На правах рукописи

God -

Кошель Елизавета Сергеевна

Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов

02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2018

Работа выполнена в АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Научный руководитель:	Барановская Василиса Борисовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), ведущий научный сотрудник
Официальные оппоненты:	Гражулене Светлана Степановна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), главный научный сотрудник; Заякина Светлана Борисовна, доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), ведущий научный сотрудник.
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно- исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)

Защита состоится 5 декабря 2018 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д **002.021.01** при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: Ленинский проспект, 31, Москва, 119991.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «____» ____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук

А.Ю. Быков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Важная парадигма XXI века состоит в том, что технический прогресс без редкоземельных металлов (РЗМ) невозможен. Без них не обходится современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика. Контроль химического состава – неотъемлемая часть производства и потребления РЗМ и материалов на их основе.

В настоящее время актуальным в аналитическом контроле P3M и их оксидов является расширение круга определяемых примесных элементов и увеличение чувствительности анализа. В связи с этим, особенно остро встает вопрос о разработке усовершенствованных методик дугового атомноэмиссионного анализа P3M и их оксидов, включающих как прямое определение примесных элементов, так и комбинирование инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов, их гармонизации с возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением.

Целью данной работы является исследование и реализация нового научнометодического подхода к дуговому атомно-эмиссионному анализу редкоземельных металлов и их оксидов, включающего применение современной аппаратуры с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС); исследование процесса испарения компонентов и примесей оксидов РЗМ в плазме дугового разряда; разработка способов значимого уменьшения матричного влияния компонентов на результаты анализа; исследование и разработка группового сорбционного концентрирования определяемых элементов; разработка методик инструментального и химико-спектрального анализа Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидов с улучшенными метрологическими характеристиками.

В рамках поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

- изучить особенности РЗМ как объекта анализа;

- исследовать процесс испарения примесей в различных оксидах РЗМ;

 изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы, разработать способы уменьшения мешающего матричного влияния;

– выбрать условия анализа и параметры спектрометра для разработки универсальных дуговых атомно-эмиссионных методик анализа;

– исследовать и разработать инструментальный метод определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в оксидах РЗМ;

 исследовать возможности группового концентрирования примесей посредством сорбции и выбрать условия их количественного определения в сорбате;

– разработать и аттестовать атомно-эмиссионные и химико-атомноэмиссионные методики анализа Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидов с улучшенными метрологическими характеристиками;

– внедрить разработанные методики практику Испытательного В аналитико-сертификационного центра Государственного научноисследовательского И проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Научная новизна

1. Выявлено и исследовано влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения редкоземельных (РЗП) и нередкоземельных (НРЗП) примесей в оксидах Y, Gd, Nd, Eu и Sc.

2. Предложены и реализованы способы минимизации мешающего матричного влияния и снижения пределов определения примесей в оксидах Y, Gd, Nd, Eu и Sc.

3. Предложен и разработан способ высокочувствительного определения примесей с предварительным сорбционным концентрированием.

Теоретическая и практическая значимость

1. Охарактеризованы особенности РЗМ как объекта аналитического контроля, сформулированы требования к перечню определяемых элементов, диапазону содержаний и метрологическим характеристикам.

2. Систематизированы экспериментальные данные по кинетике изменения интенсивности аналитических линий определяемых элементов, обосновано применение спектрального буфера и носителей при определении РЗП и НРЗП в оксидах Y, Gd, Nd, Eu и Sc.

3. Найдены условия проведения анализа оксидов Y, Gd, Nd, Eu и Sc, позволяющие определять РЗП и НРЗП с улучшенными метрологическими показателями.

4. Разработан способ группового сорбционного выделения и концентрирования примесей.

5. Разработаны и аттестованы методики:

– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах в диапазоне $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования РЗМ и их оксидов как объектов аналитического контроля.

2. Результаты исследования возможностей современного дугового атомноэмиссионного анализа применительно к контролю качества чистых РЗМ и их оксидов.

3. Новые методические подходы в дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии для инструментального анализа чистых РЗМ и их оксидов.

4. Способ сорбционного отделения и концентрирования примесей с последующим дуговым атомно-эмиссионным анализом полученного сорбата.

5. Аттестованные методики дугового атомно-эмиссионного и химикоатомно-эмиссионного анализа примесного состава Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидов.

6. Результаты внедрения разработанных методик в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научноисследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Апробация работы

Основные результаты исследований доложены на XV Конференции «Высокочистые вещества и материалы, получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород 26 – 29 мая 2015 г.), XV Международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (г. Новосибирск 16 – 18 августа 2016 г.), круглом столе «Современные подходы к определению химического состава металлов и сплавов» (ФГУП ВИАМ, г. Москва 26 октября 2017 г.), XVI Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (г. Нижний Новгород 28 – 31 мая 2018 г.).

Публикации: по материалам работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 тезисов докладов.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-6), выводов, списка литературы из 182 наименований. Объем диссертации 192 стр. текста, содержит 26 рисунков, 37 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Сферы применения РЗМ требуют использования веществ с четко заданными уровнями химической чистоты. Для достоверной оценки качества РЗМ-продукции применяют весь арсенал современных аналитических методов анализа. Среди методов анализа чистых и высокочистых РЗМ и материалов на их основе основными в настоящее время являются масс-спектрометрия (ИСП-МС) и

6

атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), большая часть методик которых включает трудоемкую процедуру пробоподготовки.

Современное состояние дугового атомно-эмиссионного метода анализа (ДАЭА) позволяет рассматривать его как достойное дополнение к широко распространенным методам ИСП-АЭС и ИСП-МС для анализа РЗМ и материалов на их основе. Благодаря экспрессности, отсутствию необходимости растворения пробы, низким пределам обнаружения, возможности определения большого числа элементов в широком диапазоне концентраций ДАЭА представляется перспективным для анализа РЗМ и их оксидов.

Публикации, касающиеся вопросов ДАЭА РЗМ и материалов на их основе, описывают исследования, выполненные с использованием спектрометров старшего поколения. Поэтому актуален вопрос разработки методического подхода к использованию современных возможностей ДАЭА для анализа РЗМ и материалов на их основе. Комплексные исследования по изучению новых возможностей метода применительно к анализу РЗМ и материалов на их основе не проводились. Существующая нормативная база по методам анализа РЗМ не отвечает требованиям, предъявляемым к современным методикам анализа.

1 Общий методический подход к дуговому атомно-эмиссионному анализу чистых редкоземельных металлов и их оксидов

В качестве объектов исследования выбраны редкоземельные металлы: Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксиды. Выбор этих металлов связан с быстрорастущей динамикой их потребления по отношению к другим P3M. Учитывая чрезвычайную сложность спектров практически всех P3M, наличие сильных матричных и межэлементных влияний, исследование и разработку метода ДАЭА применительно к анализу P3M и их оксидам условно можно разделить на четыре этапа.

Первый этап включает в себя исследование физико-химических особенностей РЗМ, как объекта анализа, с целью выбора оптимальных условий возбуждения пробы для улучшения метрологических показателей метода.

Второй этап посвящен изучению ограничений, связанных с необходимостью очистки искомого аналитического сигнала от мешающего воздействия со стороны матричных и сопутствующих элементов.

Третий этап включает выбор способа выделения искомых элементов из матрицы пробы, подбор условий анализа концентрата, разработку способа контроля правильности получаемых результатов.

Завершающей стадией является оценка метрологических характеристик разработанных методик и их экспериментальная апробация с контролем правильности на основе стандартных образцов, межметодных и межлабораторных сличений.

2 Исследование возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа

чистых редкоземельных металлов и их оксидов

Установление условий проведения анализа для каждого объекта – важный этап при разработке методик ДАЭА. От выбора условий проведения анализа, влияющих на процессы, протекающие в кратере электрода, в значительной степени зависят основные метрологические показатели разрабатываемых методик. Существенное значение при разработке методик анализа редкоземельных оксидов имеет исследование кинетики испарения элементов пробы, а также путей воздействия на процессы, протекающих в плазме дугового разряда.

Исследование влияния основы оксидов РЗМ на кинетику испарения примесей. РЗМ относятся к веществам, имеющим сложный многолинейчатый спектр. Очевидно, что высокие значения пределов определения примесей связаны с влиянием на интенсивность аналитических линий РЗМ-основы. Изучение влияния матричных элементов (Y, Gd, Nd, Eu, Sc) на аналитические сигналы искомых элементов (Al, As, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn), показало, что при увеличении содержания матричного элемента (0, 20, 40, 60, 80, 100 %) в плазме дугового разряда наблюдается уменьшение интенсивности линий всех исследуемых примесей (Puc.1).

8



Рис. 1 – Зависимость интенсивности спектральных линий примесных элементов от концентрации оксида неодима и оксида европия

Это можно объяснить как нарушением локального термодинамического равновесия плазмы за счет захвата элементом основы быстрых электронов атомов примесей, что приводит к ухудшению условий возбуждения примесных элементов, так и с подавлением эмиссии примесных атомов (ионов) за счет ударов второго рода между возбужденными атомами (ионами) примесного элемента и невозбужденными атомами (ионами) элемента основы.

Исследование влияния графитового порошка на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий. Интенсивность спектральной линии и фона в спектре является функцией, как электрических параметров дугового разряда, так и состава анализируемого образца. Распространенным приемом в ДАЭА является введение в пробу буфера, в случае оксидов РЗМ – графитового порошка. Добавление графитового порошка к пробе оксидов РЗМ может по-разному повлиять на пределы определения примесей, как увеличивая их (негативный эффект), так и снижая (положительный эффект).

Для оценки влияния содержания графитового порошка на поведение исследуемых примесей каждый оксид РЗМ смешивали с графитовым порошком в различных пропорциях m_{оксида} : m_{гр.п.} (5:1, 2:1; 1:1; 1:2; 1:5). Содержание исследуемых примесей в смесях составляло 0,01 % масс. для РЗП и 0,005 % масс. для НРЗП. Температуру плазмы дугового разряда вычисляли по данным измерения относительной интенсивности атомных линий цинка (Zn 307,59 нм –

9

Zn 307,21 нм и Zn 307,59 нм – Zn 328,20 нм). С увеличением содержания графитового порошка в смеси с оксидом РЗМ температура плазмы увеличивается, что влияет на интенсивность аналитических линий примесных элементов (Рис. 2).



Рис. 2 – Изменение интенсивности линий примесных элементов от отношения m_{оксила}:m_{гр.п}: а – оксид гадолиния; б –оксид скандия

Интенсивность для линий примесных элементов в оксидах гадолиния, иттрия уменьшается при увеличении содержания графитового порошка, максимальные значения интенсивности наблюдаются при минимальном $m_{oксида}$: $m_{rp,n}$ 5:1 (Рис. 2 а). В оксиде неодима, как для РЗП, так и не для НРЗП максимальные значения интенсивности наблюдаются при $m_{oксидa}$: $m_{rp,n} = 2:1$. В оксиде европия интенсивность аналитических линий монотонно увеличивается с увеличением содержания графитового порошка и достигает максимального значения при $m_{oксидa}$: $m_{rp,n} = 1:5$. Интенсивность аналитических линий НРЗП и РЗП в оксиде скандия достигает максимальных значений при соотношении $m_{oксидa}$: $m_{rp,n} = 1: 1$ (Рис. 2 б). Следовательно, оптимальная температура, при которой наблюдаются максимальные значения интенсивности исследуемых примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия составляет 5400-5800 °С.

Изменение интенсивности аналитических линий НРЗП при различном содержании графитового порошка в пробе, не связано с динамикой поступления элемента в процессе экспозиции, как видно на кривых выгорания (Рис. 3).



11

Рис. 3 – Кривые испарения Fe 248,33 в оксиде неодима

Кривые испарения РЗП в различных оксидах РЗМ несколько меняются в зависимости от содержания графитового порошка. Так на Рис. 4 представлены кривые выгорания Er 326,48 нм в оксиде европия, из которых видно, что увеличение содержания графитового порошка приводит к изменению в динамике поступления примесей. Эти изменения в кинетике испарения примесей объясняются не только изменением температуры плазмы дугового разряда. оксиды РЗМ в присутствии графитового порошка могут Известно, ЧТО восстанавливаться до низших оксидов и металлов, а также взаимодействовать с образуя карбидные соединения, влияющие углеродом, на скорость И последовательность поступления примесей в плазму дугового разряда.



Рис. 4 – Кривые испарения Er 326,48 нм в оксиде европия

Добавление к пробе некоторых соединений, помимо графитового порошка, может ослабить или усилить испарение определяемого компонента.

Исследование влияния различных носителей на кинетику парообразования примесей. Для уменьшения влияния состава пробы на температуру разряда и стабилизацию ее во времени к пробе добавляли соединения элементов с низкими значениями потенциала ионизации. Основными критериями выбора носителя были увеличение интенсивности аналитических линий и, по возможности, обеспечение фракционного испарения примесей из основы, имеющей многолинейчатый спектр. В работе исследовали влияние следующих носителей: NaCl, NaF, S, Ga₂O₃.

На легколетучие и среднелетучие элементы (Al, Mg, Bi, Pb, Zn, Sn, Mn, Fe) Ga₂O₃ оказывает влияние, приводя к увеличению времени присутствие пребывания примесей в зоне разряда, что видно на кривых испарения, представленных на Рис. 5, при этом увеличивается интенсивность аналитических линий (Рис. 6 а). Поведение труднолетучих НРЗП (V, Cr, Ti, Mo и др.) и РЗП (Y, Но, Er, Tm и др.) в присутствии носителей, практически, аналогично поведению РЗМ основы – сера не оказывает влияния на динамику поступления примесей, в присутствии NaCl, NaF, Ga_2O_3 происходит сдвиг начала активного парообразования примесей. Наибольшие значения интенсивности для РЗП при этом наблюдаются при введении в плазму дугового разряда NaCl (Рис. 6 б).



Рис. 5 – Кривые испарения Mn 279,83 в присутствии носителей из Nd₂O₃



Рис. 6 – Относительная интенсивность спектральных линий элементовпримесей в Y₂O₃ в присутствии различных носителей

Особенности увеличения интенсивности линий примесных элементов из-за присутствия в дуге NaCl и Ga₂O₃ изучали по динамике изменения температуры плазмы (T), электронной концентрации (n_e). Для их вычисления использовали интенсивность спектральных линий, усредненную во времени испарения элементов из канала электрода. Результаты расчета представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Температура и электронная концентрация в плазме дугового разряда

	Без носит	еля	5 % NaC	1	5 % Ga ₂ O ₃		
Основа	Температура, К	$n_{e} \cdot 10^{14}, cm^{-3},$	Температура, К	$n_{e} \cdot 10^{14}, cm^{-3}$	Температура, К	$n_{e} \cdot 10^{14},$ cm ⁻³	
Y_2O_3	6300	2,1	5500	7,6	5350	7,8	
Sc_2O_3	5400	3,2	4750	4,5	4500	4,6	
Eu ₂ O ₃	5200	4,4	4500	6,9	4400	7,1	
Gd_2O_3	6300	1,2	5400	3,6	5350	3,7	
Nd ₂ O ₃	5650	0,7	4600	2,3	4450	2,5	

Анализ результатов показывает, что при введении 5 % NaCl температура дуги снижается на 650-1000 К, при этом в 1,5-3 раза в среднем возрастает электронная концентрация. Одной из причин увеличения концентрации атомов РЗП в зоне разряда при введении в пробу NaCl является возрастание струйности течения паров в связи с высокой упругостью паров Na. C другой стороны, соприкосновение с горячей плазмой дуги паров NaCl приводит к их диссоциации. Присутствие в зоне разряда атомов хлора, вероятнее всего приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗП в зоне разряда.

Повышение интенсивности линий НРЗП в присутствии Ga₂O₃ помимо стабилизации горения дуги и установления температуры, которая оптимальна для

возбуждения многих примесей, может быть связано с условиями удаления примесей из зоны разряда. Известно, что концентрация атомов в плазме разряда определяется как скоростью поступления их из пробы, так и удаления атомов из зоны разряда, зависящей от диффузии и уноса конвекционными потоками. При поступлении в плазму дугового разряда атомов и ионов Ga₂O₃, очевидно, происходит замедление процесса диффузии и конвекционного уноса, что приводит повышению концентрации атомов примесей К В плазме И, соответственно, возрастанию интенсивности их линий.

Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал. Современные генераторы позволяют устанавливать полярность, плотность тока и длительность импульсного разряда, а также формировать импульсы заданной формы. Компьютерное управление позволяет оперативно менять любой параметр тока разряда и комбинировать режимы работы генератора во время экспозиции. В исследуемых оксидах РЗМ при варьировании режимов работы генератора наблюдается увеличение среднего времени пребывания НРЗП в дуге переменного тока по сравнению с дугой постоянного тока (Рис. 7).



Рис. 7 – Кривые выгорания Fe 248,33 в оксиде европия

Очевидно, в дуге переменного тока определяющим является диффузионный механизм выноса частиц разряда. Роль осевого электрического поля в этом смысле ослаблена вследствие периодического изменения направления поля,

диффузионный вынос также несколько замедлен из-за возможного охлаждения плазмы во время пауз тока. Для легколетучих элементов (Bi, Cd, Pb, Zn и др.) при этом наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий в режиме переменного тока силой 10 – 12 А, частотой 100 Гц. В однополярном прерывистом режиме работы генератора динамика поступления НРЗП схожа с динамикой переменного тока.

Для элементов, находящихся в середине и конце ряда летучести, наибольшее значение интенсивности наблюдается при режиме работе генератора «постоянный ток» и силе тока 15 – 16 А. С увеличением силы тока от 8 до 15 А интенсивность линий следов элементов возрастает, и возможность их обнаружения улучшается.

Начало активного парообразования РЗП при использовании переменного тока и «однополярных» режимов начинается во второй половине экспозиции (Рис. 8). Это приводит к увеличению времени выгорания пробы по сравнению с режимом работы генератора «постоянный ток», при этом не наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий.



Рис. 8 – Кривые выгорания Lu 261,54 в оксиде европия

Выпускаемые в настоящее время дуговые генераторы дают возможность комбинировать в одной экспозиции несколько режимов тока. Положительный эффект комбинирования режимов работы генератора в процессе экспозиции наблюдается лишь для легколетучих и среднелетучих НРЗП. В результате комбинирования переменного тока с пониженной силой (10 – 12 A) в первой

части экспозиции и постоянного тока с большим значением силы тока (15 – 16 А) во второй можно добиться увеличения фракционности в испарении примесей. Данный эффект отчетливо наблюдается при исследовании труднолетучих оксидов гадолиния, неодима и иттрия. Для скандия и европия, летучесть которых выше, наибольшие значения интенсивности наблюдаются в одностадийном режиме. При анализе всех исследуемых оксидов РЗМ на РЗП максимальное значение интенсивности наблюдается в режиме «постоянный ток». Для повышения чувствительности определения НРЗП при работе с комбинированным режимом работы генератора величину аналитического целесообразно сигнала регистрировать с учетом периодов эффективного выгорания отдельных элементов.

Исследование динамики поступления примесей в плазму дугового разряда. Как уже говорилось выше, оксиды РЗМ медленно испаряющиеся вещества, при этом примесный состав пробы требует определения большого круга примесей с различным потенциалом ионизации. Как правило, основной расчет аналитического сигнала в методиках ДАЭА производится интегральным способом, то есть за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора. Поэтому при сильном различии в летучести элементов примесей учет фракционного поступления примесей – это простой вариант корректного вычисления интенсивностей, который позволяет снизить мешающее влияние основы, обеспечивает снижение пределов обнаружения и при этом не требует дополнительных действий при подготовке проб или изменения условий возбуждения спектров. В результате исследования кривых испарения в исследуемых оксидах РЗМ установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси, используемое для расчета величины аналитического сигнала.

Использование информации о динамике поступления элементов для расчета величины аналитического сигнала позволило снизить пределы обнаружения и определения примесей. В качестве примера в Таблице 2 представлены результаты расчета пределов определения с учетом фракционного поступления элементов и

16

при интегральном способе расчета интенсивностей, из которых видно, что способ расчета величины аналитического сигнала с учетом выгорания элемента позволяет в разы снизить предел определения исследуемых примесей.

Таблица 2 – Пределы определения примесей в оксидах РЗМ с разными параметрами учета фракционного поступления

	Oavana	Предел определения, % масс.				
Элемент	Основа	Экспозиция с учетом выгорания	Полная экспозиция			
Bi 223,06	Sc_2O_3	3,0.10-6	$7,8.10^{-6}$			
Cu 223,01	Sc_2O_3	$6,2.10^{-6}$	3,6.10-5			
Cd 228,80	Y_2O_3	$2,1\cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$			
Pb 280,20	Gd_2O_3	$7,9.10^{-6}$	$1,4.10^{-5}$			
Cr 283,56	Eu_2O_3	$1,1.10^{-6}$	$2,2.10^{-5}$			
Mn 279,48	Nd_2O_3	9,6·10 ⁻⁷	2,9.10-6			

На основании проведенного исследования выбраны аналитические линии определяемых элементов, исследовано влияние графитового порошка, носителей, формы и размера электрода, силы тока и режима работы генератора на кинетику испарения и аналитический сигнал определяемых примесей и элемента-основы. По их результатам в каждом конкретном случае выбраны условия проведения анализа, позволяющие снизить матричные эффекты и спектральные интерференции и повысить чувствительность определения РЗП и НРЗП.

3 Исследование аналитических возможностей дугового химико-атомно-

эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов

На основании проведенных исследований по изучению возможностей инструментального варианта ДАЭА, удалось достичь пределов определения на уровне $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ % масс. по всем определяемым НРЗП (Al, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, V, Zn, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti), кроме As. Это связано с рядом особенностей его дугового атомно-эмиссионного определения. Мышьяк принадлежит к числу наиболее легко испаряемых элементов в дуговом разряде. При поступлении в плазму разряда элементов с низкими энергиями ионизации неблагоприятные условия возбуждения создаются As, при ЭТОМ даже дополнительная обработка спектра и учет фракционного испарения с носителем не позволяют проводить определение на требуемом уровне $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ % масс., нижняя граница определяемых содержаний находится на уровне n·10⁻³ % масс. В

связи с этим в работе проведено исследование по сорбционному выделению и концентрированию As.

Известно, что As имеет высокое сродство к сере, серосодержащие соединения As – форма, пригодная для его выделения и концентрирования. В качестве сорбента для выделения и концентрирования As из оксидов РЗМ предложен S,N-содержащих сорбент, который образован на основе первичного этилендиамина и получен по реакции тиометилирования полиаминов (ЭДМ).

Исследование степени извлечения As от кислотности раствора. Поскольку опыт применения сорбента ЭДМ ранее показал его высокую эффективность применительно к широкому кругу элементов растворы содержали, помимо матричного элемента и искомого As, еще ряд примесей (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Se, Tb, Tm, V, Yb, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W,Zn), которые вводили в качестве растворов с концентрацией 100 мкг/мл. Сорбцию проводили из солянокислых и сернокислых сред в статическом режиме. Время контакта фаз – 60 мин, температура 100 °C. Кислотность раствора варьировали от 0,1 до 3 M HCl и 0,1 до 3 M H₂SO₄. Соотношение объема раствора и массы сорбента 1:1 (100 мл: 100 мг).

На Рис. 9 приведены данные по полноте извлечения As из растворов исследуемых РЗМ различной кислотности.





Из полученных данных видно, что на степень сорбции As влияет кислотность раствора, при увеличении молярности кислот наблюдается

уменьшение степени сорбции. Высокие значение извлечения (92 – 95 %) наблюдаются при использовании, как 0,1 M HCl, так и 0,1 M H₂SO₄.

Также высокие значения степени сорбции в 0,1 М HCl наблюдаются для Bi (99 %), Te (96%), Cu (92 %), Sb (98%), частичная сорбция наблюдается для Nb (65%), Sn (79%), при этом в 0,1 М H_2SO_4 степень сорбции этих элементов несколько ниже, усредненные данные представлены на Puc. 10. P3M не вступают в реакции с активными центрами сорбента, что позволяет полностью отделять сорбируемые элементы от P3M-основы.

Таким образом, для проведения сорбции As был выбран 0,1 M раствор HCl, получаемый сорбционный концентрат попутно В В этих же условиях количественно извлекаются Bi, Cu, Sb и Te. Возможность попутного группового обеспечить концентрирования элементов, позволяет этих контролем правильности результаты анализа, полученные по методике прямого дугового атомно-эмиссионного анализа.





Кинетика извлечения примесных элементов. Кинетику извлечения примесей из раствора 0,1 М HCl в сорбат изучали путем определения их содержания через каждые 15 минут. Полученные кинетические кривые извлечения аналита S,N-содержащим сорбентом ЭДМ приведены на Рис.11.

На степень сорбции влияет время контакта сорбента с раствором пробы. В отсутствие нагревания и без перемешивания сорбция протекает достаточно медленно. При нагревании до 100 °C и постоянном перемешивании степень

сорбции для всех аналитов в первые 15 минут достигает 40-50 %. В течение 60 минут проходит полная сорбция.



Рисунок 11 – Кинетические кривые извлечения примесей сорбентом ЭДМ

В ДАЭА полученный концентрат примесей после сорбции должен иметь форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра определяемых элементов. Для оптимизации процедуры проведения ДАЭА концентрата примесей рассмотрены различные схемы сорбционного концентрирования и последующей обработки полученного концентрата- оптимальной оказалась схема с введением графитового порошка в процессе сорбции.

На основании проведенных исследований по изучению термодинамических и кинетических характеристик ДАЭА сорбционного концентрата выбраны условия анализа и параметры спектрометра (Таблица 3).

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Масса навески, мг	Электрод, мм	Режим работы генератора	Сила тока, А	
As	234,98; 278,02; 286,04	30	$\emptyset 4 \downarrow 6$	постоянный	8	
Bi	223,06; 293,87;306,77	50	₽,↓0	ток	0	
Cu	324,75; 327,39	Аналити	ический	Эконори		
Sb	231,15;276,99;287,79	промежуток, мм		промежуток, мм Экспозици		ция, с
Te	214,28; 238,57; 238,6	3		20		

Таблица 3 – Условия проведения анализа и параметры спектрометра

4 Разработка методик инструментального спектрального и химикоспектрального анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Выявленные закономерности изменения величины аналитического сигнала от процессов, происходящих в кратере угольного электрода, легли в основу подхода к выбору условий проведения анализа и параметров спектрометра,

разработанные способы по минимизации мешающего матричного влияния позволили улучшить нижнюю границу определяемых содержаний. На основе результатов проведенных исследований разработана *методика дугового атомноэмиссионного определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn в Y, Gd, Nd, Eu u Sc u ux оксидах в диапазоне* $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ *массовых долей, %.*

Проверку правильности результатов анализа проводили с использованием отраслевых стандартных образцов состава, а также сопоставлением с результатами, полученными другими методами анализа (ИСП-МС, ИСП-АЭС). (Таблица 4). Как видно из Таблицы 4, между полученными результатами и аттестованными характеристиками в анализируемых стандартных образцах нет значимого различия.

Таблица 4 – Результаты анализа отраслевого стандартного образца оксида иттрия ОСО 48-4-10-85 и СОП оксида иттрия СО-1/5/10

		Значение			Значение			
	Результат	аттестованной		Результат анализа*	аттестованной			
Элемент	анализа*,	характеристики	Элемент		характеристики			
	массовая доля, %	СО**, массовая		массовая доля, 70	СО**, массовая			
		доля, %			доля, %			
OCO 48-4-10-85								
Nd	$0,0014 \pm 0,0004$	$0,0012 \pm 0,0002$	Tb	<0,0003	$0,000011 \pm 0,000004$			
Sm	<0,0003	$0{,}000024 \pm 0{,}000009$	Fe	$0,0017 \pm 0,0003$	$0,0021 \pm 0,0005$			
Gd	$0,\!00031\pm0,\!00011$	$0,\!00029\pm0,\!00002$	Mn	$0,\!000083 \pm 0,\!000028$	$0,000090 \pm 0,000027$			
Dy	<0,0003	$0,\!000027\pm0,\!000009$	Cu	$0,000035 \pm 0,000011$	$0,000039 \pm 0,000010$			
		CO	-1/5/10					
Mg	$0,0013 \pm 0,0002$	$0,0012 \pm 0,0002$	Zn	<0,0001	$0,000040 \pm 0,000007$			
Ce	<0,001	$0,0003 \pm 0,00002$	V	$0,00009 \pm 0,00002$	$0,000083 \pm 0,000020$			
La	$0,0013 \pm 0,0004$	$0,0010 \pm 0,0002$	Cr	<0,0002	<0,0001			
Pr	$0,0017 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0004$	Ti	$0,\!00026\pm0,\!00006$	$0,00030 \pm 0,00005$			
Yb	$0,00063 \pm 0,00012$	$0,00075 \pm 0,00009$	Со	<0,00002	<0,000001			
Er	$0,\!00072\pm0,\!00014$	$0,00070 \pm 0,00016$	Ni	$0,\!00018\pm0,\!00004$	$0,00020 \pm 0,00003$			
Tm	$0,00022 \pm 0,00005$	$0,00020 \pm 0,00004$	Мо	$0,00010 \pm 0,00003$	$0,00015 \pm 0,00003$			
Lu	$0,00012 \pm 0,00003$	$0,00010 \pm 0,000009$	Cd	<0,0001	<0,00002			
Eu	$0,00035 \pm 0,00007$	$0,00030 \pm 0,00005$	Sn	$0,00022 \pm 0,00005$	$0,00020 \pm 0,00003$			
Но	$0,\!00058 \pm 0,\!00019$	$0,00050 \pm 0,00009$	Sb	$0,000061 \pm 0,000017$	$0,000060 \pm 0,000007$			
Al	$0,\!00062\pm0,\!00010$	$0,00070 \pm 0,00015$	Te	<0,0001	<0,00004			
Ca	$0,0016 \pm 0,0004$	$0,0020 \pm 0,0003$	Pb	$0,00045 \pm 0,00008$	$0,00050 \pm 0,00007$			
Si	$0,\!00068 \pm 0,\!00014$	$0,00070 \pm 0,00010$	Bi	$0,000021 \pm 0,000006$	$0,000025 \pm 0,000005$			
*(X _i $\pm \Delta_i$) при P = 0,95, где X _i – результат анализа CO,								
Δ _i – доверительные границы погрешности анализа СО;								
$**(C + \Lambda)$ при P = 0.05 гла C — знанациа аттасторонной характаристики – массорой ноли								

**($C_{i at} \pm \Delta_{i at}$) при P = 0,95, где $C_{i at}$ – значение аттестованной характеристики – массовой доли элемента $CO, \Delta_{i at}$ – доверительные границы погрешности аттестованной характеристики CO.

Разработана методика дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te после сорбционного концентрирования с применением S,N-содержащего сорбента ЭДМ с нижними границами определяемых содержаний $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ % масс. в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах. Оценка правильности разработанной методики определения примесей As, Bi, Sb, Cu, Te проведена с помощью межметодного сравнительного эксперимента. (Таблица 5)

	Метод анализа						
Определяемый	ДАЭА	AAC	АЭС-ИСП				
элемент	$\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$,	$\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$,	$\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$,				
	(n=4, P=0,95)	(n=4, P=0,95)	(n=4, P=0,95)				
As	0,0011 ±0,0003	$0,0012 \pm 0,0002$	$0,\!0010\pm0,\!0002$				
Bi	$0,0003 \pm 0,0001$	$0,\!00027\pm0,\!00006$	$0,\!00032\pm0,\!00006$				
Cu	$0,\!00055 \pm 0,\!00014$	$0,00054 \pm 0,00008$	$0,00062 \pm 0,00009$				
Sb	$0,0012 \pm 0,0002$	$0,0010 \pm 0,0001$	$0,\!0010\pm0,\!0001$				
Те	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,0013 \pm 0,0001$	$0,0011 \pm 0,0001$				
S _r – Стандартное отклонение повторяемости							

Таблица 5 – Сравнительный анализ пробы европия, массовые доли, %

Отсутствие значимых различий результатов, полученных при анализе проб из растворов или из твердой фазы, подтверждает эффективность применения ДАЭА для группового концентрирования As, Bi, Sb, Cu и Te с использованием S,N – содержащего комплексообразующего сорбента – ЭДМ.

5 Применение дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества высокочистых нанодисперсных оксидов европия и гадолиния

Возможности разработанных методик продемонстрированы в работе на примере аналитического сопровождения процесса производства нанодисперсных оксидов Eu и Gd. Процесс получения наноразмерных порошков оксидов P3M состоит из нескольких стадий: растворение исходного сырья и очистка раствора (оксида P3M), осаждение P3M в виде карбоната, сушка и прокалка полученного оксида. Выбор исходных оксидов Eu и Gd необходимо проводить с учетом требуемой чистоты к готовой продукции: сумма P3П (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) не должна превышать $5 \cdot 10^{-2}$ % масс.; сумма HP3П (K, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu) не должна превышать $5 \cdot 10^{-3}$ % масс. Для выполнения заявленных требований, исходное сырье в виде оксидов P3M подвергается ДАЭА на контролируемые НР3П и Р3П примеси по разработанным нами методикам. Исходя из полученных данных, принято решение о глубине очистки, комбинации способов и варьирования циклов очистки, по результатам выполнения которых полученные оксиды Eu и Gd вновь подвергнуты ДАЭА на заявленные примеси.

Заключительной стадией применения метода ДАЭА является контроль качества наноразмерных оксидов европия и гадолиния. Проведенные нами исследования по сопоставлению процесса испарения проб в ДАЭА с микронной и нанометровой размерностью частиц и анализ СОП наноразмерных оксидов не выявили значимых различий, что говорит о приемлемости разработанной методики для нанодисперсных оксидов РЗМ. Результаты, полученные на конечном этапе, приведены в Таблице 6.

Табли	ца 6 -	- Резуј	іьтаты	анали	за нано	дисперс	ных	оксидов	Eu и (Gd

2	Содержание элемент	а, массовая доля, %		Содержание элемента, массовая доля, %			
элемент	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Элемент	Eu_2O_3	Gd_2O_3		
Na*	$< 1.10^{-4}$	$< 1.10^{-4}$	Y	$3,0.10^{-5} \pm 1,6.10^{-5}$	$1,2.10^{-4} \pm 6.10^{-5}$		
K*	$< 1.10^{-4}$	$< 1.10^{-4}$	La	$< 1.10^{-3}$	$< 1.10^{-3}$		
Mg	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3,5\cdot10^{-5}\pm1,2\cdot10^{-5}$	Ce	$< 1.10^{-3}$	$< 3.10^{-3}$		
Al	$5,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$< 1.10^{-4}$	Pr	$< 3.10^{-4}$	$< 3.10^{-3}$		
Si	$6,2\cdot10^{-4}\pm1,4\cdot10^{-4}$	$3,0.10^{-5} \pm 1,1.10^{-5}$	Nd	$< 1.10^{-3}$	$< 1.10^{-3}$		
Ca	$< 1.10^{-4}$	$5,2\cdot10^{-4}\pm1,6\cdot10^{-4}$	Sm	$< 1.10^{-3}$	< 3.10-4		
Ti	$< 1.10^{-4}$	$< 1.10^{-4}$	Eu	основа	< 3.10-4		
V	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1.10^{-4}$	Gd	$< 3.10^{-4}$	основа		
Cr	< 3.10-6	$< 2.10^{-5}$	Tb	$< 1.10^{-3}$	$< 1.10^{-3}$		
Mn	< 3.10-6	$< 2.10^{-6}$	Dy	$< 3.10^{-4}$	$3,0.10^{-4} \pm 1,1.10^{-4}$		
Fe	$< 2.10^{-5}$	$< 2.10^{-5}$	Но	< 3.10-4	< 3.10-4		
Co	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Er	$< 3.10^{-4}$	< 3.10-4		
Ni	$7,7 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Tm	$< 3.10^{-5}$	< 3.10-4		
Zn	$< 1.10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$< 3.10^{-5}$	< 3.10-4		
Cu	$1,2.10^{-5} \pm 4.10^{-6}$	$7,3.10^{-6} \pm 3.10^{-6}$	Lu	$< 3.10^{-4}$	< 3.10-4		
∑ примесей	$1,4\cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	∑ примесей	$7 \cdot 10^{-3}$	$11,5 \cdot 10^{-3}$		
*Определено методом ААА							

Таким образом, разработанные методики с улучшенными метрологическими характеристиками позволяют обеспечить аналитическим контролем производственный процесс на всех этапах и гарантировать высокий уровень качества материалов на основе редкоземельных металлов.

выводы

1. Изучены особенности РЗМ как объекта анализа, рассмотрены основные тенденции в аналитическом контроле, отмечены преимущества и ограничения основных методов анализа РЗМ и материалов на их основе, показана перспективность дугового атомно-эмиссионного анализа в его современном аппаратурном исполнении.

2. Разработан общий методический подход к анализу чистых РЗМ и их оксидов, включающий изучение основных факторов, влияющих на аналитический сигнал, исследование возможностей инструментального спектрального и химикоспектрального дугового атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов.

3. Выявлено, что высокие значения пределов обнаружения примесей связаны с влиянием на интенсивность аналитических линий РЗМ-основы. Исследовано влияние спектрального буфера на термические параметры плазмы дугового разряда. Показано, что на интенсивность спектральных линий влияет не только температура, но и состав плазмы дугового разряда. Изучена фракционная последовательность поступления РЗП и НРЗП примесей из кратера электрода в присутствии носителей. Обоснован выбор в качестве носителя NaCl при определении РЗП и Ga₂O₃ при определении НРЗП.

4. Рассмотрены различные режимы работы генератора, влияющие на аналитический сигнал, показана эффективность применения при анализе оксидов РЗМ комбинированного режима работы генератора в процессе экспозиции. Установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси и способ расчета величины аналитического сигнала с учетом фракционного испарения элементов.

5. Разработаны способы минимизации мешающего матричного влияния за счет совместного применения спектрального буфера (графитовый порошок) и носителей, комбинированного режима работы генератора в процессе экспозиции и учета фракционного поступления элементов-примесей.

6. Найдены компромиссные условия анализа Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидов, позволяющие определять более 30 элементов в широком диапазоне

концентраций. Оценены пределы обнаружения и определения Al, As, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах (нижняя граница определения элементов находится в интервале $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$ % масс.).

7. Предложен и разработан способ группового концентрирования As, Te, Bi, Cu, Sb с применением S,N-содержащего сорбента, установлены условия сорбционного концентрирования (степень извлечения As, Te, Bi, Cu, Sb составляет 92 – 99 %), выбраны условия их количественного определения ДАЭА в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2}$ % масс.

8. Разработана методика инструментального дугового атомноэмиссионного определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn (в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ % масс.) в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах, а также методика химико-спектрального дугового атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te (в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ % масс.) после сорбционного концентрирования с применением S,N-содержащего сорбента в Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксидах.

9. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научноисследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

10. Возможности разработанных методик продемонстрированы на разных стадиях технологического процесса производства нанодисперсных оксидов европия и гадолиния.

Основное содержание диссертации изложено в следующих опубликованных работах:

E. S. Koshel, V. B. Baranovskaya, T. Yu. Gubanova Direct Arc Atomic Emission Analysis of Yttrium, Gadolinium and Neodymium Oxides // Inorganic Materials – 2016. – Vol. 52. – No.14. – P. 1449-1454. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия // Заводская лаборатория. Диагностика металлов – №1. – Т.83. – ч.Ш. – 2017. С. 54-57.

Кошель Е.С., Барановская В.Б., Доронина М.С. Дуговой атомноэмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей // Заводская лаборатория. Диагностика металлов. (В печати).

Кошель Е.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю. Прямой дуговой атомноэмиссионный анализ редкоземельных металлов: проблемы и перспективы. Тезисы докладов XV Конференции «Высокочистые вещества и материалы, получение, анализ, применение», г. Нижний Новгород, 2015 г

Кошель Е.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия. Тезисы докладов XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 16 - 18 августа 2016 г. Новосибирск.

Е.С. Кошель, В.Б. Барановская Дуговой атомно-эмиссионный анализ неодима и его соединений с предварительным сорбционным концентрированием примесей. Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», г. Нижний Новгород 28 – 31 мая 2018 г.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. В.Б. Барановской и академику РАН Ю.А. Карпову за неоценимую помощь в подготовке работы; коллективу института «Гиредмет», к.х.н. В.Г. Мискарьянц, к.т.н. М.С. Дорониной, Ю.С. Дальновой за содействие на различных этапах исследования.