

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-11-17>

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© **Инна Игоревна Черникова***, **Кристина Владимировна Тюмнева**,
Татьяна Владимировна Бакалдина, **Татьяна Николаевна Ермолаева**

Липецкий государственный технический университет, Россия, 393055, г. Липецк, ул. Московская, 30;

* e-mail: nsonslso@yandex.ru

*Статья поступила 15 февраля 2019 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2019 г.*

Разработан комплекс методик для определения нормируемых элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП): Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr в ферротитане; Ni, Fe, Cu, Co, As в ферроникеле; Si, Cr, P в ферросиликохроме; Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии; Mn, Si, P в ферросиликомарганце. Сочетание многоэлементного метода АЭС ИСП, позволяющего определить элементы в ферросплавах с высокой прецизионностью в широком диапазоне концентраций, с микроволновой подготовкой проб в закрытых автоклавах, исключающей потери определяемых компонентов, обеспечивает экспрессность анализа. Обоснованы состав растворов для вскрытия проб ферросплавов и температурно-временной режим микроволновой пробоподготовки в автоклаве. Изучены условия определения нормируемых элементов в ферросплавах методом АЭС ИСП. Выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от значимых спектральных наложений, установлены степени разбавления растворов. Для повышения воспроизводимости аналитического сигнала при определении Ti в ферротитане, Si и Cr в ферросиликохроме, а также всех нормируемых элементов в ферросиликомарганце и ферроникеле использовали метод внутреннего стандарта. Для градуировки спектрометра использовали модельные растворы и растворы стандартных образцов с добавками аттестованных растворов определяемых элементов. Для определения Ti, Si, P, Al, Cu, V, Zr в ферротитане, Ni, Fe, Cu, Co в ферроникеле, Si, Cr, P в ферросиликохроме, Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии, Si, P в ферросиликомарганце применяли многомерную градуировку по двум аналитическим линиям. Правильность определения нормируемых элементов оценена с помощью анализа стандартных образцов ферросплавов и путем сопоставления результатов анализа с данными, полученными стандартными методами: сравнение дисперсий результатов анализа по критерию Фишера не выявило значимых расхождений между ними, а применение модифицированного теста Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности.

Ключевые слова: ферросплавы; ферротитан; ферроникель; ферросиликохром; ферросиликоцирконий; ферросиликомарганец; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

IMPROVEMENT OF SAMPLE PREPARATION IN ICP-AES ANALYSIS OF FERROALLOYS

© **Inna I. Chernikova***, **Kristina V. Tumneva**,
Tat'yana V. Bakaldina and **Tat'yana N. Ermolaeva**

Lipetsk State Technical University, 30 Moskovskaya st., Lipetsk, 398055, Russia; * e-mail: nsonslso@yandex.ru

Received February 15, 2019. Revised March 18, 2019. Accepted March 25, 2019.

A set of ICP-AES techniques has been developed for determination of rated elements: Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, and Zr in ferrotitanium; Ni, Fe, Cu, Co, and As in ferronickel; Si, Cr, and P in ferrochrome silicon; Zr, Si, Al, P, and Cu in zirconium ferrosilicon; Mn, Si, and P in manganese ferrosilicon. Combination of the multi-element ICP-AES method which allows precise determination of the elements in ferroalloys in a wide range of concentrations and microwave sample preparation in closed autoclaves which excludes the loss of the components to be determined provides the rapidity of the analysis procedure. The composition of solutions for opening samples of ferroalloys and temperature-time modes of microwave sample preparation in an autoclave are substantiated. Conditions for ICP-AES determination of the rated elements in ferroalloys are studied. Analytical lines of the elements to be determined free from significant spectral

overlaps are chosen. The dilution rates of the solutions are determined. The method of internal standard was used to improve the reproducibility of the analytical signal for Ti determination in ferrotitanium, Si and Cr in ferrochrome silicon, as well as all rated elements in manganese ferrosilicon and ferronickel. The spectrometer was calibrated using model solutions and solutions of standard samples added with the certified solutions of the elements to be determined. To determine Ti, Si, P, Al, Cu, V, and Zr in ferrotitanium; Ni, Fe, Cu, and Co in ferronickel; Si, Cr, and P in ferrochrome silicon; Zr, Si, Al, P, and Cu in zirconium ferrosilicon; Si and P in manganese ferrosilicon a multidimensional graduation by two analytical lines was used. The correctness of the determination was evaluated in analysis of standard samples of ferroalloys and comparative analysis of the obtained results with the data of standard methods: comparison of the variances according to the Fisher criterion did not reveal any significant difference between them, whereas the use of the modified Student test showed the absence of the systematic error.

Keywords: ferroalloys; ferrotitanium; ferronickel; ferrochrome silicon; zirconium ferrosilicon; manganese ferrosilicon; microwave sample preparation; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Введение

Для оценки соответствия качества выпускаемой металлургическими предприятиями продукции современным нормам и требованиям значительное внимание уделяется анализу вспомогательных материалов, в том числе ферросплавов (сплавов железа с одним или несколькими элементами), которые используют для легирования и раскисления различных видов сталей, сплавов и чугунов [1 – 3]. Кроме матричных компонентов, в ферросплавах нормируется содержание и примесных элементов, которые могут оказывать негативное влияние на качество и механические свойства получаемой продукции. Поэтому аналитический контроль химического состава ферросплавов является неотъемлемой частью технологической цепи металлургического производства.

В настоящее время для контроля качества ферросплавов ГОСТ и ТУ регламентированы классические одноэлементные методы титриметрии, гравиметрии, фотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [4 – 8]. Они требуют применения индивидуальной пробоподготовки при определении каждого элемента, что существенно увеличивает продолжительность и трудоемкость химического анализа. Так, суммарное время, затраченное на проведение анализа ферросплава, может достигать 18 дней. Поэтому для повышения экспрессности необходима разработка новых, многоэлементных методик анализа и совершенствование способов пробоподготовки.

Все чаще для анализа металлургических материалов, в том числе ферросплавов, применяют метод АЭС ИСП [9 – 12], позволяющий определять в одной пробе все нормируемые элементы в широком диапазоне концентраций с высокой прецизионностью и правильностью. Основной проблемой при проведении АЭС ИСП анализа неоднородных проб является необходимость количественного переведения всех элементов в раствор. В случае анализа микрогетерогенных проб ферросплавов трудностей вскрытия проб можно избежать, применяя автоклавную пробоводготов-

ку в условиях микроволнового нагрева [13, 14], что позволяет уменьшить продолжительность растворения проб, сократить количество применяемых реактивов и вредных выбросов в атмосферу, исключить вероятность потерь определяемых элементов в результате разбрызгивания растворов и образования летучих соединений.

Цель настоящей работы — разработка способов микроволновой подготовки проб ферротитана, ферроникеля, ферросиликоциркония, ферросиликохрома, ферросиликомарганца при анализе методом АЭС ИСП.

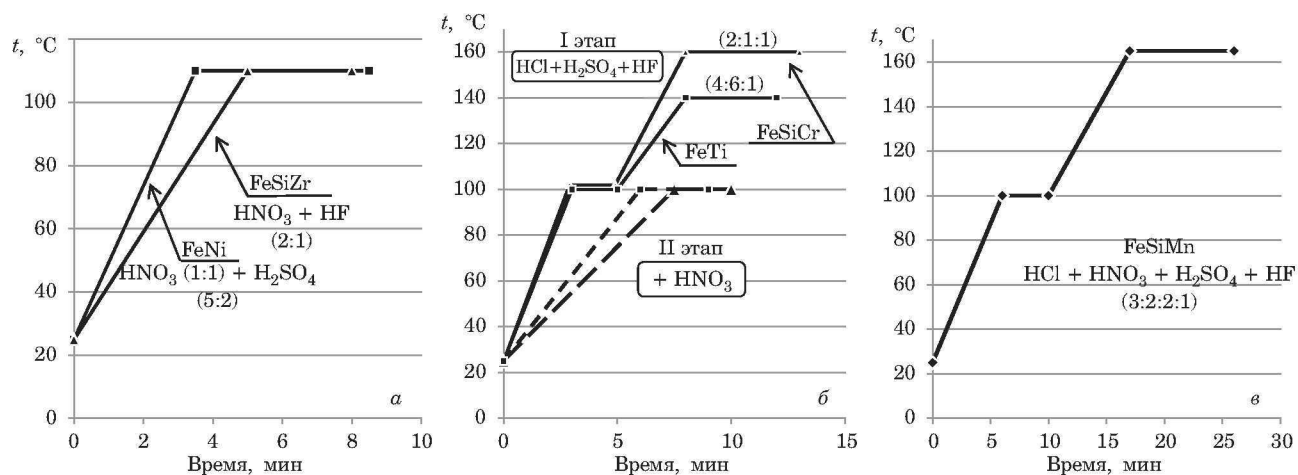
Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны ферротитан марок ФТи70С05, ФТи70С1; ферросиликохром марки ФСХ40; ферросиликомарганец марки FeMnSi18. Для контроля правильности разработанных методик применяли ГСО состава ферротитана типа ФТи70С1 Ф30в (ГСО 8023–94), типа ФТи35С8 Ф43 (ГСО 9048–2008); ферроникеля типа ферроникель маложелезистый Ф41 (ГСО 8695–2005); ферросиликоциркония типа ФСЦр45 Ф276 (ГСО 2183–93П); ферросиликохрома типа ФСХ48 Ф246 (ГСО 1131–85П); ферросиликомарганца типа MnC17 Ф23-1 (ГСО 10809–2016).

Разложение проб осуществляли в микроволновой системе SpeedWave four (Berghoff, Германия) с автоклавами DAK 100/4. Полноту разложения контролировали визуально, отмечая присутствие нерастворенного осадка или помутнение раствора. Для анализа использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания), для контроля параметров процесса применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA.

Обсуждение результатов

Микроволновая подготовка проб ферросплавов в автоклаве. Выбор качественного и количе-



Температурно-временные режимы нагрева автоклава при разложении образцов: а — ферроникеля и ферросиликоциркония; б — ферротитана и ферросиликохрома; в — ферросиликомарганца

ственного состава кислотных смесей для разложения пробы массой $0,1000 \pm 0,0002$ г проводили с учетом химического состава ферросплава при нагреве автоклава в микроволновом поле мощностью 800 – 900 Вт. Для оптимизации режима повышения температуры исследовали условия ступенчатого нагрева с выдерживанием при промежуточных температурах в течение 2 – 4 мин для стабилизации давления внутри автоклава и исключения возможности разгерметизации. Полноту разложения контролировали визуально, отмечая присутствие нерастворенного осадка или помутнение раствора, и путем анализа СО методом АЭС ИСП.

Известно, что кислотные смеси для разложения ферросплавов должны содержать плавиковую кислоту, способствующую переводению в раствор не только кремния, но и труднорастворимых силицидов металлов, и азотную кислоту, выступающую в роли окислителя. В то же время растворение проб ферроникеля, не содержащих значительных количеств кремния и, как следствие, труднорастворимых силицидов, возможно при отсутствии плавиковой кислоты в реакционной смеси. Учитывая возможную пассивацию никеля в концентрированных кислотах, разложение образцов предложено осуществлять в смеси разбавленной азотной и серной кислот в соотношении 5:2. Включение в состав раствора высококипящей серной кислоты способствует снижению давления и, следовательно, вероятности разгерметизации автоклава при быстром одноступенчатом нагреве до 110 °C со скоростью 25 °C/мин (рисунок).

При разложении проб ферросиликоциркония применяли реакционную смесь, состоящую из двух кислот: HNO_3 + HF (2:1). Наличие большого количества плавиковой кислоты позволяет перевести в раствор основные элементы ферро-

сплава (цирконий и кремний) в виде фторидных комплексов, а присутствие азотной кислоты повышает интенсивность разложения труднорастворимых силицидов и карбидов, присутствующих в пробе. Вследствие активного взаимодействия компонентов образца с реакционной смесью для исключения разгерметизации автоклава при одноступенчатом нагреве до 110 °C скорость подъема температуры составляла 17 °C/мин, а суммарный объем смеси — 3 см³ (см. рисунок, а).

Из-за присутствия в ферротитане значительных количеств Al, Mo, V и Si микроволновое разложение проб рекомендовано осуществлять в смеси соляной, серной, плавиковой и азотной кислот. Учитывая высокую растворимость титана в соляной кислоте, ее объем в реакционной смеси предложено увеличить по сравнению с количеством серной и плавиковой кислот. Кислотная смесь HCl + H_2SO_4 + HF + HNO_3 (6:4:1:6) позволяет количественно перевести ферросплав в раствор. Однако за счет пассивации титана в азотной кислоте растворение целесообразно проводить в два этапа. На первом этапе образец растворяли в смеси HCl + H_2SO_4 + HF (4:6:1), исключая разгерметизацию автоклава, при двухступенчатом нагреве до 140 °C. После растворения основной массы пробы в раствор вносили азотную кислоту и подвергали микроволновому нагреву до 100 °C со скоростью 12,5 °C/мин (см. рисунок, б).

Поскольку хром также подвержен пассивации азотной кислотой, для вскрытия проб ферросиликохрома предложен двухстадийный нагрев. В составе реакционной смеси на первом этапе разложения увеличено содержание плавиковой кислоты вследствие присутствия в пробе значительных количеств кремния для исключения образования осадка кремниевой кислоты. Поскольку хром способен образовывать труднораствори-

мые силициды и карбиды, температура микро-
волнового разложения первого этапа повышена
до 160 °С (см. рисунок, б).

Разложение проб ферросиликомарганца ре-
комендуется проводить в смеси HCl + HNO₃ +
H₂SO₄ + HF (3:2:2:1), которая обеспечивает пол-

Таблица 1. Условия анализа ферросплавов методом АЭС ИСП

Элемент	Объект	λ ₁ , нм	λ ₂ , нм	Параметры градуировочной функции		Линейный динамический диапазон, % масс.
				$b \pm \Delta b$	$a \pm \Delta a$	
$I_{\text{элемента}} = C(b \pm \Delta b) + (a \pm \Delta a)$						
Si	FeSiZr	212,412	251,611	847 ± 5	—	20,0 – 50,0
	FeTi			2023 ± 8	383 ± 14	0,191 – 3,191
Al	FeSiZr	394,401	309,271	1863 ± 7	—	5,00 – 10,00
	FeTi	308,215	396,153	23 917 ± 85	—	2,00 – 13,76
P	FeSiZr	178,284	178,766	159 ± 6	—	0,03 – 0,07
	FeSiCr			83 ± 2	28 ± 4	0,01 – 0,05
	FeTi	178,284	177,495	94 ± 7	—	0,0036 – 0,1036
Cu	FeSiZr	324,754	224,700	4284 ± 12	—	1,00 – 2,00
	FeTi			23 303 ± 57	—	0,020 – 0,540
Sn	FeTi	189,989	—	122 ± 3	—	0,010 – 0,123
Mo		202,030	—	466 ± 4	—	0,112 – 2,46
Zr	FeSiZr	339,198	343,823	16 160 ± 23	—	30,0 – 60,0
	FeTi			90 955 ± 94	—	0,022 – 1,52
V	FeTi	310,230	292,464	29 956 ± 74	—	0,100 – 2,86
$I_{\text{элемента}}/I_{\text{вн. стандарта}} = C(b \pm \Delta b) + (a \pm \Delta a)$						
Ti	FeTi	334,941	337,280	1,83 ± 0,05	—	20,0 – 76,2
Mn	FeSiMn	257,610	—	9,3 ± 0,2	—	10,0 – 95,9
Si	FeSiMn	212,412	251,611	0,21 ± 0,02	0,40 ± 0,05	0,61 – 45,0
	FeSiCr	212,412	251,611	0,124 ± 0,005	—	10,0 – 55,00
P	FeSiMn	177,495	178,284	0,18 ± 0,04	0,002 ± 0,001	0,053 – 0,50
Cr	FeSiCr	205,552	206,149	0,250 ± 0,009	—	20,0 – 50,0
Ni	FeNi	231,604	341,473	0,040 ± 0,007	—	75,0 – 97,0
Fe		238,204	259,837	0,083 ± 0,008	—	2,00 – 8,00
Cu		324,754	327,396	0,316 ± 0,009	0,011 ± 0,001	0,10 – 0,80
Co		228,616	258,033	0,065 ± 0,003	—	1,00 – 2,50
As		189,042	—	0,032 ± 0,002	—	0,010 – 0,070

Таблица 2. Значения относительного стандартного отклонения s_r при выборе внутреннего стандарта (n = 3; P = 0,95)

Объект	Элемент	Внутренний стандарт					
		—		Cd		Y	
		λ ₁	λ ₂	λ ₁	λ ₂	λ ₁	λ ₂
FeSiCr	Cr	0,003	0,002	0,0005	0,0004	0,0009	0,001
	Si	0,015	0,042	0,002	0,002	0,007	0,010
	P	0,0001	0,0003	0,006	0,073	0,016	0,026
FeSiZr	Zr	0,003	0,003	0,010	0,011	0,005	0,006
	Si	0,003	0,003	0,009	0,011	0,006	0,006
FeNi	Ni	2,72	5,48	0,0007	0,0017	0,0001	0,0002
	As		0,003		0,005		0,0001
FeTi	Ti	0,047	0,070	0,002	0,001	0,0006	0,0009
	P	0,0008	0,008	0,18	0,24	0,33	0,63
FeSiMn	Mn		0,030		0,002		0,018
	P	0,067	0,063	0,001	0,001	0,002	0,003

ное разложение образца при двухступенчатом нагреве автоклава до 165 °С. Использование в реакционной смеси серной кислоты позволяет осуществлять нагрев на первой стадии со скоростью 13 °С/мин, однако бурное газообразование приводит к уменьшению скорости подъема температуры на второй стадии до 10 °С/мин для исключения разгерметизации автоклава (см. рисунок, в).

Исследование условий анализа ферросплавов методом АЭС ИСП. Для обеспечения прецизионности и правильности определения нормируемых элементов в ферросплавах методом АЭС ИСП значительное внимание уделяли выбору аналитических линий элементов, свободных от наложений, и установлению степени разбавления растворов. Отсутствие значимых спектральных наложений выявляли при анализе водных растворов, содержащих минимальную концентрацию определяемого элемента и максимальную концентрацию матричных и сопутствующих элементов (табл. 1).

Так, при определении меди в ферроникеле предложено использовать аналитические линии Cu I 324,754 и Cu I 327,396 нм, свободные от значимых наложений. Однако определение меди в ферросиликоцирконии по линии Cu I 327,396 нм невозможно из-за значимых наложений линий макрокомпонента — циркония (Zr II 327,305 нм).

Надежному определению железа по аналитическим линиям Fe II 240,488 и Fe I 217,809 нм в ферроникеле мешают наложения линий никеля (Ni II 240,517 и Ni II 217,736 нм), присутствующего в образцах в значительном количестве (~90 %), поэтому для анализа использовали наиболее интенсивные линии Fe II 238,204 и Fe II 259,837 нм, свободные от наложений. При анализе ферросиликоциркония отмечены значимые спектральные наложения линии Zr II 396,217 нм на Al I 396,152 нм, поэтому для определения алюминия использовали линии Al I 396,152 и Al I 396,152 нм.

Для градуировки спектрометра в регламентированных ГОСТ диапазонах концентраций элементов использовали модельные растворы и растворы стандартных образцов, в которые дополнительно вводили добавки аттестованных растворов определяемых элементов. Проверка значимости параметров градуировочных функций показала, что коэффициентом α в большинстве случаев можно пренебречь и в дальнейшем проводить градуировку по одному образцу сравнения (см. табл. 1).

При построении градуировочных графиков для определения некоторых элементов в ферросплавах использовали суммарные значения интенсивностей двух аналитических линий (Λ_1 и Λ_2). Данный прием применяли для увеличения коэффициентов корреляции градуировочных за-

висимостей. Для повышения воспроизводимости аналитического сигнала также была изучена возможность применения метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали иттрий и кадмий. Внутренний стандарт выбирали исходя из минимального значения s_r при анализе

Таблица 3. Результаты анализа ГСО ферросплавов ($n = 11$; $P = 0,95$)

ГСО	Элемент	Содержание, % масс.		s_r	$t_{\text{эксп}}$
		аттестованное	найденное		
Ферротитан					
Ф30в	Ti	70,0	70,1 ± 0,2	0,003	1,38
	Si	0,40	0,39 ± 0,01	0,04	2,10
	Al	3,63	3,64 ± 0,02	0,006	1,41
	P	0,0044	0,0043 ± 0,0002	0,05	1,48
	Cu	0,113	0,115 ± 0,004	0,05	1,12
	V	0,56	0,55 ± 0,01	0,03	2,14
	Mo	0,92	0,93 ± 0,01	0,02	2,00
	Sn	0,100	0,098 ± 0,002	0,03	2,19
	Zr	0,397	0,398 ± 0,002	0,008	1,09
Ф43	Ti	31,9	32,0 ± 0,1	0,005	2,13
	Si	2,50	2,48 ± 0,03	0,02	1,59
	Al	11,11	11,01 ± 0,11	0,02	1,42
	P	0,038	0,037 ± 0,001	0,04	1,96
	Cu	0,336	0,334 ± 0,007	0,03	1,64
	V	0,152	0,153 ± 0,003	0,03	0,73
	Sn	0,013	0,013 ± 0,001	0,04	0,64
	Zr	0,059	0,058 ± 0,002	0,04	1,33
Ферроникель					
Ф41	Ni	91,4	91,2 ± 0,3	0,005	1,54
	Fe	5,68	5,71 ± 0,05	0,01	1,27
	Cu	0,47	0,48 ± 0,02	0,05	1,42
	Co	2,04	2,03 ± 0,01	0,008	2,06
	As	0,058	0,057 ± 0,001	0,03	2,13
Ферросиликохром					
Ф246	Si	49,9	49,8 ± 0,2	0,006	1,12
	Cr	29,18	29,23 ± 0,07	0,004	1,59
	P	0,027	0,026 ± 0,001	0,07	1,90
Ферросиликоцирконий					
Ф276	Zr	51,5	51,4 ± 0,2	0,006	1,16
	Si	26,1	26,0 ± 0,2	0,01	1,20
	Al	7,48	7,47 ± 0,01	0,002	2,00
	P	0,044	0,043 ± 0,001	0,04	1,91
	Cu	1,47	1,48 ± 0,01	0,01	1,85
Ферросиликомарганец					
Ф23-1	Mn	67,53	67,61 ± 0,13	0,003	2,04
	Si	21,18	21,24 ± 0,20	0,01	0,99
	P	0,235	0,231 ± 0,009	0,06	1,47

ГСО методом АЭС ИСП (табл. 2). Так, при определении Cr и Si в ферросиликохроме и Mn, Si, P в ферросиликомарганце более воспроизводимые результаты получены для кадмия; а при определении Ti в ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферроникеле рекомендовано использовать иттрий. В то же время лучшие результаты при определении примесных элементов в ферросиликохроме и ферротитане, а также всех нормируемых элементов в ферросиликоцирконии получены при измерении абсолютных интенсивностей аналитических линий.

Правильность результатов определения элементов оценивали путем анализа ГСО исследуемых ферросплавов (табл. 3).

Показано отсутствие систематической погрешности между концентрациями компонентов, установленными методом АЭС ИСП после микроволновой пробоподготовки, и аттестованными

значениями ГСО по критерию Стьюдента ($t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}} = 2,23$).

Методики апробированы при анализе производственных образцов ферротитана марок ФТи70С05, ФТи70С1; ферросиликохрома марки ФСХ40; ферросиликомарганца марки FeMnSi18. Результаты определения нормируемых элементов по разработанным методикам сопоставлены с данными, полученными стандартными методами (табл. 4).

Сравнение дисперсий результатов анализа исследуемых проб ферросплавов не выявило значимых расхождений между ними, что свидетельствует о принадлежности результатов одной генеральной совокупности ($F_{\text{табл}} = 2,98 > F_{\text{экс}}$), а применение модифицированного теста Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности и подтвердило правильность определения компонентов по разработанным методи-

Таблица 4. Результаты определения компонентов в ферросплавах по стандартным и разработанным методикам ($n = 11$; $P = 0,95$)

Образец	Компонент	Стандартный метод*		АЭС ИСП		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
		$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r	$\bar{x} \pm \Delta$, % масс.	s_r		
Ферротитан							
ФТи70С05	Ti	73,5 ± 0,1	0,002	73,7 ± 0,2	0,003	1,83	1,81
	Si	0,20 ± 0,01	0,05	0,19 ± 0,01	0,05	1,31	1,68
	Cu	0,039 ± 0,001	0,04	0,038 ± 0,001	0,04	1,49	1,81
	Mo	0,43 ± 0,01	0,04	0,45 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	V	0,46 ± 0,01	0,04	0,44 ± 0,02	0,04	1,81	1,91
	Sn	0,028 ± 0,001	0,03	0,029 ± 0,001	0,03	1,00	1,71
	Zr	0,108 ± 0,002	0,02	0,110 ± 0,002	0,03	2,01	1,60
ФТи70С1	Ti	69,7 ± 0,2	0,003	69,5 ± 0,2	0,004	1,59	1,61
	Si	0,40 ± 0,01	0,04	0,38 ± 0,01	0,04	1,19	1,99
	P	0,030 ± 0,001	0,04	0,029 ± 0,001	0,05	1,97	1,44
	Al	3,62 ± 0,02	0,008	3,60 ± 0,02	0,03	1,06	1,72
	Cu	0,122 ± 0,001	0,02	0,120 ± 0,001	0,02	1,14	1,91
	Mo	0,60 ± 0,01	0,02	0,62 ± 0,01	0,02	1,10	2,08
	V	1,03 ± 0,02	0,03	1,05 ± 0,02	0,03	1,13	1,40
	Sn	0,064 ± 0,001	0,02	0,063 ± 0,001	0,02	1,65	1,98
	Zr	0,103 ± 0,002	0,03	0,105 ± 0,002	0,04	1,22	1,04
Ферросиликохром							
ФСХ40	Si	35,2 ± 0,1	0,004	35,0 ± 0,1	0,005	1,25	1,95
	Cr	40,43 ± 0,12	0,004	40,55 ± 0,08	0,003	2,36	1,85
	P	0,040 ± 0,001	0,05	0,039 ± 0,001	0,04	1,83	1,36
Ферросиликомарганец							
FeMnSi18	Mn	74,5 ± 0,14	0,002	74,6 ± 0,11	0,002	1,65	1,30
	Si	18,6 ± 0,13	0,01	18,4 ± 0,15	0,01	1,33	1,73
	P	0,31 ± 0,02	0,08	0,30 ± 0,01	0,06	1,60	1,15

Примечание. Анализ ферротитана проводили по ГОСТ 14250, ферросиликохрома — по ГОСТ 13201, ферросиликомарганца — по ГОСТ 16591.

кам ($t_{\text{табл}} = 2,23 > t_{\text{экср.}}$). Относительное стандартное отклонение при определении элементов по разработанным методикам, как правило, не превышает соответствующих значений для стандартных методов анализа, что свидетельствует о высокой прецизионности полученных результатов.

Кроме того, разработанные методики АЭС ИСП анализа ферросплавов позволяют в 7–18 раз сократить продолжительность анализа, уменьшить расход применяемых реактивов, а также определить все нормируемые элементы из одной навески образца (0,1 г).

Заключение

Таким образом, разработан комплекс методик определения Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn, Zr в ферротитане; Ni, Fe, Cu, Co, As в ферроникеле; Si, Cr, P в ферросиликохроме; Zr, Si, Al, P, Cu в ферросиликоцирконии; Mn, Si, P в ферросиликомарганце методом АЭС ИСП после микроволнового разложения образцов в автоклаве. Правильность определения элементов в ферросплавах подтверждена с помощью анализа стандартных образцов и путем сопоставления результатов анализа с данными, полученными стандартными методами. Разработанные методики характеризуются высокой прецизионностью, позволяют значительно повысить экспрессность анализа и сократить перечень применяемых реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мизин В. Г. Ферросплавы: справочник. — М.: Металлургия, 1992. — 413 с.
2. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов. — М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. С. 18.
3. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. — М.: ООО «Наука и технология», 2001. — 486 с.
4. ГОСТ 17001.4–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения циркония. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 8 с.
5. ГОСТ 17001.5–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения фосфора. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 8 с.
6. ГОСТ 17001.7–86. Ферросиликоцирконий. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 6 с.
7. ГОСТ 17001.6–86. Ферросиликоцирконий. Метод определения кремния. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 3 с.
8. ГОСТ 17001.8–86. Ферросиликоцирконий. Метод определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 5 с.
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. Тормышева Е. А., Мелихова Е. В., Ермолаева Т. Н. Анализ огнеупорных материалов металлургического назначения методом АЭС ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 5. С. 6–9.
11. Спирина С. В., Гриценко Н. Н., Снежко Е. А. и др. Применение метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа химического состава ферросплавов, флюсов, шлаков, шламов и пылей / Экология и

промышленность. Экологический мониторинг. Метрология. Стандартизация и сертификация. 2013. № 4. С. 88–94.

12. Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н. Определение бора в высокоглинозелистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 5. С. 3–6.
13. Черникова И. И., Томила Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и ферроникобия методом АЭС-ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 12–17.
14. 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.

REFERENCES

1. Mizin V. G. Ferroalloys: handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1992. — 413 p. [in Russian].
2. Gasik M. I., Lyakishev N. P. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys: textbook for universities. — Moscow: SP Internet Inzhiniring, 1999. P. 18 [in Russian].
3. Reznik I. D., Ermakov G. P., Shneerson Ya. M. Nickel. Vol. 2. Oxidized nickel ores. Characteristic of ores. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of oxidized nickel ores. — Moscow: JSC "Nauka i tekhnologiya", 2001. — 486 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 17001.4–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of zirconium. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 8 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 17001.5–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of phosphorus. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 8 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 17001.7–86. Ferrosilicocirconium. Methods for determination of cuprum. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 6 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 17001.6–86. Ferrosilicocirconium. Method for determination of silicon. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 3 p. [in Russian].
8. RF State Standard GOST 17001.8–86. Ferrosilicocirconium. Method for determination of aluminum. — Moscow: Izd. Standartov, 1986. — 5 p. [in Russian].
9. Yakubenko E. V., Vojtkova Z. A., Chernikova I. I., 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 / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P. 1370–1374 [in Russian].
10. Tormysheva E. A., Melihova E. V., Ermolaeva T. N. Analysis of refractory materials of metallurgical designation by the method of ICP-AES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 5. P. 6–9 [in Russian].
11. Spirina S. V., Gricenko N. N., Snezhko E. A., et al. Application of the method of emission spectrometry with inductively coupled plasma for the analysis of the chemical composition of ferroalloys, fluxes, slags, sludges and dusts / Ékol. Promyshl. Ékol. Monit. Metrol. Standartiz. Sertif. 2013. N 4. P. 88–94 [in Russian].
12. Nerobeeva I. V., Ermolaeva T. N. Determination of boron in high-alumina intermediate by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 5. P. 3–6 [in Russian].
13. Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N. Optimization of the conditions of microwave sample preparation in the analysis of ferrovanadium and ferroniobium by the method of ICP-AES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 2. P. 12–17 [in Russian].
14. Chernikova I. I., Ostrouhova U. A., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium and ferrobora by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 2. P. 11–17 [in Russian].