

УДК 543.51; 669.1

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ Si, В, Са, Mg, Ва И Zr В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ИСП-МС

А.В. Алексеев<sup>1\*</sup>, П.В. Якимович<sup>1</sup>, Е.В. Проскурнина<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов; <sup>2</sup> ФБГНУ «Медико-генетический центр имени академика Н.П. Бочкова»; \*e-mail: kvark-87@mail.ru)

Показана возможность использования реакционно-столкновительной ячейки и подобраны оптимальные параметры ее настройки для определения Si, В, Са, Mg, Ва и Zr в сложнoleгированном никелевом сплаве методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Правильность полученных результатов подтверждена анализом сертифицированного стандартного образца никелевого сплава.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИСП-МС, никелевые сплавы, микроволновая пробоподготовка.

В настоящее время жаропрочные никелевые сплавы нашли широкое применение в производстве современных авиационных и газотурбинных двигателей. Материалы на их основе используют при изготовлении узлов и деталей [1], подвергающихся воздействию высоких температурных и механических нагрузок, поэтому качество этих материалов должно быть очень высоким [2]. Необходимые свойства современных никелевых сплавов достигаются путем введения множества легирующих добавок (Hf, Re, Al, Ta, Cr, Ti, W, Mo, Nb, Co) [3]. Для повышения качества материалов необходимо осуществлять контроль содержания элементов, в частности кремния, присутствие которых ухудшает механические и жаропрочные свойства сплавов. Необходимо также определять микроколичество (<0,01 мас.%) щелочноземельных элементов (Mg, Са и Ва), используемых как раскислители, а также микролегирующих добавок (В и Zr) [4, 5].

Кремний в никелевых сплавах можно определять методами гравиметрии и спектрофотометрии [6]. Бор и магний также можно определять спектрофотометрически [7, 8]. Для определения кальция можно использовать атомно-абсорбционный метод [9]. Данные методики включают в себя трудоемкую и длительную пробоподготовку, а кроме того, с их помощью можно определять только один элемент. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) представляет собой многоэлементный метод, позволяющий определять примеси в

различных материалах, однако использование данного метода для анализа никелевых сплавов сложного состава не всегда возможно из-за интенсивных спектральных наложений [10, 11].

Для определения примесей в материалах разного состава широко используется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [12, 13]. Метод позволяет одновременно определять большое число элементов и отличается низкими пределами обнаружения, однако прямое определение кремния и кальция данным методом ограничено высоким фоновым сигналом. Решить данную проблему можно с помощью реакционно-столкновительной ячейки (составной части современных масс-спектрометров) в режиме работы дискриминации по кинетической энергии (KED), пропуская через ячейку инертный газ [14]. Важной задачей при этом становится подбор параметров настройки работы ячейки с учетом фонового и аналитического сигналов [15].

Цель данной работы – исследование возможности определения кремния, кальция, магния, бария, бора и циркония в сложнoleгированных никелевых сплавах методом ИСП-МС с использованием реакционно-столкновительной ячейки.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** В работе использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «iCAP Q» («Thermo Fisher Scientific», Германия). Для достижения максимальных аналитических

Т а б л и ц а 1

## Параметры настройки прибора

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	0,99
Скорость перистальтического насоса, об./мин	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования (Dwell time), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	микрopotочный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	стандартный никелевый
Скиммер	стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1). При этом для настроечного раствора, содержащего Li, In, Ba, Ce и U с концентрацией 1 мкг/дм<sup>3</sup>, чувствительность (имп/с/(мкг/дм<sup>3</sup>)) составляла не менее 60 000 для <sup>7</sup>Li, 250 000 для <sup>115</sup>In, 400 000 для <sup>238</sup>U. Уровень оксидных ионов (<sup>156</sup>CeO/<sup>140</sup>Ce) составлял 2,0%, уровень двухзарядных ионов (<sup>137</sup>Ba<sup>2+</sup>/<sup>137</sup>Ba) – 2,5%.

Работа реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED) позволяет избежать возникновения новых интерференций, которые имеют место при использовании реакционно-

способных газов, что позволяет анализировать образцы со сложной матрицей и переменным составом [14]. Была проведена настройка работы реакционно-столкновительной ячейки в режиме KED с гелием, при этом напряжение на входе в квадруполь Pole Bias составило –18 В, напряжение на выходе из ячейки CCT Bias Bias было равно –21 В. Расход гелия через ячейку был подобран вручную и составил 6 мл/мин, при этом был достигнут минимальный уровень оксидных ионов <sup>156</sup>CeO/<sup>140</sup>Ce, равный 0,5%. Дальнейшие настройки ячейки требовали использования ионов определяемых элементов в растворе с матрицей никелевого сплава.

Для растворения проб использовали систему микроволновой пробоподготовки «MARS 6» («SEM», США) с тefлоновыми автоклавами

«MARS Xpress Plus» («СЕМ», США) объемом 100 см<sup>3</sup>.

**Реагенты и объекты исследования.** Для растворения проб использовали азотную и соляную кислоты марки «ос.ч.», очищенные с помощью системы перегонки без кипения «BSB-939-IR» («Berghof», Германия). В качестве растворителя применяли деионизованную воду (сопротивление не менее 18,2 МОм). В качестве внутреннего стандарта, введенного вручную, использовали растворы In и Eu с концентрацией 2 мкг/л, приготовленные из стандартных растворов с концентрацией этих элементов 1 г/л («High-Purity Standards», США). При построении градуировки для аналитического определения использовали стандартные растворы Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr с концентрацией 1 г/л («High-Purity Standards», США). Для приготовления модельных растворов никелевых сплавов использовали также стандартные растворы Co, Ti, Cr, Al, W, Mo, Ta и Nb с концентрацией 10 г/л («High-Purity Standards», США).

Исследованы два образца жаропрочного никелевого сплава, легированного Co, Ti, Cr, Al, W, Mo, Ta и Nb, а также сертифицированный стандартный образец (СО) никелевого сплава ВЖМП (ФГУП «ВИАМ», Россия).

В качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного газа использовали аргон с чистотой 99,998%, а в качестве газа реакционно-столкновительной ячейки – гелий с чистотой 99,999%.

**Пробоподготовка образцов.** Образцы никелевых сплавов массой по 0,5 г (4 параллельные пробы) растворяли в 20 мл воды, 8 мл HCl и 2 мл HNO<sub>3</sub>. Вода была необходима для лучшего растворения получаемых в процессе разложения солей, а также для равномерного распределения микроволновой мощности. Вначале к образцу добавляли воду, далее соляную кислоту, а затем азотную кислоту. Автоклав нагревали в микроволновой системе до 120 °С в течение 20 мин, затем температуру 120 °С поддерживали еще 20 мин. Максимальная мощность нагрева была задана из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление не более 20 ат. Полученный раствор доводили до объема 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице, а затем использовали для проведения измерений.

Для построения градуировочной зависимости интенсивности сигналов от концентрации (в диапазоне от 2 до 200 мкг/г) использовали метод добавок, при котором известное количе-

ство определяемых элементов вводят как добавки непосредственно в анализируемый образец. Внутренние стандарты применяли для коррекции дрейфа сигнала и матричного влияния компонентов основы сплава на интенсивность сигналов определяемых элементов. Были получены результаты как с использованием двух внутренних стандартов (In, Eu), так и без них.

Для сбора и обработки данных применяли программное обеспечение масс-спектрометра «Qtegra». За окончательный результат измерений принимали среднее арифметическое результатов измерений четырех параллельных проб (включая все стадии пробоподготовки). При этом должно было выполняться условие приемлемости повторяемости:

$$\frac{4|X_{\max} - X_{\min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \leq r,$$

где  $X_1, X_2, X_3, X_4$  – результаты параллельных определений массовой доли компонента, %;  $r$  – предел повторяемости, % (значения для каждого элемента взято из методик описанных в работе [12]).

### Результаты и обсуждение

Для достижения максимального аналитического сигнала и минимального числа возможных интерференций перед началом анализа было необходимо выбрать изотопы определяемых элементов с учетом их максимальной распространенности (табл. 2) [16].

Для кальция был выбран не самый распространенный изотоп <sup>44</sup>Ca из-за наложения <sup>40</sup>Ag<sup>+</sup> на <sup>40</sup>Ca (распространенность 96,9%). Определению бария <sup>138</sup>Ba (распространенность 71,7%) мешает <sup>138</sup>La. Как видно из табл. 2, труднее всего определять кремний и кальций. Следует заметить, что основные мешающие интерференты (углерод и азот) присутствуют в окружающей среде, что приводит к сильным фоновым сигналам, устранить которые можно, используя реакционно-столкновительную ячейку.

**Настройка параметров работы реакционно-столкновительной ячейки.** Для правильной настройки работы ячейки и для учета вклада всех компонентов в фоновый сигнал использовали модельные растворы сложнолегированного никелевого сплава, приготовленные в отдельных колбах с использованием стандартных растворов Ni, Co, Ti, Cr, Al, W, Mo, Ta и Nb в концентрациях, соответствующих исходному сплаву (значения содержаний легиру-

Т а б л и ц а 2

## Изотопы определяемых элементов и их основные интерференции

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Распространенность иона интерферента, %
B	$^{11}\text{B}$	80,2	–	–
Mg	$^{24}\text{Mg}$	79	$^{12}\text{C}_2^+$	98,9
Si	$^{28}\text{Si}$	92,2	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	99,6 98,9
Ca	$^{44}\text{Ca}$	2,1	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$	98,9 92,0
Zr	$^{90}\text{Zr}$	51,5	–	–
Ba	$^{137}\text{Ba}$	11,2	–	–

ющих элементов предоставлены изготовителем сплава – «ФГУП» ВИАМ). Эксперименты проводили с имеющими высокие фоновые сигналы проблемными элементами (кремний и кальций), которые добавляли (100 ppb Ca и 500 ppb Si) в модельный раствор. Анализ данного раствора, а также раствора без добавок проводили в режиме измерения КЕД, изменяя поток газа через ячейку, а также меняя значения SST Bias и Pole Bias. В качестве оценки соотношения сигнал/фон была выбрана величина

$$L = (I_{\phi} - I)/I,$$

где  $I_{\phi}$  – фоновый сигнал,  $I$  – сигнал от аналита [13].

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2, где показано, что наилучшее соотношение сигнал/фон для кальция достигается при SST Bias = –21,5 В, Pole Bias = –17,5 В и расходе газа через ячейку 5 мл/мин, для кремния наилучшее соотношение сигнал/фон достигается при SST Bias = –21 В, Pole Bias = –18 В и расходе газа через ячейку 4 мл/мин. Таким образом, все последующие эксперименты по определению кальция и кремния проводили в режиме измерения КЕД с соответствующими настройками для каждого элемента. Для ускорения измерения можно использовать одно значение расхода газа через ячейку – 4,5 мл/мин. Для остальных элементов,



Рис. 1. Зависимость соотношения сигнал/фон кальция от скорости потока гелия через ячейку при разных значениях SST Bias и Pole Bias: 1 – (–21,5; –17,5), 2 – (–20,5; –18,5), 3 – (–20; –19), 4 – (–21; –18), 5 – (–22; –17) (первое значение в скобках – SST Bias, второе – Pole Bias)



Рис. 2. Зависимость соотношения сигнал/фон кремния от скорости потока гелия через ячейку при разных значениях CСТ Bias и Pole Bias: 1 – (-22; -17), 2 – (-21; -18), 3 – (-21,5; -17,5), 4 – (-20,5; -18,5), 5 – (-20; -19) (первое значение в скобках – CСТ Bias, второе – Pole Bias)

имеющих низкие фоновые сигналы, использовали режим работы без ячейки.

**Определение Si, B, Ca, Mg, Ba, и Zr в стандартном образце никелевого сплава.** Для проверки правильности было проведено определение Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr в стандартном образце никелевого сплава с подобранными выше настройками прибора, а также с использованием In и Eu в качестве внутреннего стандарта. Полученные результаты анализа приведены в табл. 3, 4.

Наиболее точные результаты определения кремния (аттестованное значение попадает в доверительный интервал полученного значения) получены без использования внутреннего стандарта, что можно объяснить большим различием значений первых потенциалов ионизации кремния и внутренних стандартов. Для B, Ca и Zr наилучшие результаты достигнуты при использовании In или Eu, для Mg наилучшие результаты достигнуты при использовании только In. Содержание Ba не было

аттестовано в стандартном образце. Далее проводили анализ реальных образцов неизвестного состава с использованием подобранных внутренних стандартов.

**Определение Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr в образце сложнолегированного никелевого сплава.** В табл. 5, 6 приведены результаты определения Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr в двух образцах сложнолегированного никелевого сплава. Нижние границы определяемых значений содержания были рассчитаны по 3s-критерию для 10 параллельных проб. В пересчете на твердую пробу получены следующие значения, мкг/г: 68 (Si), 10 (Ca), 1 (B), 0,08 (Zr), 0,8 (Mg), 0,2 (Ba).

Таким образом, подобранные в ходе работы параметры настройки прибора и реакционно-столкновительной ячейки, а также внутренние стандарты позволяют проводить определение примесей Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr в сложнолегированных никелевых сплавах.

Таблица 3

Результаты определения Si, B и Ca в стандартном образце никелевого сплава (n = 4, P = 0,95)

Наименование образца	Внутренний стандарт	Массовая доля элементов, мг/кг		
		Si	B	Ca
ВЖМП-3	Нет	380±30	450±80	120±40
	In	420±30	400±40	85±5
	Eu	430±50	410±50	82±4
Аттестованные значения		370±30	410±40	83±4

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения Mg, Ba и Zr в стандартном образце никелевого сплава  
( $n = 4, P = 0,95$ )**

Наименование образца	Внутренний стандарт	Массовая доля элементов, мг/кг		
		Mg	Ba	Zr
ВЖМП-3	Нет	89±8	8±2	210±30
	In	78±6	6±2	150±20
	Eu	65±6	5±1	150±30
Аттестованные значения		74±5	–	160±30

Т а б л и ц а 5

**Результаты определения Si, B и Ca в образце сложнолегированного никелевого сплава  
( $n = 4, P = 0,95$ )**

Номер образца	Массовая доля элементов, мг/кг		
	Si	B	Ca
1	320±30	150±20	35±4
2	780±50	140±20	71±5

Т а б л и ц а 6

**Результаты определения Mg, Ba и Zr в образце сложнолегированного никелевого сплава  
( $n = 4, P = 0,95$ )**

Номер образца	Массовая доля элементов, мг/кг		
	Mg	Ba	Zr
1	52±4	4±2	520±40
2	47±6	7±2	620±40

### Выводы

1. Подобраны параметры настройки работы прибора для определения Si, B, Ca, Mg, Ba и Zr в сложнолегированных никелевых сплавах.

2. Выбраны режимы работы реакционно-столкновительной ячейки для уменьшения фонового сигнала при определении Ca и Si.

3. Осуществлена проверка правильности и подобраны соответствующие внутренние стандарты для каждого определяемого элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГУП «ВИАМ».

Конфликта интересов нет.

Публикация в открытой печати с лицензией «Open Access»

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 36.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 6.
3. Шеин Е.А. // Тр. ВИАМ. 2016. № 3. (39) Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2016-0-3-2-2.
4. Мин П.Г., Сидоров В.В., Вадеев В.Е. // Тр. ВИАМ. 2017. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2017-0-4-3-3.
5. Мин П.Г., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Вадеев В.Е. // Тр. ВИАМ. 2017. №4. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2017-0-4-4-4.
6. ГОСТ 6689.7–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кремния. Госстандарт России. М., 1992. С. 2.
7. ГОСТ 51928–2002. Сплавы и порошки жаропрочные

- на никелевой основе. Методы определения бора. Госстандарт России. М., 1992. С. 1.
8. ГОСТ 6689.12–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения магния. Госстандарт России. М., 1992. С. 2.
  9. ГОСТ 6689.24–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения кальция. Госстандарт России. М., 1992. С. 2.
  10. Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н., Дворецков Р.М. // Тр. ВИАМ. 2015. № 12. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2015-0-12-7-7.
  11. Титов В.И. // Тр. ВИАМ. 2017. №9. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2017-0-9-12-12.
  12. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. // Тр. ВИАМ. 2018. № 8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.12.2018). DOI 10.18557/2307-6046-2018-0-8-89-97.
  13. Hu J., Wang H. // Mikrochim. Acta. 2001. Vol. 137. P. 149.
  14. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 6.
  15. Zhang P., Fu L., Ma J., Tang Y. // J. Cent. Sourh. Univ. 2015. № 22. P. 37.
  16. Пунышев А.А., Эпова Е.Н. // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 4. С. 335.

Поступила в редакцию 10.05.2019  
Получена после доработки 12.05.2019  
Принята к публикации 14.06.2019

## QUANTITATION OF Si, B, Ca, Mg, Ba AND Zr IN COMPLEX-ALLOYED NICKEL ALLOYS BY ICP-MS

A.V. Alekseev<sup>1\*</sup>, P.V. Yakimovich<sup>1</sup>, E.V. Proskurnina<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> All-Russian scientific research Institute of aviation materials; <sup>2</sup> Federal State Budgetary Scientific Institution "Research Centre for Medical Genetics" (RCMG); \*e-mail: [kvark-87@mail.ru](mailto:kvark-87@mail.ru))

**The determination of Si, B, Ca, Mg, Ba, and Zr in a complex nickel alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was carried out. The method of sample dissolution and preparation for analysis is presented. To reduce the background signal, a reaction-collision cell was used and the optimal parameters for its adjustment were selected. The correctness of the results obtained is confirmed by an analysis of a certified standard sample of nickel alloy.**

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, nickel alloys, microwave sample preparation.

**Сведения об авторах:** *Алексеев Андрей Владимирович* – науч. сотр. Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, канд. биол. наук ([kvark-87@mail.ru](mailto:kvark-87@mail.ru)); *Якимович Павел Витальевич* – вед. инженер Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов ([yakimovichpv@mail.ru](mailto:yakimovichpv@mail.ru)); *Проскурнина Елена Васильевна* – глав. науч. сотр. ФБГНУ «Медико-генетический центр имени академика Н.П. Бочкова», докт. мед. наук ([proskurnina@gmail.com](mailto:proskurnina@gmail.com)).