

УДК 543.423.1

*Н.В. Печищева<sup>1</sup>, А.В. Майорова<sup>1</sup>, О.В. Евдокимова<sup>1</sup>, К.Ю. Шуняев<sup>1,2</sup>, В.И. Титов<sup>3</sup>***ВЫБОР ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ИСП-АЭС  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ  
ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ  
С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-11-11

*С помощью метода равновесного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса TERRA проведен теоретический подбор оптимального внутреннего стандарта, подходящего для ИСП-АЭС определения легирующих компонентов (Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru) жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) последнего поколения в разных операционных условиях измерения эмиссии. Результаты моделирования показывают эффективность применения внутренней стандартизации для компенсации влияния дрейфа аппаратных параметров на аналитический сигнал в процессе ИСП-АЭС анализа легирующих компонентов ЖНС. Наилучшей линией из рассматриваемых для внутренней стандартизации признана In II 230,606 нм, экспериментальная апробация подтвердила эффективность ее использования. Таким образом, линия In II 230,606 нм рекомендована для внутренней стандартизации при ИСП-АЭС анализе легирующих компонентов ЖНС.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, внутренняя стандартизация.

*A theoretical selection of the optimal internal standard for ICP-AES determination of alloying components (Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru) in the latest generation heat-resistant Ni-alloys (HRNA) was carried out by using the thermodynamic modeling method and software TERRA for different operating conditions of measurement. The results of modeling demonstrated the efficiency of internal standardization to compensate the instrumental drift on the analytical signal in the process of ICP-AES analysis of alloying components. Analytical line In II 230,606 nm was recognized as the best line among the investigated ones for internal standardization. Experimental testing confirmed its efficiency. Thus, the line In II 230,606 nm is recommended as an internal standard for ICP-AES analysis of HRNA alloying components.*

*The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 2.1. «Fundamentally Oriented Research» («Strategic directions of development of materials and technologies for processing them for the period up to 2030») [1].*

**Keywords:** thermodynamic modeling, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, internal standardization.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук [Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences]; e-mail: imeturooran@mail.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» [Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin»]; e-mail: rector@urfu.ru

<sup>3</sup>Федеральное 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

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) по своему химическому составу являются наиболее сложными из всех существующих сплавов конструкционного назначения и содержат около десяти основных легирующих элементов (Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Nb, V, C, Hf, Re, Ru), а также ряд микродобавок редкоземельных элементов (La, Ce и др.) [2]. Во ФГУП «ВИАМ» разработаны ЖНС нескольких поколений в соответствии с международной классификацией для литья монокристаллических лопаток авиационных двигателей. В настоящее время ФГУП «ВИАМ» располагает высокоразвитыми технологиями создания подобных материалов. Определены стратегические пути развития и совершенствования этих материалов и технологий [1, 3].

Контроль качества готовой продукции из ЖНС предусматривает обязательное определение содержания основных легирующих элементов в узких интервалах концентрации. Преимущества атомной эмиссионной спектроскопии, особенно в варианте с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения – ИСП-АЭС, для многокомпонентного анализа ЖНС очевидны: низкие пределы обнаружения, высокая точность результатов анализа (плазма – стабильный источник возбуждения). Метод позволяет нивелировать взаимное влияние компонентов с помощью разбавления растворов, легко моделировать состав градуировочных растворов и т. п. Так, в работах [4–6] предложено с помощью метода ИСП-АЭС определять в ЖНС соответственно магний, гафний и платину.

Один из способов снижения погрешности метода ИСП-АЭС – применение внутренней стандартизации, при которой в качестве сигнала используется отношение интенсивности спектральных линий аналита и внутреннего стандарта (internal standard – IS). Ее использование помогает, например, уменьшить влияние флуктуаций мощности плазмы, скорости распыления раствора образца, скорости пробоподающего потока аргона и т. д.

Разработка новых способов анализа ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов именно на основе метода ИСП-АЭС с применением внутренней стандартизации представляется актуальной. Специалистами ФГУП «ВИАМ» разработаны методики определения легирующих компонентов в ЖНС методом ИСП-АЭС с использованием микроволновой пробоподготовки [7]. Одна из них включает определение массовой доли Al, Co, Re, Ru, Ta и W, вторая – Cr, Mo, Ti, Nb, La. Для увеличения точности (до 5% отн. при содержании от 0,1 до 20% отн.) использована внутренняя стандартизация по линии In I 410,176 нм. Внутренний стандарт выбрали экспериментально на основе анализа модельных растворов и энергетических характеристик линий.

Выбор внутреннего стандарта можно проводить с помощью термодинамического моделирования, значительно сократив объем материалоемких экспериментальных исследований. Для этого используются программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия с помощью комплекса типа TERRA [8] – например, в работах [9–12]. Метод равновесного термодинамического моделирования позволяет, учитывая большинство потенциально возможных при равновесном состоянии индивидуальных веществ, найти (путем приведения энтропии к максимуму или минимизации энергии Гиббса системы) полный химический состав ЖНС при заданных термодинамических параметрах – например, давлении и температуре. Модель основана на допущении, что рассматриваемая система находится в состоянии локального термодинамического равновесия, а ее компоненты равномерно распределены по объему.

Цель данной работы – опробовать эффективность теоретического подхода к выбору внутреннего стандарта при анализе ЖНС и разработать ИСП-АЭС методику, позволяющую определять в них содержание Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru по одной навеске.

### Экспериментальная часть

#### Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны стандартные образцы состава ЖНС, разработанные во ФГУП «ВИАМ», аттестованные характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Массовая доля элементов и погрешность аттестованных значений стандартных образцов (СО) ЖНС**

Сплав	Индекс СО	Содержание элементов, % (по массе)							
		Al	Cr	Mo	W	Ta	Co	Re	Ru, Ti*
По паспорту на стандартные образцы №9928–2011									
ВЖМ4-ВИ	2	6,84±0,13	1,87±0,03	3,38±0,01	3,83±0,07	5,39±0,12	4,19±0,03	5,86±0,15	6,03±0,05
	3	5,96±0,08	2,49±0,03	3,99±0,01	3,65±0,08	4,65±0,08	5,88±0,03	5,76±0,19	4,05±0,05
	4	6,13±0,08	4,30±0,02	2,51±0,01	4,57±0,08	2,88±0,08	7,20±0,05	7,70±0,15	2,77±0,05
По паспорту на государственные стандартные образцы №10124–2012									
ВЖМ5У	1	5,15±0,17	5,36±0,09	2,57±0,03	7,11±0,09	7,07±0,10	7,52±0,10	3,34±0,05	0,412±0,009
	2	5,43±0,16	4,90±0,11	2,14±0,03	5,87±0,07	5,95±0,08	7,93±0,11	3,55±0,05	0,665±0,013
	3	5,79±0,16	4,42±0,09	2,13±0,03	5,62±0,07	6,07±0,08	9,06±0,12	4,08±0,06	0,97±0,02
	4	6,39±0,25	4,01±0,11	1,69±0,02	4,81±0,06	5,24±0,07	9,60±0,12	4,41±0,06	1,15±0,03
	5	7,15±0,15	3,58±0,07	1,50±0,02	4,57±0,06	5,08±0,07	10,92±0,13	4,99±0,06	1,18±0,02

\* Для сплава ВЖМ4-ВИ – Ru, для сплава ВЖМ5У – Ti.

#### Условия измерения эмиссии

Содержание элементов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2100 DV (фирма Perkin Elmer) с использованием двух вариантов операционных параметров (табл. 2), один из которых совпадает с реально используемыми во ФГУП «ВИАМ» условиями при анализе жаропрочных никелевых сплавов на спектрометре Varian 730 ES (условия 1), второй соответствует обычно используемым в практике лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН условиям на спектрометре Optima 2100 DV (условия 2).

Таблица 2

**Операционные параметры ИСП-АЭС спектрометра Optima 2100 DV**

Параметры	Значения параметров при способе наблюдения плазмы	
	аксиальном (условия 1)	радиальном (условия 2)
Поток аргона, дм <sup>3</sup> /мин:		
– плазмообразующий	15	15
– вспомогательный	1,5	0,20
– пробоподающий	0,75	0,80
Мощность, Вт	1200	1300
Регистрация спектра	По высоте пика	
Скорость подачи раствора, см <sup>3</sup> /мин	2	2
Число измерений прибором одной пробы	2	2

#### Приготовление растворов

Навески ЖНС массой 0,125±0,001 г растворяли во фторопластовых стаканах объемом 250 см<sup>3</sup> в смеси концентрированных кислот: хлороводородной+плавиковой+азотной в соотношении 25:5:3 см<sup>3</sup> – при нагревании на электроплите до полного растворения сплава в течение 15 мин. Затем растворы охлаждали, переводили в колбу из полипропилена объемом 250 см<sup>3</sup>, отбирали аликвотную часть объемом 20 см<sup>3</sup> в полипропиленовую колбу объемом 100 см<sup>3</sup>, добавляли 2 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> (окончательно концентрация внутреннего стандарта составляла 2 мг/дм<sup>3</sup>), доводили до метки водой и перемешивали.

Растворы внутренних стандартов с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  готовили следующим образом:

- для скандия и гадолиния – растворением точных навесок их оксидов в необходимом количестве концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании на водяной бане с последующим разбавлением водой;
- для цинка и индия – разбавлением ГСО состава раствора ионов с концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$ .

#### *Градуировка спектрометра*

Для градуировки спектрометра использовали растворы навесок стандартных образцов (табл. 1) сплава ВЖМ4-ВИ (4) в количестве 0,05 и 0,200 г (для определения Al, Cr, Mo, W, Co, Re, Ru, Ta) и таких же навесок сплава ВЖМ5У (5) для определения Ti.

#### **Результаты и обсуждение**

##### *Выбор спектральных линий аналитов и внутренних стандартов*

В качестве внутренних стандартов в данной работе рассматривали элементы Sc, In, Zn, Gd, которые не содержатся в анализируемых образцах, обладают малолинейчатым спектром, устойчивы в анализируемых растворах проб. Метод выбора внутреннего стандарта подробно описан, например, в работах [9–12].

Для целевых аналитов (Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru) и вышеуказанных внутренних стандартов проведено сканирование эмиссионных линий, имеющих в библиотеке программы спектрометра Optima 2100 DV в диапазоне от 200 до 400 нм. Выбраны линии, свободные от спектральных наложений со стороны матричного компонента (никеля), других компонентов раствора и обладающие низким уровнем фонового сигнала. Установлено, что для дальнейшей работы пригодны следующие аналитические линии легирующих компонентов: Al I 257,509 нм, Cr II 276,259 нм, Mo II 202,030 нм, W II 202,998 нм, Co II 238,892 нм, Re II 251,611 нм, Ru II 349,894 нм, Ti II 334,188 нм, Ta II 240,063 нм, а также внутренних стандартов: Sc II 424,68 нм, In II 230,606 нм, In I 303,94 нм, In I 410,176 нм, Zn II 334,5 нм, Gd II 376,84 нм, Gd II 342,25 нм, Ga I 287,424 нм.

##### *Термодинамическое моделирование*

##### *для оценки эффективности внутренних стандартов*

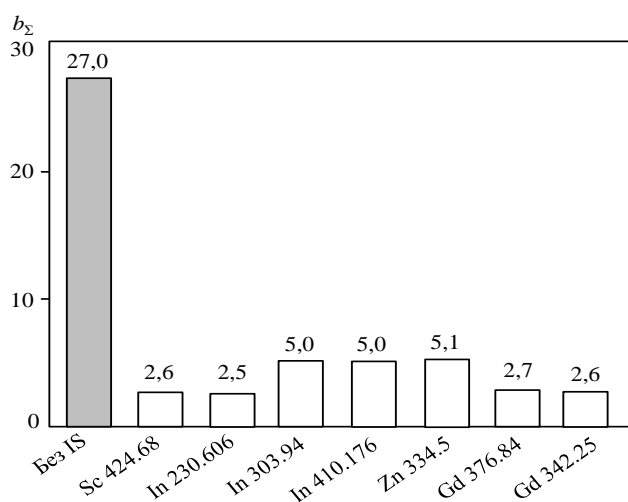
Для проверки эффективности выбранных ранее линий внутренних стандартов и повышения точности определения легирующих компонентов ЖНС проведено термодинамическое моделирование с использованием программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия TERRA [8]. При моделировании рассматривали систему, учитывающую (кроме всех аналитов и внутренних стандартов, воды и аргона) наличие кислот, используемых для пробоподготовки: Ar–H<sub>2</sub>O–HCl–HF–HNO<sub>3</sub>–(Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru)–Ni в присутствии IS (Sc, In, Zn, Gd, Ga) или без него. Моделирование проводили в двух вариантах операционных условий, используемых в спектрометре (табл. 2).

Результат моделирования представлял собой равновесный состав плазмы системы при варьировании операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра – температуры плазмы ( $T$ ), расхода центрального потока аргона ( $V_{Ar}$ ) и расхода аэрозоля ( $V_{p-pa}$ ). Затем рассчитывали интенсивности изучаемых эмиссионных спектральных линий аналитов ( $I_{analyte}$ ) и внутренних стандартов ( $I_{IS}$ ) по уравнению [13]:

$$I_{\text{analyte (IS)}} = \frac{h_p \cdot \nu \cdot A_g}{Z(T)} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $h_p$  – постоянная Планка, Дж·с;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $\nu$  – частота спектральной линии,  $\text{с}^{-1}$ ;  $T$  – температура, К;  $n$  – концентрация атомов (ионов) в плазме,  $\text{м}^{-3}$ , полученная в результате термодинамических расчетов;  $E$  – потенциал возбуждения атомной (ионной) линии, Дж [14];  $A_g$  – статистическая вероятность перехода возбужденного уровня атомной или ионной линии [15];  $Z(T)$  – сумма по состоянию атомов (ионов).

Далее строили зависимости рассчитанных значений интенсивностей линий аналитов  $I_{\text{analyte}}$  от каждого из варьируемых параметров ( $T$ ,  $V_{\text{Ar}}$ ,  $V_{\text{p-ра}}$ ), аппроксимировали их линейными зависимостями и сопоставляли с аналогичными зависимостями для относительных величин  $I_{\text{analyte}}/I_{\text{IS}}$ . Более эффективным считали внутренний стандарт, суммарный наклон зависимостей  $I_{\text{analyte}}/I_{\text{IS}}=f(T, V_{\text{Ar}}, V_{\text{p-ра}})$  для которого минимален, что свидетельствует о наибольшей степени компенсации влияния дрейфа операционных параметров на интенсивность линии аналита. Подобный подход подробно описан, например, в работах [9–13].



Суммарные наклоны ( $b_{\Sigma}$ ) линейных зависимостей интенсивности аналитических сигналов легирующих элементов от дрейфа операционных параметров с применением и без применения внутренней стандартизации IS (результат моделирования в операционных условиях 1)

Полученные результаты показали эффективность применения внутренней стандартизации при использовании обоих вариантов операционных условий. Наилучшими для внутренней стандартизации, согласно моделированию в условиях 1, оказались линии (в порядке убывания эффективности): In II 230,606 нм > Sc II 424,68 нм > Gd II 342,25 нм > Gd II 376,84 нм, а в условиях 2: Sc II 424,68 нм > In II 230,606 нм > Gd II 376,84 нм > Gd II 342,25 нм, при этом различия в их эффективности минимальны. Использование в обоих вариантах операционных условий для внутренней стандартизации линий Zn II 334,50 нм, In I 303,94 нм, In 410,176 нм и Ga I 287,424 нм менее эффективно, поскольку приводит к меньшей компенсации аппаратного дрейфа. В качестве примера на рисунке представлена величина суммарных наклонов ( $b_{\Sigma}$ ) линейных зависимостей аналитических сигналов рассматриваемых легирующих элементов (Cr, Ti, Mo, W, Ta, Al, Co, Re, Ru) от дрейфа температуры, пробоподающего потока аргона и скорости подачи раствора с применением и без применения внутренней стандартизации (условия 1).

*Экспериментальная проверка результатов моделирования*

Для экспериментальной проверки результатов моделирования проведен анализ двух стандартных образцов из сплавов ВЖМУ5У (1) и ВЖМ4-ВИ (2) (табл. 1). Для перевода их в раствор подобрана методика кислотного разложения, приведенная в экспериментальной части (*приготовление растворов*). Для получения сигнала эмиссии аналитов, содержащихся в растворе, использовали операционные параметры, приведенные в табл. 2 (*условия 1 и 2*). Анализ проводили как без использования внутреннего стандарта, так и с его использованием – для экспериментальной проверки выбрали один из внутренних стандартов, который показал наибольшую эффективность по результатам моделирования, – In II 230,606 нм, один из группы менее эффективных – In I 303,94 нм, а также внутренний стандарт, который используется во ФГУП «ВИАМ» [12], – In I 410,176 нм.

Таблица 3

**Результаты определения массовых содержаний легирующих компонентов сплавов в стандартных образцах из сплавов ВЖМ4-ВИ (2) и ВЖМУ5У (1)**

Эксперимент в условиях сходимости (N=5)													
Условия 1. Аксиальное наблюдение													
Сплав	Элемент	Без IS			IS – In II 230,606			IS – In I 303,94			IS – In I 410,176		
		Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП
			%			%			%			%	
ВЖМУ5У (1)	Re	3,33	1,8	0,4	3,29	1,3	1,5	3,35	1,8	0,3	3,41	1,6	2,0
	Ti	0,382	1,8	0,9	0,380	1,0	1,0	0,387	0,7	0,7	0,407	0,2	0,2
	Al	5,30	1,8	4,5	5,28	1,6	3,8	5,46	0,9	9,2	5,33	1,5	5,3
	Cr	5,13	5,7	7,0	5,55	2,6	5,7	5,32	4,2	1,3	5,62	2,5	7,7
	Co	7,50	1,6	0,5	7,31	1,2	6,2	7,57	2,2	1,6	7,61	1,6	2,6
	W	6,74	3,0	11,1	6,91	2,6	5,9	6,92	1,6	5,7	6,88	1,0	7,0
	Mo	2,40	1,9	5,2	2,34	1,2	7,0	2,46	2,0	3,2	2,43	0,8	4,1
	Ta	6,91	1,5	4,7	6,83	1,0	7,2	7,01	1,4	1,8	7,08	1,6	0,2
ВЖМ4-ВИ (2)	Re	5,62	0,7	4,1	5,66	0,7	3,4	5,67	1,5	3,3	5,47	1,2	6,6
	Ru	6,19	2,8	2,7	6,00	1,4	0,6	6,09	1,9	1,0	5,98	1,0	0,9
	Al	6,91	2,1	1,2	6,98	1,3	2,4	7,19	1,8	5,9	6,62	1,1	3,7
	Cr	1,93	3,0	1,1	1,96	4,4	1,6	2,03	1,7	2,7	1,95	2,2	1,3
	Co	4,07	0,7	2,0	4,12	1,2	1,2	4,14	1,3	0,8	3,99	1,2	3,4
	W	3,35	1,2	8,3	3,57	1,9	4,5	3,48	2,2	5,9	3,39	1,6	7,4
	Mo	3,23	1,0	2,5	3,25	1,0	2,3	3,40	2,9	0,4	3,18	1,4	3,5
	Ta	5,59	1,0	3,5	5,66	0,5	4,6	5,60	1,8	3,7	5,49	1,1	1,6
Суммарная характеристика погрешности			32	60	–	25	59	–	30	48	–	22	58
Условия 2. Радиальное наблюдение													
Сплав	Элемент	Без IS			IS – In II 230,606			IS – In I 303,94			IS – In I 410,176		
		Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП
			%			%			%			%	
ВЖМУ5У (1)	Re	3,36	1,2	0,7	3,37	3,3	1,0	3,31	1,5	0,9	3,18	1,9	3,1
	Ti	0,396	2,4	0,5	0,388	1,9	0,7	0,381	1,9	0,9	0,379	1,3	1,0
	Al	5,40	3,1	7,3	5,49	2,2	10,3	5,22	2,8	2,2	5,28	1,5	4,0
	Cr	5,42	3,9	1,8	5,31	0,9	1,5	5,34	1,4	0,7	5,20	2,3	4,8
	Co	7,35	0,4	5,2	7,61	3,0	2,7	7,46	2,4	1,8	7,30	0,3	6,6
	W	6,93	1,5	5,3	6,80	1,3	9,2	6,84	1,1	8,0	6,76	1,6	10,6
	Mo	2,41	1,6	4,8	2,47	2,6	3,0	2,42	0,9	4,4	2,34	2,2	6,8
	Ta	6,89	0,9	5,5	6,76	2,4	9,4	6,88	0,6	5,6	6,81	1,0	7,9
ВЖМ4-ВИ (2)	Re	5,67	0,6	3,1	5,90	1,3	0,7	5,76	0,7	1,6	5,24	1,0	10,6
	Al	7,18	3,2	5,9	7,44	2,8	10,2	7,20	1,6	4,8	6,56	1,0	4,9
	Cr	2,03	1,6	2,7	2,09	3,0	3,8	1,99	2,0	2,1	1,79	3,2	1,3
	Co	4,02	2,1	2,8	4,34	1,9	2,5	4,22	0,8	0,6	3,78	0,7	7,0
	W	3,54	1,3	5,0	3,63	3,0	3,4	3,62	3,4	3,5	3,23	2,9	10,2
	Mo	3,54	1,3	2,7	3,42	2,0	0,7	3,32	1,5	1,0	3,04	0,7	5,8
	Ru	5,87	1,4	2,8	6,11	2,5	1,4	6,15	2,3	2,0	5,87	1,6	2,7
	Ta	5,58	1,0	3,2	5,68	1,2	4,9	5,69	0,8	5,1	5,19	1,0	3,3
Суммарная характеристика погрешности			28	59	–	35	65	–	26	45	–	24	91

Продолжение

Эксперимент в промежуточных условиях прецизионности ( $L=5$ )													
Условия 1. Аксиальное наблюдение													
Сплав	Элемент	Без IS			IS – In II 230,606			IS – In I 303,94			IS – In I 410,176		
		Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП
ВЖМ5У (1)	Re	3,26	2,5	2,5	3,33	1,4	0,4	3,29	1,5	1,5	3,27	2,4	2,1
	Ti	0,390	2,1	5,6	0,400	1,2	3,8	0,390	1,7	4,9	0,390	2,6	5,5
	Al	5,32	3,0	3,0	5,44	3,9	5,6	5,38	3,4	4,4	5,34	5,1	3,7
	Cr	5,27	2,1	1,6	5,39	2,6	0,5	5,33	3,9	0,6	5,30	4,2	1,2
	Co	7,31	2,2	2,8	7,47	0,6	0,7	7,38	1,8	1,8	7,34	2,4	2,5
	W	6,93	4,8	2,6	7,07	2,3	0,5	6,99	2,6	1,7	6,94	1,1	2,3
	Mo	2,38	4,1	7,3	2,43	1,5	5,3	2,41	2,7	6,4	2,39	0,6	7,0
	Ta	6,82	3,2	3,6	6,96	0,8	1,5	6,88	2,0	2,6	6,84	1,4	3,3
Суммарная характеристика погрешности			51	54	–	38	49	–	44	49	–	52	64
Условия 2. Радиальное наблюдение													
Сплав	Элемент	Без IS			IS – In II 230,606			IS – In I 303,94			IS – In I 410,176		
		Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП	Найдено, % (по массе)	ОСО	ОСП
ВЖМ5У (1)	Re	3,37	4,8	1,0	3,25	5,5	2,6	3,30	2,9	1,1	3,34	5,5	0,1
	Ti	0,390	7,1	5,8	0,390	3,4	5,3	0,390	3,8	4,7	0,400	3,0	3,8
	Al	5,44	2,4	5,6	5,33	3,9	3,5	5,43	2,6	5,5	5,49	3,8	6,6
	Cr	5,48	5,0	2,2	5,49	4,4	2,4	5,54	4,2	3,6	5,57	3,2	3,9
	Co	7,64	6,9	1,6	7,53	1,4	0,2	7,66	4,1	1,9	7,74	3,7	2,9
	W	6,99	7,5	1,7	6,80	3,7	4,3	7,02	5,0	1,3	7,08	3,9	0,4
	Mo	2,49	6,6	3,3	2,44	1,9	5,0	2,48	4,6	3,4	2,51	4,3	2,5
	Ta	7,09	6,2	0,3	6,96	2,1	1,6	7,09	3,7	0,3	7,16	4,0	1,3
ВЖМ4-ВИ (2)	Re	5,94	3,0	1,3	5,86	4,0	0,1	5,93	1,8	1,1	5,66	2,9	3,5
	Al	7,19	3,8	5,1	7,11	8,5	4,0	7,18	5,3	5,0	6,86	7,3	0,3
	Cr	1,95	8,5	4,2	1,92	3,7	2,7	1,94	5,5	3,9	1,85	4,8	0,9
	Co	4,21	8,6	0,4	4,14	3,1	1,2	4,19	5,6	0,1	4,00	4,4	5,6
	W	3,67	6,8	4,2	3,62	1,9	5,6	3,66	3,9	4,5	3,49	2,7	8,9
	Mo	3,40	8,3	0,6	3,35	2,9	0,9	3,39	5,2	0,3	3,23	4,2	4,4
	Ru	6,19	7,7	2,6	6,10	3,8	1,1	6,17	4,7	2,3	5,89	4,6	2,4
	Ta	5,69	9,7	5,6	5,61	4,9	4,0	5,68	6,8	5,3	5,41	6,0	0,4
Суммарная характеристика погрешности			103	46	–	59	45	–	70	44	–	68	48

Осуществляли два типа эксперимента:

– в условиях сходимости – проводили определение содержания всех аттестованных компонентов в пяти параллельно приготовленных растворах ( $N=5$ ) каждого из стандартных образцов;

– в промежуточных условиях прецизионности, где в различное время получены пять средних арифметических результатов ( $L=5$ ) из двух параллельных определений массового содержания всех исследуемых компонентов.

Результаты измерений в условиях сходимости и промежуточных условиях прецизионности относительного стандартного отклонения (ОСО) и относительной систематической погрешности (ОСП) представлены в табл. 3, а суммарные значения ОСО и

ОСП – в табл. 4. Измерения в условиях 1 и 2, а также с использованием и без использования внутренней стандартизации велись с помощью одних и тех же растворов.

Таблица 4

## Суммарные значения ОСО и ОСП в образцах из сплавов ВЖМ4-ВИ (2) и ВЖМ5У (1)

Условия	Характеристика погрешности	Значения характеристики погрешности, %, при внутреннем стандарте IS			
		Без IS	In II 230,606	In I 303,94	In I 410,176
Эксперимент в условиях сходимости ( $N=5$ )					
1	ОСО	32	25	30	22
	ОСП	60	59	48	58
$\Sigma$ ОСО+ОСП		92	84	78	80
2	ОСО	28	35	26	24
	ОСП	59	64	45	91
$\Sigma$ ОСО+ОСП		87	99	71	115
Эксперимент в условиях прецизионности ( $L=5$ )					
1	ОСО	51	38	44	52
	ОСП	54	49	49	64
$\Sigma$ ОСО+ОСП		105	87	93	116
2	ОСО	103	59	70	68
	ОСП	46	45	44	48
$\Sigma$ ОСО+ОСП		149	104	114	116

Из данных табл. 3 и 4 видно, что в условиях сходимости внутренняя стандартизация практически не способствует снижению суммарной погрешности. Очевидно, что погрешность, вызванная дрейфом операционных условий, в промежутки времени, необходимый для съемки пяти параллельных растворов, незначительна. В погрешность результатов анализа в данном случае больший вклад вносят неоднородность самих стандартных образцов, погрешность разложения образцов и погрешность, вызванная не вполне подходящими для каждого из определяемых компонентов условиями возбуждения спектров. Для результатов, полученных в промежуточных условиях прецизионности, суммарная характеристика погрешности снижается в целом значительней, особенно с использованием линии In II 230,606 нм. При использовании условий 1 результаты анализа в целом имеют меньшую погрешность. Найденные с применением внутренней стандартизации содержания всех исследованных аналитов в образцах из сплавов ВЖМ4-ВИ (2) и ВЖМ5У (1) в пределах погрешности согласуются с аттестованными содержаниями элементов.

Очевидно, что применение внутренней стандартизации обеспечивает долговременную стабильность аналитического сигнала, компенсируя разницу его значений, возникающую из-за различного состояния спектрометра (или окружающих условий) в разные дни.

Таким образом, можно рекомендовать применение линии In II 230,606 нм как внутреннего стандарта при ИСП-АЭС анализе легирующих компонентов ЖНС на последовательных спектрометрах с аксиальным обзором плазмы, поскольку в условиях промежуточной прецизионности погрешность уменьшается, а в условиях повторяемости – не увеличивается по сравнению с отсутствием внутреннего стандарта.

Отметим, что использование линии In I 410,176 нм, предлагаемой в работе [12], привело к меньшему снижению погрешности результатов анализа, чем использование других исследуемых линий индия. Это может объясняться, во-первых, отличием природы этой линии (атомная) от природы линий основного количества аналитов (ионные), а также низким значением потенциала возбуждения, эВ: 3,02 – для In I 410,176 нм; 5,37 –

для In II 230,606 нм; 4,08 – для In I 303,94. Средний потенциал возбуждения исследуемых линий аналитов составляет 5,72 эВ.

С применением линии In II 230,606 нм для внутренней стандартизации и аксиального наблюдения плазмы проанализировано несколько других стандартных образцов ЖНС (табл. 5) – найденные значения совпадают с аттестованными в пределах погрешности.

Таблица 5

**Результаты определения содержания легирующих элементов в стандартных образцах ЖНС в промежуточных условиях прецизионности ( $L=5$ )**

Сплав	Элемент	Содержание элементов, % (по массе)	
		аттестованное значение	найденное значение
ВЖМ4-ВИ (3)*	Al	5,96±0,08	5,94±0,13
	Cr	2,49±0,03	2,59±0,14
	Co	5,88±0,03	5,82±0,11
	W	3,65±0,08	3,65±0,24
	Ta	4,65±0,08	4,65±0,24
	Mo	3,99±0,01	3,87±0,24
	Re	5,76±0,19	5,77±0,16
	Ru	4,05±0,05	4,00±0,16
ВЖМ5У (2)	Al	5,43±0,16	5,32±0,13
	Cr	4,90±0,11	4,70±0,31
	Co	7,93±0,11	7,90±0,17
	W	5,87±0,07	5,71±0,15
	Ta	5,95±0,08	5,77±0,26
	Mo	2,14±0,03	2,17±0,03
	Ti	0,665±0,013	0,640±0,040
	Re	3,55±0,05	3,43±0,07
ВЖМ5У (3)	Al	5,79±0,16	5,65±0,11
	Cr	4,42±0,09	4,20±0,26
	Co	9,06±0,12	8,94±0,33
	W	5,62±0,07	5,42±0,19
	Ta	6,07±0,08	6,03±0,26
	Mo	2,13±0,03	2,05±0,06
	Ti	0,97±0,02	1,00±0,02
	Re	4,08±0,06	3,93±0,18
ВЖМ5У (4)	Al	6,39±0,25	6,28±0,06
	Cr	4,01±0,11	3,99±0,22
	Co	9,60±0,12	9,38±0,33
	W	4,81±0,06	4,80±0,21
	Ta	5,24±0,07	5,39±0,26
	Mo	1,69±0,02	1,62±0,11
	Ti	1,15±0,03	1,10±0,07
	Re	4,41±0,06	4,14±0,22

\* Для образца из сплава ВЖМ4-ВИ (3)  $L=6$ . Погрешность найденного значения рассчитана как  $t \cdot S / \sqrt{N}$ , где  $t$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности 0,95;  $S$  – стандартное отклонение.

### Заключение

Таким образом, в данной работе на основе теоретико-экспериментальных исследований выбран оптимальный внутренний стандарт, позволяющий определять девять легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов нового поколения из одного раствора – линия In II 230,606 нм. Показано, что его использование приводит к снижению погрешности результатов анализа, получаемых в условиях промежуточной прецизионности. Методика, включающая использование внутреннего стандарта при

разложении ЖНС в смеси хлороводородной, плавиковой и азотной кислот и аксиальное наблюдение плазмы, позволяет получать корректные результаты на последовательном ИСП-АЭС спектрометре, что показано с помощью четырех стандартных образцов состава ЖНС.

### Благодарности

Авторы признательны Центру коллективного пользования «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН и Уральскому федеральному университету (программа 211 Правительства РФ, соглашение №02.А03.21.0006) за предоставление доступа к научному оборудованию.

### 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Оспенникова О.Г. Литейные жаропрочные никелевые сплавы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №5. С. 15–19.
3. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 36–52.
4. Wu S. Determination of Trace Mg in High Temperature Alloy by ICP-AES with MSF // *Special Steel Technology*. 2008. V. 4. P. 28–30.
5. ICP-AES measuring method for content of elemental hafnium in nickel-based high-temperature alloy; pat. 104034719 (A) CN; publ. 10.09.14.
6. Xiaoying Y., Tao S., Gang L. Determination of Platinum in Ni-Based High-Temperature Alloy by ICP-AES // *Chemical Analysis and Meterage*. 2013. V. 3. P. 88–90.
7. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Механик Е.А. Определение легирующих элементов никелевых сплавов авиационного назначения методом ИСП-АЭС в сочетании с микроволновой пробоподготовкой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. №9. С. 6–9.
8. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Приборостроение*. 2012. С. 240–249.
9. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. №2. С. 136–149.
10. Майорова А.В., Печищева Н.В., Воронцова К.А., Щепеткин А.А. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 35. №9. С. 47–54.
11. Майорова А.В., Воронцова К.А., Печищева Н.В., Ивлева А.С., Пупышев А.А., Шуняев К.Ю. Разработка методики определения оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. №12. С. 9–15.
12. Евдокимова О.В., Майорова А.В., Печищева Н.В., Карачевцев Ф.Н., Шуняев К.Ю. Теоретический выбор внутреннего стандарта при ИСП-АЭС определении легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №2. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 15.02.2016).
13. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: учеб. пособ. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. 75 с.
14. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий: справочник. 4-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1977. 800 с.
15. Corliss C.H., Bozman W.R. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements. Washington: Nat. Bur. Stand., 1962. 562 p.