

На правах рукописи



Барановская Василиса Борисовна

**Синергетический эффект комбинирования методов в
аналитической химии высокочистых веществ и
возвратного металлосодержащего сырья**

02.00.02- Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва-2016

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

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;

Ермолаева Татьяна Николаевна,
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Липецкий
государственный Технический университет»,
профессор кафедры химии;

Кубракова Ирина Витальевна,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),
заведующая лабораторией геохимии и
аналитической химии благородных металлов.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН)

Защита состоится 01 марта 2017 г. в 11 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 «26» декабря 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



А.Ю. Быков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Аналитическая химия металлов - черных, цветных, редких, благородных, их сплавов и соединений, исходных продуктов для их получения (минерального и возвратного сырья) представляет собой огромный сегмент современной науки и технологии, имеющий большое фундаментальное и прикладное значение. Качество всех видов металлургической продукции зависит от их химического состава, который определяют методами аналитической химии. При этом следует учесть, что число различных композиций металлсодержащего сырья, веществ, материалов, соединений настолько велико и разнообразно, что создание единого глобального алгоритма их химического анализа вряд ли возможно, а из-за сложности задачи, может быть и нецелесообразно. Более рациональным представляется путь выбора отдельных наиболее характерных веществ и материалов в качестве модельных с последующим применением данной модели на другие виды металлургической продукции. С этой точки зрения в данной работе в качестве объектов исследования выбраны полярные виды материалов - высокочистые вещества и возвратное металлсодержащее сырье. Такой выбор имеет свое обоснование.

Высокочистые вещества - это «элитные» материалы, полученные с использованием самых последних достижений науки и техники и предназначенные для высокотехнологичного современного производства. Поэтому и требования к их качеству особенно высоки – это необходимость определения микро - и нанопримесей практически всех элементов Периодической системы с рекордной чувствительностью и, следовательно, создание для этих целей специальных методов анализа. При этом номенклатура высокочистых веществ может быть очень широкой - цветные, редкие, редкоземельные, благородные металлы, их соединения, сплавы, функциональные материалы. Объединяет эту группу веществ и материалов главный показатель - химическая чистота и, соответственно, комплекс методов аналитической химии, способных эту чистоту установить с необходимой достоверностью и метрологическими характеристиками.

Другой вид материалов, выбранных для настоящего исследования, - возвратное металлсодержащее сырье, к которому относят техногенные металлсодержащие отходы горно-металлургических и химических предприятий – шлаки, шламы, хвосты, другие попутные продукты производства и вторичное металлсодержащее сырье – лом и отходы различных видов промышленного производства - средства транспорта (автомобили, самолеты, водный транспорт и др.), подлежащие утилизации вооружение и военная техника, отработанные средства производства, бытовая техника, электроника и многое другое, сопровождающее все виды человеческой жизнедеятельности. В отличие от высокочистых веществ возвратное сырье неоднородно по составу, имеет широкий диапазон содержания ценных, сопутствующих и токсичных компонентов, подлежащих аналитическому определению. К этому объекту исследования предъявляют совсем другие требования, чем к анализу высокочистых веществ -

высокая точность определения ценных компонентов вместо высокой чувствительности, необходимость анализа многокомпонентных композиций, где каждый из этих компонентов оказывает свое влияние на аналитический сигнал; необходимость учета неоднородности материала путем совершенствования процедур пробоотбора и пробоподготовки; экспрессность анализа.

В решении указанных проблем имеются разработки их разделов - отдельные методы анализа, их практическое использование для решения конкретных задач. Но в целом проблему аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного сырья на основе редких и благородных металлов нельзя считать полностью решенной из-за отсутствия методологии выбора аналитических методов, реализации их потенциальных возможностей, несовершенства подходов к метрологическому обеспечению методов анализа, недостаточно полной характеристики объектов анализа по количеству определяемых компонентов и примесей.

Лейтмотивом диссертационного исследования было совершенствование и комбинирование современных методов химического анализа с целью достижения синергетического эффекта при оценке качества высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья. **Синергетический эффект** включает в себя как аддитивную составляющую, расширяющую возможности разрабатываемых методов (увеличение числа определяемых элементов, межметодный контроль правильности, улучшение метрологических характеристик и др.), так и достижение новых эффектов, связанных с характеристикой конкретного объекта анализа – проявление новых свойств, обеспечивающих пригодность данного объекта для достижения поставленной цели. К таким новым эффектам относится, например, высокая химическая чистота аттестованных в данной работе стандартных образцов для использования их в качестве эталонов при исследовании метрологической прослеживаемости. К другим эффектам относится установление целевой пригодности ряда полупроводников и лазерных материалов. Одновременное определение ценных, сопутствующих и токсичных компонентов в возвратном металлосодержащем сырье обеспечивает возможность выбора наиболее эффективной и экономичной переработки. Таким образом, оценка достигнутого синергетического эффекта включала как расширение возможностей применяемых методов анализа, так и появление новых качеств для целевой реализации объекта исследования.

В оценке качества выбранных объектов анализа-высокочистых веществ и возвратного сырья существует общий **методологический подход**, позволяющий осуществить их химическую диагностику - комбинирование различных методов анализа и гармонизированных с ними способов пробоподготовки, который и положен в основу настоящего диссертационного исследования. Предложенный в данной работе подход включает детальное исследование потенциальных возможностей выбранных методов анализа, их ограничений и проблем применения; совершенствование исследуемых методов применительно к поставленным задачам; решение вопросов метрологии в рамках применения исследуемых методов.

В качестве основных **методов** в работе выбраны: масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией, рентгенофлуоресцентная спектрометрия и соответствующие способы пробоподготовки.

После исследования и совершенствования индивидуальных методов анализа для каждого из исследуемых объектов анализа предлагается комбинация методов анализа и способов пробоподготовки, обеспечивающая синергетический эффект, заключающийся в максимально полном охвате требуемых показателей качества (определяемых компонентов); внутреннем контроле метрологических характеристик путем сопоставления данных полученных различными методами; повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья в каждом конкретном случае.

Цель и задачи исследования.

Целью данной работы является создание, исследование, развитие и реализация нового методологического подхода в аналитической химии высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья, заключающегося в совершенствовании и рациональном комбинировании взаимодополняющих методов анализа с целью расширения номенклатуры определяемых компонентов, повышения правильности анализа с помощью межметодных сличений, улучшения метрологических характеристик аналитического результата за счет использования индивидуальных и совместных преимуществ комбинируемых методов, а также получения на этой основе максимально полной и достоверной информации о химическом составе исследуемых объектов анализа с достижением показателей качества, необходимых для практического применения.

Основные задачи работы

1. Охарактеризовать особенности выбранных объектов анализа-высокочистых веществ на основе редких и благородных металлов и возвратного (техногенного и вторичного) металлосодержащего сырья, обосновать перечень определяемых компонентов и метрологические требования к их установлению.

2. Выбрать наиболее перспективные методы анализа, исследовать и оценить их потенциальные возможности и ограничения. Исследовать и разработать атомно-спектральные и масс-спектральные методики анализа высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья с улучшенными метрологическими характеристиками.

3. Разработать методологию комбинирования аналитических методов с целью расширения номенклатуры и числа определяемых компонентов, межметодного контроля правильности, повышения точности определения отдельных компонентов и повышения достоверности анализа в целом.

4. Исследовать и разработать научные основы использования высокочистых веществ в качестве первичных эталонов - "индивидуальных молей" при установлении метрологической прослеживаемости в химическом анализе.

Оценить чистоту выбранных веществ в рамках межметодного эксперимента. Создать и аттестовать комплекты стандартных образцов на базе высокочистых веществ.

5. Разработать и аттестовать комплекс комбинированных методик анализа высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья на основе редких, благородных металлов с улучшенными метрологическими характеристиками.

6. Внедрить разработанные методики в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра (ИАСЦ) института Гиредмет, экоаналитического центра "Ансертэко" при НИТУ "МИСиС", Щелковского завода вторичных драгоценных металлов и ряда других организаций и предприятий.

Научная новизна

1. Предложен методологический подход в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья - рациональное комбинирование взаимодополняющих методов анализа и пробоподготовки, направленный на увеличение числа определяемых компонентов, внутренний контроль правильности и повышение точности анализа за счет эффективного использования преимуществ каждого из комбинированных методов анализа.

2. Предложена и разработана методология создания и практического использования для достижения метрологической прослеживаемости стандартных образцов высокочистых веществ как прообразов "индивидуальных молей". Методология реализована в виде созданного комплекта стандартных образцов высокочистых веществ и его практического применения.

3. Предложена и разработана методика оценки суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в стандартных образцах высокочистых веществ путем комбинирования рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов анализа.

4. Исследованы и охарактеризованы основные виды возвратного металлосодержащего сырья благородных металлов (ВМС БМ). Выявлены такие его особенности как многокомпонентность, неоднородность, широкий диапазон определяемых компонентов, различные требования к определению ценных компонентов (высокая точность), сопутствующих компонентов (универсальность), токсичных элементов (высокая чувствительность). Сформулированы требования к анализу ВМС БМ, в том числе комбинирование методов с взаимодополняющими аналитическими возможностями, проведение анализа без сертифицированных стандартных образцов. Обеспечено практическое выполнение этих требований.

5. Предложен и исследован комплекс индивидуальных методик спектрального и масс-спектрального анализа ВМС БМ, гармонизированных с новыми способами пробоподготовки, в открытых системах и в автоклавах, с применением новых сорбентов.

6. Получена обобщенная информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов в аналитической химии высокочистых

веществ и возвратного металлсодержащего сырья и предложены пути реализации данного подхода для других видов веществ и материалов.

Теоретическая и практическая значимость

1. Создан общий подход и методология комбинирования методов анализа, который применен на практике в аналитическом контроле высокочистых веществ на основе редких, благородных металлов и возвратного металлсодержащего сырья.

2. Предложена методология создания и практического использования для достижения метрологической прослеживаемости результатов химического анализа стандартных образцов высокочистых веществ как прообразов "индивидуальных молей", аттестованных по суммарной химической чистоте и примесному составу с помощью комбинации разработанных спектральных и масс-спектральных методов анализа. Методология реализована в виде созданного комплекта из 40 стандартных образцов высокочистых веществ и материалов (соединений) на их основе.

3. Исследован, разработан и метрологически аттестован комплекс методик анализа с использованием как индивидуальных методов, так и их комбинаций. Достигнуты улучшенные метрологические характеристики как в части повышения точности анализа, универсальности, так и снижения пределов обнаружения при одновременном увеличении числа определяемых компонентов.

4. Разработанные методики применены для аналитического контроля в практике более чем 200 предприятий и организаций в рамках функционирования Испытательного аналитико - сертификационного центра Гиредмета- центра коллективного пользования научным оборудованием федерального значения, использованы в межлабораторных сличениях, в арбитражных процедурах, они внедрены в экоаналитическом центре "Ансертэко" при НИТУ "МИСиС", в центральной аналитической лаборатории Щелковского завода вторичных драгоценных металлов, на Опытном химико-металлургическом заводе Гиредмета и в ряде других организаций.

Положения, выносимые на защиту

1. Общий подход и методология комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и металлсодержащего возвратного сырья с целью расширения числа определяемых компонентов, взаимной проверки применяемых методов путем сличения полученных с их помощью результатов, выбора наиболее точных результатов, полученных каждым из комбинируемых методов и, в конечном итоге, достижения наиболее полной характеристики и высокой достоверности в процессе аналитического контроля выбранных объектов исследования.

2. Методология и создание стандартных образцов простых высокочистых веществ как прообразов элементов Периодической системы и "индивидуальных молей" с целью обеспечения метрологической прослеживаемости в химическом анализе и контроле правильности анализа.

3. Комплекс исследований и методик анализа с использованием комбинирования методов при решении фундаментальных и прикладных задач в

области аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья с целью решения ряда актуальных технологических, научных, экологических и экономических проблем.

Личный вклад автора

Лично автором проведен обзор литературных источников по теме диссертации, разработан методологический подход к комбинированию методов, разработаны индивидуальные методики, выполнена метрологическая оценка полученных результатов, спланировано и осуществлено внедрение разработанных индивидуальных и комбинированных методик в практику работы испытательных лабораторий. Совместно с академиком Ю.А.Карповым поставлены цели и задачи работы, проведено обобщение результатов и сформулированы выводы. Часть экспериментальных работ по разработке индивидуальных методик анализа возвратного металлосодержащего сырья под руководством и при участии автора проведена аспирантами Дорониной М.С., Дьячковой А.В., высокочистых веществ и материалов - Жерноклеевой К.В., Петровым А.М. Работы по твердотельной масс-спектрометрии выполнены совместно с исследовательской масс-спектральной группой под руководством к.х.н. Главина Г.Г. Работы по исследованию и применению масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проведены совместно с к.х.н. Карандашевым В.К. (ИПТМ РАН). Работы по атомно-абсорбционному анализу и сорбционному концентрированию выполнены совместно с к.т.н. Дальновой О.А. и инженером-технологом Дальновой Ю.С. Межлабораторные исследования выполнены автором работы при содействии научных групп под руководством д.х.н. Ковалева И.Д. (ИХВВ РАН) и к.х.н. Карандашева В.К. (ИПТМ РАН).

Степень достоверности и апробация работы: Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждена методологией выполняемой работы, в основе которой лежит метрологическое обоснование и подтверждение точности получаемых результатов с использованием межметодных и межлабораторных сличений, разработанных стандартных образцов в качестве основы системы прослеживаемости и контроля правильности получаемых результатов. Основные результаты работы представлены на всероссийских и зарубежных конференциях: 28th Annual Conference IPMI (2004, Phoenix, Arizona), International Congress on Analytical Sciences (2006, Moscow, Russia), XVIII, XIX, XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007, Москва; 2011, Волгоград; 2016, Екатеринбург, Россия), METROCHEM IV International Congress on Chemical Measurement Traceability and Quality Assurance (San-Paulo, Brazil, 2007), Съезде аналитиков России (Клязьма, 2010; Москва 2013; Россия), Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010; Верхняя Пышма, 2016 XIV и XV Всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, Россия, 2011, 2015), III и IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, Россия, 2011, 2014), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием

(Краснодар, Россия, 2012, 2015), Международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, Россия, 2009, 2016).

Публикации: По результатам исследования опубликовано 27 статей в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, 4 патента РФ на изобретение, 64 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, семинаров, симпозиумов.

Объем и структура работы: Диссертация изложена на 330 страницах, содержит 48 рисунков и 77 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, методологической главы, двух экспериментальных глав, заключения, списка литературы (168 наименований) и 4 приложений (отдельный том).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В арсенале аналитической химии редких и благородных металлов используются химические, физико-химические, физические методы, реализованные в самых современных приборах последних поколений и тысячах конкретных методик анализа. Казалось бы, что с помощью этих приборов и методик может быть решена практически любая задача аналитического контроля указанных веществ и материалов от сырья до готовой продукции. Но это не так. Парадокс состоит в том, что именно многообразие объектов исследования, показателей их качества, приборов и методик анализа придают созданной аналитической системе признаки хаотичности и невозможности рационального и комплексного решения поставленной задачи. Обширная номенклатура показателей качества и методик контроля приводит к необходимости последовательной оценки каждого показателя качества в отдельности – это, в свою очередь, приводит к удорожанию анализа и потере экспрессности. Большое количество методик требует адекватного метрологического обеспечения. В конечном итоге мы располагаем потенциальными возможностями определить с помощью существующих методов все (или почти все) регламентируемые компоненты, но не можем эти возможности реализовать на практике.

Таким образом, возникает необходимость разработать комплекс аналитических методов, который будет включать ограниченное количество современных приборов, универсальные взаимодополняющие методики анализа, единое метрологическое обеспечение, которые при совместном использовании обеспечат реальный аналитический контроль, охватывающий все основные виды сырья, полупродуктов, чистых редких и благородных металлов, их сплавов и соединений в различном виде и состоянии. Этой проблеме посвящена настоящая диссертация.

Одна из главных особенностей данной работы – рассмотрение объекта анализа и метода анализа как единого целого, как генетически связанных составляющих измерительного процесса. Характерная черта химического анализа как метода измерений состоит в том, что состав исследуемого образца влияет на величину аналитического сигнала, т.е. исследование возможностей аналитического метода без учета объекта анализа является заведомо ошибочным. Поэтому особое внимание в данной работе уделено устранению, учету (или кардинальному уменьшению) влияния состава пробы на аналитический сигнал с последующим использованием этого фактора в достижении максимально возможных для данного метода метрологических характеристик.

Одновременно необходимо решить проблемы расширения перечня определяемых элементов, контроля правильности анализа, повышения его точности. Наиболее универсальным и эффективным решением этой многофакторной задачи является комбинирование взаимодополняющих методов анализа и пробоподготовки, используя их достоинства и нивелируя недостатки.

С этой целью разработан общий методологический подход, обеспечивающий достижение требуемых метрологических параметров, широкого охвата контролируемых показателей качества, уменьшение длительности и

стоимости анализа путем оптимизации выбранных приборов и методов, разработку методик с аналитическими характеристиками, приближающимися к потенциальным возможностям применяемых методов.

Наряду с созданием общего методологического подхода к комбинированию методов анализа, оценкой синергетического эффекта от такого подхода в аналитическом контроле высокочистых веществ и ВМС на основе редких и благородных металлов в диссертации решены следующие задачи:

-предложена, обоснована и реализована методология использования аттестованных высокочистых веществ в метрологической прослеживаемости результатов анализа с применением этих стандартных образцов в качестве индивидуальных молей и прообразов элементов Периодической системы;

-исследован, разработан и реализован на практике комплекс комбинированных методик анализа таких важных для современной науки и техники веществ и материалов как высокочистые вещества и возвратное металлосодержащее сырье на основе редких и благородных металлов.

1. Методологический подход к комбинированию методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья

Основная задача данной работы - это гармонизация общего подхода к химической диагностике вещества с конкретными приложениями этого подхода к аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья, содержащего ценные компоненты.

*Выбор в качестве объектов исследования высокочистых веществ и возвратного сырья обусловлен следующими причинами. Эти объекты, по существу, противоположны по своим особенностям и целям исследования. **Высокочистые вещества (ВЧВ)** - это или моноэлементы, или соединения нескольких элементов в макроконцентрациях. Основная их характеристика - примесный состав. При этом речь идет об определении практически всех элементов Периодической системы при их малых и сверхмалых содержаниях до массовой доли на уровне $10^{-7}\%$ и ниже. Для решения такой сверхзадачи необходимы высокочувствительные и многоэлементные методы анализа, способные идентифицировать каждую индивидуальную примесь, охватить как можно большее число элементов - примесей и при этом обеспечить их определение при очень низких содержаниях, а также специальное метрологическое обеспечение.*

Такого единого – универсального, многоэлементного, высокочувствительного метода анализа в природе не существует. Поэтому в данной работе выбраны несколько взаимодополняющих методов анализа и скомбинированы таким образом, чтобы выполнить поставленную задачу

Совершенно противоположные задачи стоят при анализе **возвратного сырья**. В данной работе особое внимание уделено металлосодержащему сырью, содержащему редкие и благородные металлов, как наиболее рентабельному и наиболее сложному с точки зрения аналитического контроля. Этот материал неоднороден, включает ценные, сопутствующие, токсичные компоненты и примеси. Главная трудность аналитического контроля таких многокомпонентных

нестандартных объектов - это учет взаимного влияния компонентов пробы на результаты анализа, обеспечение высокой точности, многоэлементность, отсутствие стандартных образцов, но, в отличие от высокочистых веществ, здесь не требуется определять очень малые концентрации и, следовательно, нет необходимости использовать высокочувствительные методы анализа. Следует еще добавить, что требования к минимальному уровню стоимости анализа и его экспрессности применительно к возвратному сырью значительно выше, чем таковые для высокочистых веществ, являющихся дорогостоящим видом продукции.

Есть несколько видов эффекта комбинирования. После исследования и совершенствования индивидуальных методов анализа для каждого из исследуемых объектов анализа предлагается комбинация методов анализа и способов пробоподготовки, обеспечивающая максимальный синергетический эффект (**SYN**), заключающийся:

- ✓ во внутреннем контроле метрологических характеристик путем сопоставления данных, полученных различными методами- **SYN A**;
- ✓ максимально полном охвате требуемых показателей качества (определяемых компонентов)- **SYN B**;
- ✓ снижении пределов определения – **SYN C**;
- ✓ повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов- **SYN D** и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля в каждом конкретном случае;
- ✓ в получении эффекта у потребителя аналитической информации с достижением требуемых показателей качества материала на основе проведения анализа разработанными комбинированными методами и, соответственно, применение объекта по целевому назначению.

Важнейшими критериями для выбора аналитических методов является сочетание таких качеств как многоэлементность, высокая чувствительность и точность, экспрессность. Такими качествами обладают выбранные в данной работе методы анализа - атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), масс-спектрометрия (МС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) (инструментальные, в т.ч. гибридные) и комбинации этих методов между собой и с различными способами пробоподготовки (химико - спектральные, в т.ч. химико- масс-спектральные и химико- рентгеноспектральные), без которой реализация потенциальных возможностей применяемых аналитических методов представляется невозможной.

Общий подход к комбинированию методов для химической диагностики высокочистых материалов проиллюстрирован в работе на примере редких металлов (Рисунок 1).

Процесс исследования начинается со следующих общих этапов.

1.Идентификационный. Результатом является постановка аналитической задачи, формулирование перечня определяемых компонентов, указание требований к химической чистоте.

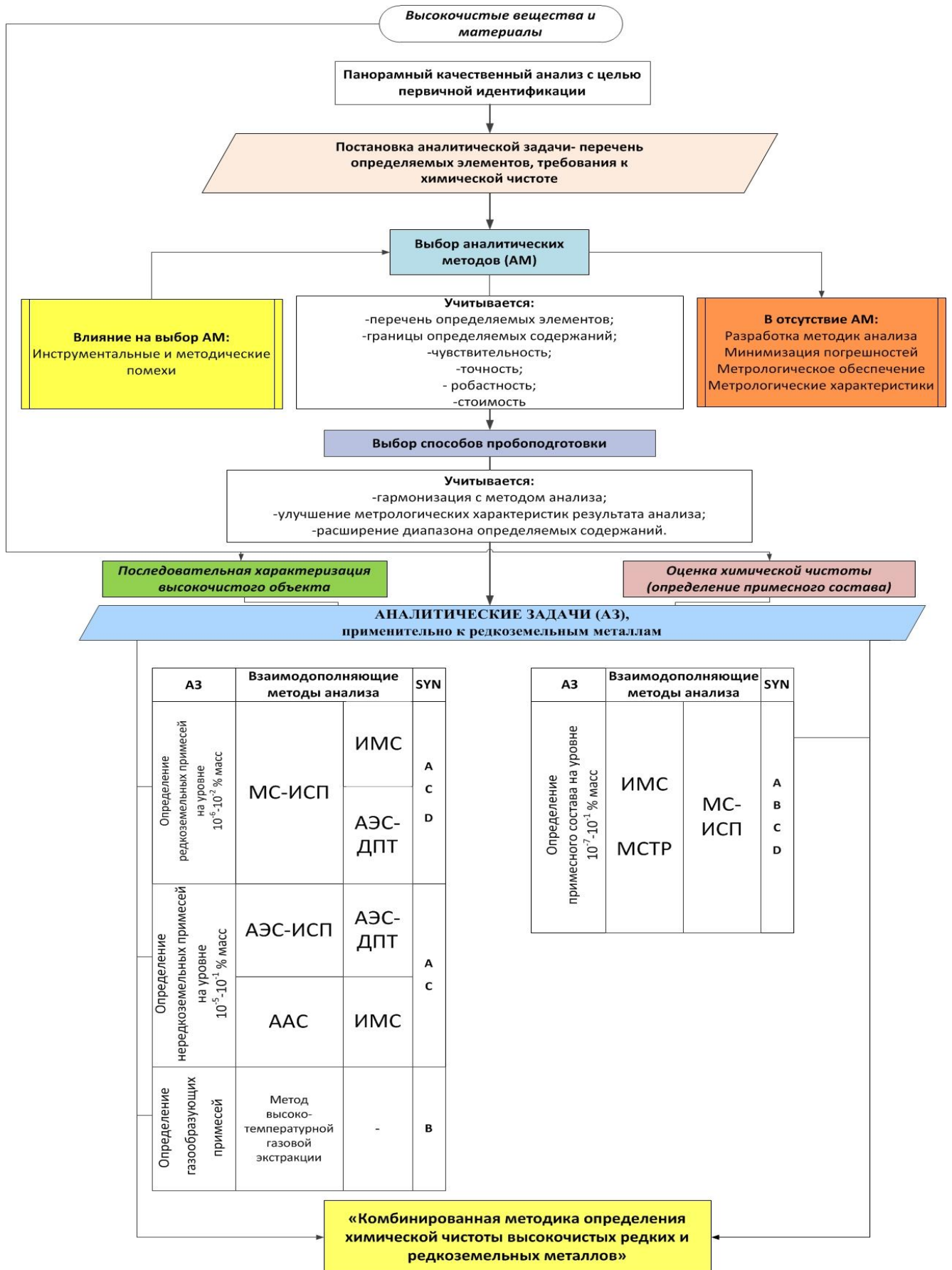


Рисунок 1 - Алгоритм комбинирования методов химической диагностики высокочистых веществ и материалов на их основе с оценкой синергетического эффекта

2. Выбор аналитических методов. Учитывается при выборе перечень определяемых элементов, границы определяемых содержаний, чувствительность, точность, робастность и стоимость методов.

3. Выбор способов подготовки проб с учетом гармонизации с последующим методом анализа, достижение улучшенных метрологических характеристик и расширение диапазона определяемых содержаний.

Аналитические задачи, формулируемые для последовательной характеристики *высокочистого объекта на основе редких металлов*, следующие:

- Определение редкоземельных примесей на уровне 10^{-6} - 10^{-2} % масс.;
- Определение нередкоземельных примесей на уровне 10^{-5} -0,1% масс.;
- Определение газообразующих примесей

Определение редкоземельных примесей (РЗП) осуществляется методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Комбинаторной парой являются методы искровой масс-спектрометрии (ИМС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с дугой постоянного тока (АЭС-ДПТ). Обеспечивается достижение синергетического эффекта (SYN) ACD. Определение нередкоземельных примесей (НРЗП) в зависимости от содержания осуществляется методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Взаимодополнение этим методам осуществляет АЭС-ДПТ и ИМС – достигается SYN AC. Для определения газообразующих примесей применяется метод высокотемпературной газовой экстракции, не обладающий комбинаторной парой.

Для оценки суммарной химической чистоты на уровне 10^{-7} - 10^{-1} % масс. определение примесного состава производится масс-спектральными методами с различными источниками ионизации (искрой, тлеющим разрядом и индуктивно связанной плазмой). Синергетический эффект в данном случае носит характер SYN ABCD.

Результатом комбинирования взаимодополняющих методов химической диагностики высокочистых редких и редкоземельных металлов является разработанная и аттестованная «Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов».

Для возвратного металлосодержащего сырья (ВМС) процесс исследования объекта начинается со следующих общих этапов.

1. Идентификационный (общий для всех видов ВМС)- сортировка, идентификация, классификация с использованием методов экспресс-контроля. Результатом является постановка аналитической задачи, формулирование перечня определяемых компонентов, указание диапазона определяемых содержаний.

2. Выбор аналитических методов. Учитывается при выборе перечень определяемых элементов, границы определяемых содержаний, чувствительность, точность, робастность и стоимость методов.

3. Выбор способов подготовки проб с учетом гармонизации с конечным методом анализа, достижение улучшенных метрологических характеристик и расширение диапазона определяемых содержаний.

Иллюстрирует данный подход применительно к ВМС блок-схема, приведенная на Рисунке 2.

Аналитические задачи, формулируемые для *отработанных автокатализаторов*, следующие:

- определение влаги;
- определение валового состава проб;
- определение Pt, Pd, Rh;
- определение сопутствующих Ce, Zr.

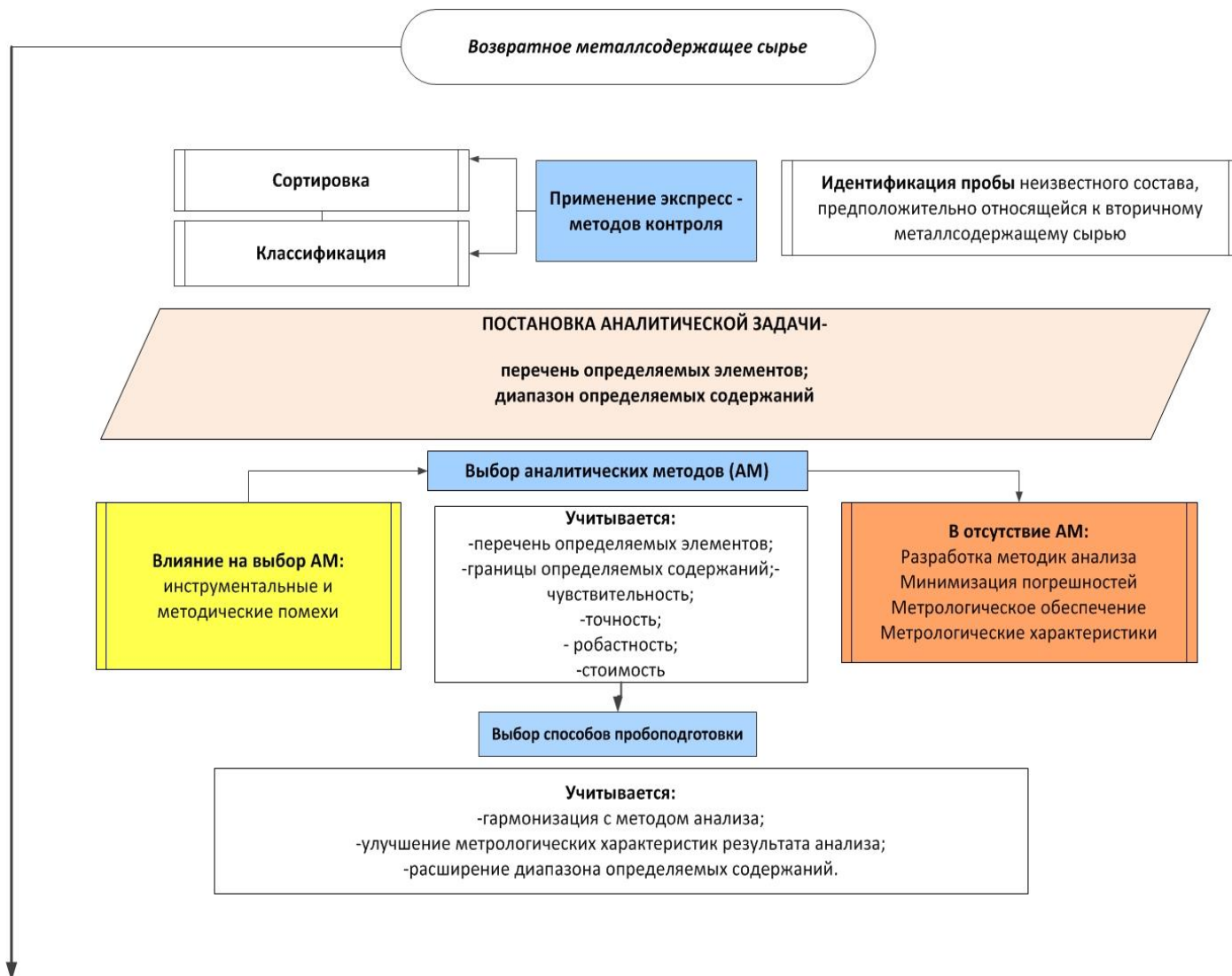


Рисунок 2 -Алгоритм комбинирования методов химической диагностики возвратного металлосодержащего сырья с оценкой синергетического эффекта (часть 1-начало)

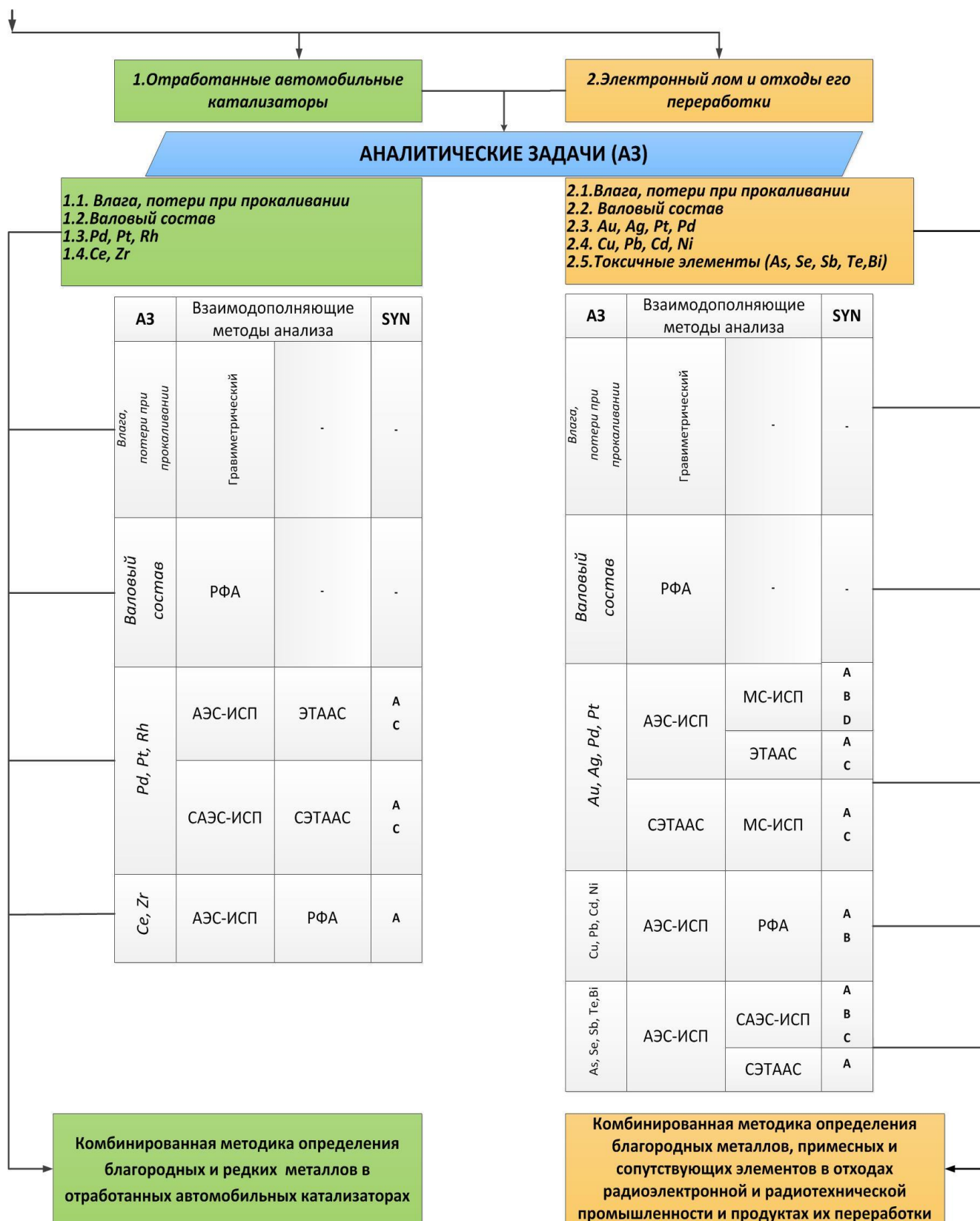


Рисунок 2 - Алгоритм комбинирования методов химической диагностики возвратного металлосодержащего сырья с оценкой синергетического эффекта (часть 2- окончание)

Определение влаги выполняется гравиметрическим методом, без комбинации с другими аналитическими методами. Валовый состав проб оценивается с использованием рентгенофлуоресцентного метода. Способ пробоподготовки механический: измельчение, фракционирование, прессование.

Определение Pt, Pd, Rh выполняется двумя основными методами: АЭС-ИСП и атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией (ЭТААС). При усложнении состава матрицы, применяют сорбционное извлечение аналитов для соответствующих методов (САЭС-ИСП, СЭТААС). Комбинационные пары формируются следующим образом: АЭС-ИСП – ЭТААС, САЭС-ИСП – СЭТААС. Основной синергетический эффект – SYN AC.

Результатом комбинирования взаимодополняющих методов химической диагностики отработанных автокатализаторов является разработанная и аттестованная «Комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах».

Аналитические задачи, формулируемые для *отходов радиоэлектронной и радиотехнической промышленности «электронного лома»*, следующие:

- определение влаги;
- определение валового состава проб;
- определение Au, Ag, Pt, Pd;
- определение сопутствующих ценных компонентов Cu, Pb, Cd, Ni;
- определение токсичных элементов As, Se, Sb, Te, Bi

Применение гравиметрического метода для определения влаги выполняется без комбинации с другими аналитическими методами. Подготовка проб включает механическую часть (измельчение и фракционирование) и химическую в открытых системах (смеси кислот). Для определения благородных металлов применяют следующее комбинаторное решение: АЭС-ИСП- МС-ИСП – ЭТААС - SYN ABD. При усложнении состава матрицы, применяют сорбционное извлечение аналитов и комбинационные пары формируются следующим образом: СЭТААС – МС - ИСП –SYN AC.

Для ценных сопутствующих компонентов основным методом является АЭС-ИСП, комбинаторным решением для которого выступает РФА- SYN AB.

Определение токсичных компонентов, как задача повышенной сложности, решается несколькими комбинациями: АЭС-ИСП - САЭС-ИСП – СЭТААС –SYN ABC.

Результатом комбинирования взаимодополняющих методов химической диагностики электронного лома и отходов является разработанная и аттестованная «Комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки».

Таким образом, для комплексного аналитического контроля высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья разработан общий методический подход, включающий предварительную идентификацию пробы, перечень контролируемых показателей качества, выбор и совершенствование индивидуальных методов анализа, разработку способов пробоподготовки и

комбинирование разработанных методов и подходов для анализа выбранных объектов с получением синергетического эффекта в части увеличения числа определяемых элементов, внутреннего контроля точности, повышения чувствительности анализа.

2. Создание стандартных образцов простых высокочистых веществ как прообразов элементов Периодической системы и эталонов "индивидуальных молей" с целью обеспечения метрологической прослеживаемости и контроля правильности анализа.

Одной из самых важных характеристик любой методики измерения является метрологическая прослеживаемость. Под метрологической прослеживаемостью понимают свойство результата измерения, соотносящее этот результат с принятым метрологическим репером (эталоном) через непрерывную цепь калибровок измерительной системы или сличений, каждое из которых вносит вклад в установленную неопределенность измерения. Наиболее логичной цепочкой метрологической прослеживаемости химических измерений представляется привязка к одной из основных физических величин – молю. В связи с отсутствием эталона моля в качестве такового может служить образец исследованного вещества высокой чистоты в качестве первоосновы цепочки прослеживаемости.

Проблема широкого применения высокочистых веществ в качестве средств для калибровки, установления прослеживаемости и обеспечения правильности включает в себя задачи получения и оценки степени химической чистоты веществ и материалов.

Существующие на сегодняшний день стандартные образцы на основе высокочистых веществ охарактеризованы по узкому набору параметров, что не позволяет обеспечить многоэлементные аналитические методы гарантией метрологической прослеживаемости их результатов. Лишь сличительные эксперименты с панорамным обзором состава высокочистых веществ могут дать полную информацию для построения на их основе схемы воспроизведения и передачи размера моля индивидуального вещества.

В данной работе выбрано направление практического применения изложенного подхода к созданию стандартных образцов высокочистых веществ.

Разработка системы обеспечения метрологической прослеживаемости анализа – это процесс многоэтапный. Этапы данной работы включили в себя выбор сорока химически чистых веществ и материалов, их предварительную характеризацию, оценку однородности исследуемых веществ, определение полного примесного состава, проведение межлабораторного эксперимента, аттестацию исследованных веществ по суммарной химической чистоте, выбор и аттестацию высокочистых веществ по примесному составу. (Рисунок 3)

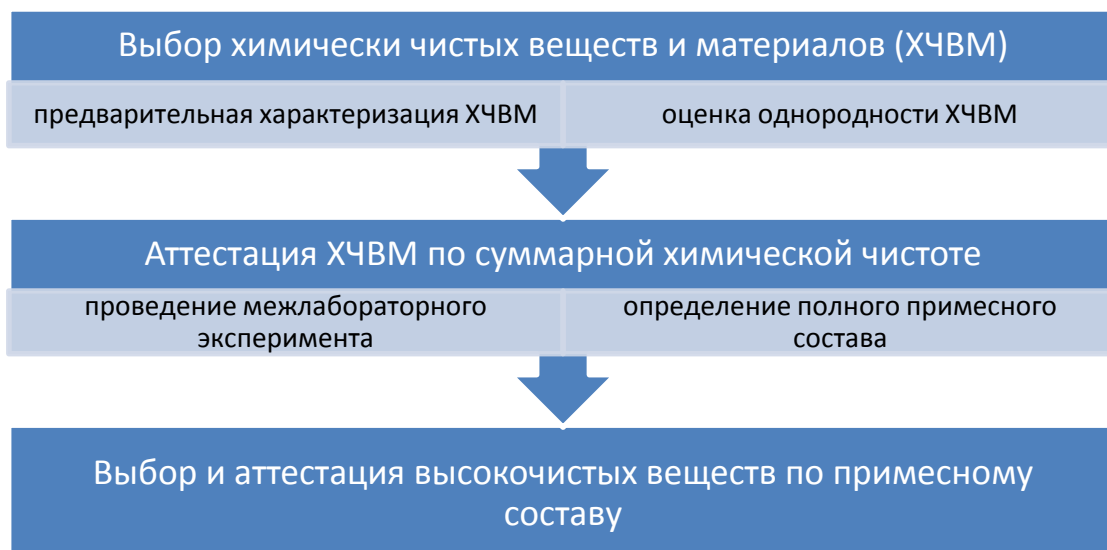


Рисунок 3 - Этапы разработки системы обеспечения метрологической прослеживаемости и правильности анализа на основе применения высокочистых веществ

Фундаментальная или академическая чистота вещества определяется методами химической диагностики, в задачу которой в совокупности входят идентификация индивидуальных примесей, охват максимально возможного числа искомых элементов-примесей и их определение с высокой чувствительностью. Далее оценку чистоту вещества проводят через вычитание из 100% суммарного содержания примесей или пределов их определения при недостаточной чувствительности методов анализа. Поскольку единого универсального метода для решения данной задачи не существует, возникает необходимость комбинирования аналитических методов.

В данной работе рассмотрена методика оценки суммарной химической чистоты на примере высокочистых редкоземельных металлов – одной и сложнейших групп элементов с точки зрения их количественного химического анализа.

Применение рентгенофлуоресцентного метода для предварительной диагностики высокочистых редкоземельных металлов (РЗМ)

Первым аналитическим методом, применяемым в процессе анализа высокочистого вещества или материала на его основе, является качественный рентгенофлуоресцентный анализ, направленный на идентификацию вещества или материала и предваряющий применение других методов анализа.

Использование РФА в качестве метода для предварительного анализа высокочистых веществ в перспективе позволяет:

- определять массовую долю основного компонента способом фундаментальных параметров в диапазоне от 99 до 99,9 % при условии адекватной корректировки матрицы коэффициентов;
- определять массовую долю основного компонента до 99,9 % с относительным среднеквадратичным отклонением 0,2-0,1 % при использовании метода внешнего стандарта.

Но, в целом, этот метод остается предварительным и идентификационным для высокочистых веществ.

Применение твердотельной масс-спектрометрии к анализу высокочистых РЗМ

Твердотельная масс-спектрометрия является одним из основных методов определения примесного состава РЗМ высокой чистоты в диапазоне от 10^{-9} - 10^{-1} %.

Для анализа редкоземельных материалов в данной работе использована масс-спектральная аппаратура высокого класса (JMS-01BM-2 Jeol, Япония) и Finnigan Element GD (Thermo Elemental, Германия), снабженная масс-анализаторами с двойной фокусировкой, для проведения анализов искровым масс-спектральным методом (ИМС) и методом масс-спектрометрии тлеющего разряда (МСТР).

Идентификационный анализ масс-спектров материалов группы редкоземельных элементов (РЗЭ) имеет некоторые особенности: в зоне масс 136 – 176 а.е.м., где присутствует 55 стабильных изотопов элементов от La до Lu, имеет место взаимное перекрытие масс изотопами этих элементов, необходим тщательный выбор линий, свободных от наложений

В тяжелых основах группы РЗЭ (La – Lu) предел определения примесей элементов массой ниже 65 а.е.м. (от Li до Cu) будет находиться в интервале от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ % масс. Для других элементов Периодической системы она будет в интервале $5 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ % масс.

Уникальные возможности твердотельной масс-спектрометрии позволяют оценить чистоту вещества по сумме примесей с рекордной чувствительностью. Но основным недостатком этого метода является низкая точность. В связи с этим возникает необходимость комбинирования данного метода с высокоточными методами, такими как АЭС-ИСП, АЭС-ДПТ и МС-ИСП.

Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым источником возбуждения спектра для анализа высокочистых РЗМ

Применение дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в современном аппаратном исполнении, с высоким разрешением и программным обеспечением позволяет решить целый ряд задач, связанных с определением примесей в высокочистых РЗМ: идентифицировать матрицу, провести качественный анализ образца, определить редкоземельные и нередкземельные примеси. Наиболее трудоемким является решение последних задач.

Весьма сложным является вопрос взаимного перекрытия линий примесей, связанными либо с мешающим влиянием основы (спектром РЗМ), либо третьими элементами, присутствующими в пробе. Кроме того, в области более 300 нм, где расположены наиболее чувствительные линии примесей редкоземельных элементов, определению мешает молекулярные полосы циана, возникающие в атмосфере дуги при возбуждении в воздушной атмосфере.

Внедрение атомно-эмиссионного спектрометра нового типа с улучшенными спектральными характеристиками и оборудованного современной системой регистрации на основе фотодиодных линеек (МАЭС) позволило повысить

чувствительность определения, улучшить метрологические характеристики методик анализа при определении примесного состава РЗМ и их соединений.

Сложность полученных спектров РЗМ требует тщательного изучения мешающих линий. Для проведения анализа подбираются линии по возможности свободные от спектральных наложений.

В случае, если выбор линии, свободной от наложений, сложно осуществить, использован вариант обработки спектра с применением программных средств. Использование режима учета фона и вклада мешающих линий, позволяет минимизировать вклад мешающих элементов и учесть его при расчете концентрации элемента.

В результате проведенных экспериментов и выполнения операций по обработке полученных спектров выбраны спектральные линии редкоземельных аналитов (НРЗП) (на примере оксидов иттрия, лантана и церия) и редкоземельных аналитов (РЗП) (на примере оксидов иттрия, гадолиния и неодима) в РЗМ, отвечающие требованиям чувствительности и свободные от спектральных наложений

Пределы определения НРЗП в РЗМ методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии составляют 10^{-4} - 10^{-1} % масс. Показатели чувствительности определения РЗП в РЗМ могут варьироваться и всегда требуют предварительного исследования перед использованием метода АЭС-ДПТ в оценке примесного состава высокочистого вещества с целью его аттестации в качестве первичного образца сравнения.

Применение атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) спектрометрии для анализа высокочистых РЗМ

Применение одного из наиболее универсальных методов анализа- АЭС-ИСП- в высокочистых РЗМ и их соединениях в основном связано с определением редкоземельных примесей. Метод АЭС-ИСП является эффективным для определения низких содержаний таких элементов как Fe, Mg, Al, Cu, Ni, Mn, Co, Cr, V, Zn в РЗМ.

Спектральные наложения при атомно-эмиссионном анализе РЗМ, обладающих многолинейчатым спектром, являются серьезной проблемой, которой посвящено большое количество публикаций. Однако основная часть работ в этом направлении проведена с использованием приборов с регистрацией эмиссионных спектров на фотопластинку или ФЭУ.

Эмиссионные спектры РЗЭ в ИСП многолинейчаты, содержат до нескольких тысяч линий. По сложности их условно разделяют на три группы. Наиболее простые спектры имеют лантан, европий, иттербий, лютеций, иттрий и скандий. Более сложные спектры у самария, гадолиния и тулия. Наиболее сложные спектры имеют церий, неодим, празеодим, диспрозий и эрбий.

Спектральное влияние РЗМ – матрицы на линии других РЗМ и редкоземельных примесей проявляется либо в виде наложения спектральной линии, либо в виде повышения фона.

Нами исследовано влияние редкоземельной матрицы на интенсивность аналитических линий элементов, получены данные по ходу изменения

интенсивности сигнала определяемых элементов. Установлено, что при определении большинства распространенных элементов в Sc, Y, Nd, Sm, Eu возможно выбрать аналитические линии, на которые элемент основы не оказывает значимого влияния. При определении Ca, Mg в неодиме; Cu, Na в европии; Fe, Cu, Na в гадолинии; Al, Co, Cr, Na, Ni, V в диспрозии; Ca, Na в самарии, а также Fe, Cu, Mg в эрбии наблюдается пропорциональная зависимость интенсивности аналитических линий определяемых элементов от концентрации матричного элемента. Установлено, что в изученном интервале концентраций основ наблюдается пропорциональная зависимость интенсивности аналитических линий Ce, Dy, Er, Nd и Tb от концентрации скандия и интенсивности аналитических линий Pr и Sm от концентрации иттрия. На определение остальных элементов значимого влияния материала основы не выявлено. Для учета влияния редкоземельной матрицы при определении таких элементов рассчитаны коэффициенты наложения, введенные в программу для автоматического учета во время анализа.

В Таблице 1 приведены пределы обнаружения, рассчитанные в данной работе по 3S-критерию для 10 параллельных измерений поправки холостого опыта (10 %-ный раствор HNO_3), а также пределы определения. Расчет пределов определения (нижних границ определяемых содержаний) проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего 2000 мг/л матричного элемента.

Таким образом, аналитические характеристики метода АЭС-ИСП позволяют его эффективно сочетать с другими методами для достижения синергетического эффекта в части расширения номенклатуры определяемых элементов и повышения точности.

Таблица 1 – Пределы обнаружения и пределы атомно-эмиссионного определения примесей в РЗМ

Элемент	Предел обнаружения, $10^{-4}\%$ масс.	Предел определения, $10^{-4}\%$ масс.							
		Матрица							
		Sc	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
Na	1,5	10	6	10	10	20	7,5	8	7,5
Mg	0,2	0,5	1	1,5	0,5	1	1	5	1,5
Al	3	10	7,5	10	10	5	7,5	15	5
Ca	0,5	10	5	10	10	10	2	8	15
V	1	2,5	2,5	1,5	2	1,5	2,5	3,5	2
Cr	0,5	2,5	1	2	5	1	1,5	7,5	2,5
Mn	0,2	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	1	5	3,5
Fe	1,5	10	7,5	5	3,5	3	3	8	2,5
Co	0,5	2,5	5	2	4,5	3	2,5	20	20
Ni	0,5	2,5	5	10	10	10	10	10	2,5
Cu	1	3,5	7,5	2	7	5	4,5	20	2,5
Zn	0,2	10	2,5	2	0,5	1,5	2	3,5	1,5

Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) для анализа высокочистых РЗМ

Важнейшим аналитическим методом, позволяющим с высокой чувствительностью, в широком динамическом диапазоне определить редкоземельные и нередкоземельные примеси является метод МС-ИСП. Но и он требует исследования своих аналитических возможностей и ограничений. Характерной особенностью РЗМ при их анализе методом МС-ИСП является образование в плазме большого числа полиатомных и двузарядных ионов (LnO^+ , LnOH^+ , LnH^+ , LnAr^+ , LnO_2^+ и Ln^{2+} и др.), мешающих определению однозарядных ионов ряда элементов. Несмотря на то, что в современных масс-спектрометрах уровень образования оксидных, гидроксидных и гидридных ионов в плазме в $10^4 - 10^3$ раз меньше уровня образования однозарядных моноизотопных ионов, присутствие в анализируемом растворе макросодержаний редкоземельного элемента приводит к появлению в масс-спектре интенсивных линий мешающих ионов. Поэтому при выборе масс изотопов нами учтены возможные спектральные интерференции от элемента основы и применен критерий выбора масс изотопов определяемых элементов по распространенности изотопа, а также возможным спектральным интерференциям от элемента основы

Одной из особенностей проведения анализа методом МС-ИСП является достаточно сильное влияние состава пробы в анализируемом растворе на аналитический сигнал определяемых элементов. Матричный эффект при анализе РЗМ обусловлен влиянием матричных ионов на степень рассеяния ионов аналита при их прохождении через интерфейс и ионную оптику из плазмы в высоковакуумную часть масс-спектрометра.

При анализе скандия, имеющего наименьшую атомную массу, значимое подавление аналитического сигнала большинства определяемых элементов наблюдается при концентрации матричного элемента в анализируемом растворе выше 200 мг/л. При анализе остальных РЗМ (от Y (88,91 а.е.м.) до Er (167,27 а.е.м.) необходимо предварительное разбавление анализируемого раствора до концентрации элемента-основы, не превышающей 100 мг/л. Поэтому для дальнейших исследований использовали растворы с концентрацией матричного элемента 100 мг/л (для Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) и 200 мг/л (для Sc).

Следует отметить, что при анализе редкоземельных элементов, имеющих только один природный изотоп (Sc, Y, Pr, Tb, Ho, Tm) количество возможных спектральных интерференций ограничено и предсказуемо. При анализе этих матриц возможные помехи от полиатомных интерференций в большинстве случаев удастся минимизировать путем выбора подходящих изотопов определяемых элементов, свободных от интерференций элемента-основы. Например, моноизотопный скандий, из-за небольшого потенциала ионизации атомов ($E_{I(\text{Sc})} = 6,54$ эВ) способен образовывать двузарядные атомные ионы Sc^{2+} в индуктивно связанной плазме, а также полиатомные $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$, $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{45}\text{Sc}^1\text{H}^+$, что может мешать определению $^{60}\text{Co}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$, $^{61}\text{Ni}^+$ и $^{46}\text{Ti}^+$. Поэтому для определения Ni, Co и Ti целесообразно выбирать изотопы ^{58}Ni , ^{59}Co и ^{49}Ti .

При анализе РЗМ, имеющих два природных изотопа (La, Eu, Lu) и более (Nd, Ce, Sm, Gd, Dy, Er, Yb), не всегда удается выбрать подходящие изотопы определяемых элементов. Поэтому в нашей работе проведено исследование масс-спектров РЗМ, а также изучено и количественно охарактеризовано влияние полиатомных ионов, возникающих при анализе РЗМ, имеющих несколько природных изотопов (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy и Er), на определение примесных элементов. Показано, что использование сигнала двухзарядных ионов ряда изотопов РЗЭ (Dy, Ho, Tm, Er, Yb, Lu) позволяет на 1-2 порядка снизить их пределы определения в неодиме, самарии, европии и их оксидах.

Таким образом, проведенное исследование и учет аналитических особенностей методов позволило скомбинировать их возможности, получив синергетический эффект для применения его в схеме оценки суммарной чистоты высокочистых веществ и материалов, и перейти к созданию стандартных образцов состава как основы схемы прослеживаемости и контроля правильности в химическом анализе

Создание и аттестация серии комплектов стандартных образцов состава высокочистых веществ

Как отмечено ранее, создание и аттестация стандартных образцов состава высокочистых веществ – это процесс многоэтапный. В нашей работе на первом этапе были выбраны 40 образцов технологически важных высокочистых веществ и аттестованы по общей химической чистоте. С этой целью использовали следующий подход: совместное взаимодополняющее определение суммы примесей методами масс-спектрометрии с искровой ионизацией и индуктивно-связанной плазмы с последующим вычитанием суммы из 100 %. Полученные результаты представлены в Таблице 2. Таким образом, разработаны и аттестованы по общей химической чистоте стандартные образцы 40 простых веществ с суммарной чистотой 99,7-99,99%.


Таблица 2 – Результаты определения суммарной химической чистоты высокочистых веществ

Наименование образца	СЧОК*, масс. %	Наименование образца	СЧОК*, масс. %	Наименование образца	СЧОК*, масс. %	Наименование образца	СЧОК*, масс. %
Алюминия оксид	99,74	Кремний	99,96	Церия оксид	99,97	Кадмий	99,99
Ванадия карбид	99,91	Меди оксид	99,97	Цинк	99,97	Марганца оксид	99,93
Вольфрам	99,98	Молибден	99,98	Эрбия оксид	99,78	Свинца оксид	99,97
Вольфрама оксид	99,99	Никель	99,98	Бария фторид	99,98	Селен	99,96
Гадолиния оксид	99,95	Никеля оксид	99,98	Висмут	99,99	Серебро	99,70
Гольмия оксид	99,94	Ниобий	99,98	Галлия оксид	99,99	Теллура оксид	99,99

Окончание Таблицы 2

Европия оксид	99,97	Ниобия карбид	99,98	Галлия арсенид	99,99	Тулия оксид	99,98
Железа оксид	99,96	Неодима оксид	99,96	Гафния оксид	99,95	Олово	99,99
Иттербия оксид	99,89	Рений	99,95	Германия оксид	99,97	Циркония оксид	99,97
Иттрия оксид	99,98	Тантал	99,95	Золото	99,70		
Кобальта оксид	99,98	Титана нитрид	99,97	Индия оксид	99,96		

* СЧОК- Суммарная чистота по основному компоненту, массовая доля %

 Высокочистые вещества, выбранные для проведения второго этапа работы

В рамках исследований по второму этапу выбрано 21 высокочистое вещество на основе редких металлов для аттестации в качестве стандартных образцов на содержание примесей.

Межлабораторный эксперимент по аттестации состава твердых высокочистых веществ по содержанию примесей требует применения многоэлементных методов анализа с пределами обнаружения ниже 10^{-4} % масс. К таковым относятся атомно-эмиссионная спектроскопия, в том числе с концентрированием примесей (АЭС, ХАЭС), АЭС-ИСП, лазерная масс-спектрометрия (ЛМС), ИМС, МС-ИСП. Комплексом этих методов, необходимым лабораторным оборудованием, специализированными помещениями и опытом работы с высокочистыми веществами в настоящее время обладают немногие организации. В межлабораторном эксперименте приняли участие ИХВВ РАН, Гиредмет и ИПТМ РАН.

Пример результатов межлабораторной аттестации образцов высокочистых веществ по содержанию примесей приведен в Таблице 3.

Таблица 3 – Примесный состав образца Nb (м.д.,%)

Примесь	МС НИИМВ	МС ИХВВ	МС ИПТМ	ЛМС ИХВВ	АЭС-ИСП ИХВВ	ИМС Гиредмет	АЭС-ИСП, МС-ИСП ИПТМ	Аттестованные значения
Ta	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	ND	$8 \cdot 10^{-3}$	ND	$4 \cdot 10^{-3}$	ND	$3 \cdot 10^{-3}$
Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Hf	ND	ND	ND	$< 2 \cdot 10^{-4}$	ND	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
W	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	ND	$7 \cdot 10^{-5}$
Fe	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 1,4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 3

Si	$<9 \cdot 10^{-6}$	ND	$9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$7 \cdot 10^{-6}$	ND	$8 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
S	$<7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$5 \cdot 10^{-6}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$<5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ni	$<6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
K	$2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$1 \cdot 10^{-6}$
Mg	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Co	$<6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Li	ND	ND	ND	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Be	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-7}$	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
B	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$
Na	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$
Sc	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Ti	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
V	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-2}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ga	ND	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$
As	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Se	$<9 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Br	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<9 \cdot 10^{-6}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Sr	$<9 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Y	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<8 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-6}$
Rh	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<9 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
In	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Sb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Te	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$
I	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
La	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ce	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Pr	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Nd	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<8 \cdot 10^{-7}$
Gd	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$

Окончание Таблицы 3

Tb	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Dy	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Ho	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Er	ND	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Tm	ND	ND	ND	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Yb	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Lu	ND	ND	ND	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Re	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Os	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Pt	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Au	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<9 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<8 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-6}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Th	ND	ND	ND	ND	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
U	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$

На основании полученных результатов составлены паспорта стандартных образцов. Паспорт каждого образца содержит информацию о содержании отдельных примесей и неопределенности этой величины (для аттестованных значений), а также интегральные характеристики примесного состава, распределение примесей по концентрации, суммарное содержание примесей, и суммарную чистоту образца.

В результате серии экспериментов получены и аттестованы по примесному составу стандартные образцы высокочистых веществ, расфасованные в специальные контейнеры (Рисунок 4). Чистые вещества могут использоваться для калибровки аналитических приборов как индивидуальные стандартные образцы, так и в виде соединений, сплавов растворов.

Созданные образцы высокочистых веществ, аттестованные по общей химической чистоте и примесному составу, использованы в качестве метрологического обеспечения при контроле качества редких металлов и полупроводников.

3. Комбинированные методики анализа высокочистых веществ на основе редких металлов и металлосодержащего возвратного сырья с улучшенными метрологическими характеристиками

В качестве примера практической реализации предложенного методологического подхода приведем решение поставленных задач, важных как в научном, так и в прикладном отношении, в виде следующих методик:

✓ Комбинированной методики определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов;

- ✓ Комбинированной методики определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах;
- ✓ Комбинированной методики определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки.



Рисунок 4 - Примеры разработанных и аттестованных стандартных образцов высокочистых веществ, предназначенных для практического использования.

Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов

Комбинированная методика включает следующие индивидуальные методики (Таблица 4).

Таблица 4 - Индивидуальные методики, входящие в состав комбинированной методики определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов

№	Наименование методики
1.	Методика определения микропримесей в высокочистых редких металлах и материалах на их основе масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методом анализа.
2.	Методика определения микропримесей в высокочистых редкоземельных металлах и материалах на их основе масс-спектральным с искровым источником ионизации методом анализа.
3.	Методика определения микропримесей в высокочистых редкоземельных металлах и материалах на их основе масс-спектральным методом с тлеющим разрядом.

Окончание Таблицы 4

4.	Методика определения редкоземельных примесей в редкоземельных металлах и материалах на их основе атомно-эмиссионным методом с дуговым источником возбуждения.
5.	Методика определения нередкоземельных примесей в редкоземельных металлах и материалах на их основе атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом анализа.
6.	Методика определения примесей в высокочистых редкоземельных металлах и материалах на их основе атомно-абсорбционным методом анализа.
7.	Методика определения газообразующих элементов в редкоземельных металлах восстановительным плавлением в токе инертного газа – носителя

При разработке всех этих методик основное внимание уделено оценке их метрологических характеристик как показателя обеспечения достоверности выполненного анализа.

Методика количественного химического анализа «Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов» подготовлена в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009. Подтверждение соответствия методики анализа установленным требованиям проводилось путем оценки правильности и оценки прецизионности в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Область распространения данной комбинированной методики в виде номенклатуры определяемых примесей и пределов определения приведена в Таблице 5.

Комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Отработанные автомобильные нейтрализаторы на керамической основе - далее, автокатализаторы (ОАК), - являются одним из наиболее ценных и экономически выгодных источников получения вторичных благородных металлов, но при этом остаются сложным объектом для аналитического контроля. Автокатализаторы многокомпонентны, неоднородны и не обеспечены стандартными образцами состава. В состав ОАК на кордиеритовой основе входят металлы платиновой группы (Pt до 0,3 % масс., Pd до 0,5 % масс., Rh до 0,04% масс.), до 5 % масс. церия, циркония, титана, магния, кальция, железа, около 20 % масс. кремния. Для определения состава катализаторов нами скомбинированы методы рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционного анализа.

В состав комбинированной методики анализа ОАК входят следующие индивидуальные методики (Таблица 6).

Таблица 5 (а) - Комбинированная методика - границы определяемых содержаний РЗП и НРЗП в высокочистых редкоземельных металлах и материалах на их основе

Шкала границ определяемых содержаний, масс.доли, %	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	Методы
РЗМ основа								
Скандий			Mn, Mo, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Hf, U					МС-ИСП
Иттрий			Mo, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Hf, U	Mn, Zr, La, Ce				
Лантан		Cr, Sr, Y, Zr, Pr, Nd, Eu, Tb, W, Bi, Er	Sc, Ni, Ce, Sm	Gd				
Церий		Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	La, Pr	Sc				
Неодим		Eu, Tm, Yb, Lu	Nd, La, Ce, Pr, Sm, Gd	Ho, Er, Yb, Tm,	Dy			
РЗМ (группа)		Li, Be, B, F, Mg, Si, P, Cl, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Rh, In, I, Cs						
		Na, S, K, Ge, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, Nb (от 10^{-4}), Sn, Sb, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U						
Иттрий					Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Dy, Ho			АЭС-ДПТ
Гадолиний					Nd, Eu, Er, Tm, Yb, Y, Dy, Ho			
Неодим					Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Y, Dy, Ho			

Таблица 5 (б) - Комбинированная методика - границы определяемых содержаний НРЗП в высокочистых редких металлах (РМ) и материалах на их основе

Шкала границ определяемых содержаний, масс.доли, %	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	Методы
РМ основа								
Иттрий			Mn	Mg, Cr, Co, Ni, Ca, Si, Zn, Fe, Ti, Cu	Na, Al			АЭС-ИСП
Европий			Mn	Mg, Cr, Cu, Al, Zn, Fe, Co, Ti, Si	Na, Ca, Ni			
Гадолиний				Mg, Mn, Cr, Zn, Ca, Co, Ti, Fe, Cu, Al, Na, Si	Ni			
Гольмий				Mg, Mn, Zn, Fe, Ca, Cr, Na, Si, Ti	Ni, Co, Cu, Al			
Лютеций				Cu, Al, Ti, Na, Mg, Zn, Cr, Ni, Fe, Mn, Si	Co, Ca			
Церий				Fe, Ti	Na, Al, Ca, Ni			
Галлий		Al, Bi, Ge, Au, In, Mg, Mn, Cu, Ag	Fe, Cd, Co, Cr, Si, Zn, Ni, Sn, Pb, Te	As, Se				
Индий		Bi, Mn, Cu, Ag, Ni, Cr	Al, Fe, Au, Co, Mg, Ga, Ge, Cd, Si, Sb, Sn, Pb, Te	As, Se, Zn				
Ниобий			Al, Au, Co, Sn, Bi, Ga, In, Ag, Mn, Cu	Ge, Mg, Pb, Cr, Fe, Cd, Ni, Sb, Si, Zn				
Тантал			Mn, Al, Au, Mg, Sn, Pb, Bi, Ga, Ge, In, Ni, Ag, Cu	Co, Cr, Fe, Cd, Sb, Si, Zn				
Иттрий		Co, Cu, Sb	Mn, Ti, V, Si, Al, Mg, Pb, Cr, Fe, Ni, Sn	Ca, Zn				
Лантан		Fe, Cu						ЭТААС-НИС
Неодим		Fe, Cu						

Таблица 6 - Индивидуальные методики, входящие в состав комбинированной методики анализа отработанных автомобильных катализаторов

<i>№</i>	<i>Наименование методики</i>
1.	Методика определения влаги гравиметрическим методом.
2.	Методика определения валового состава отработанных автомобильных катализаторах рентгенофлуоресцентным методом анализа.
3.	Методика определения платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.
4.	Методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах.
5.	Методика атомно-абсорбционного определения платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе.
6.	Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения платины, палладия, иридия, рутения и родия во вторичном и техногенном сырье.
7.	Методика определения церия и циркония в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Решение аналитических задач, связанных с ОАК, подразделено на четыре основных этапа:

- определение влаги и потерь при прокаливании;
- идентификация состава;
- определение благородных металлов;
- определение легирующих редких металлов

Метод АЭС-ИСП применительно к ОАК обладает рядом неоспоримых преимуществ: широким диапазоном границ определяемых содержаний, высокой стабильностью и воспроизводимостью аналитических сигналов, универсальностью построения градуировочных графиков на основе растворов солей определяемых элементов, высокой точностью. Сложности и ограничения метода, вполне преодолимые, обусловлены матричным влиянием основных компонентов ОАК на сигналы определяемых элементов, а также интерферирующим наложением их спектральных линий на аналитические.

Выбор спектральных линий, максимально свободных от интерферентов, учет изменения сигнала фона в зависимости от влияния матрицы, а также приготовление градуировочной серии образцов сравнения в присутствии матричных компонентов позволяет отчасти решить проблему точного определения платиновых металлов в ОАК. Так, при определении платины следует учитывать присутствие железа (при концентрациях железа в пробе более 5 % необходимо вводить поправку), а при определении палладия – присутствие циркония. При определении родия в связи с его низким содержанием следует учитывать влияния алюминия, циркония и церия.

Во многом, эффективность и универсальность применения АЭС-ИСП определяет способ пробоподготовки. Нами исследован и разработан способ

автоклавного разложения проб ОАК в смеси $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl}$. В течение 1,5 часов при температуре около 200°C в раствор переходят Pt, Pd, Rh. При разложении проб ОАК этим способом в анализируемый раствор также переходят матричные элементы проб, которые оказывают влияние на определение платины и палладия: Cu, Fe, Ce, Zr и Sr. Поэтому при выполнении анализа необходимо учитывать присутствие указанных элементов, применяя разбавление растворов и вводя поправки в результаты анализа. А при определении палладия в концентрациях более $0,1 \text{ мкг/см}^3$ в анализируемом растворе в присутствии более 500 мкг/см^3 железа для устранения влияния железа вместо наиболее чувствительной линии $\lambda_{\text{Pd}} = 340,458 \text{ нм}$ использовать альтернативную линию $\lambda_{\text{Pd}} = 360,955 \text{ нм}$.

С использованием автоклавной пробоподготовки для последующего атомно-эмиссионного определения платиновых металлов достигнуты следующие метрологические показатели: границы определяемых содержаний составляют для Pt, Pd (0,010-0,50 масс.дол.%), для Rh (0,01- 0,2 масс.дол.%), точность определения Pt, Pd, Rh 2 - 10 % отн.

Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией анализ отработанных автомобильных катализаторов

Главным достоинством данного метода применительно к ОАК является аналогичный с методом АЭС-ИСП подход к эталонированию и построению градуировочной зависимости на основании растворов солей определяемых элементов. Гармонизации и взаимодополнению этих методов способствует также единый способ подготовки проб. Причем, замена, при необходимости, автоклавного разложения на сплавление с пиросульфатом калия в открытых системах не повлияет на комбинационные свойства методов АЭС- ИСП и ЭТААС относительно ОАК.

Исследование индивидуальных особенностей метода ЭТААС было направлено нами на межэлементные интерферирующие влияния на платиновые металлы со стороны компонентов пробы. Такие элементы как Ce, Zr, Mg увеличивают абсорбцию платиноидов, титан ее уменьшает. Многое зависит от длины волны. Так, абсорбционный сигнал на длине волны родия (343,58 нм) увеличивается в присутствии циркония и церия; при стократном избытке Fe, Mg, Ti, Zr, Ce наблюдается увеличение сигнала на линии Rh (357,01 нм). На интенсивной линии платины $\lambda_{\text{Pt}} = 265,9 \text{ нм}$ происходит уменьшение сигнала ее абсорбции в присутствии Ti, Zr и Ce, а Zr и Ce увеличивают сигнал абсорбции палладия $\lambda_{\text{Pd}} = 247,67$ и $340,46 \text{ нм}$.

Все выявленные факты исключаем разбавлением исходного раствора, т.е. уменьшением (до стократного) избытка матричных компонентов, контролируя определение платиновых металлов при разбавлении в области линейности градуировочного графика.

Пример комбинирования двух методов приведен в Таблице 7.

Таким образом, основной достигнутой целью комбинирования этих методов стал контроль правильности полученных результатов в отсутствие стандартных образцов состава отработанных автокатализаторов- результаты сопоставимы, между ними отсутствуют значимые различия.

Таблица 7 - Результаты комбинирования методов АЭС – ИСП и ЭТААС в анализе отработанных автомобильных катализаторов на содержание платиновых металлов

Определяемый элемент	Pt		Pd		Rh	
	АЭС-ИСП*	ЭТААС**	АЭС-ИСП*	ЭТААС**	АЭС-ИСП*	ЭТААС**
Проба №1	0,153 ± 0,011	0,152 ± 0,015	0,045 ± 0,005	0,042 ± 0,007	0,024 ± 0,004	0,026 ± 0,007
Проба №2	0,154 ± 0,012	0,152 ± 0,015	0,042 ± 0,005	0,045 ± 0,007	0,032 ± 0,004	0,036 ± 0,007
Проба №3	0,152 ± 0,012	0,155 ± 0,015	0,045 ± 0,005	0,042 ± 0,007	0,032 ± 0,004	0,037 ± 0,007
Проба №4	0,162 ± 0,018	0,158 ± 0,018	0,041 ± 0,007	0,046 ± 0,008	0,035 ± 0,008	0,034 ± 0,007
Проба №5	0,148 ± 0,022	0,158 ± 0,018	0,048 ± 0,006	0,042 ± 0,008	0,028 ± 0,008	0,034 ± 0,008
Проба №6	0,164 ± 0,025	0,148 ± 0,018	0,038 ± 0,012	0,046 ± 0,008	0,041 ± 0,014	0,034 ± 0,008

*Метод АЭС-ИСП, массовая доля, %, $x_{cp} \pm \Delta$; n = 3; P=0,95

**Метод ЭТААС, массовая доля, %, $x_{cp} \pm \Delta$; n = 3; P=0,95

Однако матричный состав ОАК может изменяться от партии к партии. Для гарантии точности определения платиновых металлов и расширения границ их определения нами применен способ устранения потенциального мешающего воздействия со стороны матричных компонентов и концентрирования искомым элементов. Для этих целей разработаны методики сорбционно - атомно-эмиссионного и сорбционно – атомно - абсорбционного анализа, включающие отделение искомым платиновых металлов от матрицы пробы.

Сорбционно-атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (САЭС-ИСП) и сорбционно - атомно-абсорбционный (СЭТААС) методы анализа отработанных автомобильных катализаторов

Данные методики включают переводение навески анализируемой пробы в раствор с использованием аналитических автоклавов с резистивным нагревом, концентрирование платиновых металлов S,N-содержащими гетероцепными комплексообразующими полимерными сорбентами и растворение концентрата с последующим его анализом методами САЭС- ИСП и СЭТААС.

В настоящей работе для проведения сорбционного выделения и концентрирования металлов платиновой группы был выбран сорбент-комплексообразователь бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил]-этан (ЭДК).

В состав матрицы сорбента входят атомы серы (35 – 50%), азота (7 – 15 %) и углерода (25 – 35%), образуя полимерные цепи, в которых сорбционные центры и матрица обеспечивают их высокую емкость и селективность по отношению к определяемым платиновым металлам. При разработке методики выполнен ряд исследований по уточнению условий сорбции: степени извлечения Pt, Pd, Rh в зависимости от времени, оценки селективности и избирательности сорбента ЭДК.

Экспериментально установлено, что сорбент ЭДК обладает высокой сорбционной емкостью – более 1 г платинового металла на 1 г сорбента. При

концентрации платины, палладия и родия от десятых долей мкг/см³ до десятых долей мг/см³ сорбция платиноидов проходит не менее чем на 98 %. При их содержании в растворе менее 1 мкг/см³ сорбция проходит не меньше, чем на 95 %.

Используемый в работе сорбент ЭДК растворим в присутствии окислителя. Для разложения проб ОАК была выбрана смесь H₂O₂ – HCl.

В Таблице 8 приведены результаты прямого инструментального определения платиновых металлов методами АЭС-ИСП и ЭТААС. Из Таблицы следует, что применение сорбционных модификаций указанных методов необходимо - определяемые содержания находятся ниже предела определения прямых инструментальных методов.

Таблица 8 - Результаты применения прямых инструментальных методов для анализа нестереотипных проб ОАК (проба НсП-1)

Определяемый элемент	Массовая доля элемента, $x \pm \Delta$, % (n=3, P=0,95)	
	Результаты АЭС-ИСП	Результаты ЭТААС
Pt	<0,01	<0,001
Pd	<0,01	0,01±0,002
Rh	<0,01	<0,001

В Таблице 9 приведены результаты применения САЭС-ИСП и СЭТААС для анализа пробы НсП-1. Комбинирование методов АЭС – ИСП с ЭТААС и дополнение их сорбционным концентрированием, позволило добиться синергетического эффекта в части повышения точности (SYN D) и чувствительности (SYN C) при определении платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах.

Таблица 9 - Результаты применения сорбционно-инструментальных методов для анализа нестереотипных проб ОАК (проба НсП-1)

Определяемый элемент	Массовая доля элемента, $x \pm \Delta$, % (n=3, P=0,95)	
	Результаты САЭС-ИСП	Результаты СЭТААС
Pt	0,00048 ± 0,00004	0,00050 ± 0,00003
Pd	0,0088 ± 0,0008	>0,001
Rh	0,00060 ± 0,00007	0,00061 ± 0,00004

Заключительным этапом применения комбинированной методики для анализа ОАК является определение редких металлов. Эта задача лишь условно завершает процедуру анализа - фактически она выполняется одновременно с определением благородных металлов методом АЭС-ИСП.

Комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки

Отходы радиоэлектронной и радиотехнической промышленности - далее «электронный лом» (ЭЛ) - представляют собой сложный, экстремально нестереотипный и многокомпонентный вид возвратного металлосодержащего сырья, содержащий благородные металлы, в основном Ag, Au, Pd, Pt.

Особое внимание в аналитическом контроле возвратного сырья мы уделяем высокой точности определения благородных металлов. От результатов аналитического контроля содержания благородных металлов зависят приемосдаточные условия на предприятиях, выбор эффективных технологий переработки, торговые операции.

В состав комбинированной методики анализа ЭЛ входят следующие индивидуальные методики (Таблица 10).

Аналитические задачи, относительно ЭЛ, можно разделить на три основные группы:

1. Определение благородных металлов
2. Определение цветных металлов
3. Определение токсичных элементов

Таблица 10 - Индивидуальные методики, входящие в состав комбинированной методики анализа электронного лома

<i>№</i>	<i>Наименование методики</i>
1.	Методика определения влаги гравиметрическим методом.
2.	Методика рентгенофлуоресцентного определения валового состава проб отходов радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктов их переработки.
3.	Методика определения золота, платины и палладия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки
4.	Методика определения серебра методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки.
5.	Методика атомно-абсорбционного определения платины, палладия, золота и серебра в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки.
6.	Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения платины, палладия, иридия, рутения и родия во вторичном и техногенном сырье.
7.	Методика масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой определения платины и палладия в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки при

Окончание Таблицы 10

	содержании определяемых элементов от 0,0001 до 0,3 м.д., % .
8.	Методика прямого атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения цветных, редких, благородных металлов и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье.
9.	Методика сорбционно- атомно – эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения мышьяка, висмута, сурьмы, селена и теллура в возвратном металлсодержащем сырье с применением серу-азотсодержащих сорбентов.

Следует отметить, что для электронного лома метод АЭС-ИСП является доминирующим. Его невысокая требовательность (по сравнению с МС-ИСП) к солевому составу исходных растворов проб, многоэлементность, позволяющая не только экспрессно получить полную измерительную информацию о составе пробы, но и оперативно учесть влияние компонентов пробы на сигналы определяемых элементов, прецизионность и стабильность результатов анализа и, главное, эталонирование по растворам чистых элементов- эти достоинства метода обеспечивают ему устойчивые позиции в аналитических лабораториях, занимающихся анализом отходов такого типа. Внедрение в практику работы масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой тоже имеет некоторые преимущества- проба разбавляется настолько, что матричный состав пробы перестает оказывать негативное влияние на искомые компоненты, а чувствительность метода позволяет определять низкие содержания благородных металлов. Но, как показывает опыт, этот метод эффективен в совокупности с предваряющей его АЭС-ИСП. В этом случае, обеспечивается высокий уровень правильности полученных результатов.

Электронный лом, в большинстве случаев, обладает матричным составом, легкорастворимым в смесях минеральных кислот, поэтому разложение проб ЭЛ мы проводим в открытых системах, выбрав самый простой и быстрый способ перевода их в раствор – растворение в смеси $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$. Несмотря на то, что в составе ЭЛ могут быть и неметаллические составляющие: пластик, стекло, керамика и т.д., благородные металлы при этом способе подготовки проб переходят в раствор полностью.

Обобщение информации об области распространения методик и синергетическом эффекте SYN представлено в Таблице 11.

Пример контроля правильности определения благородных металлов в электронном ломе с применением комбинированной методики приведен в Таблице 12.

Из Таблицы 12 видно, что комбинирование аналитических методов для анализа электронного лома позволяет снизить границу определяемых содержаний, расширить перечень определяемых элементов и обеспечить правильность определения благородных металлов (SYN ABC).

Таблица 11 - Аналитические возможности и синергетический эффект комбинирования методов анализа отходов радиоэлектронной и радиотехнической промышленности

Шкала границ определяемых содержаний. масс.доли, %	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1,0	10,0	40,0	SYN*		
Определяемые элементы											
Au			АЭС – ИСП						A		
			ЭТААС								
Ag			АЭС – ИСП						A		
			ЭТААС								
Pd			АЭС – ИСП						A		
			ЭТААС							A	A
	СЭТААС										C
	МС-ИСП										D
Pt			АЭС – ИСП						A		
			ЭТААС							A	A
	СЭТААС										C
	МС-ИСП										D
Cu, Pb, Cd, Ni			АЭС – ИСП						-		
As, Se, Sb, Te, Bi			АЭС - ИСП						A		
	САЭС-ИСП								B C		

Таблица 12 - Контроль правильности определения малых содержаний благородных металлов в электронном ломе комбинированным методом

Определяемый элемент	Номер пробы	Массовая доля элемента, $x \pm \Delta$, % (n=3, P=0,95)	
		АЭС-ИСП	ЭТААС
Au	1	0,0030 ± 0,0008	0,0033 ± 0,00016
	2	0,0033 ± 0,0008	0,0030 ± 0,00015
Pt	1	0,0016 ± 0,0007	0,0015 ± 0,00009
	2	0,0014 ± 0,0007	0,0015 ± 0,00009
		СЭТААС	МС-ИСП
Pd	1	≤0,00020	0,00015 ± 0,00003
	2	≤0,00020	0,00020 ± 0,00003

Комбинирование твердотельных инструментальных методов для паспортизации техногенных отходов

Возникновение данной аналитической задачи имеет важные экономические и экологические предпосылки. В Российской Федерации эксплуатируется большое число тепловых электростанций (ТЭЦ), использующих энергию от сгорания каменного угля. Побочным продуктом этого процесса является образование золошлаков, которые формируются в виде специальных отвалов.

Масштабы накопившихся за многие годы золоотвалов велики – сотни миллионов тонн. Такие объемы техногенных отходов порождают проблемы экологического и экономического характера. Поэтому, решение проблемы утилизации золоотвалов тепловых электростанций является необходимым и неизбежным.

В качестве первого шага в решении проблемы утилизации золошлаков являлось изучение проб отвалов ряда тепловых станций как основы паспортизации данных техногенных отходов.

Задачи аналитического изучения проб золоотвалов (ЗШО) заключались в следующем:

1) Оценить содержание в ЗШО ценных компонентов на уровне их рентабельного извлечения;

2) Оценить содержание тяжелых металлов и других токсичных компонентов на предмет их дальнейшего влияния в области практического использования ЗШО;

3) Охарактеризовать элементный и фазовый состав золошлаков, который должен быть учтен в технологии производства каких-либо конечных товарных продуктов.

Для решения этих задач нами был предпринят следующий комбинированный подход на основе применения твердотельных инструментальных методов.

Прежде всего, все точечные пробы ТЭЦ (более 90 образцов) проанализированы методом РФА. Затем те же пробы проанализированы атомно-эмиссионным методом анализа с дуговым источником возбуждения, обладающим на 1-2 порядка более высокой чувствительностью по сравнению с РФА. И, наконец, эту серию экспериментов завершил метод искровой масс-спектрометрии, примененный нами для анализа объединенных проб ТЭЦ, сформированных усреднением точечных проб. Синергия комбинирования заключалась в точном определении основного состава проб методами РФА и АЭС-ДПТ (SYN ABC) и взаимодополняющего применения ИМС (SYN BC) для расширения номенклатуры определяемых элементов с целью контроля безопасности отходов по экотоксичным и радиоактивным элементам.

Кроме того, объединенные пробы подвергнуты дополнительному анализу на технологически важные компоненты – влагу и углерод.

Детальное комбинированное исследование одного из наиболее масштабных видов отходов показало, что даже в случае отсутствия значимых содержаний ценных компонентов – редких и благородных металлов, - полученные аналитические результаты указывают на возможность практического применения золошлаков для строительных работ, дорожного строительства и других работ, где важны не только функциональные свойства материалов, но и их экологическая безопасность.

Применение на практике разработанных методов анализа

Предложенный в диссертации подход к комбинированию методов анализа направлен на решение конкретных практических задач, в первую очередь, на контроль качества высокочистых веществ на основе редких и благородных

металлов, а также на аналитический контроль и сертификацию по химическому составу металлосодержащего возвратного сырья (техногенного и вторичного). С целью практического решения этой большой и многообразной задачи, как отмечено ранее, был разработан комплекс индивидуальных и комбинированных методик, направленных на максимально полную характеристику анализируемых веществ и материалов с одновременным улучшением метрологических характеристик, достижением требуемой достоверности, чувствительности и точности. Все эти методики разработаны и оформлены в соответствии с существующими международными и отечественными стандартами, другими нормативными документами и прошли официальную метрологическую аттестацию. Это позволило применить разработанные методики для контроля качества редких и редкоземельных металлов, их соединений и сплавов. А также для сертификационных испытаний различных видов возвратного сырья, содержащего редкие и благородные металлы («электронный лом», катализаторы, шламы, шлаки, концентраты, пыли и др.).

Разработанные подходы, методы и методики, в первую очередь, нашли применение в Испытательном аналитико - сертификационном центре (ИАСЦ) института Гиредмет – центре коллективного пользования (ЦКП). Этот Центр располагает всеми основными видами современного аналитического оборудования, необходимого для неорганического анализа и поэтому эффективность данного центра кардинально зависит от его методического и метрологического сопровождения. В качестве основного подхода в реализации аналитических возможностей ИАСЦ Гиредмета было принято рациональное комбинирование различных методов анализа, предложенное в данной работе. Как уже отмечалось, был разработан комплекс индивидуальных и комбинированных методик на основе современных вариантов атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного, масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрального искрового, химико - спектрального и других видов анализа, эти методики аттестованы, а ИАСЦ Гиредмета аккредитован в национальной и международной системах аккредитации. Поэтому в ИАСЦ Гиредмета как в центр коллективного пользования научным оборудованием обращаются десятки пользователей с разнообразными аналитическими задачами и различными техническими требованиями, удовлетворить которые оказалось возможным только с помощью комбинирования взаимодополняющих методов анализа.

В результате разработанные в рамках данного исследования комбинированные методики анализа нашли широкое применение для пользователей из десятков научных, учебных и производственных организаций. Важно отметить, что протоколы испытаний и сертификаты химического состава, выданные на основании разработанных нами методик анализа, признавались и признаются как производителями, так и потребителями контролируемой продукции.

Другим аналитическим центром, в котором используются разработанные нами методики, является Аналитический и экоаналитический центр «Ансертэко»

при НИТУ МИСиС, имеющий широкий круг заказчиков аналитической информации.

Разработанные методики применялись также для выполнения различных экспертных исследований по заказу государственных органов, для аттестации стандартных образцов, для проведения арбитражных анализов.

Подход комбинирования методов анализа является достаточно гибким, и поэтому разработанные методики без особых усилий могут быть адаптированы к другим объектам анализа.

ВЫВОДЫ

1. Предложен, обоснован и реализован новый методологический подход к аналитическому контролю высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья на основе редких и благородных металлов, базирующийся на рациональном комбинировании взаимодополняющих методов анализа. Эффект комбинирования включает увеличение числа определяемых компонентов, внутренний межметодный контроль правильности анализа, повышение точности определения отдельных компонентов за счет эффективного использования индивидуальных преимуществ усовершенствованных комбинируемых методов- атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, масс-спектральных, рентгенофлуоресцентных и гармонично связанных с ними способов пробоподготовки, разделения и концентрирования.

2. Предложена методология создания и практического использования для достижения метрологической прослеживаемости результатов химического анализа стандартных образцов высокочистых веществ как эталонов и прообразов "индивидуальных молей", аттестованных по суммарной химической чистоте и примесному составу с помощью комбинации разработанных спектральных и масс-спектральных методов анализа. Методология реализована в виде созданного комплекта из 40 стандартных образцов высокочистых веществ и материалов (соединений) на их основе (Al_2O_3 , VC, W, WO_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Si, CuO, Mo, Ni, NiO, Nb, CeO_2 , Zn, Er_2O_3 , BaF_2 , Bi, Ga_2O_3 , Cd, MnO_2 , Pb_2O , Se, Ag, TeO_2 , Eu_2O_3 , Fe_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Co_2O_3 , NbC, Nd_2O_3 , Re, Ta, TiN, GaAs, HfO_2 , GeO_2 , Au, In_2O_3 , Tm_2O_3 , Sn, ZrO_2) и его практического применения в контроле правильности анализа и в достижении метрологической прослеживаемости.

3. Разработан и аттестован комплекс из 18 индивидуальных и 3 комбинированных на их основе методик анализа высокочистых веществ и металлосодержащего возвратного сырья на основе редких и благородных металлов с улучшенными метрологическими характеристиками:

-комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов, включающая взаимодополняющее применение масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрии с искровым источником ионизации, масс-спектрометрии с источником ионизации в виде

тлеющего разряда, атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым источником возбуждения и атомно-абсорбционной спектрометрии в диапазоне содержаний примесей: 10^{-6} - 10^{-1} % мас.;

-комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах в диапазоне содержаний примесей 10^{-4} -10 % мас., включающая взаимодополняющее применение рентгеноспектрального, атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного методов анализа и их химико-спектральных вариантов с использованием серу-азотсодержащих сорбентов для предварительного выделения и концентрирования благородных металлов;

-комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки в диапазоне содержаний примесей 10^{-5} -40 % мас., включающая взаимодополняющее применение масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционную спектрометрию.

Предложен и разработан комплекс новых способов пробоподготовки возвратного металлсодержащего сырья, гармонизированных с методами анализа, в открытых системах и в автоклавах, с применением новых серу-азот содержащих сорбентов.

4. Систематизирована информация о синергетическом эффекте комбинирования различных методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья и предложены пути реализации данного подхода для других видов веществ и материалов. Для каждого из исследуемых объектов анализа предложена комбинация методов анализа и способов пробоподготовки, обеспечивающая максимальный синергетический эффект (SYN) заключающийся во внутреннем контроле метрологических характеристик путем сопоставления данных, полученных различными методами- SYN A; максимально полном охвате требуемых показателей качества (определяемых компонентов)- SYN B; снижении пределов определения – SYN C, повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов- SYN D и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля в каждом конкретном случае, а также в получении требуемых свойств объекта анализа при достижении заданного химического состава, установленного разработанными методами.

5. Разработанные методики применены для аналитического контроля образцов более чем 200 предприятий и организаций в рамках функционирования Испытательного аналитико - сертификационного центра Гиредмета- центра коллективного пользования научным оборудованием федерального значения, использованы в межлабораторных сличениях, в арбитражных процедурах, они внедрены в экоаналитическом центре "Ансертэко" при НИТУ "МИСиС", в центральной аналитической лаборатории Щелковского завода вторичных драгоценных металлов, на Опытном химико- металлургическом заводе Гиредмета и в ряде других организаций. Показана эффективность разработанного подхода на

примере комплексной оценки золошлаковых отходов тепловых электростанций Железногорской, Гусиноозерской, Кумертаусской, Краснокаменской, Северской ТЭЦ и перспектив переработки отходов в г.Владикавказ в Северной Осетии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю и наставнику академику Карпову Ю.А. за всемерную профессиональную и личную поддержку на всех этапах работы; коллективу аналитиков института «Гиредмет» за помощь в разработке методик и сборе экспериментального материала, коллективу Аналитико-сертификационного и экоаналитического центра «Ансертэко» при НИТУ «МИСиС» в лице к.х.н. Алексеевой Т.Ю. за большую помощь в экспериментальной работе и моральную поддержку, своим коллегам и соавторам к.х.н. Карандашеву В.К., к.т.н. Петровой (Жерноклеевой) К.В., к.т.н. Петрову А.М., к.т.н. Дальновой О.А., к.т.н. Дорониной М.С., к.х.н. Беляеву В.Н., к.т.н. Дьячковой А.В. за помощь на различных этапах исследования. Огромную благодарность автор выражает своим коллегам-аналитикам из ИХВВ РАН и ИОНХ РАН, особенно, д.физ-мат.наук, профессору М.Н.Филиппову за поддержку, внимание и полезные предложения.

Основное содержание диссертации отражено в следующих статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и патентах на изобретения:

1. Ю.А. Карпов, Т.Ю. Алексеева, **В.Б.Барановская**, Н.А. Аракельян Межлабораторный контроль правильности анализа вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы.//Заводская лаборатория. –2000. –Т.66. -№4. – С. 57-60.
2. **Барановская В.Б.**, Карпов Ю.А., Васильев М.В.Разработка стандартных образцов вторичного сырья в виде отработанных катализаторов, содержащих благородные металлы.//Заводская лаборатория. –2002. –Т.90. –№4.
3. **Барановская В.Б.**, Бухряков В.А., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Состояние нормативной документации по аналитическому контролю катализаторов, содержащих драгоценные металлы.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов -Т.71.,-2,-2005, С.54-58
4. **Барановская В.Б.**, Бухряков В.А., Карпов Ю.А. Разработка стандартных образцов палладий- и платиносодержащих катализаторов.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов.-2006.,-Т.72, №2, с.60-63
5. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**, Выговская Е.А., Мильвидский М.Г., Белогорохов А.И. Объединенный центр коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» Гиредмет-МИСиС. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. Т.74, 2008, С.13-23
6. К.В. Жерноклеева, **В.Б. Барановская**. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной

плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011 г. т. 76, № 11, стр. 20-26

7. Петров А.М., **Барановская В.Б.**, Карпов Ю.А. Анализ чистых цветных и редких металлов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с фотодиодной регистрацией. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов, № 9, 2011, том 77, стр. 4-10

8. **V. B. Baranovskaya** and Yu. A. Karpov. Metrological aspects of development and certification of chemical analysis methods and accreditation of the analytical laboratory within the Giredmet Institute //Measurement Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1046-1051

9. A.M. Petrov, **V. B. Baranovskaya** and Yu. A. Karpov. Evaluation of metrological properties in developing and certifying procedures of arc atomic-emission analysis of nonferrous and rare metals with photodiode recording.// Measurement Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1052-1058

10. Yu. A. Karpov, I. D. Kovalev, O. P. Lazukina, **V. B. Baranovskaya** and G. G. Glavin, et al. Standard reference materials of high-purity substances for metrological support of analytical monitoring of nanomaterials and their high-purity precursors.// Measurement Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1011-1018

11. K. V. Zhernokleeva, **V. B. Baranovskaya** and Yu. A. Karpov. Evaluation of the uncertainty budget in analyzing yttrium and its oxide using atomic-emission spectrometry with an inductively coupled plasma. // Measurement Techniques, 2011, Volume 54, Number 9, Pages 1059-1064

12. K.V. Zhernokleeva and **V.B. Baranovskaya**. Analysis of Pure Scandium, Yttrium, and Their Oxides Using Methods of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. //Inorganic Materials, 2011, vol. 47, No 15, pp. 9-16

13. Петров А.М., **Барановская В.Б.**, Карпов Ю.А. Исследование неопределенности результатов анализа цветных и редких металлов дуговым атомно-эмиссионным методом с МАЭС. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 78, № 1-2, 2012.

14. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., **Барановская В.Б.**, Карпов Ю.А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор).// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 78, № 1, 2012. стр. 17-30

15. В.К. Карандашев, К.В. Жерноклеева, А.Н. Туранов, **В.Б. Барановская**, Ю.А. Карпов. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. //Журнал аналитической химии. 2012, том 67, № 4, с. 383–392 / V. K. Karandashev, K. V. Zhernokleeva, A. N. Turanov, V. B. Baranovskaya, and Yu. A. Karpov. Determination of Admixtures of High_Melting Metals in Rare_Earth Metals and Their Compounds //Journal of Analytical Chemistry, 2012, Vol. 67, No. 4, pp. 340–348

16. М.С. Доронина, О.А. Ширяева, Д.Г. Филатова, **В.Б. Барановская**, Ю.А. Карпов. Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-

- эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том 79, 2013, № 8, стр. 3-7
17. M. S. Doronina, O. A. Shiryayeva, D. G. Filatova, A. M. Petrov, O. A. Dal'nova, V. **B. Baranovskaya**, Yu. A. Karpov. Sorption atomic emission determination of As, Bi, Sb, Se, and Te in recyclable metal-containing raw material // *Inorganic Materials*. December 2014, Volume 50, Issue 14, pp 1426-1430
18. В. В. Еськина, О. А. Дальнова, **В. Б. Барановская**, В. А. Филичкина. Сорбционно-атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра анализ выбросов токсичных элементов мусоросжигательного завода // *Журнал аналитической химии*. Том 70, 2015, № 10, с. 1083–1086
19. Ю.А. Карпов, **В.Б. Барановская**. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, № 8, с. 1989 – 1995.
20. Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**, Ковалев И.Д. Анализ высокочистых веществ – от рекордов к повседневной практике // *Цветные металлы*, 2015, № 11, с. 52 – 55.
21. Кошель Е.С., **Барановская В.Б.**, Губанова Т.Ю. Прямой атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением иттрия, гадолиния и неодима // *Заводская лаборатория. Диагностика металлов*, № 12, с. 13-18
22. Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**, Лолейт С.И., Беляев В.Н., Орлов В.В. Аналитический контроль вторичного металлосодержащего сырья // *Цветные металлы*, 2015, № 12, с. 30 – 34.
23. Еськина В.В., Дальнова О.А., Турсунов Л.Х., **Барановская В.Б.**, Карпов Ю.А. Определение натрия в высокочистом графите методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения и непрерывным источником спектра // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2016, № 1, с. 5-7.
24. Доронина М.С., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.** Современные методы пробоподготовки возвратного металлосодержащего сырья (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2016, № 3, с. 5-12.
25. Доронина М.С., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.** Комбинированные методы анализа возвратного металлосодержащего сырья (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2016, № 4, с. 5-12.
26. Vasilina V. Eskinina, Olga A. Dalnova, Daria G. Filatova, **Vasilisa B. Baranovskaya**, and Yuri A. Karpov. Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S, N-containing sorbent with subsequent their determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*, Volume 159, 2016, Pages 103–110 DOI:10.1016/j.talanta.2016.06.003
27. Доронина М.С., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**, Лолейт С.И. Возвратное металлосодержащее сырье – общая характеристика и классификация для целей сертификации (обобщающая статья) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, №6, 2016, Том 82, стр. 70-80.

28. Патент 2459308 Российская Федерация.20.08.2012. Устройство ввода порошка в поток плазмы Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**
29. Патент 2458489 Российская Федерация.10.08.2012. Двухструйный дуговой плазматрон. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А., Карпов Ю.А., **Барановская В.Б.**
30. Решение о выдаче патента по заявке на патент РФ № 2014137658 от 18.09.2014 Способ получения сорбента редкоземельных металлов. Дальнова О.А., Дальнова Ю.С., **Барановская В.Б.**, Тертышный И Г., Донцова Г. А., Хуснутдинов О. Р. от 12.02.2016
31. Решение о выдаче патента по заявке на патент РФ № 2014149568 от 09.12.2014 Способ интенсификации сорбции благородных металлов с помощью нанодисперсного сорбента. Дальнова О.А., **Барановская В.Б.**,Еськина В.В., Дальнова Ю.С.,Дальнова Н.А., Донцова Г.А. от 15.03.2016