

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-20-25>

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Александр Валерьевич Вячеславов<sup>1\*</sup>, Валерия Валерьевна Цепкова<sup>1</sup>, Анна Денисовна Титова<sup>1</sup>, Дмитрий Сергеевич Рыбин<sup>2</sup>, Татьяна Николаевна Ермолаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: \*avyacheslavov@icloud.com

<sup>2</sup> ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург, Россия.

<sup>3</sup> Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Россия.

*Статья поступила 27 сентября 2018 г. Поступила после доработки 8 января 2019 г. Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Разработана методика анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (вольфрамсодержащего шлама) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Выбраны состав кислотной смеси и алгоритм микроволнового нагрева автоклава для растворения вольфрамсодержащего шлама, обеспечивающие количественное переведение пробы в удобную аналитическую форму для последующего атомно-эмиссионного определения: нагрев пробы до 220 °С в смеси  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  позволяет количественно перевести все определяемые компоненты в раствор. Подобраны аналитические линии, свободные от спектральных помех, для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W. Исследования выполняли с применением реальных образцов вторичного сырья, полученного при производстве изделий из твердых сплавов марки типа ВК: вольфрамсодержащих порошков, шлифовального шлама твердых спеченных сплавов, пылевидных отходов, бракованных смесей, отходов вентиляционных систем, порошков карбидов. Правильность определения элементов подтверждали путем анализа стандартных образцов ферровольфрама при определении матричного компонента (вольфрама), методом добавок и варьирования навески при определении легирующих и примесных элементов. Для повышения прецизионности и точности результатов определения вольфрама применен метод внутреннего стандарта, в качестве элемента сравнения использовали Sc, что позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004. Разработанная методика апробирована при анализе промышленных образцов вторичного вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов, характеризуется высокой прецизионностью и экспрессностью. Методика рекомендована для контроля содержания нормируемых элементов во вторичном вольфрамсодержащем шламе твердых сплавов в широком диапазоне концентраций.

**Ключевые слова:** вторичное вольфрамсодержащее сырье; вторичный вольфрамсодержащий шлам твердых сплавов; микроволновая пробоподготовка; АЭС-ИСП.

## DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR ANALYSIS OF TUNGSTEN-CONTAINING SLUDGE USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Alexander V. Vyacheslavov<sup>1\*</sup>, Valeria V. Tsepkova<sup>1</sup>, Anna D. Titova<sup>1</sup>, Dmitry S. Rybin<sup>2</sup>, Tatiana N. Ermolaeva<sup>3</sup>

<sup>1</sup> NRC “Kurchatov Institute” — Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”, St. Petersburg, Russia; e-mail: \*avyacheslavov@icloud.com

<sup>2</sup> Virial LTD, St. Petersburg, Russia.

<sup>3</sup> Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia.

*Received September 27, 2018. Revised January 8, 2019. Accepted January 23, 2019.*

A technique for analysis of secondary tungsten-containing raw materials (tungsten-containing sludge) using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in combination with microwave autoclave sample preparation has been developed. The composition of the acid mixture and algorithm of microwave heating of the autoclave are chosen to provide a complete quantitative transfer of the sample into

a convenient analytical form for subsequent ICP-AES determination of the main components (sample heating to 220°C in the acid mixture of  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HNO}_3$ , and  $\text{HCl}$  provides a quantitative transfer of the sample components to be determined, into the solution). Analytical lines free from spectral interference were selected to determine Ti, Cr, Fe, Co, Ni, and W. We used real industrial samples of secondary raw materials obtained in product manufacture from VK-type hard alloys [solid solution of tungsten carbide grains (WC-phase) in cobalt (Co-phase)], presented in the form of tungsten-containing powders, grinding sludge of solid sintered alloys, dust waste, defective mixtures, waste ventilation systems, and carbide powders. Correctness of the element determination was proved in analysis of ferrotungsten standard samples upon determination of the matrix component (tungsten) and by the methods of additives and sample weight variation upon determination of the alloying elements and impurities. The method of internal standard (with Sc as the element of comparison) was used to improve the precision and accuracy of the tungsten determination. The relative standard deviation was thus reduced from 0.03 to 0.004. The developed precise rapid technique was tested in analysis of industrial samples of secondary tungsten-containing sludge of hard alloys. The technique is recommended to control the composition of the secondary tungsten-containing sludge of hard alloys in a wide range of concentrations.

**Keywords:** secondary tungsten-containing raw materials; secondary tungsten-containing sludge of hard alloys; microwave sample preparation; ICP-AES.

Применение вольфрама в промышленности чрезвычайно разнообразно, что связано с его специфическими свойствами (тугоплавкость, высокие химическая стойкость и механическая прочность, эмиссионная способность и светоотдача в накаливаемом состоянии). Важнейшей сферой использования вольфрама (в виде карбидов) является производство режущих и износостойких материалов. Вольфрам широко применяют в производстве различных видов сплавов тяжелых металлов, материалов с высокой плотностью, суперсплавов для лопастей турбин, сплавов для производства износостойких деталей и антикоррозионных покрытий, которые находят применение в автомобилестроении, сталеплавильной, инструментальной, горной, нефтегазовой, аэрокосмической, химической промышленности, строительстве, производстве осветительной техники и других отраслях [1, 2].

За последние 20 лет вольфрам перешел в разряд остродефицитных материалов. Получение вольфрама из отходов производства всегда было важной составляющей отечественного рынка сырья. На сегодняшний день это особенно актуально, так как вторичный вольфрам становится основой сырьевой базы промышленности [3], поскольку содержание вольфрама во вторичном сырье в десятки раз выше, чем в природном, а себестоимость переработки и извлечения значительно ниже, что позволяет экономить природные ресурсы и снизить техногенную нагрузку на окружающую среду. Экономическая целесообразность переработки скрапа связана с тем, что наряду с 15 – 90 % W он содержит и другие ценные компоненты, в частности, Co (0 – 10 %), Ti (0 – 8 %). За рубежом предложено разделять вольфрамсодержащий скрап на две группы: 1) рыхлый скрап, к которому относят бракованные смеси, отходы вентиляционных систем, порошки, стружку, шлифовальный шлам, пылевидные от-

ходы; 2) плотный скрап, к которому относят цельные детали и их осколки [4].

Аналитический контроль вторичного вольфрамсодержащего шлама твердых сплавов (ВСПТС) представляет собой сложную задачу. Это объясняется его многокомпонентностью, нестехиометричностью и высокой неоднородностью, отсутствием стандартных образцов состава, а также присутствием целевых компонентов в широком интервале концентраций. В работе [5] предложена методика анализа вторичного вольфрамсодержащего сырья (ВСТС), полученного после переработки плотного скрапа, являющегося готовым сырьем для изготовления изделий из твердых сплавов. От ВСТС шлам отличается гранулометрическим составом, а также возможным присутствием в нем продуктов абразивного износа, поэтому методика [5] не обеспечивает прецизионное определение вольфрама, что является ключевой задачей при анализе шлама. В настоящее время методика контроля состава вторичного вольфрамсодержащего шлама отсутствует, что зачастую приводит к спорам между поставщиками и потребителями сырья.

Метод АЭС-ИСП положительно зарекомендовал себя для контроля состава материалов черной и цветной металлургии [6] и характеризуется широким диапазоном определяемых концентраций, экспрессностью, высокими метрологическими показателями, позволяет проводить градуировку прибора с использованием стандартных растворов, состав которых можно максимально приблизить к составу анализируемой пробы, что чрезвычайно важно при анализе гетерогенного сырья в отсутствие стандартных образцов.

В большинстве случаев методики анализа методом АЭС-ИСП включают стадию химической пробоподготовки анализируемого объекта, которая является наиболее длительной и трудоемкой,

а также может вносить наибольший вклад в суммарную погрешность результатов анализа. Для сокращения продолжительности пробоподготовки и анализа в целом все большую популярность приобретает применение автоклавного разложения с микроволновым нагревом [7], в частности, в сочетании с методом АЭС-ИСП [8, 9].

Поскольку пробоподготовка образцов вторичного вольфрамсодержащего шлама — трудоемкий процесс, что обусловлено его составом, как правило, включающим карбиды вольфрама, титана, тантала и связки из кобальта, никеля или железа, при переводе пробы в раствор необходимо обеспечивать жесткие условия (высокие температуры нагрева, применение концентрированных кислот) — это сказывается на трудоемкости и длительности всего анализа. Разработанные ранее приемы [5] не приводят к полному переводу в раствор проб ВСШТС, что связано как с составом, так и с размером частиц шлама.

Цель настоящей работы — разработка методики определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W в вольфрамсодержащем шламе твердых сплавов (ВСШТС) методом АЭС-ИСП, включающей перевод пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева.

В качестве объекта анализа использовали вторичное сырье, полученное при производстве твердых сплавов типа ВК: вольфрамсодержащие порошки, шлифовальный шлам твердых спеченных сплавов, пылевидные отходы, бракованные смеси, отходы вентиляционных систем, порошки карбидов. Следует отметить, что пробоподготовка в существенной степени связана с процедурой пробоотбора [10]. Существующие нормативные документы [11] регламентируют пробоотбор исходного сырья или готовой продукции твердых спеченных сплавов и не учитывают особенности вторичного сырья, влияющие на условия перевода проб в раствор. Это объясняет необходимость включения в методику анализа вольфрамсодержащего шлама условий пробоотбора.

Были обоснованы основные этапы формирования генеральной (представительной) пробы, характеризующей партию анализируемого вторичного сырья. Партию сырья тщательно перемешивали в V-образном смесителе в течение 1 ч, генеральную пробу (не менее 200 г) формировали из объединенных точечных проб, просеивали через сито с размером пор 300 мкм для удаления крупных частиц лома, тщательно перемешивали в мельницах в течение 1 ч, после чего методом квартования сокращали до лабораторной пробы (не менее 10 г) [12].

**Реактивы и оборудование.** Для растворения анализируемых образцов в работе применяли следующие реагенты: азотную, соляную кислоты

(квалификации осч) без дополнительной очистки, винную кислоту (чда), фторид аммония, высушенный при 100 °С (осч). Микроволновую пробоподготовку осуществляли в системе Speedwave FOUR (Berghof Products, Германия) с автоклавами типа DAP-100 из фторопласта TFM с внутренним объемом 100 мл и рабочим давлением до 30 атм. Температуру разложения (в диапазоне 50 – 220 °С) контролировали с помощью бесконтактного ИК-датчика. Навеску пробы ВСШТС (0,1 г) вносили во фторопластовый автоклав, добавляли реагенты для разложения пробы, герметизировали автоклав предохранительной мембраной, закрывали крышку и помещали в микроволновую систему.

Атомно-эмиссионный анализ шлама выполняли с помощью спектрометра Optima 7300 DV (PerkinElmer, США), оснащенного распылительной камерой Скотта из полимерного материала, устойчивого к воздействию HF, в сочетании с поперечно-поточным распылителем типа GemTips™.

**Экспериментальная часть.** При разработке методики было необходимо обеспечить состав реакционной смеси и температурно-временной режим нагрева в микроволновом поле для растворения проб вольфрамсодержащего шлама, позволяющие с использованием минимального количества реагентов переводить в раствор все определяемые элементы пробы. Выбор соотношения компонентов реакционной смеси для полного разложения проб ВСШТС осуществляли экспериментально при нагреве до температур 150, 170 и 220 °С, полноту разложения контролировали визуально.

Следует отметить, что условия пробоподготовки вольфрамсодержащего вторичного сырья, описанные в работе [5], не обеспечивают перевод в раствор проб ВСШТС, поэтому были внесены изменения в соотношения компонентов реакционной смеси и температурно-временной режим нагрева автоклава. Из-за присутствия в пробах ВСШТС большого количества труднорастворимых карбидов тугоплавких металлов (WC, TaC, TiC и т.д.) было предложено использовать реакционную смесь, содержащую 6 мл HCl ( $\rho = 1,19$  г/мл), 2 мл HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,41$  г/мл) и 0,6 г NH<sub>4</sub>F, в которой в два раза уменьшено содержание NH<sub>4</sub>F по сравнению с работой [5] и в 2,5 раза снижена масса навески. Опытным путем установлено, что количественное переведение пробы в раствор наблюдалось при нагреве автоклава до 220 °С. Для сокращения продолжительности растворения и во избежание разгерметизации автоклава вследствие бурного газообразования осуществляли ступенчатый нагрев реакционной смеси вместо монотонного набора температуры

до 220 °С с последующим термостатированием в течение 17 мин (табл. 1). Для разложения проб ВСШТС оптимальным является трехстадийный нагрев с промежуточными этапами стабилизации температуры в автоклаве в течение 3 мин (табл. 1): до 150 °С со скоростью 63 °С/мин, до 170 °С со скоростью 15 °С/мин и до 220 °С со скоростью 25 °С/мин и термостатировании при заключительной температуре в течение 17 мин. Общее время разложения проб составляло 30 мин.

Атомно-эмиссионный анализ шлама выполняли при стандартных условиях работы спектрометра: мощность плазмы — 1300 Вт; частота плазменного генератора — 40,68 МГц; плазмообразующий поток аргона — 15 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,2 л/мин; распыляющий поток аргона — 0,8 л/мин; скорость расхода раствора пробы на перистальтическом насосе — 1,5 мл/мин; наблюдение плазмы — радиальное; время интеграции сигнала — авторежим (от 0,1 до 20 с); количество повторений считывания — 3; метод определения интенсивности спектральной линии — площадь пика по трем точкам; режим спектрального разрешения — высокое.

**Обсуждение результатов.** В пробах ВСШТС определяли Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W. Критерием выбора аналитических линий являлись чувствительность и отсутствие значимых спектральных помех, которые выявляли в результате анализа модельных водных растворов с минимальным содержанием аналита и максимальным — матричных элементов. Аналитические линии выбирали на основе литературных данных [13, 14] и базы данных программного обеспечения спектрометра (табл. 2). Для оценки мешающего влияния матричных элементов на аналитические сигналы проводили анализ одноэлементных модельных растворов, содержащих 1000 мкг/см<sup>3</sup> W и

1 мкг/см<sup>3</sup> аналита. В случае кобальта концентрация аналита в растворах составляла 100 мкг/см<sup>3</sup>. Экспериментально установлено отсутствие влияния W (228,590 нм и 228,629 нм) при содержании на уровне 99 % масс. на определение Co (228,616 нм) при содержании выше 0,1 % масс. из-за малой интенсивности мешающих линий.

Для выбранных аналитических линий элементов, присутствующих в пробах ВСШТС, по 3s-критерию были оценены пределы обнаружения ( $C_{\min}$ ), которые составляют от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 0,001 % масс. (см. табл. 2). Нижние границы определяемых содержаний элементов были оценены по 10s-критерию для 10 параллельных определений с применением модельных растворов: значения  $C_n$  составляют от  $3 \cdot 10^{-3}$  до 0,01 % масс. (см. табл. 2).

При определении Ti, Cr, Fe, Co, Ni в качестве аналитического сигнала использовали значение абсолютной интенсивности аналитических линий элементов. Для повышения прецизионности определения W применяли метод внутреннего стандарта. Элементом внутреннего стандарта служил скандий, в качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивностей аналитической линии и линии Sc II 424,683 нм

**Таблица 1.** Условия микроволновой пробоподготовки проб ВСШТС

| Параметр                                   | Шаг |     |     |
|--------------------------------------------|-----|-----|-----|
|                                            | 1   | 2   | 3   |
| Температура, °С                            | 150 | 170 | 220 |
| Давление, атм.                             | 30  | 30  | 30  |
| Мощность, %                                | 80  | 90  | 90  |
| Время нагрева до заданной температуры, мин | 3   | 2   | 2   |
| Время термостатирования, мин               | 3   | 3   | 17  |

**Таблица 2.** Условия определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W методом АЭС-ИСП

| Аналитическая линия, нм            | Возможные спектральные помехи, нм | Угловой коэффициент уравнения регрессии градуировочной функции<br>$I = bC + a$ | Коэффициент корреляции $r$ | Предел обнаружения, % масс. | Предел определения, % масс. | Линейный динамический диапазон, % масс. |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Фактор разбавления 1:20 000</b> |                                   |                                                                                |                            |                             |                             |                                         |
| W* II 207,912                      | —                                 | 139                                                                            | 0,999                      | —                           | —                           | 20,0 – 100,0                            |
| <b>Фактор разбавления 1:1000</b>   |                                   |                                                                                |                            |                             |                             |                                         |
| Co II 228,616                      | W II 228,590, 228,629             | 2758                                                                           | 0,999                      | —                           | —                           | 0,10 – 15,0                             |
| Ti II 337,279                      | —                                 | 25 820                                                                         | 0,999                      | 0,0009                      | 0,003                       | 0,05 – 5,0                              |
| Ni II 231,604                      | —                                 | 588                                                                            | 0,999                      | 0,001                       | 0,01                        | 0,05 – 5,0                              |
| Fe II 259,938                      | —                                 | 3938                                                                           | 0,999                      | 0,0005                      | 0,003                       | 0,05 – 5,0                              |
| Cr I 357,869                       | —                                 | 1806                                                                           | 0,999                      | 0,0001                      | 0,009                       | 0,05 – 2,0                              |

\* Определение осуществляли с применением внутреннего стандарта — Sc (424,683 нм).

$I_{\text{отн}} = I_{\text{эл}}/I_{\text{Sc}}$ . Использование внутреннего стандарта при определении W в стандартном образце (СО) ферровольфрама Ф18 позволило в среднем снизить относительное стандартное отклонение с 0,03 до 0,004. Обработку спектров, градуировку, учет фона и корректировку сигнала с учетом использования метода внутреннего стандарта осуществляли с применением программного пакета WinLab32.

Для построения градуировочных зависимостей измеряли интенсивности аналитических линий элементов в стандартных растворах Ti, Cr, Fe, Ni (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % масс.), Co (0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 15,0 % масс.) и W (20,0; 30,0; 50,0; 60,0; 70,0; 100,0 % масс.), приготовленных из одноэлементных растворов с концентрацией 1000 мкг/см<sup>3</sup>, которые были получены путем растворения навесок чистых металлов (титан, хром, железо, кобальт, никель, вольфрам >99,98 % масс.) в кислотах. Кроме того, стандартные растворы для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni в качестве фона содержали 800 мкг/см<sup>3</sup> W и 6000 мкг/см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F при разбавлении пробы 1:1000, а стандартные растворы при определении W с разбавлением 1:20 000 в качестве фона содержали 50 мкг/см<sup>3</sup> винной кислоты для связывания W в тартатный комплекс и предотвращения его выпадения.

Экспериментально установлено, что при определении Ti, Cr, Fe, Co, Ni в пробах ВСШТС за-

висимость аналитического сигнала от концентрации становится линейной при разбавлении 1:1000 ( $r > 0,999$ ), а при определении W — 1:20 000 ( $r \geq 0,999$ ) (см. табл. 2). Статистическими методами подтверждена незначимость параметра  $a$  в уравнениях градуировочных зависимостей для определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W.

Для проверки правильности определения вольфрама использовали СО ферровольфрама Ф18 с характерным для ВСШТС содержанием W (аттестованное значение массовой доли W —  $74,3 \pm 0,1$  %). СО проводили через все стадии анализа: установлено содержание W  $74,4 \pm \pm 0,3$  % масс., сравнение критерия Стьюдента ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ), рассчитанного на основе экспериментальных данных, с табличным значением показало отсутствие систематической погрешности ( $t_{\text{эксп}} = 0,87$ ,  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}} = 2,78$ ).

Правильность определения остальных элементов в ВСШТС подтверждали методами добавок и варьирования навески (табл. 3). Методика апробирована на промышленных образцах шлама и характеризуется высокой воспроизводимостью ( $s_r \leq 0,06$ ) и правильностью.

Таким образом, разработанная методика определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni и W в вольфрамсодержащем шламе (на примере шлама, полученного при производстве твердых сплавов типа ВК) методом АЭС-ИСП после автоклавной микроволновой пробоподготовки, характеризующаяся высо-

**Таблица 3.** Результаты определения Ti, Cr, Fe, Co, Ni, W в пробах ВСШТС методом АЭС-ИСП ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ,  $t_{\text{табл}} = 2,78$ )

| Номер пробы | Элемент | Найдено, % масс. | $s_r$ | Добавка, % масс. | Найдено с добавкой, % масс. | $s_r$ | Рассчитанное содержание добавки, % масс. | $t_{\text{эксп}}$ |
|-------------|---------|------------------|-------|------------------|-----------------------------|-------|------------------------------------------|-------------------|
| 650         | W       | $62,3 \pm 0,4$   | 0,005 | —                | —                           | —     | —                                        | —                 |
|             | Co      | $6,34 \pm 0,06$  | 0,01  | 2,00             | $8,41 \pm 0,03$             | 0,01  | 2,09                                     | 2,32              |
|             | Ti      | $0,22 \pm 0,02$  | 0,05  | 0,20             | $0,43 \pm 0,02$             | 0,04  | 0,21                                     | 0,58              |
|             | Ni      | $1,06 \pm 0,03$  | 0,02  | 1,00             | $2,08 \pm 0,03$             | 0,01  | 1,02                                     | 1,29              |
|             | Fe      | $0,51 \pm 0,02$  | 0,03  | 1,00             | $1,53 \pm 0,02$             | 0,02  | 1,02                                     | 1,53              |
|             | Cr      | $0,51 \pm 0,03$  | 0,04  | 1,00             | $1,52 \pm 0,03$             | 0,02  | 1,01                                     | 0,45              |
| 666         | W       | $59,9 \pm 0,4$   | 0,006 | —                | —                           | —     | —                                        | —                 |
|             | Co      | $6,78 \pm 0,07$  | 0,01  | 2,00             | $8,84 \pm 0,07$             | 0,01  | 2,06                                     | 1,01              |
|             | Ti      | $0,51 \pm 0,04$  | 0,06  | 0,20             | $0,73 \pm 0,04$             | 0,04  | 0,22                                     | 0,86              |
|             | Ni      | $0,72 \pm 0,02$  | 0,02  | 1,00             | $1,74 \pm 0,04$             | 0,02  | 1,02                                     | 1,25              |
|             | Fe      | $1,09 \pm 0,03$  | 0,02  | 1,00             | $2,13 \pm 0,03$             | 0,02  | 1,04                                     | 1,63              |
|             | Cr      | $0,10 \pm 0,02$  | 0,06  | 0,20             | $0,33 \pm 0,02$             | 0,06  | 0,23                                     | 1,74              |
| 618         | W       | $67,7 \pm 0,4$   | 0,005 | —                | —                           | —     | —                                        | —                 |
|             | Co      | $6,73 \pm 0,05$  | 0,01  | 2,00             | $8,76 \pm 0,03$             | 0,01  | 2,03                                     | 0,84              |
|             | Ti      | $0,77 \pm 0,03$  | 0,03  | 1,00             | $1,81 \pm 0,04$             | 0,02  | 1,04                                     | 1,89              |
|             | Ni      | $0,82 \pm 0,03$  | 0,02  | 1,00             | $0,99 \pm 0,04$             | 0,02  | 1,02                                     | 1,19              |
|             | Fe      | $0,69 \pm 0,03$  | 0,03  | 1,00             | $1,73 \pm 0,04$             | 0,02  | 1,04                                     | 1,85              |
|             | Cr      | $0,11 \pm 0,02$  | 0,06  | 0,20             | $0,33 \pm 0,02$             | 0,06  | 0,22                                     | 1,21              |

кой прецизионностью и экспрессностью, может быть рекомендована для контроля состава ВСШТС в широком диапазоне концентраций при определении указанных элементов.

## Благодарности

*Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптева А. Мировой рынок вольфрама сегодня / Национальная металлургия. 2003. № 4. С. 39 – 44.
2. Лаптева А. М. Ситуация на мировом вольфрамовом рынке и возможности российской сырьевой базы вольфрама / Отечественная геология. 2018. № 1. С. 29 – 39.
3. Клячко Л. И., Лейтман М. С. Лом вольфрама: технология вторичной переработки и российский рынок / Цветные металлы. 2005. № 3. С. 101 – 104.
4. Бондаренко В. П., Мартынова Л. М., Галков А. В. Переработка скрапа твердых сплавов группы ВК (обзор) / Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. 2007. № 10. С. 387 – 392.
5. Вячеславов А. В., Бичаев В. Б., Титова А. Д. и др. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 11. С. 21 – 25.
6. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: справочник / под ред. В. И. Мосичева. — СПб.: НПО «Профессионал», 2007. — 1092 с.
7. Кубракова И. В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 327 – 340.
8. Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 2. С. 11 – 17.
9. Якубенко Е. В., Войткова З. А., Черникова И. И., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка для определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, W методом АЭС-ИСП в конструкционных сталях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 1. С. 12 – 15.
10. Карпов Ю. А., Барановская В. Б., Лолейт С. И. и др. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья / Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36 – 41.
11. ГОСТ 20559–75. Сплавы твердые, материалы керамические инструментальные. Правила приемки и методы отбора проб. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 10 с.
12. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки — М.: ВИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 23 – 29.
13. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
14. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1977. С. 649 – 656.

## REFERENCES

1. Lapteva A. World market of tungsten today / Nats. Metallurg. 2003. N 4. P. 39 – 44 [in Russian].
2. Lapteva A. M. The situation on the world tungsten market and the potential of the Russian raw material base of tungsten / Otechestv. Geol. 2018. N 1. P. 29 – 39 [in Russian].
3. Klyachko L. I., Leytman M. S. Tungsten scrap: recycling technology Russian market / Tsvet. Met. 2005. N 3. P. 101 – 104 [in Russian].
4. Bondarenko V. P., Martynova L. M., Galkov A. V. Processing of scrap of hard alloys of K group (a Review) / Porodotrazr. Metalloobrabat. Instr. Tekhn. Tekhnol. Izgotovl. Primen. 2007. N 10. P. 387 – 392 [in Russian].
5. Vyacheslavov A. V., Bichayev V. B., Titova A. D., et al. AES-ICP analysis of secondary tungsten-containing raw materials for production of hard alloys / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 11. P. 21 – 25 [in Russian].
6. Analytical control of the composition of materials of ferrous and nonferrous metallurgy / V. I. Mosichev (ed.). — St. Petersburg: NPO “Professional”, 2007. — 1092 p. [in Russian].
7. Kubrakova I. V. Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects of application / Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. N 4. P. 283 – 294.
8. Chernikova I. I., Ostroukhova U. A., Yermolayeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium and ferrobora by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P. 11 – 17 [in Russian].
9. Yakubenko Ye. V., Voytkova Z. A., Chernikova I. I., and Ermolaeva T. N. 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.
10. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleyt S. I., et al. Analytical control of secondary metal-containing raw materials / Tsvet. Met. 2015. N 12. P. 36 – 41 [in Russian].
11. State Standard GOST 20559–75. Hard metals, ceramic tool materials. Rules of acceptance and sampling. — Moscow: Standartinform, 1992. — 10 p. [in Russian].
12. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Methods of sampling and sample preparation. — Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012. P. 23 – 29 [in Russian].
13. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. N 4. P. 1559 – 2259.
14. Zaidel’ A. N., Prokof’ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tables of spectral lines. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].