



УДК 543.5: 669.293

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ №
МЕТОДОМ ИСП-МС. Часть I**

А.В. Алексеев

кандидат биологических наук

П.В. Якимович

П.Г. Мин

Июнь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 543.5: 669.293

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-4-4

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹, П.Г. Мин¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ Nb МЕТОДОМ ИСП-МС. Часть I

Показаны различные способы подавления спектральных интерференций и их эффективность при содержании элементов, создающих помехи, равном 4% (по массе). Проведено определение содержания Cu, Zn, Se, Ag и Cd в сплаве на основе Nb методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Исследовано влияние легирующих элементов (Ti, Cr, Zr и Mo), создающих помехи, на результаты определения. Правильность методики измерения проверена методом «введено–найдено». Коррекция спектральных интерференций введения элементов, создающих помехи, в анализируемый раствор позволила улучшить правильность измерений и оценить степень влияния масс-спектральных интерференций для каждого из определяемых элементов. Применение реакционно-столкновительной ячейки позволило уменьшить масс-спектральные интерференции элементов при определении содержания Cu, Zn, Ag и Cd и соответственно их пределы обнаружения на один-два порядка (по сравнению со стандартным режимом измерения). Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу.

Ключевые слова: *масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ниобиевые сплавы; определение содержания меди, цинка, селена, серебра, кадмия; микроволновая пробоподготовка.*

A. V. Alekseev, P. V. Yakimovich, P. G. Min

DETERMINATION OF IMPURITIES IN Nb-BASED ALLOY BY ICP-MS METHOD. PART I

Different methods of suppression of spectrum interferences and their efficiency in case of 4% (mass.) content of interference-causing elements were described. Content of Cu, Zn, Se, Ag and Cd in Nb-based alloy was determined by the inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS). An effect of the interference-causing alloying elements (Ti, Cr, Zr and Mo) on the results of determination was investigated. The correctness of this measurement technique

was controlled by the «added–found» method. Correction of spectral interferences at the addition of interference-causing elements in the test solution allowed to improve the accuracy of measurements and to assess the degree of the effect of mass-spectral interferences for each element to be determined. The use of a collision-reaction cell allowed to reduce the mass-spectral interferences of elements at determination of Cu, Zn, Ag and Cd and, respectively, their detection limits by one or two orders of magnitude as compared to the standard measurement mode. In addition, a method of dissolution of the sample and its preparation for analysis is described.

Keywords: *inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), niobium alloys, determination of copper, zinc, selenium, silver and cadmium contents, microwave preparation of samples.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]E-mail:admin@viam.ru

Введение

Создание газотурбинного двигателя (ГТД) с низким уровнем эмиссии оксидов азота (NO_x) и углерода (CO₂), а также удельного расхода топлива является чрезвычайно важной экологической задачей. В связи с этим во многих странах мира с развитой авиационной промышленностью ведутся интенсивные научно-исследовательские работы по повышению температуры рабочего тела (газа) и эффективности термодинамического цикла работы ГТД, а также по оптимизации системы охлаждения, снижению расхода охлаждающего воздуха, уменьшению массы лопаток и дисков ГТД, повышению ресурса работы двигателя. Во многом успешное решение этих задач зависит от создания и применения новых высокотемпературных материалов [1].

В современной авиационной промышленности и двигателестроении при изготовлении ответственных деталей, испытывающих во время работы огромные тепловые и силовые нагрузки, применяют жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) [2–7]. В настоящее время современные ЖНС для литья лопаток ГТД имеют предел верхних рабочих температур 1100–1150°C. Рабочая температура сплавов каждого нового поколения на ~30°C превосходила предыдущее, но при этом увеличивались плотность, склонность к образованию топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз и стоимость сплавов вследствие легирования тугоплавкими «тяжелыми» дорогостоящими и дефицитными элементами, такими как рений и рутений. Производство лопаток из высокотемпературных жаропрочных естественно-композиционных сплавов на основе ниобиевой матрицы с интерметаллидным упрочнением позволит повысить рабочие температуры до 1350°C. Преимущество высокотемпературных композиционных материалов на основе ниобия

по сравнению с ЖНС заключается в том, что они не содержат в своем составе «тяжелых» дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов, таких как рений, рутений, тантал и вольфрам, и поэтому обладают более низкой плотностью [8–10].

Для получения качественного высокотемпературного жаропрочного композиционного материала на основе ниобия необходимо обеспечить ультранизкое содержание примесей, в частности цветных металлов (свинца, висмута, мышьяка, олова и др.). Примесные элементы образуют с ниобием и другими легирующими элементами легкоплавкие соединения. Присутствие таких легкоплавких соединений в сплаве снизит температуру плавления материала и, как следствие, механические свойства сплавов, особенно – длительную прочность, поэтому точное определение содержания примесей в сплавах с минимальной погрешностью является актуальной задачей [11].

В настоящее время одним из самых лучших методов многоэлементного анализа является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Этот метод обладает высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и возможностью одновременного определения большого количества элементов [12–17]. Прямое масс-спектрометрическое определение содержания меди, цинка, селена, серебра и кадмия в сложнолегированных ниобиевых сплавах не всегда возможно вследствие наличия спектральных интерференций – в основном оксидных ионов легирующих элементов (Ti, Cr, Zr и Mo) [13, 17]. Образование данных оксидных ионов можно подавить частично с помощью использования реакционно-столкновительной ячейки в режиме дискриминации ионов по кинетическим энергиям (KED) с напуском инертного газа в ячейку – гелия или смеси газов – водород+гелий [13, 14]. В атомно-эмиссионном спектральном анализе широко используется коррекция спектральных интерференций путем введения элемента, создающего помехи, в анализируемый образец [18]. Применение ИЕС в стандартном режиме масс-спектрометрических измерений (STD) позволяет улучшить правильность измерений и оценить степень влияния масс-спектральных интерференций для каждого из определяемых элементов [14–16, 19]. Данный прием в сочетании с KED может дополнительно улучшить правильность определения содержания Cu, Zn, Ag и Cd в ниобиевом сплаве.

Таким образом, цель данной работы заключается в повышении точности определения содержания меди, цинка, селена, серебра и кадмия в ниобиевом сплаве методом ИСП-МС путем преодоления спектральных интерференций и выбора оптимальных условий измерений.

Материалы и методы

Аппаратура

Определение содержания меди, цинка, селена, серебра и кадмия методом ИСП-МС выполняли на масс-спектрометре iCAPQc (фирма Thermo Fisher Scientific, Германия). Параметры работы прибора, при которых проводились эксперименты, представлены в табл. 1. Инструментальные параметры и расходы потоков аргона устанавливали в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения ионов изотопов ${}^7\text{Li} \geq 35000$, ${}^{115}\text{In} \geq 190000$ и ${}^{238}\text{U} \geq 300000$ (имп/с)/(мкг/дм³), наименьший уровень оксидных ионов (отношение ${}^{156}\text{CeO}/{}^{140}\text{Ce} \leq 0,02$) и двухзарядных ионов (отношение ${}^{137}\text{Ba}^{2+}/{}^{137}\text{Ba} \leq 0,02$) в настроечном растворе, содержащем Li, In, Ba, Ce, U с концентрацией 1 мкг/дм³ (каждого элемента).

Таблица 1

Параметры настройки прибора и измерений*

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	1,03
Скорость перистaltического насоса, об./мин	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	30
Число реплик для образца	3
Продолжительность интегрирования (Dwelltime), с	0,01
Напряжение на экстракторе (ExtractionLens 2), В	170
Напряжение на фокусной линзе (CCT FocusLens), В	2,5
Разрешение, а.е.м.	0,7
Номинальный расход жидкости через распылитель (микропоточный, концентрический, из тефлона PFA, OpalMist), мкл/мин	400
Температура распылительной камеры, °С	20
Параметры работы реакционно-столкновительной ячейки	
Расход газа**, мл/мин	5,5
Напряжение на входе в квадруполь PoleBias, В	18
Напряжение на выходе из ячейки CCTBias, В	22

* В процессе всех измерений использовали кварцевую циклонную распылительную камеру с термoeлектрическим охлаждением и полуразборную горелку с кварцевым инжектором $\varnothing 2,5$ мм.

** Газ ячейки – смесь 8% H₂, 92% He.

Для растворения пробы при нагревании применяли микроволновую систему MARS 6 (фирма SEM, США) в тефлоновых автоклавах MARS Xpress Plus (фирма SEM, США) объемом 100 см³ с аварийным сбросом давления.

Реагенты и объекты исследования

Азотную кислоту получали с помощью суббойлерной дистилляции исходного раствора кислоты HNO_3 марки «осч.», в аппарате BSB-939-IR (фирма Berghof, Германия), также использовали 40% (по массе) фтористоводородной кислоты (фирма Merck (Германия)). Деионизованную воду (проводимость не менее 18,2 МОм) использовали во всех экспериментах как растворитель. Стандартные растворы легирующих элементов сплава (Ti, Cr, Zr и Mo) с концентрацией 1 г/л (фирма High-Purity Standards, США) использовали для приготовления добавок в количестве 20 мг/л (каждого) к растворенному сплаву с целью оценки влияния интерференций в ходе масс-спектрометрических измерений. В качестве внутреннего стандарта во всех измерениях использовали In с концентрацией 2 мкг/л, для добавок которого использовали стандартный раствор In с концентрацией 1 г/л (фирма High-Purity Standards, США). Для калибровки спектрометра (методом добавок) по Cu, Zn, Se, Ag и Cd использовали стандартные растворы Cu, Zn, Se, Ag и Cd с концентрацией 1 г/л (фирма High-Purity Standards, США).

В работе использовали две экспериментальные плавки ниобиевого сплава, легированного Ti, Cr, Zr и Mo.

Подготовка образцов к анализу

Образцы ниобиевого сплава массой по 0,5 г растворяли (в соответствии с работой [15]) в смеси: вода (20 мл)+ HNO_3 (5 мл)+HF (5 мл) – при нагревании в микроволновой системе при 120°C в течение 20 мин. Далее исследуемые образцы разбавляли до конечной концентрации растворенного вещества 0,5 г/л.

Сбор и обработку данных проводили, используя программное обеспечение спектрометра Qtegra. Правильность методики растворения и измерения проверяли методом «введено–найдено», путем добавок стандартных растворов Cu, Zn, Se, Ag и Cd в автоклавы перед нагревом раствора ниобиевого сплава плавки 1 таким образом, чтобы концентрация добавки в анализируемом образце соответствовала содержанию примесей Cu, Zn, Se, Ag и Cd в сплаве 0,5 и 5 мг/л.

Результаты и обсуждение

В соответствии с работой [13] следует указать основные спектральные помехи (интерференции), возникающие при анализе ниобиевых сплавов (табл. 2).

Таблица 2

**Изотопы определяемых элементов, способы подавления интерференций
для масс-спектрометрического определения содержания Cu, Zn, Se, Ag и Cd
в ниобиевых сплавах**

Изотоп	Распространенность изотопа, %	Ионы, создающие помехи	Распространенность иона-интерферента, %	Способ подавления интерференции
⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺	5,49	Измерение ⁶⁵ Cu в режиме KED с добавкой Ti или без нее при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Cu
⁶⁶ Zn	27,9	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺	5,39 4,33	Измерение ⁶⁶ Zn в режиме KED с добавкой Ti или без нее при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Zn. Выбор альтернативного изотопа – ⁶⁸ Zn
⁶⁸ Zn	18,8	⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	83,59	Измерение ⁶⁸ Zn в стандартном режиме с добавкой Cr при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Zn. Измерение ⁶⁸ Zn в режиме KED с добавкой Cr или без нее при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Zn
⁸² Se	9,2	⁵⁰ Cr ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺	4,32	Выбор альтернативного изотопа – ⁷⁸ Se (в стандартном режиме)
¹⁰⁷ Ag	51,84	⁹¹ Zr ¹⁶ O ⁺	11,19	Измерение ¹⁰⁷ Ag в режиме KED с добавкой Zr или без нее при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Ag
¹¹¹ Cd	12,8	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺	15,88	Измерение ¹¹¹ Cd в режиме KED с добавкой Mo или без нее при влиянии интерференций, равном определяемому содержанию Cd

Целью дальнейшего исследования является поиск оптимального варианта решения поставленной задачи.

**Определение содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в стандартном режиме измерений (STD)**

Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в двух производственных плавках ниобиевого сплава в стандартном режиме измерений (STD) с применением межэлементной коррекции и без нее приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

**Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в стандартном режиме (STD) без межэлементной коррекции**

Условный номер образца	Содержание элементов для различных изотопов, % (по массе)						
	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁸ Se	⁸² Se	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd
1	0,0072	0,0064	0,00045	0,00007	0,00008	0,0025	0,0055
2	0,0053	0,0038	0,00033	0,00001	0,00025	0,010	0,014

Таблица 4

**Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в стандартном режиме (STD) с межэлементной коррекцией**

Условный номер образца	Содержание элементов для различных изотопов, % (по массе)						
	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁸ Se	⁸² Se	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd
1	0,0017	0,0004	0,00008	–	–	0,00007	0,0029
2	0,0018	0,00001	0,00003	–	–	0,00083	0,0029

Как видно из приведенных выше таблиц, при определении содержания примесей Cu, Zn, Ag, Cd в стандартном режиме измерений (STD) без межэлементной коррекции получаются сильно завышенные результаты, что свидетельствует о наличии спектральных интерференций и необходимости их подавления.

**Определение содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в режиме измерений KED**

Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в двух производственных плавках ниобиевого сплава в режиме измерений KED с применением межэлементной коррекции и без нее приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

**Результаты определения содержания Cu, Zn, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в режиме KED без межэлементной коррекции**

Условный номер образца	Содержание элементов для различных изотопов, % (по массе)						
	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁸ Se	⁸² Se	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd
1	0,0012	0,000015	0,000008	–	–	0,00004	0,00023
2	0,0017	0,000042	0,000038	–	–	0,00013	0,00076

Таблица 6

**Результаты определения содержания Cu, Zn, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в режиме KED с межэлементной коррекцией**

Условный номер образца	Содержание элементов для различных изотопов, % (по массе)						
	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn	⁷⁸ Se	⁸² Se	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd
1	0,0011	0,000007	0,000003	–	–	0,00002	0,00007
2	0,0017	0,000037	0,000010	–	–	0,00002	0,00007

Как видно из приведенных выше таблиц, при определении содержания Zn, Ag, Cd без межэлементной коррекции в режиме KED получаются сильно завышенные результаты, поскольку влияние спектральных интерференций в режиме KED больше, чем содержание определяемых элементов. Это также свидетельствует о неполном подавлении интерференции оксидных ионов Cr, Ti, Zr, Mo в режиме KED и необходимости дополнительного использования межэлементной коррекции. Содержание селена в режиме

KED не определялось, поскольку чувствительность его определения заметно снижена по сравнению с STD режимом.

Оценка степени влияния интерферента

Степень влияния интерферента (C) оценивали как отношение кажущейся концентрации определяемого элемента в % (по массе) к содержанию интерферента в сплаве (в % (по массе) по раствору с добавкой 20 мг/л интерферентов). Результаты исследований представлены в табл. 7.

Таблица 7

Степень влияния интерферента (C) для различных изотопов определяемых элементов

Изотопы элементов и режим их измерения	Значения степени влияния интерферента (C)
⁶⁵ Cu (STD)	0,0004
⁶⁵ Cu (KED)	0,000002
⁶⁶ Zn (STD)	0,0004
⁶⁶ Zn (KED)	0,000001
⁶⁸ Zn (STD)	0,0001
⁶⁸ Zn (KED)	0,00002
⁷⁸ Se (STD)	–
⁸² Se (STD)	–
¹⁰⁷ Ag (STD)	0,002
¹⁰⁷ Ag (KED)	0,00003
¹¹¹ Cd (STD)	0,001
¹¹¹ Cd (KED)	0,00007

В соответствии с уравнением, приведенным далее, снижение степени влияния интерферента (C) в режиме KED показывает, что подавление кажущейся чувствительности по интерференту при отношении массы к заряду определяемого элемента значительно больше, чем подавление чувствительности по иону данного элемента. Исключение составляет селен, поскольку имеет высокий потенциал ионизации.

$$C = C_{im} / C_M = S_{im} / S_a,$$

где C_{im} – кажущаяся концентрация определяемого элемента, % (массе); C_M – содержание элемента, создающего помехи в сплаве, % (по массе); S_{im} – кажущаяся чувствительность по интерференту при отношении массы к заряду определяемого элемента, имп/% (по массе); S_a – чувствительность по иону определяемого элемента, имп/% (по массе).

Пределы обнаружения

Пределы обнаружения определяемых элементов при влиянии, соответствующем содержанию 4% (по массе) интерферентов (Ti, Cr, Zr, Mo) в ниобиевом сплаве, оценивали как $C \cdot 4\% \cdot 0,3$ (табл. 8).

Таблица 8

Пределы обнаружения для различных определяемых элементов (изотопов)

Изотопы элементов и режим их измерения	Предел обнаружения, % (по массе)*
⁶⁵ Cu (STD)	0,0005
⁶⁵ Cu (KED)	0,00015
⁶⁶ Zn (STD)	0,0005
⁶⁶ Zn (KED)	0,00005
⁶⁸ Zn (STD)	0,00015
⁶⁸ Zn (KED)	0,00004
⁷⁸ Se (STD)	0,00007
⁸² Se (STD)	0,00006
¹⁰⁷ Ag (STD)	0,003
¹⁰⁷ Ag (KED)	0,00003
¹¹¹ Cd (STD)	0,0014
¹¹¹ Cd (KED)	0,0001

* Предел обнаружения элементов равен 3SD, если $3SD > C \cdot 4\% \cdot 0,3$. Предел обнаружения элементов принимался равным трем стандартным отклонениям ($3 \cdot SD$), полученным при пяти измерениях производственной плавки *I* без добавок интерферентов.

Определение содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd методом «введено–найдено»

Определение содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd методом «введено–найдено» проведено для искомых элементов, введенных в состав образца *I* ниобиевого сплава производственной плавки в количестве 0,5 и 5 мг/л в режимах STD и KED без межэлементной коррекции (табл. 9).

Таблица 9

Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd методом «введено–найдено»

Изотопы элементов и режим их измерения	Введенное количество элемента/найденное значение, мг/л	
	⁶⁵ Cu (STD)	0,5/1,17
⁶⁵ Cu (KED)	0,5/0,53	5/4,83
⁶⁶ Zn (STD)	0,5/1,07	5/5,53
⁶⁶ Zn (KED)	0,5/0,57	5/5
⁶⁸ Zn (STD)	0,5/0,53	5/5,33
⁶⁸ Zn (KED)	0,5/0,4	5/4,9
⁷⁸ Se (STD)	0,5/0,6	5/4,7
⁸² Se (STD)	0,5/0,97	5/5,9
¹⁰⁷ Ag (STD)	0,5/0,17	5/3,77
¹⁰⁷ Ag (KED)	0,5/0,47	5/4,97
¹¹¹ Cd (STD)	0,5/0,1	5/3,47
¹¹¹ Cd (KED)	0,5/0,27	5/4,8

Таблица 10

**Результаты определения содержания Cu, Zn, Se, Ag, Cd в ниобиевом сплаве
в соответствии с пределом обнаружения элементов ($n=5, P=0,95$)**

Условный номер образца	Содержание элементов, % (по массе)*				
	Cu	Zn	Se	Ag	Cd
1	0,0011	<0,00005	<0,0001	<0,00003	<0,0001
2	0,0017	<0,00005	<0,0001	<0,00003	<0,0001
Погрешность, % (по массе)	0,00015	0,0002	0,00007	0,000008	0,00006

* Содержание Cu, Zn, Ag и Cd определяли в режиме KED с межэлементной коррекцией, Se – в режиме STD (Se в режиме KED не определялся вследствие низкой чувствительности определения).

Результаты испытаний двух производственных плавок ниобиевого сплава в соответствии с пределом обнаружения элементов, а также погрешности их определения приведены в табл. 10.

Заключение

Микроволновое растворение ниобиевых сплавов, легированных Ti, Cr, Zr и Mo, в смеси фтористоводородной и азотной кислот способствует полному растворению основы и переводу в раствор определяемых элементов (Cu, Zn, Se, Ag, Cd).

Межэлементная коррекция в стандартном режиме измерений недостаточно улучшает результаты (правильность) определения Cu, Zn, Se, Ag и Cd из-за сильного влияния оксидных ионов Ti, Cr, Zr и Mo.

Применение реакционно-столкновительной ячейки (режим измерения KED) позволило значительно уменьшить влияние интерференций оксидных ионов при определении содержания Cu, Zn, Ag и Cd и соответственно снизить пределы их обнаружения на один-два порядка по сравнению со стандартным режимом измерения. Целесообразность применения режима KED подтверждена результатами испытаний методом «введено–найдено», правильность результатов в стандартном режиме хуже из-за нестабильного выхода оксидных ионов.

Межэлементная коррекция в сочетании с режимом KED помогает устранить влияние оксидных ионов Cr, Zr и Mo при определении Zn, Ag и Cd, тем не менее полученные результаты требуют подтверждения другими методами измерений.

При разработке методики определения содержания вредных примесей в ниобиевых сплавах следует учитывать допустимые уровни мешающего влияния по каждому

из легирующих элементов, поскольку от этого зависят пределы обнаружения определяемых элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
3. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сулова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
5. Мин П.Г., Сидоров В.В. Рафинирование отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ от примеси кремния в условиях вакуумной индукционной плавки //Труды ВИАМ. 2014. №9. Ст. 01 (viam-works.ru).
6. Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 20–25.
7. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения //Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
8. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 164–173.
9. Bewlay В.Р., Jackson M.R., Zhao H.C. et al. Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites //Mrs. Bulletin. Spt. 2003.P. 646–653.

10. Светлов И.Л., Абузин Ю.А., Бабич Б.Н. и др. Высокотемпературные Nb–Si-композиты, упрочненные силицидами ниобия //Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1. №2. С. 48–52.
11. High Temperature Niobium alloy: pat. №7632455 US; publ. 15.12.2009.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS //Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149–155.
13. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой //Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №4. С. 335–369.
14. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой //Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. №8. С. 752–762.
15. МИ 1.2.052–2013 «Методика измерений массовой доли примесей Р, Мп, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Вi в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». М.: ВИАМ. 2013.
16. Смирнова Е.В., Ложкин В.И. О выборе аналитических изотопов редкоземельных элементов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой //Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. №4. С. 329–338.
17. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 276 с.
18. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии //Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. №2–3. С. 131–181.
19. Aries S., Valladon M. et al. A routine method for oxide and hydroxide interference correction in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples //Geostandards Newsletter. 2000. V. 24. P. 19–31.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAМ» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.

2. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye jelementy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare earth elements – materials of modern and future high technologies] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
3. Lomberg B.S., Ovsepjan S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikel'nye splavy dlja detalej gazoturbinnih dvigatelej [High-temperature heat resisting nickel alloys for details of gas turbine engines] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. C. 52–57.
4. Kablov E.N., Bondarenko Ju.A., Echin A.B., Surova V.A. Razvitie processa napravlennoj kristallizacii lopatok GTD iz zharoprochnih splavov s monokristallicheskoj i kompozicijnoju strukturoju [Development of process of the directed crystallization of blades of GTD from hot strength alloys with single-crystal and composition structure] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 3–8.
5. Min P.G., Sidorov V.V. Rafinirovanie othodov zharoprochnogo nikel'evogo splava ZhS32-VI ot primesi kremnija v uslovijah vakuumnoj indukcionnoj plavki [Refinement of waste of heat resisting ZhS32-VI nickel alloy from silicon impurity in the conditions of vacuum induction melting] //Trudy VIAM. 2014. №9. St. 01 (viam-works.ru).
6. Min P.G., Sidorov V.V. Opyt pererabotki litejnyh othodov splava ZhS32-VI na nauchno-proizvodstvennom komplekse VIAM po izgotovleniju lityh prutkovyh (shihtovyh) zagotovok [Experience of processing of foundry waste of alloy ZhS32-VI on VIAM scientific-industrial complex on manufacturing of cast bar (blend) preparations] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №4. S. 20–25.
7. Kablov E.N., Lomberg B.S., Ospennikova O.G. Sozdanie sovremennyh zharoprochnih materialov i tehnologij ih proizvodstva dlja aviacionnogo dvigatelestroenija [Creation of modern heat resisting materials and technologies of their production for aviation engine building] //Kryl'ja Rodiny. 2012. №3–4. S. 34–38.
8. Kablov E.N., Svetlov I.L., Efimochkin I.Ju. Vysokotemperaturnye Nb–Si-kompozity [High-temperature Nb-Si-composites] //Vestnik MGTU im. N.Je. Baumana. Ser. «Mashinostroenie». 2011. №SP2. S. 164–173.
9. Bewlay B.P., Jackon M.R., Zhao H.C. et al. Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites //Mrs. Bulletin. Spt. 2003.P. 646–653.
10. Svetlov I.L., Abuzin Ju.A., Babich B.N. i dr. Vysokotemperaturnye Nb–Si-kompozity, uprochnennye silicidami niobija [The high-temperature Nb-Si-composites strengthened by silicides of niobium] //Zhurnal funkcional'nyh materialov. 2007. T. 1. №2. S. 48–52.

11. High Temperature Niobium alloy: pat. №7632455 US; publ. 15.12.2009.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS //Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149–155.
13. Pupyshev A.A., Jepova E.N. Spektral'nye pomehi poliatomnyh ionov v metode mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj [Spectral hindrances of polynuclear ions in mass-spectrometry method with inductively connected plasma] //Analitika i kontrol'. 2001. T.5. №4. S. 335–369.
14. Lejkin A.Ju., Jakimovich P.V. Sistemy podavlenija spektral'nyh interferencij v mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj [Systems of suppression of spectral interferences in mass-spectrometry with inductively connected plasma] //Zhurnal analiticheskoj himii. 2012. T. 67. №8. S. 752–762.
15. MI 1.2.052–2013 «Metodika izmerenij massovoj doli primesej R, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi v nikel'nyh splavah metodom mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj» [«Measurement technique of mass fraction of impurity P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi in nickel alloys mass-spectrometry method with inductively connected plasma»]. M.: VIAM. 2013.
16. Smirnova E.V., Lozhkin V.I. O vybore analiticheskikh izotopov redkozemel'nyh jelementov v metode mass-spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj [About choice of analytical isotopes of rare earth elements in mass-spectrometry method with inductively connected plasma] //Analitika i kontrol'. 2004. T. 8. №4. S. 329–338.
17. Pupyshev A.A., Surikov V.T. Mass-spektrometrija s induktivno svjazannoj plazmoj. Obrazovanie ionov [Mass-spectrometry with inductively connected plasma. Formation of ions]. Ekaterinburg: UrO RAN. 2006. 276 s.
18. Pupyshev A.A., Danilova D.A. Ispol'zovanie atomno-jemissionnoj spektrometrii s induktivno svjazannoj plazmoj dlja analiza materialov i produktov chernoj metallurgii [Use of nuclear and emission spectrometry with inductively connected plasma for the analysis of materials and products of ferrous metallurgy] //Analitika i kontrol'. 2007. T. 11. №2–3. S. 131–181.
19. Aries S., Valladon M. et al. A routine method for oxide and hydroxide interference correction in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples //Geostandards Newsletter. 2000. V. 24. P. 19–31.