

УДК 543.6

Р.М. Дворецков¹, З.П. Уридия¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Т.Н. Загвоздкина¹

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ
АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98

Предложена методика определения легирующих элементов (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в магниевых сплавах. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии элементов. Оценены пределы определения элементов. Исследована эффективность использования спектральных линий скандия, родия, бария в качестве элементов для внутренней стандартизации в условиях изменения мощности плазмы, распылительного потока аргона, скорости подачи раствора в распылительную камеру. В качестве внутреннего стандарта выбран барий. Проведена оценка метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов. Проведена проверка правильности разработанной методики с использованием стандартных образцов магниевых сплавов и метода «введено-найдено».

Ключевые слова: методика анализа, магниевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма.

R.M. Dvoretzskov¹, Z.P. Uridia¹, F.N. Karachevtsev¹, T.N. Zagvozdina¹

**DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION
OF MAGNESIUM ALLOYS BY
THE ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY
WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA**

Analysis technique is proposed for determining alloying elements (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma in magnesium alloys. Analytical lines of elements free from significant spectral overlays were selected. The limits of the determination of elements are estimated. The efficiency of using the spectral lines of scandium, rhodium, and barium as elements for internal standardization under conditions of changing plasma power, argon spray flow, and solution feed rate into the spray chamber is studied. Barium is selected as the preferable internal standard. The metrological characteristics of the method using model solutions were evaluated. The correctness of the developed method was verified using standard samples of magnesium alloys and the «entered-found» way.

Keywords: analysis technique, magnesium alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma.

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

Большой интерес к магниевым сплавам как к легким и сверхлегким конструкционным материалам определяется их малой плотностью при достаточно высокой прочности [1, 2]. Однако применение магниевых сплавов для изготовления длительно эксплуатируемых и высоконагруженных деталей техники ограничивается их невысокой

коррозионной стойкостью и низким пределом текучести при сжатии [3, 4]. Поскольку свойства любого сплава сильно зависят от присутствия в нем различных элементов, то повышение свойств достигается в том числе введением и варьированием содержания различных легирующих добавок [5]. Комплексное легирование позволяет добиться значительного повышения коррозионной стойкости и улучшить механические и жаропрочные характеристики магниевых сплавов [6–9].

Серия стандартов ГОСТ 3240–76 включает описание фотометрических, гравиметрических, титриметрических и атомно-абсорбционных методик для определения 21 элемента. Все эти методы являются одноэлементными, а описанные методики применимы только для узких интервалов содержаний. Например, в ГОСТ 3240.5–76 «Сплавы магниевые. Методы определения циркония» используется титриметрический метод при массовой доле Zr от 0,05 до 1,5% или фотометрический метод при массовой доле Zr от 0,00005 до 0,01%.

Для точного, оперативного и одновременного определения сразу нескольких элементов в металлургических объектах используются спектральные методы [10, 11]. Так, ГОСТ 7728–79 устанавливает методы спектрального анализа с дуговым или искровым способом возбуждения спектра для определения 18 элементов. Однако модели спектрометров, используемые в этом нормативном документе, устарели и давно сняты с производства [12]. Кроме того, изменились системы легирования и диапазоны концентраций элементов в магниевых сплавах, а также отсутствуют необходимые для этих методов стандартные образцы (СО) современных марок магниевых сплавов [13–15].

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) позволяет определять одновременно легирующие и примесные элементы в широких диапазонах концентраций с высокой точностью (предел определения большинства элементов – на уровне $10^{-4}\%$ (по массе)) [16, 17]. Преимуществами метода являются градуировка с использованием стандартных растворов чистых элементов и возможность контроля правильности с использованием модельных растворов при отсутствии соответствующих СО.

В работе [18] описаны исследования, проведенные при разработке методики АЭС ИСП определения состава зарубежных магниевых сплавов, содержащих такие элементы, как Al, Ca, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Si, Sr, Y, Zn, Zr и РЗМ. Использовалось растворение навески 0,2 г в 3 мл HCl+0,5 мл HNO₃+1 капля HF+4 мл H₂O при нагревании до температуры 110°C. Для определения элементов в растворах использовали АЭС ИСП спектрометр Varian 735-ES.

В аналитической лаборатории ФГУП «ВИАМ» разработана методика количественного определения РЗМ (Ce, Er, Gd, La, Nd, Y) в отечественных магниевых сплавах с помощью АЭС ИСП [19]. Для определения Si, Cu, Ni, Ti, Fe, Be, содержания которых в отечественных магниевых сплавах находятся на уровне от 0,0001 до 0,5% (по массе), выбран метод масс-спектрометрии с ИСП.

В данной работе представлена разработка методики АЭС ИСП (далее – методика) определения Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в отечественных магниевых сплавах типа МА, МЛ, ВМЛ и ВМД в диапазонах, указанных в табл. 1.

Разработка методики включает выбор условий пробоподготовки (в том числе массу навески, объем кислот, разбавление), выбор условий измерения аналитического сигнала, оценку метрологических характеристик при определении элементов с использованием образцов сравнения, в качестве которых использованы модельные растворы.

Поскольку спектральные линии элементов, присутствующих в пробах, часто находятся настолько близко друг к другу, что перекрываются, и разрешение оптической системы спектрометра не всегда позволяет выделить аналитический сигнал, то для данной системы легирования необходимо исследовать спектральные влияния элементов друг на друга.

Для уменьшения неспектральных влияний, вызванных в процессе анализа колебаниями мощности плазмы, потоков аргона и т. д., в АЭС ИСП применяется внутренняя стандартизация, при которой в качестве сигнала используется отношение интенсивности спектральных линий аналита (определяемого элемента) и линии внутреннего стандарта (ВС). Для выбранных линий ВС необходимо проверить эффективность их использования при изменении таких условий, как величина распылительного потока аргона, мощность плазмы, скорость подачи раствора в распылительную камеру.

На завершающем этапе разработки для подтверждения правильности методики использовали аттестованные СО зарубежных магниевых сплавов.

Таблица 1

Содержание элементов по действующим нормативным документам на магниевые сплавы и методы их анализа и по разработанной методике АЭС ИСП

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)				
	ГОСТ 14957-76	ГОСТ 2856-79	ГОСТ 3240-76	ГОСТ 7728-79	по методике
Al	0,01-9,2	0,02-10,2	0,003-12	0,01-12	0,001-10
Zn	0,06-7	0,1-5	0,02-8	0,05-10	0,001-10
Li	7,5-11,5	-	10-25	8-12	1-12
Mn	0-2,5	0,1-0,5	0,01-3	0,01-2,5	0,001-3
In	-	0,2-0,8	0,05-2	0,2-1	0,005-2
Zr	0,05-0,9	0,4-1,1	0,00005-1,5	0,002-1	0,001-2
Cd	0,2-5	0,2-0,8	0,02-2	0,1-2	0,001-5
Bi	-	-	-	-	0,001-0,25
Nb	-	-	-	-	0,001-1

Работа проведена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20].

Материалы и методы

Определение массовой доли элементов выполняли на спектрометре Agilent 5100 в режиме аксиального обзора плазмы. С учетом рекомендаций производителя прибора использовали следующие рабочие параметры: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель, 0,7 л/мин. Газ – аргон ВЧ 99,998% (объемн.).

Для выбора аналитических линий элементов и ВС, оценки метрологических характеристик методики использовали модельные растворы, приготовленные из государственных СО растворов ионов элементов.

По раствору холостого опыта (X), содержащего только разбавленные кислоты (на 100 мл H₂O соответственно 0,15 и 0,05 мл HCl и HNO₃), на предварительно выбранных длинах волн λ_A измеряли интенсивности сигналов элементов, затем еще раз измеряли интенсивности сигналов на тех же длинах волн в растворах: А – содержащих только один элемент-аналит с концентрацией, близкой к минимальной; И – содержащих все остальные элементы-интерференты, взятые с максимальными концентрациями или больше.

Растворы А, содержащие только элементы-аналиты (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) концентрацией 0,1 мкг/мл (ppm), использовали для градуировки.

Растворы И, содержащие, за исключением соответствующего одного элемента-аналита, все остальные элементы концентрацией: 100 мкг/мл Mg и по 10 мкг/мл Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb, а также по 1 мкг/мл Fe, Cu, Ni, Ti, Y, – использовали для оценки спектральных наложений.

Для проверки правильности разработанной методики использовали зарубежные аттестованные стандартные образцы (certified reference materials – CRM) магниевых сплавов марок 58A ST2120A, 63X MGE2 (B) и 65X MGB4 (C).

При выборе необходимой массы навески и разбавлении учитывали содержание определяемых элементов, интенсивность предварительно выбранных аналитических линий и пределы определения элементов. Взвешивание проб проводили на прецизионных весах HR-200.

Навески проб СО магниевых сплавов помещали в пластиковые стаканы с крышками, растворяли в течение 10 мин без нагревания. В случае необходимости определения Zr и Nb добавляли еще 0,5 мл HF. При таком способе пробоподготовки разбавленные кислоты обеспечивают протекание химической реакции без резкого выделения газов и разбрызгивания растворов. После завершения растворения проб раствор количественно переносили в пластиковые мерные колбы вместимостью 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем растворы разбавляли и анализировали методом АЭС ИСП.

Результаты и обсуждение

Проведены измерения интенсивности сигнала в растворах холостого опыта (X), растворах аналитов (A) и интерферентов (И). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты исследования интерференционных наложений
вблизи некоторых спектральных линий определяемых элементов***

Элемент-аналит, (длина волны λ_A , нм)	Ближайший интерферент (длина волны λ_I , нм)	Интенсивность аналитического сигнала на длинах волн аналитов, имп/с, в растворах			Предел обнаружения C_{min}	«Мнимая» концентрация аналита в растворе И
		X	A	И		
Al (236,705)	Mn (236,690)	46	149	49	0,02	0,01
Al (237,312)	Nb (237,307)	66	244	70	0,01	0,002
Al (396,152)	Zr (396,159)	596	3326	2637	0,005	0,1
Bi (223,061)	–	25	75	20	0,006	0,004
Bi (289,799)	Nb (289,780)	11	22	274	0,1	1,6
Bi (302,464)	Nb (302,473)	11	33	2641	0,3	30,4
Cd (214,439)	Nb (214,449)	15	2487	17	0,001	0,0003
Cd (226,502)	–	22	6113	25	0,0003	0,0004
Cd (479,991)	–	930	965	907	0,2	0,1
In (230,606)	Mn (230,570)	20	145	26	0,03	0,01
In (303,936)	Nb (303,939)	32	126	1426	0,04	1,8
In (325,609)	Mn (325,613)	35	245	1079	0,02	0,5
Li (460,289)	Zr (460,257)	101	297	190	0,1	0,04
Li (610,365)	Ar (610,564)	37	4223	69	0,0003	0,0002
Li (670,783)	Ar (670,803)	3149	193838	4140	0,0003	0,0004
Mn (260,568)	Fe (260,565)	27	2168	168	0,002	0,01
Mn (293,305)	Nb (293,266)	36	2405	104	0,003	0,004
Mn (293,931)	–	36	4487	177	0,003	0,004
Nb (294,154)	Mn (294,156)	39	383	39	0,005	0,003
Nb (295,088)	Mn (295,117)	31	497	58	0,005	0,005
Nb (313,078)	OH (313,057)	38	1467	111	0,001	0,01
Zn (202,548)	Mn (202,543)	162	3248	168	0,002	0,001
Zn (206,200)	Nb (206,199)	27	350	32	0,005	0,006
Zn (328,233)	Y (328,245)	25	141	43	0,1	0,007
Zr (327,307)	Mn (327,301)	62	4621	78	0,001	0,001
Zr (343,823)	Nb (343,842)	134	10295	178	0,001	0,001
Zr (395,823)	Ti (395,821)	82	2188	96	0,01	0,01

* Линии, признанные годными, выделены шрифтом.

В случае высокой «мнимой» концентрации аналитов в растворах с интерферентами – а именно, превышение более чем в 2 раза предела обнаружения C_{\min} , рассчитанного как три стандартных квадратических отклонения (СКО) десяти параллельных измерений раствора холостого опыта, – делали заключение о значимых интерференциях. Кроме того, в случае разного значения предела обнаружения на выбранных линиях в дальнейшем использовалась та, предел обнаружения на которой меньше.

Для иллюстрации полученных из табл. 2 данных на рис. 1 представлен вид спектров вблизи исследуемых линий Al (а), Bi (б), Cd (в), In (г), Li (д), Mn (е), Nb (ж), Zn (з), Zr (и).

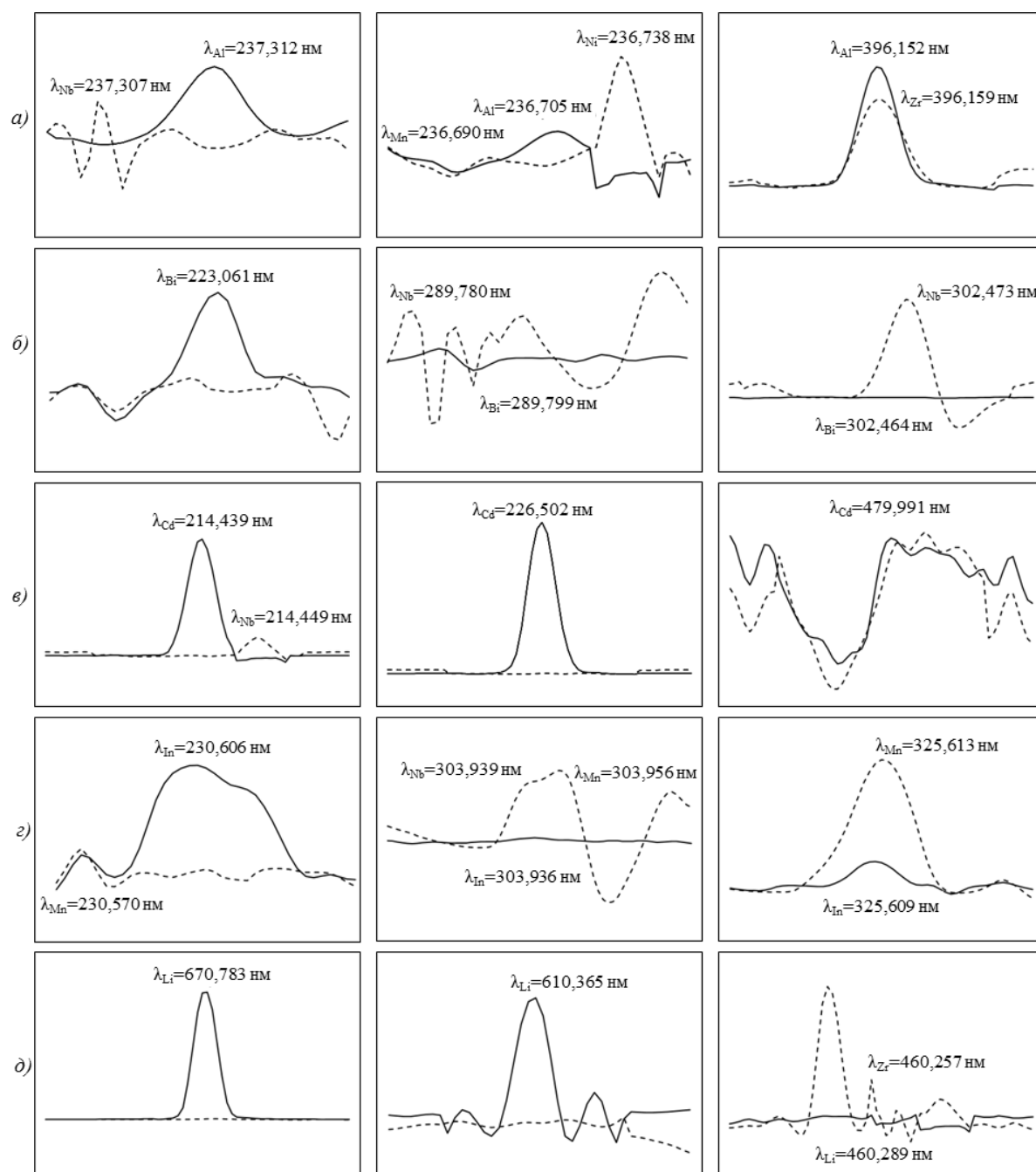


Рис. 1. Спектры растворов для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (- - -)

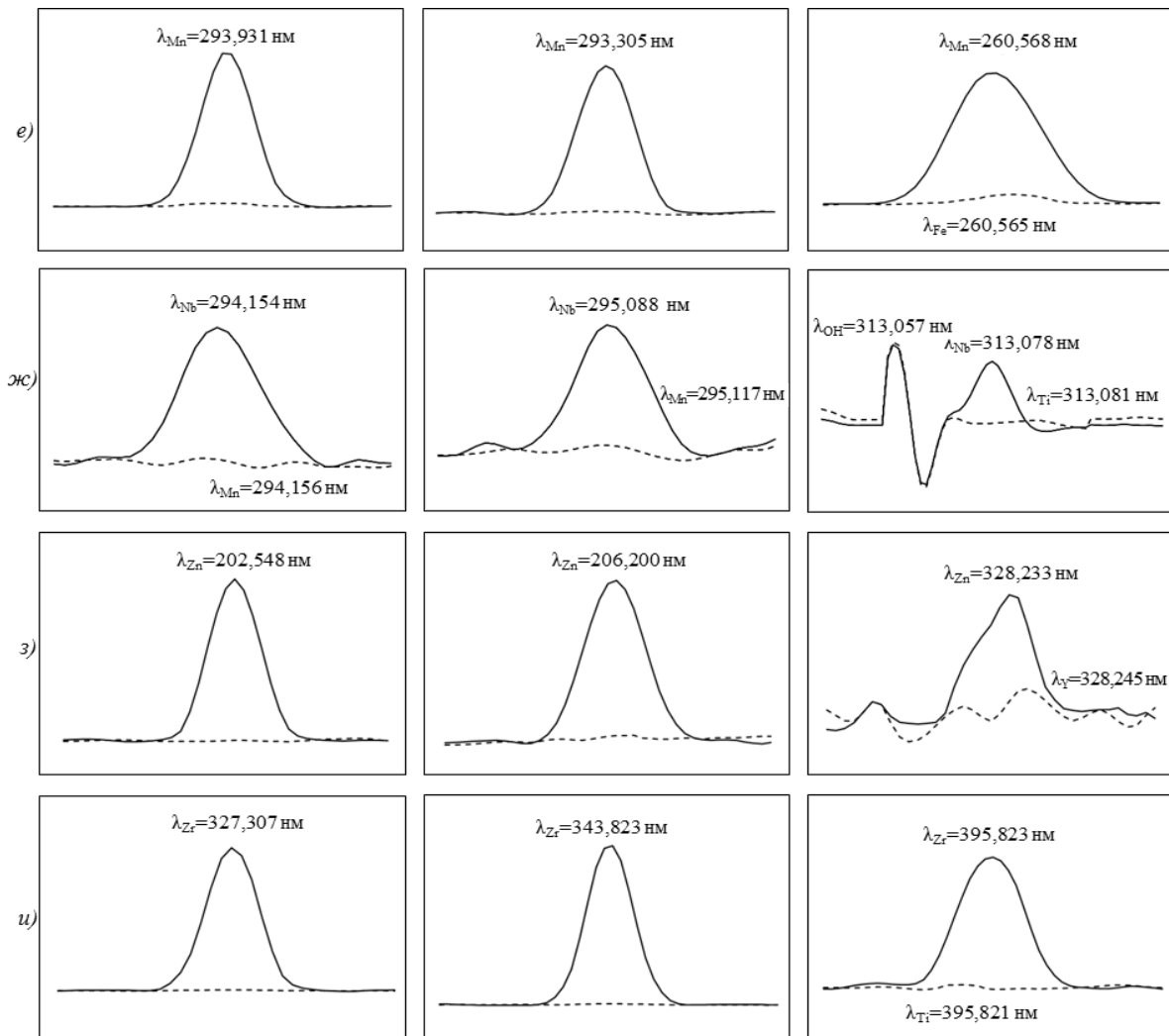


Рис. 1 (продолжение). Спектры растворов для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (- - -)

С учетом данных, представленных в табл. 2, и соответствующих спектров на рис. 1 выбраны аналитические линии для определения Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах, свободные от значимых спектральных наложений (табл. 3). Для выбранных аналитических линий проведена оценка предела определения элементов C_{lim} , который рассчитан как три СКО десяти параллельных измерений раствора с 1,6 г/л Mg.

Таблица 3

Результаты выбора спектральных линий, свободных от значимых интерференционных наложений, и пределы определения элементов в растворе с 1,6 г/л Mg

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	C_{lim} , % (по массе)	Длина волны альтернативной аналитической линии, нм	C_{lim}^* , % (по массе)
Al	237,312	0,0009	236,705	0,0011
Bi	223,061	0,0011	222,821	0,0012
Cd	214,439	0,0001	226,502	0,0001
In	230,606	0,0008	410,176	0,0011
Li	610,365	0,0001	670,783	0,00001
Mn	293,931	0,0001	293,305	0,0003
Nb	288,317	0,0006	294,154	0,0007
Zn	202,548	0,0005	206,200	0,0007
Zr	343,823	0,00005	327,307	0,0002

* Для альтернативных аналитических линий.

На основании оценки пределов определения элементов установлены нижние границы значений определяемых содержаний по разрабатываемой методике и выбран объем аликвотных частей и разбавления для совместного определения элементов (табл. 4).

Таблица 4

Диапазоны определяемых содержаний и объемы аликвотной части и колбы		
Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, % (по массе)	
Al, Zn, Li, Cd, In, Mn, Zr, Bi, Nb	От 0,001 до 0,1 (включительно)	Свыше 0,1
Аликвотная часть раствора, мл	20	2,5
Вместимость колбы, мл	25	50
Разбавление, раз	1,25	20

Для использования в качестве ВС при определении Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах предварительно выбраны барий, скандий и родий. Данные элементы, как правило, не содержатся даже в виде примесей в исследуемых сплавах, остаются в растворе в присутствии используемых кислот и имеют свободные от спектральных наложений других элементов линии.

Для того чтобы оценить эффективность использования выбранных линий ВС, проведены эксперименты с изменением скорости подачи раствора в распылительную камеру, величины распылительного потока аргона и мощности генератора. При этом измеряли интенсивность аналитических линий элементов и ВС в модельном растворе, содержащем определяемые элементы и элементы ВС концентрацией 1 мкг/мл, а также 100 мкг/мл Mg. Результаты представлены на рис. 2–4.

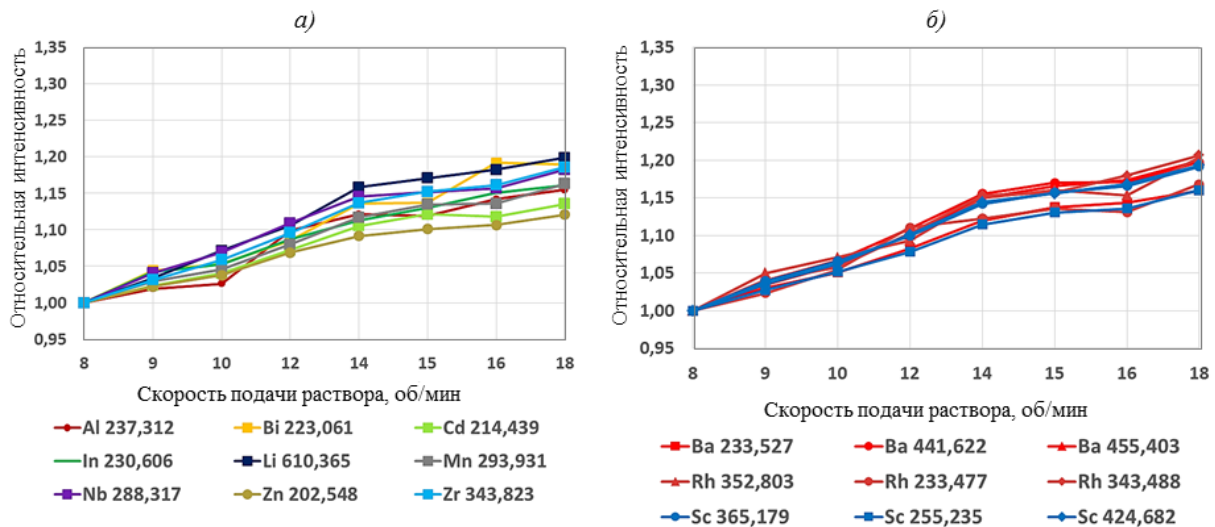


Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении скорости подачи раствора в распылительную камеру

При разной скорости подачи анализируемого раствора в распылительную камеру, интенсивность аналитических линий элементов и линий ВС меняется приблизительно на одну и ту же величину.

В случае увеличения с небольшим шагом мощности генератора с 1,00 до 1,06 кВт интенсивность эмиссии элементов и ВС увеличивается, но в разной степени: например, для Al ($\lambda=237,312$ нм) и Li ($\lambda=610,365$ нм) – на 4% (отн.), а для Cd ($\lambda=214,439$ нм) и Zn ($\lambda=202,548$ нм) – более чем на 20% (отн.).

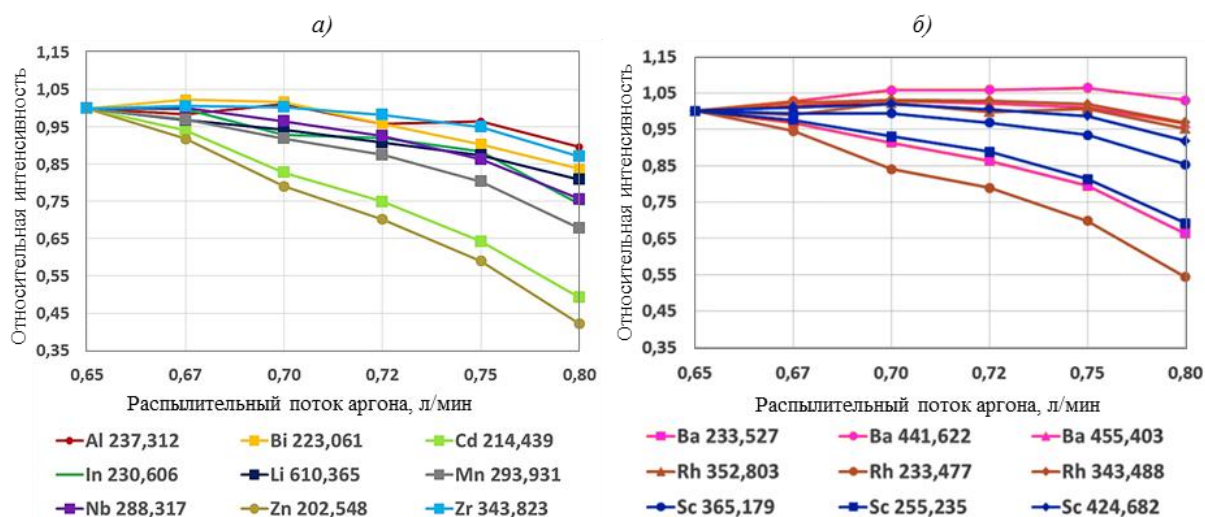


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении распылительного потока аргона

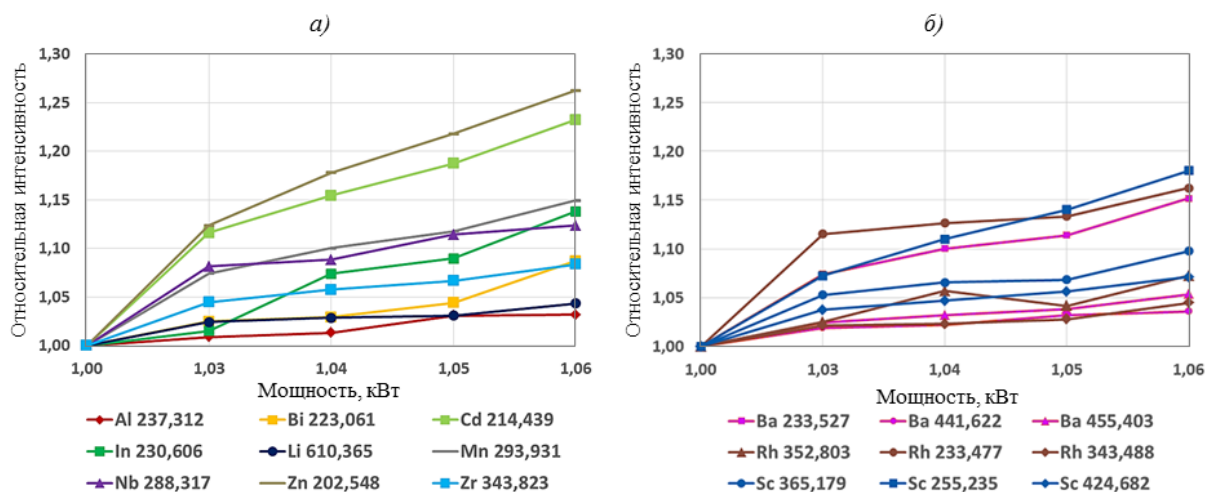


Рис. 4. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении мощности генератора

В случае увеличения потока газа, подаваемого на распылитель, в интервале от 0,65 до 0,80 л/мин интенсивность аналитических линий элементов и ВС уменьшается, при этом: для Al ($\lambda=237,312$ нм) и Li ($\lambda=610,365$ нм) – на 10 и 20% (отн.) соответственно, а для Cd ($\lambda=214,439$ нм) и Zn ($\lambda=202,548$ нм) – более чем на 50%(отн.).

Для того чтобы правильно скорректировать аналитический сигнал при случайных колебаниях мощности и потока газа распылителя, можно использовать любой из трех исследованных элементов (Sc, Rh, Ba), но для каждой линии элемента-аналита рекомендуется использовать подходящую линию ВС, интенсивность которой при изменении данных параметров меняется похожим образом (табл. 5). Кроме того, следует учитывать интенсивность спектральных линий ВС и значение СКО сигнала на этой длине волны: выбранные линии бария наиболее интенсивные и имеют низкое СКО, поэтому в дальнейшем в качестве ВС использовали барий.

Таблица 5

**Аналитические линии элементов и соответствующие им спектральные линии
внутренних стандартов (ВС)**

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны спектральной линии ВС, нм		
		Sc	Rh	Ba
Al	237,312	424,682	352,803	455,403
Bi	223,061	365,179	352,803	455,403
Cd	214,439	255,235	233,477	233,527
In	230,606	255,235	233,477	233,527
Li	610,365	365,179	352,803	455,403
Mn	293,931	365,179	233,477	233,527
Nb	288,317	365,179	233,477	233,527
Zn	202,548	255,235	233,477	233,527
Zr	343,823	365,179	352,803	455,403

Модельные растворы являлись образцами сравнения, опорные значения которых охватывали весь диапазон массовых долей элементов, предусмотренных разработанной методикой (табл. 1). Модельные растворы использовали для набора статистических данных и оценки метрологических характеристик по рекомендации РМГ 61-2010. Из каждого образца сравнения концентрацией 2 г/дм³ отбирали четыре серии (*p*) по шесть аликвотных частей (*n*) и проводили определение элементов при изменении факторов времени и оператора (лаборанта). Полученные данные использовали для оценки показателя повторяемости (СКО повторяемости) и показателя внутрилабораторной прецизионности (СКО внутрилабораторной прецизионности) при изменении факторов времени и оператора (лаборанта), а затем рассчитывали показатель точности – относительную погрешность. Результаты оценки метрологических характеристик методики, выраженные в относительных процентах, представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Метрологические характеристики методики определения элементов
в магниевых сплавах**

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)	Относительная погрешность, % (<i>P=0,95</i>)	Показатель повторяемости, %	Показатель воспроизводимости, %
Al	0,001–0,005	20	5	15
	0,005–0,01	7	2	5
	0,01–12	2	0,5	1
Bi	0,001–0,005	20	5	15
	0,005–0,01	7	2	5
	0,01–0,25	2	0,5	1
Cd	0,001–5	2	0,5	1
In	0,005–0,01	8	3	3,5
	0,01–2	2	0,5	1
Li	1–12	2	0,5	1
Mn	0,001–0,005	4	1	2
	0,005–3	2	0,5	1
Nb	0,001–0,005	8	3	3,5
	0,005–1	4	1	2
Zn	0,001–0,01	7	2	5
	0,01–12	2	0,5	1
Zr	0,001–2	2	0,5	1

При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. Для проверки правильности разработанной методики при определении Al, Zn, Mn, Cd использовали зарубежные СО категории CRM магниевых сплавов, при определении In, Li, Zr, Bi, Nb правильность проверяли методом «введено-найдено». Аттестованные значения элементов СО, введенные в растворы добавки элементов и результаты, полученные методом АЭС ИСП, представлены в табл. 7.

Таблица 7

Аттестованные значения стандартных образцов (СО) магниевых сплавов (\pm погрешность), введенные в растворы добавки элементов и результаты определения элементов методом АЭС ИСП ($\pm\Delta$) при $n=4$, $P=0,95$

Наименование СО	Содержание элементов, % (по массе)								
	Al	Zn	Mn	Li	Cd	In	Bi	Zr	Nb
58A ST2120A	6,40 ($\pm 0,05$)	2,50 ($\pm 0,08$)	0,35 ($\pm 0,01$)	10	0,1	0,025	0,1	0,25	0,1
	6,43 ($\pm 0,08$)	2,47 ($\pm 0,03$)	0,35 ($\pm 0,02$)	9,85 ($\pm 0,3$)	0,10 ($\pm 0,001$)	0,023 ($\pm 0,005$)	0,102 ($\pm 0,003$)	0,027 ($\pm 0,002$)	0,104 ($\pm 0,004$)
63X MGE2 (B)	0,045 ($\pm 0,002$)	0,024 ($\pm 0,001$)	1,76 ($\pm 0,02$)	1	0,0009 ($\pm 0,0001$)	0,05	0,05	0,1	0,05
	0,046 ($\pm 0,003$)	0,025 ($\pm 0,001$)	1,78 ($\pm 0,02$)	0,99 ($\pm 0,06$)	0,0008 ($\pm 0,0002$)	0,048 ($\pm 0,005$)	0,052 ($\pm 0,003$)	0,102 ($\pm 0,003$)	0,049 ($\pm 0,003$)
65X MGB4 (C)	3,86 ($\pm 0,04$)	0,33 ($\pm 0,01$)	0,031 ($\pm 0,002$)	5	0,00016 ($\pm 0,00004$)	0,1	0,025	<0,001	0,025
	3,82 ($\pm 0,07$)	0,35 ($\pm 0,03$)	0,032 ($\pm 0,002$)	4,97 ($\pm 0,1$)	0,00013 ($\pm 0,00005$)	0,097 ($\pm 0,004$)	0,028 ($\pm 0,003$)	0,00004 ($\pm 0,00002$)	0,023 ($\pm 0,004$)

Примечание. Курсивом выделены введенные содержания элементов. Нижняя строка – результаты, полученные методом АЭС ИСП.

Правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при $P=0,95$ и $n=4$ – между результатами анализа, полученными методом АЭС ИСП, аттестованными значениями СО или добавками элементов отсутствуют значимые расхождения.

Заключения

Таким образом, разработана методика определения легирующих элементов Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах методом АЭС ИСП. Экспериментально подобраны аналитические линии для определения Al, Zn, Li, Cd, In, Mn, Zr, Bi, Nb. Выбран элемент для внутренней стандартизации – Ва. Проведены исследования метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов: для содержаний элементов $>0,005\%$ (по массе) показатель повторяемости не превышает 3% (отн.), а показатель промежуточной прецизионности не превышает 5% (отн.), показатель точности не превышает 4% (отн.) для содержания элементов $>0,01\%$ (по массе) и 8% (отн.) для содержания элементов менее 0,005–0,01% (по массе).

Разработанная методика определения легирующих элементов (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) методом АЭС ИСП может применяться для определения состава современных магниевых сплавов типа ВМЛ и ВМД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
2. Xu T., Yang Y., Peng X., Song J., Pan F. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. No. 7. P. 536–544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.08.001>.

3. Гнеденков А.С., Синябрюхов С.Л., Маштальер Д.В., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Особенности развития коррозионного процесса на поверхности сплавов магния // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2012. №5 (165). С. 3–13.
4. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.
5. Мухина И.Ю. Исследование металлических систем на основе магния и разработка принципов создания коррозионноустойчивых магниевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. №7 (709). С. 46–53.
6. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Коррозионноустойчивые литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
7. Мухина И.Ю. Теоретические предпосылки и практические аспекты повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №2. С. 12–15.
8. Волкова Е.Ф., Акинина М.В., Мостяев И.В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10 (58). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-2-2.
9. Zhang X., Dai J., Zhang R., Ba Z., Birbilis N. Corrosion behavior of Mg–3Gd–1Zn–0.4Zr alloy with and without stacking faults // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. No. 7. P. 240–248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.009>.
10. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №1-І. С. 5–12.
11. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. №1–2. С. 5–14.
12. Гаранин В.Г. Применение спектрометра «Гранд-эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. №1. Ч. 2. С. 79–88.
13. Каблов Е.Н., Волкова Е.Ф., Филонова Е.В. Влияние РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевоего сплава системы Mg–Zn–Zr–РЗЭ // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. №7 (745). С. 19–26.
14. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов из серийного сплава МА14 // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 8–15.
15. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
16. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
17. Отто М. Современные методы аналитической химии в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
18. Farfñas J.C., Rucandio I., Pomares-Alfonso M.S. et al. Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2016. No. 154. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.03.047.
19. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Определение редкоземельных металлов в магниевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Измерительная техника. 2019. №4. С. 62–66.
20. 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.