в смесях комплексообразующих (HF, HCl) и окисляющей (HNO₃) кислот при температуре 210 °С. Присутствие в составе реакционной смеси HF обеспечивает растворение и удерживание в растворе труднорастворимых карбидов вольфрама, титана, тантала в присутствии окислителя HNO₃. Показано, что замена HF на NH₄F, вносимого в реакционный сосуд в твердом виде, способствует уменьшению давления внутри автоклава при быстром непрерывном разогреве и снижает вероятность его разгерметизации и потери части пробы.

С целью сокращения продолжительности пробоподготовки предложено осуществлять ступенчатый нагрев автоклава. Оптимизированы температурно-временные параметры режима растворения: установлено, что полное разложение **ВСТС** происходит в реакционной смеси состава: 1,2 г NH₄F, 8 мл HCl+HNO₃ в соотношении 3:1 при двухступенчатом нагреве до 210°С (со скоростью 73 °С/мин до 170 °С и 20 °С/мин до 210 °С) и выдержке при максимальной температуре в течение 15 мин и промежуточной температуре для стабилизации давления в автоклаве - 5 мин. Общая продолжительность микроволнового разложения составляет 24 мин (рис. 1а).

Пробы **ВСШТС** в аналогичных условиях растворялись не полностью из-за отличий от **ВСТС** по гранулометрическому составу и возможного наличия в них продуктов износа абразива. Снижение массы пробы (до 0,1 г), использование реакционной смеси состава: 0,6 г NH₄F, 8 мл HCl+HNO₃ в соотношении 3:1 при трехступенчатом нагреве реакционной смеси до температуры 220 °С с промежуточными этапами стабилизации температуры в автоклаве в течение 3 мин до 150 °С со скоростью 42 °С/мин; и 3 мин до 170 °С со скоростью 10 °С/мин и до 220 °С со скоростью 25 °С/мин и термостатирования при заключительной температуре в течение 17 мин приводило к полному переведению пробы в раствор. Общее время разложения проб составляет 30 мин (рис. 1б).

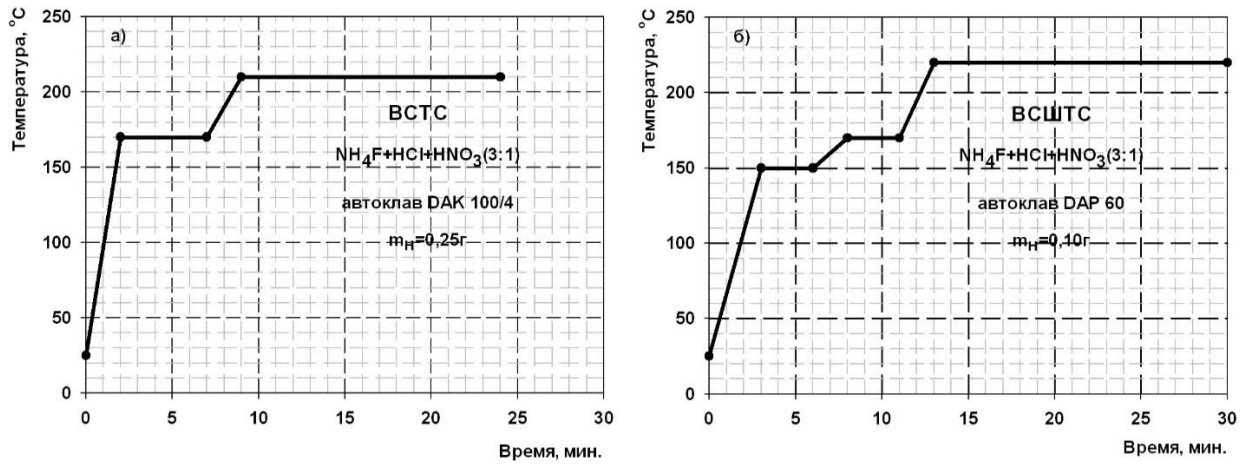


Рисунок 1 – Температурно-временные режимы нагрева автоклава при разложении проб ВСТС (а) и ВСШТС (б)

Таблица 1 – Операционные параметры измерения

Параметр	Значение
<u>ИСП:</u>	
Охлаждающий поток аргона, л/мин.	15,0
Плазмообразующий 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 (для W- радиальное)
<u>Перистальтического насоса:</u>	
Скорость потока раствора пробы, см ³ /мин.	1,50
Время распыления пробы для стабилизации плазменной системы, с.	15
<u>Полихроматора:</u>	
Разрешение	норм./выс. авто
Параметры времени считывания, с.	(от 0,1 до 20)
Количество повторений считывания	5/3
Метод определения интенсивности спектральной линии	площадь пика, по 3 точкам

Выбор условий анализа и аналитических линий элементов. Для одновременного определения элементов (*Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta, W*), присутствующих в пробах, были подобраны наиболее универсальные рабочие параметры спектрометра, обеспечивающие максимальное значение отношения аналитического сигнала элемента к сигналу фона. Рассмотрены основные факторы работы спектрометра (табл. 1), влияющие на интенсивность аналитического сигнала (мощность ВЧ-генератора, скорость распыляющего потока аргона, тип обзора плазмы, размер входной щели – тип режима разрешения спектрометра).

Аналитические линии определяемых элементов (табл. 2) выбирали, руководствуясь литературными данными и библиотекой программного обеспечения спектрометра, в диапазоне длин волн 163 – 787 нм. В случаях, когда подобрать свободную от помех аналитическую линию не удавалось, проводили оценку

мешающего влияния интерферентов. Для выявления и изучения 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. Экспериментально установлено отсутствие или незначимость спектрального влияния W ($228,590\ \text{нм}$ и $228,629\ \text{нм}$) на аналитические линии Co ($228,616\ \text{нм}$) из-за малой интенсивности мешающих линий, а W ($240,050\ \text{нм}$) и Co ($240,056\ \text{нм}$ и $240,084\ \text{нм}$) не оказывают влияния на определение Ta ($240,063\ \text{нм}$) при его содержании в пробе $> 0,10\ \%$ масс. Для выбранных аналитических линий элементов по $3s$ -критерию были оценены C_{min} элементов, присутствующих в пробе вольфрамсодержащего сырья, которые составляют от $3 \cdot 10^{-5}$ до $0,04\ \%$ масс (табл. 2).

Для оценки C_n , 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 ($W\ 10\ 000\ \text{мкг/см}^3$), а также $900\ \text{мкг/см}^3\ Co$. Оценку C_n осуществляли по $10s$ -критерию для 10 параллельных измерений модельных растворов, значения C_n составляют от $4 \cdot 10^{-4}$ до $0,06\ \%$ масс (табл. 2).

Таблица 2 – 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 ($424,683\ \text{нм}$)

При анализе **ВСШТС** ключевым аналитом является вольфрам, а не примеси это связано с особенностями дальнейшей переработки вторичного сырья. При определении в **ВСШТС** *W* (207,912 нм) в диапазоне 55 – 80 % масс из-за высокой степени разбавления пробы (1:20000) и для повышения правильности анализа и воспроизводимости аналитического сигнала была изучена возможность применения метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали *Sc* (424,683 нм), что позволило снизить относительное стандартное отклонение при определении *W* в СО ферровольфрама **Ф18** и реальных пробах **ВСШТС** с 0,03 до 0,004.

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 уровне до 0,05 % масс. Степень разбавления пробы 1:100, 1:1000 для определения каждой из групп элементов микропримесей обеспечивала проведение измерений в области линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации и определение всех определяемых элементов в одной пробе (рис.2).

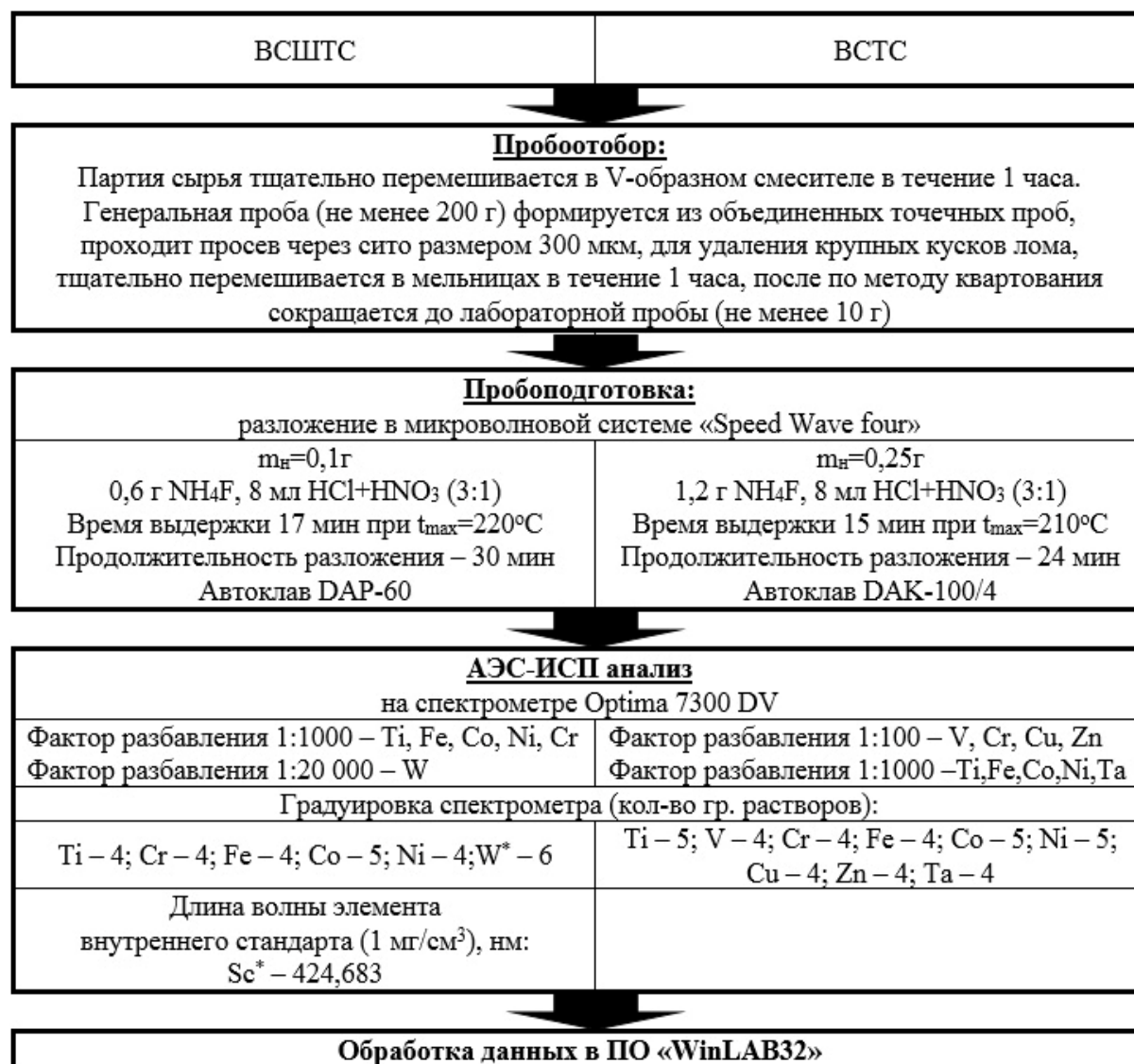


Рисунок 2– Схема анализа проб **ВСШТС** и **ВСТС**

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, характерной для данного объекта анализа. Так для ВСТС стандартные растворы в качестве фона содержали W и NH_4F в концентрации $10\ 000\ \text{мкг/см}^3$ и $50\ 000\ \text{мкг/см}^3$ соответственно при разбавлении пробы 1:100, а при разбавлении 1:1000 – $1000\ \text{мкг/см}^3$ и $5000\ \text{мкг/см}^3$ соответственно. Для ВСШТС стандартные растворы в качестве фона содержали W и NH_4F в концентрации $800\ \text{мкг/см}^3$ и $6000\ \text{мкг/см}^3$ соответственно при разбавлении пробы 1:1000, а стандартные растворы при определении W с разбавлением 1:20000 в качестве фона содержали винную кислоту в концентрации $50\ \text{мкг/см}^3$ для связывания W в тартатный комплекс и предотвращения его выпадения в осадок. 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. Значения коэффициентов корреляции ($r \geq 0,998$) свидетельствуют о линейности градуировочных графиков в широком диапазоне нормируемых концентраций (табл. 2).

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 вторичного сырья является строго регламентированный химический состав (табл.3 и табл.4). 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.

Анализ наплавочных материалов на основе кобальта. Высокая износо- и коррозионная стойкость **НМ** обеспечивается присутствием в стеллитах Co , Cr , W , Si и C , что осложняет процесс пробоподготовки. Установлено, что для перевода в раствор труднорастворимых карбидов и силицидов Cr и W в состав реакционной смеси необходимо включать следующие кислоты: HF , HNO_3 и HCl . Полное количественное переведение пробы (0,1 г) в раствор наблюдалось в присутствии 5 мл HCl , 1 мл HNO_3 и 0,5 мл HF при нагреве до $220\ ^\circ C$. Для сокращения времени пробоподготовки было предложено использовать трехступенчатый нагрев реакционной смеси до температуры $220\ ^\circ C$ с промежуточными этапами стабилизации температуры в автоклавах в течение 2 мин: до $140\ ^\circ C$ со скоростью $58\ ^\circ C/\text{мин}$, до $170\ ^\circ C$ со скоростью $15\ ^\circ C/\text{мин}$ и до $220\ ^\circ C$ со скоростью $50\ ^\circ C/\text{мин}$ и термостатировании при заключительной температуре в течение 15 мин. 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.

Для получения достоверных результатов определения компонентов **НМ** выявляли спектральное влияние элементов матрицы на аналитические сигналы микролегирующих элементов путем анализа модельных растворов, содержащих в качестве фона 500 мкг/см³ кобальта, 300 мкг/см³ хрома, 100 мкг/см³ вольфрама и минимальные концентрации (0,5; 1,0 и 5,0 мкг/см³) *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 1 мкг/см³ не мешает *Co* (231,616 нм).

Для повышения прецизионности измерения аналитического сигнала при определении *Cr* и *W* применяли метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали *Sc* (424,683 нм). Применение внутреннего стандарта при определении *Cr* и *W* в СО позволило снизить относительное стандартное отклонение с 0,015 до 0,006 и с 0,015 до 0,009 соответственно.

Разбавление пробы 1:1000; 1:10 000 обеспечивает проведение измерений в области линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации и определения всех нормируемых элементов в одной пробе (табл. 3).

Таблица 3 – 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

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/см³), для *Cr*, *W* в модельные растворы вводился раствор внутреннего стандарта *Sc* (1 мкг/см³).

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 (табл. 3). 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.

Анализ коррозионностойких титановых сплавов. В настоящее время проводятся работы по созданию легированных рутением титановых сплавов, характеризующихся значительно более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с выпускаемыми в настоящее время отечественной промышленностью сплавами. Диапазон легирования *Ru* регламентирован патентами РФ на разрабатываемые сплавы. Прочность и коррозионная стойкость титановых сплавов обеспечивается за счет присутствия в них *Al*, *V*, *Nb*, *Mo* и *Ru*, поэтому основу раствора для вскрытия проб составляла концентрированная HCl , которая способствует растворению практически всех компонентов сплава. При наличии в пробах *Nb* в реакционную смесь дополнительно вводили HF . Полное количественное переведение в раствор (0,1 г) всех типов исследованных сплавов наблюдается в присутствии 10 см³ HCl и 0,1 см³ HF при нагреве до 220 °С. Использование HCl при разложении проб без применения окислителя позволяет избежать бурного газообразования в автоклаве, вследствие чего становится возможным полное вскрытие 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 реакционной смеси 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 заключительной температуре в течение 15 мин. Общее время разложения проб составляет 30 мин. Добавление HNO_3 по окончании нагрева способствует окислению компонентов и позволяет визуально контролировать полноту растворения пробы, т.к. титан растворяется в горячей HCl с образованием соединений Ti^{III} (которые имеют фиолетовую окраску), а при вводе HNO_3 - окисляется до Ti^{IV} (происходит окрашивание раствора в желтый цвет).

Проведена оценка спектрального влияния элементов матрицы на аналитические сигналы микролегирующих элементов титановых сплавов путем анализа модельных растворов, содержащих в качестве фона 800 мкг/см³ 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*.

Установлено, что проведение измерений в области линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации и определение всех нормируемых элементов в одной пробе достигается при оптимальном разбавлении 1:1000; 1:10 000 (табл. 4).

Таблица 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

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/см³). 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.

Для оценки правильности определения рутения использовали метод «введено-найдено» (табл. 5) и варьирования навески (табл. 6).

Таблица 5 – Результаты оценки правильности определения рутения в титановых сплавах ($n=3$, $P=0,95$, $t_{табл}=4,30$)

Анализируемая проба	СО	Введено, X, % масс.	Найдено, $\bar{X} \pm \Delta$ %масс.	s_r	$t_{экс}$
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

При контроле правильность определения рутения методом варьирования навески в опытных партиях сплавов за опорное значение массовой доли рутения принимали расчетное значение при выплавке (табл. 6).

Таблица 6 – 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 обоих случаях рассчитанное значение критерия Стьюдента $t_{\text{экс}}$ не превышает табличного значения, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности в результатах анализа. Разработанная методика анализа титановых сплавов позволяет осуществлять прецизионное определение не только рутения, но и других легирующих элементов (*Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo*) в нормируемом диапазоне содержаний.

Разработка и метрологическая аттестация методик анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья, наплавочных материалов на основе кобальта, коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом АЭС-ИСП

На основе проведенных исследований разработаны методики анализа **ВВС**, промышленно выпускаемых **НМ** на основе кобальта и опытных коррозионностойких сплавов на основе титана, легированных рутением.

Методики АЭС-ИСП анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья. Разработаны методики определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* в вторичном вольфрамсодержащем сырье для производства твердых сплавов после регенерации и *Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W* в вольфрамсодержащем шламе.

Вследствие отсутствия стандартных образцов состава вторичного вольфрамсодержащего сырья для оценки правильности определения *Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ta* в **ВСТС** применяли метод «введено-найденно» (табл. 7), а для **ВСШТС** - метод добавок. Правильность определения *W* в **ВСШТС** контролировали, используя СО ферровольфрама **Ф18** с аттестованным значением $W (74,3 \pm 0,1) \% \text{ масс.}$

Разработанные методики были применены для анализа реальных производственных образцов **ВСШТС** и **ВСТС**, предоставленных ООО «Вириал» (Россия). Результаты определения компонентов **ВСТС** сравнивали с данными рентгенофлуоресцентного метода (табл. 8), рекомендованного ГОСТ 28817 для анализа готовой продукции, полученными на спектрометре «Спектросан Макс-GV» (НПО «Спектрон», Россия). Вследствие отсутствия стандартных образцов вторичного сырья был применен безэталоный метод (метод фундаментальных параметров, МФП). Поскольку рентгенофлуоресцентный метод предназначен для определения не всех содержащихся во вторичном сырье элементов (а только *Ti, Co, Fe, Ta, W*), при определении некоторых металлов, например, *Cr, V, Cu, Ni*, наблюдались завышенные результаты, что может быть следствием систематической погрешности из-за межэлементного влияния,

устранить которое без использования адекватных стандартных образцов или дополнительной математической коррекции не удастся. Следовательно, метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии (МФП) не может быть рекомендован для контроля химического состава вторичного вольфрамсодержащего сырья.

Таблица 7 – 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	$t_{\text{экс}}$
Co	5,00	5,04±0,09	0,01	1,44
Ti	2,00	1,97±0,04	0,02	2,02
Ta	5,00	5,07±0,09	0,01	2,02
Ni	5,00	5,11±0,12	0,02	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	0,100±0,003	0,03	0,34
Cu	0,100	0,098±0,002	0,02	2,09
V	0,100	0,099±0,002	0,02	0,89

В тоже время разработанные АЭС-ИСП методики позволяют определять все нормируемые элементы в ВШТС и ВСТС с высокой воспроизводимостью и правильностью. Относительное стандартное отклонение результатов анализа, полученных по разработанным методикам, составляет для целевых и легирующих компонентов (1,0 – 20,0 % масс) не более 8 %, для примесей (0,01 – 1,0 % масс) - не более 3 %.

Методики АЭС-ИСП анализа промышленно выпускаемых и экспериментальных сплавов. Разработаны методики определения *Si, Cr, Mn, Fe, Ni, W* в наплавочных материалах и *Al, Si, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru* в титановых сплавах. Проверка правильности определения нормируемых элементов в наплавочных материалах и титановых сплавах с применением стандартных образцов состава не выявила систематической погрешности

Разработанные методики анализа **НМ** из стеллитов (на примере наплавов из прутков сплава марок Пр-ВЗК, Пр-ВЗК-Р и ЦН-2) и 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 нагревом в микроволновом поле при повышенных температурах и давлении характеризуются высокими метрологическими характеристиками, 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 (табл. 9). Относительное стандартное отклонение результатов при анализе НМ, полученных по разработанной методике, составляет для легирующих (5 – 40 % масс) 0,6-2%, для микролегирующих (1 – 5 % масс) - 2-5%, для примесей (0,05 – 1 % масс) < 5%. Относительное стандартное отклонение результатов анализа коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, по разработанной методике, составляет для легирующих (1 – 10 % масс) 1-4 %, для микролегирующих и примесей (0,01 – 1 % масс) - не более 5 %.

Таблица 8 - 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

Таблица 9 – 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 ₃	HCl	HF	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HClO ₄	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 ₃	HCl	HF	H ₂ SO ₄	HBF ₄			
Стандартные методики	5,5	81,5	-	12	56		155	22,5
Разработанная методика	1	10	0,1	-	-		11,1	1,0

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 (HCl, HF) и окисляющие кислоты (HNO₃). 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 HCl, HNO₃ и 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 *Sc*, 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 °С, с последующим добавлением *HNO₃* 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».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Вячеславов А.В. Возможности микроволновой пробоподготовки при анализе твердых спеченных сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / **Вячеславов А.В.**, Мосичев В.И., Ивахнюк Г.К. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) – СПб. – 2013. - Т. 45. - № 19. - С. 89-92.

2. Вячеславов А.В. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / **Вячеславов А.В.**, Бичаев В.Б., Титова А.Д., Рыбин Д.С., Ермолаева Т.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. - Т. 83. - №11. - С. 21-25.

3. Вячеславов А.В. Анализ коррозионностойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / **Вячеславов А.В.**, Бичаев В.Б., Малинкина Ю.Ю., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. - Т. 84. - №5. - С. 14-19.

4. Вячеславов А.В. Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / **Вячеславов А.В.**, Титова А.Д., Цепкова В.В., Ермолаева Т.Н. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. - Т. 84. - №6. - С. 5-10.

5. Вячеславов А.В. Микроволновая пробоподготовка в анализе твердых сплавов методом ИСП-АЭС / **Вячеславов А.В.**, Ивахнюк Г.К., Бичаев В.Б. // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Материалы конференции. 2015. г. Краснодар. С. 34
6. Вячеславов А.В. Анализ вольфрамсодержащих твердых сплавов методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / **Вячеславов А.В.**, Ивахнюк Г.К., Бичаев В.Б. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4: тез. докл. - Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. - С. 354.
7. Вячеславов А.В. Микроволновая пробоподготовка в анализе тугоплавких и цветных металлов и сплавов методом АЭС-ИСП / **Вячеславов А.В.**, Бичаев В.Б., Титова А.Д. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 4: тез. докл. - Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. - С. 355.
8. Вячеславов А.В. Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / **Вячеславов А.В.**, Ермолаева Т.Н. // X международная конференция молодых ученых по химии «Менделеев-2017» - СПб. 2017. С.438.
9. Вячеславов А.В. Определение рутения в коррозионностойких титановых сплавах методом АЭС-ИСП / **Вячеславов А.В.**, Ермолаева Т.Н. // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. Москва. 2017. С. 162.
10. Вячеславов А.В. Анализ вольфрамсодержащего шлама методом АЭС-ИСП / **Вячеславов А.В.**, Ермолаева Т.Н. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез.докл. XXVIII Рос. молодежн. науч. конф. Екатеринбург. 2018. С.83.

Работы 1 – 4 опубликованы в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю доктору химических наук профессору Татьяне Николаевне Ермолаевой за консультирование и содействие при выполнении работы;
коллективу отдела «Анализ состава веществ и материалов» НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» за постоянную поддержку на протяжении всего периода работы над диссертацией.