

УДК 543.054;543.423.1

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ В АНАЛИЗЕ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОНИОБИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© И. И. Черникова, Е. А. Томилина, В. А. Кукина, Т. Н. Ермолаева¹*Статья поступила 13 мая 2016 г.*

Описаны методики определения V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr в феррованадии и Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn в феррониобии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием микроволновой пробоподготовки. Установлены составы реакционных смесей для вскрытия проб ферросплавов и параметры микроволнового разложения в автоклавах. Правильность определения элементов подтверждена путем анализа стандартных образцов и сопоставлением с данными, полученными стандартными методами. Разработанные методики характеризуются высокой прецизионностью и позволяют более чем в три раза сократить продолжительность анализа.

Ключевые слова: феррованадий; феррониобий; микроволновый нагрев; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Ферросплавы широко применяют в металлургическом производстве для легирования высококачественных сталей [1]. Введение ниобия способствует повышению жаропрочности и жаростойкости, увеличению сопротивления интеркристаллитной коррозии стали [2], а ванадий уменьшает склонность к перегреву конструкционных сталей, повышает их прочность, не уменьшая при этом пластичности и ударной вязкости [3].

Кроме основных элементов, в феррованадии (FeV) и феррониобии (FeNb) нормируется содержание C, S, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr и C, S, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn, влияющих на качество и механические свойства стали соответственно. Так, например, титан, поглощая азот, уменьшает пластичность стали; фосфор, растворяясь в феррите, повышает ее хрупкость; марганец, образуя с серой сульфид марганца, снижает ее пластичность и вязкость, а медь и олово негативно влияют на качество поверхности стали при горячей обработке [2, 4]. Поэтому для анализа феррониобия и феррованадия наиболее перспективными являются многоэлементные методы анализа, такие как АЭС-ИСП.

В настоящее время в лабораториях металлургических предприятий используют методики АЭС-ИСП анализа ферросплавов, позволяющие определять не все нормируемые элементы (Si, Al, Mn, Cu в феррованадии и Si, Al, Ti в феррониобии) [5, 6]. В соответствии с указанными методиками растворение образцов феррованадия проводят в открытой системе, а в случае феррониобия используют микроволновую

подготовку проб. Для определения же остальных нормируемых элементов рекомендуются более длительные одноэлементные методы анализа — титриметрические (для определения V в FeV), гравиметрические (для определения суммарного количества Nb + Ta в FeNb), спектрофотометрические (P в FeV и P, Sn в FeNb) и атомно-абсорбционные (Cr в FeV) [7 – 12]. Таким образом, анализ феррованадия занимает примерно 26 ч, феррониобия — 48 ч. Общая продолжительность анализа ферросплавов, как правило, лимитируется стадией пробоподготовки. Вследствие гетерофазной структуры ферросплавов необходимо перед анализом переводить пробы в раствор. При использовании стандартных методик для растворения феррованадия и феррониобия требуются большие объемы кислот, а при определении фосфора и олова дополнительно рекомендуется сплавление. Для интенсификации процессов растворения перспективны методы разложения в автоклавах с применением микроволнового нагрева [13 – 15], повышающие производительность и экономичность анализа при определении всех требуемых элементов в одной пробе методом АЭС-ИСП [16 – 18]. При этом упрощается состав и минимизируется объем реакционной смеси и, как результат, уменьшается количество внесенных загрязнений, а применение закрытых автоклавов исключает потери летучих компонентов.

Цель настоящей работы — оптимизация условий микроволновой подготовки при определении V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr в феррованадии и Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn в феррониобии методом АЭС-ИСП для проведения

¹ Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия; e-mail: nsonslso@yandex.ru

входного контроля на предприятиях металлургической промышленности.

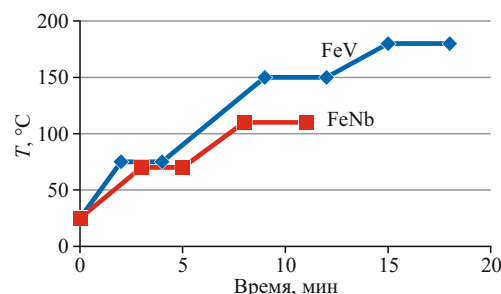
В качестве объектов исследования использованы следующие ферросплавы: феррованадий марок FeV80, ФВд40УО75; феррониобий марок ФН658, FERRONIOBIUM. Для контроля правильности определения нормируемых элементов применяли стандартные образцы феррованадия EURONORM-ZRM Nr 591-1; EURO-CRM 579-1 и феррониобия EURO-NORM-CRM 576-1.

Разложение проб ферросплавов проводили с применением азотной, серной (квалификации осч), хлороводородной, фтороводородной (квалификации хч) кислот («Реахим», Россия).

Переведение проб в раствор осуществляли с помощью микроволновой системы «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия) с роторными автоклавами высокого давления HPR-1000/10S (внутренний объем — 100 см³, рабочее давление — 100 атм). Навеску предварительно измельченного ферросплава (0,1000 г) переносили во фторопластовый стаканчик автоклава и после добавления реагентов для вскрытия пробы помещали в кожух, закрывали тefлоновыми крышками, устанавливали в сегмент ротора и герметизировали с помощью динамометрического ключа. Сегменты ротора с автоклавами размещали в микроволновой системе для разложения.

Анализ ферросплавов проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США).

С целью выбора условий пробоподготовки варьировали качественный и количественный состав реакционной смеси для разложения проб, а также парамет-



Температурно-временные параметры микроволнового нагрева при разложении проб феррониобия и феррованадия

ры микроволнового нагрева. Вследствие использования для растворения проб закрытых автоклавов значительное внимание уделяли минимизации объемов использованных кислотных смесей, чтобы исключить вероятность разгерметизации и обеспечить относительно невысокий солевой фон раствора. Поэтому при проведении исследований суммарный объем реакционной смеси не превышал 6 см³.

Выбор состава кислотных смесей, обеспечивающих полное разложение ферросплавов, осуществляли экспериментально с применением стандартных образцов феррованадия и феррониобия при температурах 100, 150 и 200 °C, визуальное контролируя полноту разложения проб и определяя в них нормируемые элементы методом АЭС-ИСП.

Для растворения феррониобия применяли кислотную смесь, содержащую 4 мл HNO₃ и 2 мл HF, позволяющую повысить интенсивность разложения силицидов и карбидов, присутствующих в пробе. Введение в смесь фтороводородной кислоты способствует количественному переведению в раствор ниобия и тантала в виде фторидных комплексов. Предва-

Таблица 1. Условия АЭС-ИСП анализа проб ферросплавов

Определяемый элемент	Объект анализа	Длина волны аналитической линии, нм	Параметры градуировочной функции		Диапазон градуировки, % масс.
			<i>b</i>	<i>a</i>	
Определение матричных компонентов, $I_{\text{отн}} = bC + a$, фактор разбавления 1:10 000					
V	FeV	214,009	0,2	—	0 – 85,0
Nb	FeNb	313,079	0,6	0,1	0 – 70,0
Определение примесных компонентов, $I = bC + a$, фактор разбавления 1:1000					
Si	FeV	251,611	2437	—	0 – 2,00
	FeNb		1932	82	0 – 5,0
Al	FeV	396,153	1490	0,4	0 – 4,00
	FeNb		3446	72	0 – 5,0
P	FeV	178,284	28 287	15	0 – 0,10
	FeNb		78	0,8	0 – 0,20
Mn	FeV	293,306	4563	—	0 – 5,0
Cu	FeV	324,754	8185	1	0 – 0,20
Cr	FeV	267,716	5777	7	0 – 2,00
Ti	FeNb	337,279	17 709	581	0 – 5,0
Ta	FeNb	226,230	1644	—	0 – 5,0
Sn	FeNb	189,989	539	—	0 – 0,50

рительная оценка результатов определения элементов в стандартных образцах методом АЭС-ИСП после микроволнового разложения при непрерывном нагревании показала, что полное переведение в раствор феррониобия достигается при температуре 150 °С.

Для растворения проб феррованадия в открытых системах при определении Si, Al, Mn и Cu рекомендуется кислотная смесь на основе хлороводородной и азотной кислот [5], а при определении V, P и Cr в смесь дополнительно включают серную и фтороводородную кислоты [7, 9, 12]. Экспериментальные исследования показали, что при растворении феррованадия в автоклаве в условиях микроволнового нагрева можно исключить из смеси серную кислоту, которая может способствовать образованию осадка кремниевой кислоты и, следовательно, потерям кремния, и уменьшить содержание фтороводородной кислоты. Поскольку в феррованадии содержание углерода не превышает 1 %, возможно также и уменьшение содержания азотной кислоты в кислотной смеси. Полное количественное переведение в раствор феррованадия наблюдается при применении смеси 3 мл HCl, 1,5 мл HNO₃ и 0,5 мл HF при непрерывном нагреве до 200 °С, что связано с присутствием в исследуемых образцах трудно разлагаемых соединений марганца и хрома.

На полноту растворения ферросплавов существенно влияет режим увеличения температуры в автоклаве — резкое увеличение температуры приводит к существенному увеличению давления внутри него и разгерметизации, что сопровождается потерей летучих компонентов, а медленный нагрев увеличивает продолжительность пробоподготовки. Поэтому нагрев проб ферросплавов осуществляли в несколько этапов

(см. рисунок). Продолжительность достижения промежуточных температур варьировали от 1 до 5 мин в зависимости от получаемых результатов. Затем для поддержания постоянного давления в автоклаве пробу выдерживали при этой температуре в течение 2–3 мин, что позволило снизить максимальную температуру нагрева при растворении феррованадия с 200 до 180 °С, а при растворении феррониобия — со 150 до 110 °С. Анализ температурно-временных параметров нагрева показал, что разложение феррониобия занимает 11 мин (см. рисунок) при двукратном подъеме температуры со скоростью 23 °С/мин и выдерживании при 70 °С в течение 2 мин, а при 110 °С — 3 мин. Для разложения проб феррованадия оптимальным является трехстадийный нагрев: до 100 °С со скоростью 25 °С/мин и уменьшение скорости нагрева на последующих стадиях до 15 и 10 °С/мин соответственно, что способствует полному переведению образца в раствор (см. рисунок).

Длины волн выбранных аналитических линий для определения элементов методом АЭС-ИСП приведены в табл. 1. Главным критерием выбора являлось значение интенсивности аналитического сигнала, а также отсутствие значимых спектральных наложений. Так, при анализе феррованадия влияние V (251,612 нм), Fe (251,625 нм) и Mo (251,611 нм) на результаты определения Si (251,611 нм) оказалось незначимым вследствие малых значений интенсивности линий мешающих элементов, а при анализе феррониобия W (226,230 нм) не мешает определению Ta (226,230 нм) из-за невысоких содержаний вольфрама в пробе.

Таблица 2. Результаты анализа CO FeV и FeNb ($n = 11$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Объект анализа	СО	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
			аттестованное	найденное		
V	FeV	591-1	79,72	79,97 ± 0,42	0,008	1,97
		579-1	47,32	47,15 ± 0,26	0,008	2,17
Nb	FeNb	576-1	62,87	63,02 ± 0,29	0,007	1,72
Si	FeV	591-1	0,847	0,832 ± 0,024	0,04	2,07
		579-1	1,89	1,92 ± 0,05	0,04	1,99
	FeNb	576-1	1,04	1,06 ± 0,04	0,06	1,66
		591-1	3,19	3,25 ± 0,09	0,04	2,21
Al	FeNb	576-1	1,86	1,90 ± 0,07	0,05	1,90
		591-1	0,0299	0,0303 ± 0,0011	0,05	1,21
P	FeV	579-1	0,093	0,091 ± 0,003	0,05	2,21
		576-1	0,064	0,063 ± 0,002	0,05	1,66
Mn	FeV	591-1	0,307	0,312 ± 0,007	0,03	1,52
		579-1	0,365	0,369 ± 0,005	0,02	1,89
Cu	FeV	591-1	0,0596	0,0601 ± 0,0020	0,05	0,83
Cr	FeV	579-1	0,289	0,293 ± 0,007	0,04	1,90
Ti	FeNb	576-1	0,567	0,574 ± 0,012	0,03	1,93
Ta	FeNb	576-1	3,85	3,88 ± 0,05	0,02	1,99
Sn	FeNb	576-1	0,344	0,347 ± 0,007	0,03	1,42

Для определения ванадия и ниобия в пробах ферросплавов использовали метод внутреннего стандарта, который позволяет существенно повысить прецизионность результатов анализа. Была изучена возможность применения Cd ($\lambda = 214,438$ нм) и Y ($\lambda = 224,906$ нм) в качестве внутренних стандартов при анализе ферросплавов. Относительное стандартное отклонение при определении ванадия в СО EURO-

NORM-ZRM № 591-1 с применением внутреннего стандарта снизилось с 0,015 до 0,004 (кадмий) и 0,001 (иттрий), а при определении ниобия в СО EURO-NORM-CRM 576-1 — с 0,088 до 0,003 (Cd) и 0,017 (Y). Поэтому при определении ванадия было рекомендовано применять в качестве внутреннего стандарта иттрий, а при определении ниобия — кадмий.

Таблица 3. Результаты определения элементов в FeV и FeNb стандартными методами по ГОСТ и по разработанным методикам ($n = 11$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,23$; $F_{\text{табл}} = 2,98$)

Образец	Стандартный метод*		АЭС-ИСП		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Ванадий						
FeV80	79,2 ± 0,4	0,008	79,5 ± 0,4	0,008	0,95	1,16
ФВДУО45	47,0 ± 0,3	0,009	47,1 ± 0,3	0,009	0,59	1,07
Суммарное содержание ниобия и тантала						
ФН658	57,1 ± 0,3	0,008	Nb: 56,9 ± 0,3 Ta: 0,242 ± 0,005	0,007 0,03	0,55	1,23
Ferroniobium	66,2 ± 0,5	0,01	Nb: 65,8 ± 0,4 Ta: 0,453 ± 0,009	0,009 0,03	1,06	1,64
Кремний						
FeV80	0,87 ± 0,03	0,05	0,88 ± 0,03	0,05	0,51	1,15
ФВДУО45	1,75 ± 0,05	0,04	1,77 ± 0,05	0,04	0,69	1,09
ФН658	0,82 ± 0,02	0,03	0,81 ± 0,02	0,04	0,91	1,00
Ferroniobium	0,70 ± 0,02	0,04	0,69 ± 0,02	0,04	1,36	1,11
Алюминий						
FeV80	1,06 ± 0,04	0,06	1,03 ± 0,03	0,05	1,33	1,33
ФВДУО45	0,102 ± 0,003	0,04	0,104 ± 0,003	0,04	1,05	1,00
ФН658	2,75 ± 0,08	0,04	2,72 ± 0,08	0,04	0,61	1,14
Ferroniobium	1,22 ± 0,04	0,04	1,24 ± 0,04	0,04	0,90	1,00
Фосфор						
FeV80	0,045 ± 0,002	0,05	0,046 ± 0,002	0,05	0,43	1,15
ФВДУО45	0,055 ± 0,002	0,05	0,055 ± 0,002	0,04	0,19	1,44
ФН658	0,139 ± 0,002	0,02	0,138 ± 0,002	0,02	0,55	1,00
Ferroniobium	0,145 ± 0,002	0,02	0,146 ± 0,002	0,02	0,35	1,31
Марганец						
FeV80	1,85 ± 0,04	0,03	1,82 ± 0,04	0,03	1,26	1,31
ФВДУО45	2,91 ± 0,05	0,02	2,89 ± 0,05	0,02	0,66	1,18
Медь						
FeV80	0,073 ± 0,002	0,05	0,072 ± 0,002	0,05	0,55	1,19
ФВДУО45	0,196 ± 0,005	0,04	0,192 ± 0,004	0,03	1,39	1,56
Хром						
FeV80	0,244 ± 0,007	0,04	0,245 ± 0,006	0,04	0,25	1,06
ФВДУО45	0,229 ± 0,006	0,03	0,224 ± 0,006	0,04	1,38	1,15
Титан						
ФН658	0,43 ± 0,01	0,03	0,44 ± 0,01	0,03	0,83	1,23
Ferroniobium	0,86 ± 0,01	0,02	0,86 ± 0,01	0,02	0,90	1,00
Олово						
ФН658	0,0132 ± 0,0004	0,05	0,0135 ± 0,0004	0,04	1,26	1,31
Ferroniobium	0,068 ± 0,002	0,03	0,068 ± 0,002	0,03	0,65	1,15

* В FeV ванадий определяли потенциометрически (ГОСТ 13217.1); кремний — гравиметрически (ГОСТ 13217.4); хром — титриметрически (ГОСТ 13217.8); алюминий — атомно-абсорбционным методом (ГОСТ 13217.7); фосфор, марганец и медь — фотометрическим методом (ГОСТ 13217.5, 13217.6, 13217.9); в FeNb суммарную концентрацию ниобия и тантала, кремний — гравиметрически (ГОСТ 15933.5, 15933.4); алюминий — комплексонометрическим титрованием (ГОСТ 15933.7); фосфор, титан и олово — фотометрическим методом (ГОСТ 15933.3, 15933.8, 15933.14).

При выборе параметров атомно-эмиссионного спектрометра по отношению интенсивностей линий Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм [19, 20] оценили устойчивость плазмы при варьировании высокочастотной мощности от 750 до 1300 Вт и потока распылителя от 0,25 до 0,75 л/мин. Было установлено, что при мощности 950 Вт и скорости потока распылителя 0,5 л/мин отношение интенсивностей линий магния >10 , что свидетельствует о минимизации несектральных матричных эффектов.

Для построения градуировочных графиков измеряли абсолютные (для примесных элементов) и относительные (для матричных элементов) интенсивности излучения в контрольном и пяти модельных растворах (см. табл. 1). Экспериментально установлено, что при определении матричных элементов в ферросплавах зависимость относительной интенсивности спектральных линий от концентрации становится линейной при разбавлении 1:10 000 ($r > 0,999$), а при определении примесных компонентов максимальное значение коэффициента корреляции ($r \geq 0,998$) линейной зависимости абсолютной интенсивности от концентрации наблюдается при разбавлении пробы 1:1000 (см. табл. 1).

Правильность определения нормируемых элементов оценивали путем анализа СО. Сопоставление рассчитанных значений критерия Стьюдента $t_{\text{экс}}$ с табличным значением $t_{\text{табл}} = 2,23$ указывает на отсутствие систематической погрешности [21] и позволяет сделать вывод об отсутствии потерь на стадии подготовки пробы (табл. 2).

Разработанные методики анализа феррованадия и феррониобия были применены для анализа реальных производственных образцов ферросплавов (табл. 3). Результаты анализа сопоставлены с данными, полученными стандартными методами. Применение критерия Фишера не выявило значимых расхождений

дисперсий, а проверка правильности определения по модифицированному тесту Стьюдента показала отсутствие систематической погрешности.

Как видно из результатов (см. табл. 3), разработанные методики АЭС-ИСП анализа ферросплавов после микроволнового разложения в автоклавах позволяют определять все нормируемые элементы, характеризуются высокой прецизионностью и правильностью. Общая продолжительность анализа, включающая переведение пробы в раствор и определение методом АЭС-ИСП, по сравнению с применяемыми на практике методиками сокращается в три и шесть раз для феррованадия и феррониобия соответственно (табл. 4). Применение разработанной методики анализа феррониобия также позволяет проводить раздельное определение ниобия и тантала.

Таким образом, разработанные методики могут быть рекомендованы для определения V, Si, Al, P, Mn, Cu, Cr в феррованадии и Nb, Si, Al, P, Ti, Ta, Sn — в феррониобии в нормируемых диапазонах концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизин В. Г. Ферросплавы. Справочник. — М.: Металлургия, 1992. — 413 с.
2. Хайстеркамп Ф., Хулка К., Матросов Ю. Н. и др. Ниобийсодержащие низколегированные стали. — М.: Интермет инжиниринг, 1999. — 90 с.
3. Голиков И. Н., Гольдштейн М. И., Мурзин И. И. Ванадий в стали. — М.: Металлургия, 1996. — 291 с.
4. Totten G. E. (ed.). Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. — Taylor and Francis Group, 2006. — 820 p.
5. АМ 05757665-72-309-2009. МКХА феррованадия. Определение массовой доли алюминия, марганца, меди и кремния атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле, ФР.1.31.2006.02926.
6. АМ 05757665-072-359-2010. МКХА феррониобия. Определение массовых долей алюминия, кремния и титана атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при входном контроле, ФР.1.31.2011.09353.
7. АМ 05757665-72-332-2009. МКХА феррованадия. Определение массовой доли ванадия титриметрическим методом при входном контроле, ФР.1.31.2009.05905.
8. ГОСТ 15933.5-90. Феррониобий. Метод определения суммы ниобия и тантала. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 6 с.
9. ГОСТ 13217.5-90. Феррованадий. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 8 с.
10. ГОСТ 15933.3-90. Феррониобий. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 6 с.
11. ГОСТ 15933.14-70. Феррониобий. Метод определения содержания олова. — М.: Изд-во стандартов, 1970. — 5 с.
12. ГОСТ 13217.8-90. Феррованадий. Метод определения хрома. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 8 с.
13. Кубракова И. В., Торпченко Е. С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях / Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524 – 534.
14. Загвоздкина Т. Н., Карачевцев Ф. Н., Дворецков Р. М. и др. Определение кремния в алюминиевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой подготовкой URL: <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/754.pdf>
15. 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.
16. Якубенко Е. В., Войткова З. А., Черникова И. И. и др. Микроволновая пробоподготовка для определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W

Таблица 4. Продолжительность анализа ферросплавов по разработанным и стандартным методикам (при анализе пяти проб)

Образец	Определяемый элемент	Продолжительность анализа, ч		
		Стандартные методики	Разработанные методики	
FeV	V	8	26	8
	Si	6		
	Al			
	Mn			
	Cu			
	P	8		
	Cr	4		
FeNb	Nb + Ta	24	48	8
	Si	6		
	Al			
	Ti			
	P	8		
	Sn	10		

методом АЭС-ИСП в конструкционных сталях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 12 – 15.

17. **Бабичева Е. А., Браккер Е. П., Кофанова Т. А. и др.** Определение тантала в сплавах на никелевой основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 26 – 27.
18. **Grebneva O. N., Kubrakova I. V., Kudinova T. F., et al.** ICP-AES determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides after microwave-assisted dissolution / Spectrochim. Acta. Part B. 1997. Vol. 52. P. 1151 – 1159.
19. **Майорова А. В., Печищева Н. В., Шуныев К. Ю. и др.** Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 2. С. 136 – 149.
20. **Mermet J. M.** Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P. 85 – 94.
21. **Дёрффель К.** Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 383 с.

REFERENCES

1. **Mizin V. G.** Ferrosplavy. Spravochnik [Ferrosplav. Reference book]. — Moscow: Metallurgiya, 1992. — 413 p. [in Russian].
2. **Khaisterkamp F., Khulka K., Matrosov Yu. N., et al.** Niobiisoderzhashchie nizkolegirovannye stali [Niobium-containing low-alloy steel]. — Moscow: Intermet inzhiniring, 1999. — 90 p. [in Russian].
3. **Golikov I. N., Gol'dshtein M. I., Murzin I. I.** Vanadii v stali [Vanadium in steel]. — Moscow: Metallurgiya, 1996. — 291 p. [in Russian].
4. **Totten G. E.** (ed.). Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. — Taylor and Francis Group, 2006. — 820 p.
5. AM 05757665-72-309–2009. MKKhA ferrovanadiya. Opredelenie mas-sovoi doli alyuminiya, margantsa, medi i kremniya atomno-émissiionnym metodom s induktivno-svyazannoi plazmoi pri vkhodnom kontrole [MQCA of ferrovanadium. Determination of the mass fraction of aluminum, manganese, copper and silicon by the atomic emission method with an inductively coupled plasma an input control], FR.1.31.2006.02926 [in Russian].
6. AM 05757665-072-359–2010. MKKhA ferroniobiya. Opredelenie mas-sovykh dolei alyuminiya, kremniya i titana atomno-émissiionnym metodom s induktivno-svyazannoi plazmoi pri vkhodnom kontrole [MQCA of ferroniobium. Determination of the mass fraction of aluminum, silicon and titanium by the atomic emission method with an inductively coupled plasma an input control], FR.1.31.2011.09353 [in Russian].
7. AM 05757665-72-332–2009. MKKhA ferrovanadiya. Opredelenie mas-sovoi doli vanadiya titrimetricheskim metodom pri vkhodnom kontrole [MQCA ferrovanadium. Determination of the mass fraction of vanadium titrimetrically an input control], FR.1.31.2009.05905 [in Russian].
8. RF State Standard GOST 15933.5–90. Ferroniobii. Metod opredeleniya summy niobiya i tantala [Ferroniobium. The method of determining the amount of niobium and tantalum]. — Moscow: Izd. standartov, 1990. — 6 p. [in Russian].
9. RF State Standard GOST 13217.5–90. Ferrovanadii. Metod opredeleniya fosfora [Ferrovanadium. Method for determination of phosphorus]. — Moscow: Izd. standartov, 1990. — 8 p. [in Russian].
10. RF State Standard GOST 15933.3–90. Ferroniobii. Metod opredeleniya fosfora [Ferroniobium. Method for determination of phosphorus]. — Moscow: Izd. standartov, 1990. — 6 p. [in Russian].
11. RF State Standard GOST 15933.14–70. Ferroniobii. Metod opredeleniya soderzhaniya olova [Ferroniobium. Method for the determination of tin content]. — Moscow: Izd. standartov, 1970. — 5 p. [in Russian].
12. RF State Standard GOST 13217.8–90. Ferrovanadii. Metod opredeleniya khroma [Ferrovanadium. Method for determination of chromium]. — Moscow: Izd. standartov, 1990. — 8 p. [in Russian].
13. **Kubrakova I. V., Toropchenova E. S.** Microwave sample preparation for geochemical and ecological / J. Anal. Chem. 2013. Vol. 68. N 6. P. 467 – 476.
14. **Zagvozdskina T. N., Karachevtsev F. N., Dvoretzky R. M., et al.** Opredelenie kremniya v alyuminiyevykh splavakh metodom AES-ISP v sochetanii s mikrovolnovoi podgotovkoi [Determination of silicon in aluminum alloys by ICP-AES combined with microwave preparation]. <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/754.pdf>
15. **Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N.** Microwave sample preparation of facing materials for analysis using the method of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 15. P. 1623 – 1626.
16. **Yakubenko E. V., Voikova Z. A., Chernikova I. I., et al.** Microwave sample preparation for detection of Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu and W using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in engineering steels / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 14. P. 1370 – 1374.
17. **Babicheva E. A., Brakker E. P., Kofanova T. A., et al.** Opredelenie tantala v splavakh na nikelovoi osnove metodom atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Determination of tantalum in nickel-based alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 9. P. 26 – 27 [in Russian].
18. **Grebneva O. N., Kubrakova I. V., Kudinova T. F., et al.** ICP-AES determination of trace elements in niobium, tantalum and their oxides after microwave-assisted dissolution / Spectrochim. Acta. Part B. 1997. Vol. 52. P. 1151 – 1159.
19. **Maierova A. V., Pechishcheva N. V., Shunayev K. Yu., et al.** Razrabotka metodiki ISP-AES opredeleniya vol'frama v ferrovolfra-me s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya [Development of the tungsten icp-aes determination in ferrotungsten procedure using thermodynamic modeling] / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 2. P. 136 – 149 [in Russian].
20. **Mermet J. M.** Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics / Anal. Chim. Acta. 1991. Vol. 250. P. 85 – 94.
21. **Dörffel K.** Statistika v analiticheskoi khimii [Statistics in analytical chemistry]. — Moscow: Mir, 1994. — 383 p. [Russian translation].