

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-65-69>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В СТАЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Лариса Валерьевна Шалыгина*, Галина Натановна Попкова

ЗАО «Институт стандартных образцов», Россия, 620057, г. Екатеринбург, Ульяновская ул., д. 13-а, литер А;
*e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

*Статья поступила 5 декабря 2022 г. Поступила после доработки 14 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения тантала в сталях без отделения матричных компонентов. Выбраны аналитические линии тантала, способ подготовки проб. Изучено влияние кислот, присутствующих в анализируемом растворе, на аналитический сигнал тантала. Путем изменения одного из операционных параметров плазмы при одновременной стабилизации всех остальных параметров найдены оптимальные условия измерения. Изучено влияние компонентов стали на аналитический сигнал тантала. Оценку метрологических характеристик методики проводили по результатам анализа аттестованных смесей (АС). Для оценки правильности полученных результатов применяли АС или метод добавок. В результате проведенных исследований разработана методика определения тантала в диапазоне содержаний от 0,01 до 0,05 % в образцах легированной стали методом ИСП-АЭС.

Ключевые слова: тантал; определение; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; сталь; аттестованная смесь; аналитический сигнал.

DETERMINATION OF TANTALUM IN ALLOY STEELS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Larisa V. Shalygina*, Galina N. Popkova

The Institute for Certified Reference Materials, 13-a, Ul'yanovskaya ul., Yekaterinburg, 620057, Russia; *e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Received December 5, 2022. Revised December 14, 2022. Accepted December 28, 2022.

The capabilities of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for the determination of tantalum in alloy steels without separation of matrix components have been analyzed. The analytical lines of tantalum and the method of sample preparation are selected. The effect of acids present in the analyzed solution on the analytical signal of Ta has been studied. Optimal conditions of measurements were determined by changing one of the operational plasma parameters at simultaneous stabilization of all other parameters. The influence of the components of alloy steels on the analytical signal of tantalum has been studied. The metrological characteristics of the technique were evaluated proceeding from the results of analysis of certified mixtures (CM). To assess the correctness of the results obtained we used certified mixtures and standard addition technique. A method for measuring the mass fraction of tantalum in alloy steel samples by ICP-AES in the content range from 0.01 % to 0.05 % has been thus developed.

Keywords: tantalum; determination; atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma; steel; certified mixture; analytical signal.

Введение

В настоящее время тантал нашел широкое применение в важнейших отраслях промышленности — в медицине, химической промышленности и металлургии. Основная часть тантала (свыше 45 %) идет в металлургию. Благодаря таким свойствам, как жаропрочность, тугоплавкость, химическая коррозионная стойкость, тан-

тал все чаще используют в качестве легирующего элемента в специальных сталях — сверхпрочных, коррозионноустойчивых, жаропрочных [1].

Важной частью производства легированных сталей с заданными свойствами является контроль их химического состава.

Для определения тантала в сталях разного типа обычно используют фотометрический и экс-

тракционно-фотометрический методы (0,002 – 1 % Ta в легированных и высоколегированных сталях [2], 4 – 35 % в сплавах и лигатурах редких металлов [3]), атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (0,1 – 5 % Ta [4] и 0,01 – 0,05 % [5] в никелевых сплавах) и гравиметрический метод (2 – 15 % в сплаве системы Fe – Ni – Co – Ta [6]).

Наиболее перспективным инструментальным методом, позволяющим с высокой производительностью контролировать содержание тантала в легированных сталях, является метод АЭС-ИСП. Такие достоинства метода, как широкий линейный динамический диапазон, высокая стабильность источника возбуждения спектра, низкие пределы обнаружения, простота градуировки позволяют экспрессно и с высокой точностью одновременно определять макро- и микрокомпоненты.

Цель настоящей работы — разработка методики определения 0,01 – 0,05 % тантала в легированных сталях методом АЭС-ИСП, включающая несколько этапов: выбор аналитических линий для определения тантала; изучение влияния на аналитический сигнал основных компонентов стали; выбор способа подготовки проб для анализа; оценка метрологических характеристик методики.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны стандартные образцы стали комплекта ИСО УТ 141 – ИСО УТ 146, выпускаемого Институтом стандартных образцов (табл. 1).

Для анализа использовали спектрометр iCAP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific, США).

Для перевода в раствор проб образцов ИСО УТ 141 применяли два способа:

1) растворение в системе гидролиза HotBlock в смеси соляной и азотной кислот (3:1) и 0,25 см³ фтороводородной кислоты с добавлением после растворения 10 см³ щавелевой кислоты и нагреванием в течение 20 мин;

2) растворение во фторопластовых стаканах в смеси азотной и соляной кислот (8:1) и 5 см³ фтороводородной кислоты с выпариванием растворов без перекаливания сухого остатка и по-

следующим растворением солей в 10 см³ щавелевой кислоты и 10 см³ соляной кислоты.

Обсуждение результатов

При выборе аналитических линий, обладающих наибольшей чувствительностью и свободных от спектральных наложений, принимали во внимание наличие непрерывного фона со стороны матрицы, возможные спектральные наложения линий сопутствующих элементов и влияние компонентов, вносимых при подготовке проб. В первую очередь были рассмотрены эмиссионные линии, рекомендуемые в литературе [7] и имеющиеся в библиотеке программы спектрометра. С учетом чувствительности и возможных спектральных помех, вызываемых основными элементами матрицы, выбирали наиболее чувствительные линии 226,230, 240,063 и 268,517 нм.

Вторым этапом разработки методики была оптимизация операционных параметров регистрации спектров тантала — скорости потока распыляющего газа, расхода пробы, мощности генератора, расхода плазмообразующего и дополнительного потоков газа, изменение которых приводит к значительным вариациям интенсивности сигналов, влияет на пределы обнаружения элементов и степень появления матричных помех. Для этой же цели изучали зависимость интенсивности аналитических линий тантала от одного варьируемого параметра (расхода распылительного, вспомогательного и охлаждающего потока газов, мощности ВЧ-генератора, скорости подачи раствора) при одновременной стабилизации остальных параметров.

Установлено, что наибольшее влияние на интенсивность аналитических линий тантала оказывают мощность ВЧ-генератора и расход распылительного потока газа. Зависимость интенсивности линий от мощности генератора носит возрастающий характер, наибольшая интенсивность наблюдается при максимально возможной для данного спектрометра мощности ВЧ-генератора 1350 Вт и скорости распылительного потока 0,4 – 0,5 л/мин. Остальные параметры не оказывают значительного влияния на значение аналитического сигнала.

Таблица 1. Состав стали легированной

Table 1. Composition of the alloy steel

Индекс образца	Массовая доля, %														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Co	Nb	Cu	Ce	Ta	Fe
ИСО УТ 141	0,2	0,4	0,9	0,8	0,7	0,3	0,5	0,1	0,3	0,04	0,1	0,2	0,01	0,03	>93
ИСО УТ 145	0,3	0,2	0,2	1,1	0,5	0,2	1,5	0,02	0,7	0,2	0,1	0,3	0,02	0,01	>93
ИСО УТ 146	0,8	2	2,4	0,2	1,4	0,03	0,3	0,08	0,06	0,01	0,04	0,6	0,01	0,04	>91

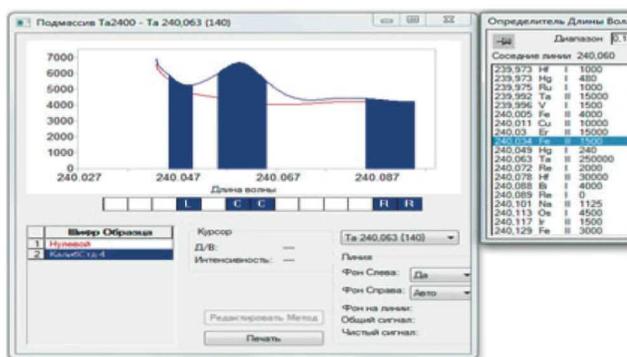


Рис. 1. Фрагмент эмиссионного спектра тантала в окрестности линии 240,063 нм с оптимальными точками учета фона

Fig. 1. A fragment of the emission spectrum of tantalum for 240.063 nm line with optimal background points

Проведенные исследования позволили установить оптимальные операционные параметры измерения сигнала тантала: скорость при анализе — 50 об/мин; мощность генератора — 1300 Вт; вспомогательный поток — 0,50 л/мин; распылительный поток — 0,45 л/мин; охлаждающий поток — 12 л/мин; аксиальный способ наблюдения плазмы.

Целью дальнейших исследований были выявление и минимизация возможных фоновых (спектральных) помех.

Известно, что аналитический сигнал зависит от применяемой в анализе кислоты и ее концентрации [7]. Используя раствор с постоянной концентрацией тантала и переменным количеством кислоты, исследовали влияние хлороводородной, азотной, хлорной, серной и щавелевой кислот на аналитический сигнал тантала. Было установлено, что присутствие всех исследуемых кислот в растворе снижает интенсивность аналитических линий тантала: наиболее заметное уменьшение выявлено в присутствии серной кислоты, поэтому H_2SO_4 исключили из дальнейших исследований.

На аналитический сигнал тантала также оказывают влияние компоненты, присутствующие в анализируемом материале. Наибольший интерес представляет степень влияния железа как основного компонента стали. С помощью ПО прибора изучали фрагменты эмиссионного спектра тантала вблизи выбранных аналитических линий и сравнили интенсивности линий тантала для раствора, содержащего железо, и без него. Установлено, что присутствие железа вызывает значительное увеличение фона и спектральные помехи для линий 240,063 и 268,517 нм. Для устранения влияния фонового спектра железа на аналитический сигнал тантала применили коррекцию

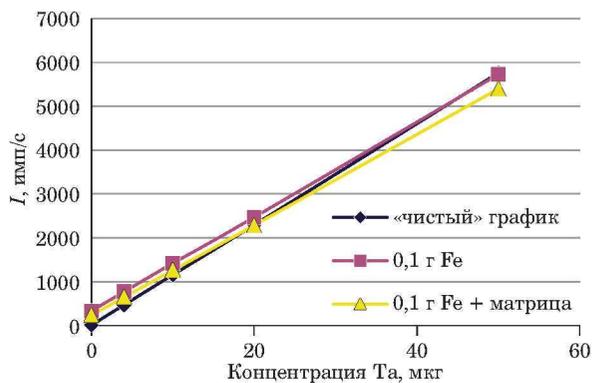


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения Ta методом ИСП-АЭС на длине волны 240,0 нм для растворов различного состава

Fig. 2. Calibration dependences for Ta determination using the ICP-AES method at a wavelength of 240.0 nm for solutions of different compositions

фона, выбрав точки его учета с использованием ПО спектрометра (рис. 1).

Для исследования влияния Mn, Cr, Mo, V, Cu, Ni, входящих в состав образцов стали (см. табл. 1), на аналитический сигнал в солянокислые растворы Ta с концентрацией 0,2 мкг/см³ вводили один из компонентов матрицы в диапазоне концентраций от 2 до 50 мкг/см³. Раствором сравнения служил раствор тантала без матричных компонентов.

Исследования показали, что присутствие в испытуемом растворе более 40 мкг/см³ Mn повышает интенсивность аналитического сигнала на всех длинах волн. Такие компоненты, как Cr, Mo, V, при содержании свыше 2 мкг/см³ увеличивают аналитический сигнал на длине волны 268,5 нм, а присутствие в растворе более 4 мкг/см³ Cu и более 10 мкг/см³ Ni уменьшает аналитический сигнал на длине волны 226,2 нм.

Наименьшее влияние железо и другие сопутствующие компоненты оказывают на интенсивность линии Ta 240,063 нм: градуировочные зависимости, полученные в присутствии железа, а также в присутствии железа и других матричных компонентов, практически совпадают с градуировочными зависимостями для определения тантала без мешающих элементов (рис. 2). Для линий 268,517 и 226,230 нм наблюдается изменение уровня непрерывного фона, что приводит к увеличению аналитического сигнала.

Комплекс проведенных исследований позволил найти оптимальные условия определения тантала без отделения матричных компонентов, а также способы устранения возможных помех: в качестве аналитической выбрана линия Ta 240,063 нм; устранение негативных влияний эмиссионного спектра железа достигнуто выбором точек учета фона; для устранения спектраль-

Таблица 2. Результаты определения тантала в ИСО УГ 141**Table 2.** Results of tantalum determination in ISO UG 141

Способ растворения пробы	Средний результат определения Ta, % ($n = 3$)	$ X_{\max} - X_{\min} $	Предел внутри- лабораторной прецизионности, R_d ($P = 0,95$)	Средний результат определения Ta в пробе с добавкой, % ($n = 2$)	$ X_d - X - C_d $	Норматив контроля точности, K_T ($P = 0,95$)
1 (растворение в системе НВ)	0,028	0,003	0,009	0,042	0,004	0,007
	0,031			0,040	0,001	
	0,031			0,042	0,001	
2 (растворение во фторопластовых стаканах)	0,034	0,004	0,009	0,042	0,002	0,007
	0,034			0,042	0,002	
	0,030			0,039	0,001	

Таблица 3. Результаты межлабораторной аттестации ИСО УГ 141**Table 3.** Results of the interlaboratory certification of ISO UG 141

Номер выборки	Средний результат определения тантала, %	Z-индекс
1	0,0303	-0,45
2	0,0313	0,00
3	0,0285	-1,36
4	0,0286	-0,28
5	0,0293	-0,28
6	0,0303	-0,45
7	0,0309	0,00
8	0,0310	0,00
9	0,0331	0,28
10	0,0336	1,36
11	0,0337	1,36
12	0,0348	1,82

ных наложений с помощью ПО спектрометра можно выбрать альтернативные длины волн, а также учесть при измерении коэффициент спектрального наложения (КСН), рассчитанный по градуировочным зависимостям для растворов различного состава; необходимо уравнивать матричный состав и поддерживать одинаковую кислотность анализируемых растворов и растворов сравнения.

Следующим этапом был выбор способа растворения проб легированных сталей. Из литературных данных известно, что лучшим растворителем для Ta является смесь фтороводородной и азотной или серной кислот. Органические кислоты — щавелевую и винную, а также их аммонийные соли широко используют при анализе для перевода тантала в раствор в виде комплексных соединений, в частности, оксалатов $\text{H}[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^-$ [9].

Правильность результатов определения Ta при анализе растворов, полученных двумя спосо-

бами (см. Экспериментальную часть), контролировали введением в пробу стали добавки 10 мкг Ta (0,01 % Ta при навеске 0,1 г). В растворы сравнения вводили компоненты матрицы в соответствии с табл. 1. В качестве нормативов контроля применяли нормы точности [2]. Норматив контроля K_T рассчитывали в соответствии с [10] по формуле:

$$|X' - X - C_d| \leq \sqrt{K_{T_1}^2 + K_{T_2}^2},$$

где K_{T_1} и K_{T_2} — нормативы контроля для пробы и пробы с добавкой соответственно; X , X' — результаты определения Ta в пробе без добавки и с добавкой соответственно; C_d — содержание добавки (%).

Результаты определения представлены в табл. 2.

Полученные результаты удовлетворяют нормативам контроля R_d и K_T . Для анализа применимы оба способа растворения.

Точность аттестуемой методики измерений оценена с использованием аттестованных смесей (АС) при вариации факторов, формирующих внутрилабораторную прецизионность (время, оператор, оборудование). Исходя из стандарта [2] установлены приписанные значения доверительных границ погрешности (Δ) и предела повторяемости (r), рассчитаны значения показателей воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности и повторяемости (σ_R , σ_{R_d} , σ_r). Значения критического диапазона ($CR_{0,95}(4)$), предела воспроизводимости (R), норматива контроля точности (K_T), предела внутрилабораторной прецизионности (R_d) рассчитаны в соответствии с рекомендациями [11].

Правильность результатов, полученных по разработанной методике, подтверждена результатами проверки квалификации лабораторий при межлабораторной аттестации образца стали легированной ИСО УГ 141. В аттестации принимали участие 12 лабораторий. Результаты выборки (табл. 3) удовлетворяют условию $Z < 2$ [12].

Заключение

Таким образом, исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения Ta в легированных сталях. Найдены оптимальные параметры измерения, выбраны способы подготовки проб к анализу. На основании проведенных исследований разработана и аттестована методика определения тантала в легированной стали в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,05 %. Разработанная методика позволяет определять Ta без отделения матричных компонентов, что значительно сокращает время проведения анализа по сравнению с фотометрическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Омарова Д. К.** Применение тантала и производство мировой танталовой продукции / Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2012. № 1. С. 143 – 148.
2. ГОСТ 17051-82. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения тантала. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. — 12 с.
3. ГОСТ 25278.14-87. Сплавы и лигатуры редких металлов. Метод определения тантала. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 7 с.
4. ГОСТ Р ИСО 22725-2014. Сплавы никелевые. Определение содержания тантала. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2015. — 15 с.
5. ASTM E2594-20. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. — USA, 2020. — 10 p.
6. **Гундобин Н. В., Титов В. И., Пилипенко Л. В.** Определение массовой доли тантала в сплавах системы Fe – Ni – Co – Ta / Труды ВИАМ. 2015. № 6. С. 53 – 57.
7. **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. Т. 11. № 2 – 3. С. 131 – 181.
8. **Беккер Ю.** Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 527 с.
9. **Виноградов А. П.** Аналитическая химия ниобия и тантала. — М.: Наука, 1971. — 351 с.
10. М 15-2019. Рекомендация. Общие требования к проведению количественного химического анализа. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2019. — 18 с.

11. М 24-2019. 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», 2019. — 64 с.
12. ГОСТ Р 50779.60-2017. Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2017. — 61 с.

REFERENCES

1. **Omarova D. K.** The use of tantalum and the production of world tantalum products / Byull. VSNTs SO RAMN. 2012. N 1. P. 143 – 148 [in Russian].
2. GOST 17051-82. Alloyed and high-alloyed steels. Methods of determination of tantalum. — Moscow: IPK "Izd. standstov", 1997. — 12 p. [in Russian].
3. GOST 25278.14-87. Alloys and ligatures of rare metals. Method of determination of tantalum. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 7 p. [in Russian].
4. GOST R ISO 22725-2014. Nickel alloys. Determination of tantalum content. Spectrometric method of atomic emission with inductively coupled plasma. Moscow: Standartinform, 2015. — 15 p. [in Russian].
6. **Gundobin N. V., Titov V. I., Pilipenko L. V.** Determination of the mass fraction of tantalum in alloys of the Fe – Ni – Co – Ta system / Tr. VIAM. 2015. N 6. P. 53 – 57 [in Russian].
7. **Pupyshev A. A., Danilova D. A.** The use of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for the analysis of materials and products of ferrous metallurgy / Analit. Kontrol'. 2007. Vol. 11. N 2 – 3. P. 131 – 181 [in Russian].
8. **Becker Yu.** Spectroscopy. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 527 p. [in Russian].
9. **Vinogradov A. P.** Analytical chemistry of niobium and tantalum. — Moscow: Nauka, 1971. — 351 p. [in Russian].
10. М 15-2019. Recommendation. General requirements for quantitative chemical analysis. — Yekaterinburg: ZAO "ISO", 2019. — 18 p. [in Russian].
11. М 24-2019. Recommendation. Certification of methods (methods) for measuring indicators of the composition and properties of metallurgical production facilities, industrial environmental control, monitoring of the state of the environment, chemical factors of the production environment. — Yekaterinburg: ZAO "ISO", 2019. — 64 p. [in Russian].
12. GOST R 50779.60-2017. Statistical methods. Application in verification of qualification by means of interlaboratory tests. — Moscow: Standartinform, 2017. — 61 p. [in Russian].