

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17

УДК (UDC) УДК 543.054;543.423

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ФЕРРОВОЛЬФРАМА, СИЛИКОКАЛЬЦИЯ И ФЕРРОБОРА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **Инна Игоревна Черникова, Ульяна Александровна Остроухова,
Татьяна Николаевна Ермолаева**

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

Статья поступила 4 августа 2017 г.

Разработаны способы микроволновой подготовки проб ферросплавов для последующего определения W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As и Sn в ферровольфраме; Si, Ca, Al и P в силикокальции и B, Al, Si, Cu и P в ферроборе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), позволяющие существенно сократить продолжительность анализа и повысить его рентабельность. Предложены составы кислотных смесей для разложения ферросплавов и режимы микроволнового нагрева, обеспечивающие полное переведение в раствор образцов, исключающие разгерметизацию автоклавов и позволяющие определять все нормируемые элементы. Правильность определения подтверждена путем анализа стандартных образцов и сопоставлением с результатами определения в соответствии с ГОСТ. Предложенные методики позволяют сократить продолжительность пробоподготовки до нескольких часов, а общее время анализа — в 9 – 18 раз.

Ключевые слова: ферровольфрам; силикокальций; ферробор; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

MICROWAVE SAMPLE PREPARATION IN ANALYSIS OF FERROTUNGSTEN, SILICOCALCIUM, AND FERROBORON BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© **Inna I. Chernikova, Ul'yana A. Ostroukhova, and Tat'yana N. Ermolaeva**

Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia; e-mail: nsonslso@yandex.ru

Submitted August 4, 2017.

We developed methods of microwave sample preparation of ferroalloys for subsequent determination of W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As, and Sn in ferrotungsten; Si, Ca, Al, and P in silicocalcium and B, Al, Si, Cu and P in a ferrobore using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The developed methods provide significant shortening of the procedure and increase in the profitability of the analysis. Specified compositions of the acid mixtures for decomposition of ferroalloys and regimes of microwave heating provide complete conversion of the samples into the solution, exclude autoclave leakage and allow determination of all rated elements. Correctness of the determination is confirmed by analysis of standard samples and comparison with the results of the determination in accordance with GOST. The proposed methods shorten the duration of sample preparation to several hours and total time of analysis by 9 – 18 times.

Keywords: ferrotungsten; silicocalcium; ferrobore; microwave sample preparation; inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy.

Ферросплавы широко применяют в металлургии для легирования элементов, раскисления сталей, а также удаления растворенного кислорода из расплавленного металла. Ферровольфрам используют при легировании магнитных, жаропрочных и конструкционных сталей для увеличения их прочности, твердости и износостойкости

[1], силикокальций находит применение для раскисления и десульфурации расплавленных металлов, а также для графитизации чугуна [2], ферробором легируют и модифицируют стали и цветные сплавы в целях повышения пределов прочности и текучести, ударной вязкости, а также улучшения свариваемости нержавеющей ста-

лей [3]. Широкое применение ферросплавов обуславливает необходимость определения нормируемых ГОСТ элементов [4 – 6], как основных, так и примесных, которые могут оказывать негативное влияние на свойства стали.

В настоящее время для анализа исследуемых ферросплавов ГОСТ рекомендованы титриметрические, гравиметрические, фотометрические и атомно-абсорбционные методы [7 – 23], характеризующиеся значительной продолжительностью. Они включают многостадийную подготовку пробы, зачастую требующую разделения и маскирования мешающих компонентов, перевода аналита в нужную степень окисления или форму, удобную для определения. Достойную альтернативу стандартным методам представляет метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), который позволяет определять большое число элементов в широком диапазоне концентраций в пробах металлургического производства [24 – 27] и характеризуется экспрессностью и высокой прецизионностью [28].

Вследствие неоднородности состава ферросплавов перед анализом требуется их переведение в раствор. Именно эта стадия существенно увеличивает продолжительность анализа и ухудшает его метрологические характеристики из-за возможных потерь определяемых элементов. Кроме того, применяемые на практике в лабораториях металлургических предприятий стандартные методики ориентированы, как правило, на определение одного элемента, что учитывается при описании приемов перевода проб в раствор. Например, для разложения ферровольфрама при определении кремния и меди ГОСТ рекомендовано предварительное прокаливание пробы и растворение в смеси HCl и HNO_3 [8, 14], а для определения молибдена и мышьяка — сплавление с пероксидом натрия с последующим выщелачиванием [9, 12], что приводит к выпадению в осадок вольфрамовой кислоты и требует применения дополнительных реагентов. Для определения вольфрама, марганца, фосфора, олова в ферровольфраме и кальция, алюминия, фосфора в силикокальции пробу ферросплава растворяют в открытых платиновых чашках в смеси HF и HNO_3 при нагревании [7, 10, 11, 13, 16 – 18], что может приводить к потерям кремния в виде летучего соединения. Для определения кремния в силикокальции пробу сплавляют с KOH [15]. Данный процесс с последующим выщелачиванием отрицательно сказывается на скорости разложения пробы. Для разложения ферробора при определении меди и фосфора ГОСТ рекомендовано растворение пробы в смеси HNO_3 , HF и

HClO_4 в открытых системах [22, 23], что может быть причиной потерь бора и кремния в виде летучих соединений. Наиболее эффективный вариант разложения, используемый при определении бора, алюминия и кремния, — это сплавление пробы ферробора с пероксидом натрия [19 – 21], что может сопровождаться воспламенением сплава.

Таким образом, способы пробоподготовки ферросплавов для определения отдельных элементов требуют больших затрат времени и значительного количества реактивов, поэтому существует необходимость разработки универсального способа разложения исследуемых ферросплавов, исключающего потери и позволяющего определять все нормируемые элементы в пробе. Для интенсификации процесса разложения целесообразно проводить его в автоклавах при микроволновом (МВ) нагреве. Это исключает потери летучих компонентов, минимизирует объемы применяемых кислот, уменьшает количество внесенных загрязнений, а также существенно увеличивает скорость и полноту перевода образца в раствор.

Цель настоящей работы — разработка способов микроволновой подготовки проб ферровольфрама, силикокальция и ферробора для многоэлементного прецизионного анализа методом АЭС-ИСП.

В качестве объектов исследования выбраны следующие ферросплавы: ферровольфрам марок ФВ65 и ФВ70; силикокальций марок СК-15, СК-30 и проволока с наполнителем «силикокальций»; ферробор марки ФБ12. Для контроля правильности разработанных методик применяли ГСО Ф186 (состава ферровольфрама), Ф266 (состава силикокальция); Ф216 и Ф22в (состава ферробора).

В работе использовали азотную, плавиковую, соляную, хлорную (HCl) и борную (H_3BO_3) кислоты без предварительной очистки.

Разложение ферросплавов осуществляли с помощью микроволновой системы Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS (Италия) с 10 автоклавами высокого давления (HPR) — реакционными сосудами из тефлона внутреннего объема 100 см^3 с рабочим давлением 100 атм. Изменение температуры внутри автоклава контролировали с помощью оптоволоконного зонда АТС-400. Для надежной герметизации реакционных сосудов использовали динамометрический ключ.

Для деструкции проб ферросплавов в условиях МВ-нагрева необходимо составить реакционную смесь с применением минимального количества кислот малой плотности, обеспечивающую перевод в раствор при повышенных темпе-

ратуре и давлении всех нормируемых элементов пробы. Влияние состава кислотных смесей на полноту разложения проб ферросплавов исследовали с применением стандартных образцов ферросплавов ($m_n = 0,1000$ г) при температурах 100, 150 и 200 °С, визуальную контролируя полноту разложения проб и определяя в них нормируемые элементы методом АЭС-ИСП.

Для растворения ферровольфрама применяли смесь азотной и плавиковой кислот. Опытным путем установлено, что полное количественное переведение ферросплава в раствор происходит при использовании смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ в соотношении 2:1 при одностадийном нагреве автоклава до 95 °С со скоростью 23 °С/мин и выдерживании при максимальной температуре в течение 5 мин (табл. 1). Введение в смесь плавиковой кислоты препятствует выпадению осадка вольфрамовой кислоты при повышении температуры за счет образования фторидных комплексов вольфрама.

Ранее для разложения силикатных материалов рекомендована одностадийная обработка образцов смесью HCl , HF и H_3BO_3 в условиях микроволнового нагрева [29]. Образующаяся непосредственно в реакционном сосуде HBF_4 способствует удерживанию кремния в растворе и предотвращает выпадение в осадок фторидных комплексов кальция и алюминия. Поскольку силикокальций содержит значительные количества Si (более 50 % масс.) и Ca (более 15 % масс.), для полного переведения проб в раствор предложено изменить качественный и количественный состав кислотной смеси и температурно-временные параметры растворения. Экспериментально установлено, что для растворения производственных образцов силикокальция, характеризующихся высокой неоднородностью, необходимо дополнить реакционную смесь азотной кислотой. Лучшие результаты при деструкции SiCa получены при применении кислотной смеси следующего состава: 2 г H_3BO_3 , $\text{HCl} + \text{HF} + \text{HNO}_3$ (7:7:4). Разложение силикокальция при температуре 200 °С приводит к вскрытию автоклава из-за повышенного давления насыщенного пара, а при нагревании до 100 °С проба не разлагается полностью, поэтому осуществляли двухступенчатый нагрев автоклава до 140 °С с выдерживанием при максимальной температуре в течение 3 мин (см. табл. 1).

Поскольку ферробор содержит значительные количества не только бора, но также кремния и алюминия, в кислотную смесь для растворения включали HCl , HNO_3 , HF и HClO_4 (применение борной и фосфорной кислот исключено из-за необходимости определения бора и фосфора в ферросплаве). Использование указанной смеси в со-

отношении 1:1:1:1 позволяет полностью количественно перевести пробу ферробора в раствор при трехступенчатом нагреве автоклава до 195 °С и выдерживании при максимальной температуре в течение 6 мин (см. табл. 1).

При выборе параметров атомно-эмиссионного спектрометра оценили интенсивности линий Mg II 280,270 нм и Mg I 285,213 нм [30] 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 1150 Вт и скорости потока распылителя 0,6 л/мин достигается уровень соотношения интенсивностей линий магния >10 , что свидетельствует о минимизации неспектральных матричных эффектов.

Аналитические линии определяемых элементов и линии внутреннего стандарта выбирали с учетом характера возбуждения спектральных линий (атомные/ионные), их интенсивности и отсутствия значимых спектральных наложений, которые выявляли при анализе водных растворов, содержащих определяемый элемент в минимальной концентрации, а матричные и сопутствующие элементы — в максимальной. Отмечены незначимые спектральные наложения линий железа 251,625, 324,739, 178,674, 396,114, 259,370 и 202,075 нм на линии определяемых элементов: Si 251,610, Cu 324,754, P 178,766, Al 396,152, Mn 259,373, Mo 202,030 нм. Использование современного атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) позволяет одновременно измерять интенсивности нескольких спектральных линий нормируемых элементов в исследуемом образце, что улучшает метрологические характеристики анализа и повышает надежность определения. Для улучшения правильности определения макрокомпонентов ферросплавов также использовали метод внутреннего стандарта. Изучили возможность использования иттрия и кадмия в качестве вну-

Таблица 1. Условия микроволнового нагрева при разложении проб ферровольфрама, силикокальция и ферробора

Ферросплав	Шаг	Продолжительность, мин		Температура, °С
		Нагрев	Выдержка при заданной температуре	
FeW	1	3	5	95
SiCa	1	2	3	75
	2	4	3	140
FeB	1	2	2	75
	2	2,5	2	140
	3	2,5	6	195

тренных стандартов. Элемент сравнения выбирали исходя из наименьшего значения среднеквадратичного отклонения при анализе ГСО методом АЭС-ИСП с учетом выбранных аналитических линий (табл. 2). Таким образом, при определении кальция и кремния в силикокальции, вольфрама в ферровольфраме, бора и алюминия в ферроборе рекомендовано в качестве внутреннего стандарта использовать кадмий.

При построении градуировочных характеристик для определения вольфрама, кальция, кремния, бора, алюминия, фосфора и меди использовали зависимость суммарной интенсивности двух аналитических линий от концентрации. Для остальных элементов применение такого приема приводило к уменьшению коэффициентов корреляции градуировочных функций, поэтому их строили по одной аналитической линии. Для построения градуировочных графиков в координатах $I_{\text{элемента}} - C$ (% масс.) или $I_{\text{элемента}}/I_{\text{Cd}} - C$ (% масс.) (табл. 3) методом варьирования навески использовали стандартные образцы Ф33а (состава ферровольфрама), Ф25б (состава силикокальция), Ф21а и Ф22б (состава ферробора).

Значения коэффициентов корреляции градуировочных функций для всех определяемых элементов ($r \geq 0,997$) свидетельствуют о линейном характере зависимости при разбавлении пробы 1:500 для ферровольфрама, 1:1000 для силикокальция и ферробора (см. табл. 3).

Правильность определения элементов проверяли путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов. Сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями (табл. 4). Значения относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,06) свидетельствуют об отсутствии потерь при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

Правильность определения элементов проверяли путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов. Сопоставление табличных и рассчитанных коэффициентов Стьюдента не выявило значимых различий между аттестованными и найденными значениями (табл. 4). Значения относительного стандартного отклонения s_r (0,01 – 0,06) свидетельствуют об отсутствии потерь при микроволновой подготовке проб ферросплавов.

Таблица 2. Значения среднеквадратичного отклонения при определении макрокомпонентов в ГСО методом АЭС-ИСП при использовании различных внутренних стандартов

Внутренний стандарт	Ферровольфрам		Силикокальций				Ферробор			
	W 207,9 нм	W 265,7 нм	Ca 315,8 нм	Ca 318,1 нм	Si 212,4 нм	Si 251,6 нм	B 208,8 нм	B 208,9 нм	Al 309,2 нм	Al 396,1 нм
—	0,0122	0,0098	0,0043	0,0036	0,0039	0,0092	0,0283	0,0275	0,0180	0,0182
Cd	0,0005	0,0022	0,0039	0,0025	0,0023	0,0035	0,0014	0,0020	0,0084	0,0029
Y	0,0046	0,0103	0,0051	0,0094	0,0367	0,0128	0,0095	0,0103	0,0099	0,0075

Таблица 3. Условия АЭС-ИСП анализа проб ферросплавов

Элемент	Объект анализа	Длины волн аналитических линий, нм	Коэффициенты градуировочной зависимости		Линейный динамический диапазон	Коэффициент корреляции
			<i>b</i>	<i>a</i>		
<i>I</i> _{элемента} / <i>I</i> _{Cd} = <i>bC</i> + <i>a</i>						
W	FeW	207,911; 265,738	0,042	0,021	0 – 78,10	0,999
Ca	SiCa	315,887; 318,128	2,348	–0,639	0 – 41,00	0,997
Si	SiCa	212,412; 251,611	0,703	0,487	0 – 77,25	0,999
B	FeB	208,893; 208,959	0,113	0,020	0 – 20,9	0,999
Al	FeB	309,271; 396,152	4,662	0,359	0 – 9,493	0,999
<i>I</i> _{элемента} = <i>bC</i> + <i>a</i>						
Si	FeW	212,412; 251,611	2206	13,01	0 – 0,71	0,999
	FeB	212,412; 251,611	7370	951,4	0 – 9,581	0,999
P	FeW	177,495; 178,766	504,7	1,127	0 – 0,053	0,999
	SiCa	177,495; 178,766	170,7	0,116	0 – 0,02	0,999
	FeB	177,495; 178,766	214,9	0,740	0 – 0,023	0,998
Al	SiCa	308,215; 309,271	570,4	71,95	0 – 1,32	0,998
Cu	FeW	324,754; 327,396	6411	–6,143	0 – 0,14	0,999
	FeB	327,396	24 049	49,47	0 – 4,136	0,999
Mo	FeW	202,030	1767	–87,76	0 – 5,12	0,998
Mn		259,373	8639	224,9	0 – 1,04	0,999
As		189,042	1627	0,673	0 – 0,056	0,998
Sn		189,989	360,6	0,195	0 – 0,047	0,999

Методики АЭС-ИСП анализа с микроволновой пробоподготовкой апробированы при анализе производственных образцов ферросплавов. Результаты определения нормируемых элементов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными стандартными методами. Сравнение дисперсий с применением критерия Фишера не показало значимых расхождений, что свидетельствует о случайном характере различия в воспроизводимости стандартных и разработанных методик. При проверке правильности определения по модифицированному тесту Стьюдента установлены равнозначность полученных данных и отсутствие систематической погрешности (табл. 5).

Как видно из приведенных результатов (см. табл. 4, 5), разработанные способы микроволнового разложения и анализа ферросплавов методом АЭС-ИСП характеризуются хорошими метрологическими показателями, сопоставимыми со стандартными методиками, и позволяют проводить одновременное определение всех нормируемых элементов в пробе. Кроме того, применение разработанных методик приводит к сокращению перечня и объема применяемых реактивов, значительному уменьшению продолжительности пробоподготовки (до 3 – 5 ч) и суммарного времени анализа ферровольфрама в 18 раз, силикокальция — в 9 раз, ферробора — в 10 раз по сравнению с используемыми в настоящее время методиками.

Таким образом, разработанные методики АЭС-ИСП анализа ферросплавов после микроволнового разложения проб в автоклавах, характеризующиеся высокой прецизионностью и правильностью, могут быть рекомендованы для определения W, Mo, Mn, Si, P, Cu, As и Sn в ферровольфраме, Si, Ca, Al и P в силикокальции и В, Al, Si, Cu и P в ферроборе.

ЛИТЕРАТУРА

1. ООО РФНК. Рудная ферроникелевая компания. URL: <http://www.rfnk.ru/products/ferrovolftram> (дата обращения 4.08.17).
2. Megabook. Мегаэнциклопедия Кирилла и Мефодия. URL: <http://megabook.ru/article/Графитизация> (дата обращения 4.08.17).
3. Отраслевой портал Черной металлургии России. URL: <http://www.russianmet.ru/materials/ferrospлав/Ferrobor.html> (дата обращения 4.08.17).
4. ГОСТ 17293–93. Ферровольфрам. Технические требования и условия поставки. — М.: Изд-во стандартов, 1995. — 12 с.
5. ГОСТ 4762–71. Силикокальций. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
6. ГОСТ 14848–69. Ферробор. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 4 с.
7. ГОСТ 14638.1–81. Ферровольфрам. Метод определения вольфрама. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 16 с.
8. ГОСТ 14638.4–81. Ферровольфрам. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 6 с.

Таблица 4. Результаты анализа ГСО ферросплавов ($n = 11$; $P = 0,95$; $t_{\text{табл}} = 2,23$)

ГСО	Элемент	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
		Аттестованное	Найденное		
Ферровольфрам					
Ф186	W	74,7	$74,6 \pm 0,2$	0,004	1,39
	Si	0,35	$0,35 \pm 0,01$	0,04	0,73
	Mn	0,095	$0,096 \pm 0,001$	0,02	2,15
	P	0,042	$0,041 \pm 0,001$	0,04	1,48
	Cu	0,105	$0,104 \pm 0,002$	0,03	0,62
	Mo	0,56	$0,57 \pm 0,01$	0,03	1,87
	As	0,028	$0,029 \pm 0,001$	0,05	1,44
	Sn	0,038	$0,039 \pm 0,001$	0,04	1,24
Силикокальций					
Ф266	Ca	29,9	$29,8 \pm 0,1$	0,005	1,34
	Si	59,5	$59,4 \pm 0,2$	0,004	0,88
	P	0,024	$0,024 \pm 0,001$	0,06	0,45
	Al	1,52	$1,54 \pm 0,06$	0,06	0,92
Ферробор					
Ф216	B	20,91	$20,83 \pm 0,12$	0,009	1,77
	Al	1,546	$1,582 \pm 0,06$	0,06	2,21
	Si	0,73	$0,71 \pm 0,03$	0,06	2,21
	Cu	0,012	$0,012 \pm 0,001$	0,06	0,66
	P	0,0119	$0,0121 \pm 0,0005$	0,06	1,33
Ф22В	B	8,95	$8,98 \pm 0,05$	0,009	1,99
	Al	7,78	$7,82 \pm 0,09$	0,02	1,47
	Si	7,82	$7,76 \pm 0,10$	0,02	1,99
	Cu	3,43	$0,021 \pm 0,001$	0,06	1,11
	P	0,021	$3,40 \pm 0,05$	0,02	1,99

9. ГОСТ 14638.8–84. Ферровольфрам. Метод определения молибдена. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 7 с.
10. ГОСТ 14638.5–81. Ферровольфрам. Метод определения марганца. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 6 с.
11. ГОСТ 14638.3–81. Ферровольфрам. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 8 с.
12. ГОСТ 14638.15–84. Ферровольфрам. Метод определения мышьяка. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 12 с.
13. ГОСТ 14638.13–84. Ферровольфрам. Метод определения олова. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 11 с.
14. ГОСТ 14638.9–84. Ферровольфрам. Метод определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 11 с.
15. ГОСТ 14858.4–91. Силикокальций. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 6 с.
16. ГОСТ 14858.6–91. Силикокальций. Метод определения кальция. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 5 с.
17. ГОСТ 14858.7–91. Силикокальций. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 9 с.
18. ГОСТ 14858.3–81. Силикокальций. Метод определения содержания фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 3 с.
19. ГОСТ 14021.1–78. Ферробор. Методы определения бора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 6 с.
20. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 7 с.
21. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
22. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Метод определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 6 с.

Таблица 5. Результаты определения элементов в FeW, SiCa и FeV стандартными методами по ГОСТ и по разработанным методикам ($P = 0,95$; $n = 11$; $t_{\text{табл}} = 2,23$; $F_{\text{табл}} = 2,98$)

Объект исследования	Стандартный метод		АЭС-ИСП		$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
	$x \pm \Delta$, % масс.	s_r	$x \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Вольфрам						
ФВ65	$71,7 \pm 0,3$	0,007	$71,3 \pm 0,2$	0,005	1,78	1,77
ФВ70	$73,2 \pm 0,2$	0,005	$73,4 \pm 0,2$	0,004	1,32	1,71
Кальций						
СК15	$21,4 \pm 0,1$	0,005	$21,3 \pm 0,1$	0,005	1,23	1,97
СК30	$31,0 \pm 0,2$	0,007	$30,9 \pm 0,1$	0,006	1,49	1,97
Наполнитель	$27,1 \pm 0,3$	0,01	$26,9 \pm 0,2$	0,009	2,36	0,85
Кремний						
ФВ65	$0,50 \pm 0,03$	0,09	$0,47 \pm 0,02$	0,07	2,24	1,87
ФВ70	$0,45 \pm 0,02$	0,07	$0,45 \pm 0,01$	0,06	1,13	0,21
СК15	$51,6 \pm 0,2$	0,006	$51,3 \pm 0,2$	0,006	1,11	0,24
СК30	$57,5 \pm 0,2$	0,006	$57,3 \pm 0,2$	0,005	1,11	1,90
Наполнитель	$54,9 \pm 0,4$	0,009	$55,3 \pm 0,3$	0,007	1,59	1,28
ФБ12	$3,42 \pm 0,04$	0,02	$3,47 \pm 0,05$	0,02	1,56	1,74
Бор						
ФБ12	$12,6 \pm 0,2$	0,02	$12,5 \pm 0,2$	0,02	1,11	0,81
Фосфор						
ФВ65	$0,034 \pm 0,002$	0,09	$0,033 \pm 0,001$	0,06	2,41	0,79
ФВ70	$0,035 \pm 0,001$	0,03	$0,034 \pm 0,001$	0,02	1,89	1,76
СК15	$0,012 \pm 0,001$	0,09	$0,011 \pm 0,001$	0,09	1,03	1,89
СК30	$0,044 \pm 0,003$	0,09	$0,041 \pm 0,002$	0,07	2,56	1,92
Наполнитель	$0,043 \pm 0,002$	0,06	$0,041 \pm 0,001$	0,05	1,32	1,97
ФБ12	$0,025 \pm 0,001$	0,06	$0,024 \pm 0,001$	0,06	1,23	1,65
Алюминий						
СК15	$0,70 \pm 0,04$	0,08	$0,68 \pm 0,06$	0,06	2,15	1,03
СК30	$2,01 \pm 0,04$	0,03	$1,99 \pm 0,03$	0,02	1,23	0,62
Наполнитель	$1,99 \pm 0,06$	0,04	$2,01 \pm 0,04$	0,03	1,59	0,53
ФБ12	$4,52 \pm 0,07$	0,02	$4,58 \pm 0,09$	0,03	1,65	1,17
Медь						
ФВ65	$0,093 \pm 0,002$	0,03	$0,095 \pm 0,001$	0,02	2,34	1,83
ФВ70	$0,037 \pm 0,001$	0,05	$0,039 \pm 0,001$	0,05	1,05	1,98
ФБ12	$0,81 \pm 0,03$	0,06	$0,82 \pm 0,02$	0,04	2,25	0,62
Молибден						
ФВ65	$0,045 \pm 0,002$	0,07	$0,046 \pm 0,002$	0,06	1,17	0,26
ФВ70	$0,024 \pm 0,001$	0,06	$0,025 \pm 0,001$	0,04	1,50	1,96
Марганец						
ФВ65	$0,61 \pm 0,02$	0,05	$0,59 \pm 0,02$	0,06	1,25	1,46
ФВ70	$0,37 \pm 0,01$	0,03	$0,38 \pm 0,01$	0,02	1,23	1,80
Мышьяк						
ФВ65	$0,038 \pm 0,001$	0,04	$0,036 \pm 0,002$	0,06	2,23	1,96
ФВ70	$0,042 \pm 0,001$	0,03	$0,041 \pm 0,001$	0,03	1,25	1,51
Олово						
ФВ65	$0,033 \pm 0,002$	0,07	$0,032 \pm 0,001$	0,05	2,25	1,36
ФВ70	$0,019 \pm 0,001$	0,04	$0,019 \pm 0,001$	0,05	1,94	0,51

Примечание. В ферровольфраме W и Si определяли гравиметрическим [8, 9], Mo, Mn, P, As, Sn — фотометрическим [10 – 14], Cu — атомно-абсорбционными методами [15]; в силикокальции Si определяли гравиметрическим [16], Ca, Al — титриметрическим [17, 18], P — фотометрическим [19] методами; в ферроборе B, Al определяли титриметрическим [20, 21], Si — гравиметрическим [22], P — фотометрическим [23], Cu — атомно-абсорбционными методами [24].

23. ГОСТ 14021.8–78. Ферробор. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1999. — 5 с.
24. **Карачевцев Ф. Н., Загвоздкина Т. Н., Дворецков Р. М.** Определение кремния в никелевых сплавах методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Труды ВИАМ. 2015. № 12. С. 55 – 60.
25. **Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н.** Определение оксидов железа (III), кальция и алюминия в магнезиальных огнеупорах методом АЭС с ИСП в условиях микроволнового разложения пробы / Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 1. С. 51 – 55.
26. **Черникова И. И., Томила Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н.** Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 12 – 17.
27. **Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н.** Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3 – 6.
28. **Fairman B., Hinds M. W., Nelms S. M.** Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. N 15. P 1606 – 1631.
29. **Корсакова Н. В., Торопченова Е. С., Кригман Л. В. и др.** Анализ силикатных материалов с использованием микроволновой пробоподготовки / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 23 – 27.
30. **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.
12. RF State Standard GOST 14638.15–84. Method for the determination of arsenic. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 12 p. [in Russian].
13. RF State Standard GOST 14638.13–84. Method for determination of tin. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 11 p. [in Russian].
14. RF State Standard GOST 14638.9–84. Method for determination of copper. — Moscow: Izd. standartov, 1981. — 11 p. [in Russian].
15. RF State Standard GOST 14858.4–91. Method for the determination of silicon. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 6 p. [in Russian].
16. RF State Standard GOST 14858.6–91. Method for the determination of calcium. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 5 p. [in Russian].
17. RF State Standard GOST 14858.7–91. Methods for determination of aluminum. — Moscow: Izd. standartov, 1991. — 9 p. [in Russian].
18. RF State Standard GOST 14858.3–81. Method for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 3 p. [in Russian].
19. RF State Standard GOST 14021.1–78. Methods for determination of boron. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 6 p. [in Russian].
20. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of aluminum. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 7 p. [in Russian].
21. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of silicon. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 5 p. [in Russian].
22. RF State Standard GOST 14021.8–78. Method for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 6 p. [in Russian].
23. RF State Standard GOST 14021.8–78. Methods for determination of copper. — Moscow: Izd. standartov, 1999. — 5 p. [in Russian].
24. **Karachevtsev F. N., Zagvozdskina T. N., Dvoretzskov R. M.** Determination of silicon in nickel alloys by ICP-AES combined with microwave preparation / Trudy VIAM. 2015. N 12. P 55 – 60 [in Russian].
25. **Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N.** Determination of iron (III) oxide, calcium and aluminum oxides in magnesian refractories by ICP-AES under microwave preparation / Vestnik VGU. Ser. Khim. Biol. Farm. 2010. N 1. P. 51 – 55 [in Russian].
26. **Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N.** Optimization of microwave sample preparation in ICP-AES analysis of ferrovandium and ferrowniobium / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 2. P. 12 – 17 [in Russian].
27. **Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N.** Determination of B in a high-silica semiproduct using a method of atomic-emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P. 3 – 6 [in Russian].
28. **Fairman B., Hinds M. W., Nelms S. M.** Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. N 15. P 1606 – 1631.
29. **Korsakova N. V., Toropchenova E. S., Krigman L. V., et al.** Analysis of silicate materials using microwave sampling / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 4. P. 23 – 27 [in Russian].
30. **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.

REFERENCES