

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности "Гиредмет"

На правах рукописи



Барановская Василиса Борисовна

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

02.00.02- Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2016

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1 Современная аналитическая химия редких и благородных металлов - возможности, ограничения и перспективы развития.....	13
1.1 Редкие и благородные металлы – неотъемлемая часть научно-технического прогресса.....	13
1.1.1 Значение и масштабы применения редких и благородных металлов.....	14
1.2 Развитие методов аналитической химии в производстве чистых редких и благородных металлов.....	24
1.2.1 Основные этапы создания методов химического анализа сырья и материалов на основе редких и благородных металлов.....	24
1.2.2 Стандартизованные методы анализа редких и благородных металлов.....	33
1.2.2.1 Стандартизованные методы анализа редких металлов и материалов на их основе.....	34
1.2.2.2 Стандартизованные методы анализа благородных металлов и материалов на их основе.....	44
1.2.3 Современные направления дальнейшего развития исследований в области анализа чистых редких и благородных металлов.....	51
1.3 Возвратное металлсодержащее сырье (ВМС) как важный сегмент производства редких и благородных металлов.....	59
1.3.1 Возвратное металлсодержащее сырье в производственно-экономической и экоаналитической перспективе.....	59
1.3.2 Источники образования, состав и классификация возвратного металлсодержащего сырья.....	61
1.3.3 Аналитический контроль возвратного металлсодержащего сырья..	79
1.4 Заключение по Главе 1 и постановка задачи исследования.....	104

Глава 2 Методологический подход к комбинированию методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья.....	107
2.1 Общий подход к комбинированию аналитических методов.....	107
2.1.1 Выбор объектов исследования.....	108
2.1.2 Подходы к определению примесного состава чистого вещества....	109
2.1.3 Подходы к определению ценных, сопутствующих и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье.....	111
2.1.4 Виды эффекта комбинирования.....	114
2.2 Выбор аналитических методов для их последующего комбинирования.....	115
2.2.1 Выбор аналитических методов для высокочистых веществ.....	134
2.2.2 Выбор аналитических методов для возвратного металлсодержащего сырья благородных и редких металлов.....	146
2.3 Подход к комбинированию методов для решения задач конкретных объектов.....	164
Глава 3 Создание стандартных образцов простых высокочистых веществ как прообразов элементов Периодической системы и "индивидуальных молей" с целью обеспечения метрологической прослеживаемости и контроля правильности анализа.....	172
3.1 Научные основы использования высокочистых веществ в качестве первичных образцов сравнения (эталонов) при установлении метрологической прослеживаемости в химическом анализе.....	172
3.1.1 Концепция метрологической прослеживаемости в химических (аналитических) измерениях.....	174
3.2 Методический подход к созданию стандартных образцов высокочистых веществ как основы цепочки прослеживаемости в химическом анализе.....	174
3.2.1 Оценка суммарной химической чистоты и содержания отдельных	

примесей в стандартных образцах высокочистых веществ путем комбинирования рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов анализа.....	178
3.2.1.1 Оценка суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в стандартных образцах на примере высокочистых редкоземельных металлов.....	179
3.3 Создание и аттестация серии комплектов стандартных образцов состава высокочистых веществ.....	232
Глава 4 Комбинированные методики анализа высокочистых веществ на основе редких металлов и металлосодержащего возвратного сырья с улучшенными метрологическими характеристиками.....	251
4.1 Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов - метрологическая оценка.....	253
4.2 Комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах – метрологическая оценка.....	265
4.3 Комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки – метрологическая оценка.....	277
4.4 Комбинирование твердотельных инструментальных методов для паспортизации техногенных отходов.....	285
4.5 Применение на практике разработанных методов анализа.....	291
Заключение.....	294
Выводы.....	296
Список сокращений и условных обозначений.....	299
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	300

Список литературы.....	311
Благодарности.....	330
Приложения (отдельный том)	
Приложение А	Свидетельство о метрологической аттестации «Комбинированной методики определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов»
Приложение Б	Свидетельство о метрологической аттестации «Комбинированной методики определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах»
Приложение В	Свидетельство о метрологической аттестации «Комбинированной методики определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки»
Приложение Г	Перечень разработанных индивидуальных методик спектрального и масс-спектрального анализа высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья как основы комбинированных методик анализа

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Аналитическая химия металлов - черных, цветных, редких, драгоценных, 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 металлосодержащего 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 масштабированием данной модели на другие виды металлургической продукции. С этой точки зрения в данной работе в качестве объектов исследования выбраны полярные виды металлургических материалов - высокочистые вещества и возвратное металлосодержащее 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, драгоценные 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 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.

Несмотря на принципиальные различия высокочистых веществ и возвратного сырья как объектов анализа существует общий **методологический подход**, позволяющий осуществить их химическую диагностику-это комбинирование различных методов анализа и гармонизированных с ними способов пробоподготовки, который и положен в основу настоящего диссертационного исследования.

Предложенный 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 таких 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 металлсодержащего 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 металлсодержащего 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 и на этой основе получения максимально полной и достоверной информации о химическом составе исследуемых объектов анализа.

Основные задачи работы

1. Охарактеризовать особенности выбранных объектов анализа-высокоочищенных 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-эмиссионные и масс-спектральные методики анализа высокоочищенных 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 высокоочищенных 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 высокоочищенных веществ.

5. Разработать и аттестовать комплекс комбинированных методик анализа высокоочищенных 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 новый 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 простых 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 металлосодержащего 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 металлосодержащего 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 металлсодержащего сырья с целью решения ряда актуальных технологических, научных, экологических и экономических проблем.

Глава 1 Современная аналитическая химия редких и благородных металлов - возможности, ограничения и перспективы развития

Вопросам аналитической химии редких и благородных металлов, металлосодержащего возвратного сырья посвящено большое число исследований, разработано много методик анализа конкретных объектов. Задачей данного раздела не является детальный литературный обзор по теме диссертации. Выделены обзорные, этапные и постановочные статьи в исследуемой области, обращено особое внимание на применение комбинированных методов анализа. В данном разделе работы охарактеризованы современные методы анализа исследуемых объектов, литературные и нормативные источники их описания, достигнутые характеристики, решенные и нерешенные задачи, и на основании этой информации и обобщений сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

1.1 Редкие и благородные металлы – неотъемлемая часть научно-технического прогресса

Стратегической целью социально-экономического развития России на долгосрочную перспективу является интеграция в глобальную экономику и укрепление позиций страны в мировом сообществе. Ключевую роль при этом играет переход от энергосырьевой экономики к инновационным процессам. Развитие техники и технологий сопровождается увеличением потребности в продукции, прежде всего, металлургического комплекса - металлах и сплавах во всем их многообразии.[1] Крупные достижения XX века – создание ядерной энергетики, полупроводниковой и микропроцессорной техники, освоение космоса и открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости - стали реальностью во многом благодаря вовлечению редких и благородных металлов в сферу промышленного использования. [2]

К редким металлам относят более 50 элементов Периодической системы элементов. Наиболее обоснованной является классификация редких элементов (РЭ или РМ), предложенная академиком Н. П. Сажиным. Согласно этой классификации [3] редкие металлы делятся на: легкие (Li, Rb, Cs, Be); рассеянные (In, Ga, Tl); редкоземельные (La и все лантаноиды, Sc, Y); тугоплавкие (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Re); радиоактивные (Ra и все актиноиды). Редкие неметаллы (Ge, Se, Te) выделяют в отдельную группу полупроводниковых элементов.

Термин «редкие металлы»- условное название группы. Во многом это название металлы получили в связи с малой распространенностью, рассеянностью в земной коре, трудностями извлечения из сырья и получения в чистом виде. Также к «редким» отнесены металлы относительно новые в технике, мало используемые и технически освоенные в тот период времени.[4,5] Быстрое развитие таких отраслей техники как авиация, ракетостроение, электроника, атомная энергетика привели к возникновению крупнотоннажного производства. Вследствие этого, например, для Ti, W, Mo термин «редкие» утратил свое первоначальное значение.

Благородные металлы — это золото, серебро, а также платина и остальные пять металлов платиновой группы — рутений, родий, палладий, осмий, иридий.

Редкие и благородные металлы - это почти половина элементов Периодической системы. Значение и масштабы применения этих металлов в жизни человечества постоянно возрастают.

1.1.1 Значение и масштабы применения редких и благородных металлов

Новейшие технологии, обеспечивающие научно-технический прогресс, опираются, как правило, на уникальные механические, физико-химические и другие свойства редких и благородных металлов.

Рассмотрим основные сферы применения редких металлов.

По оценке академика Е.П. Велихова, широкое применение редких металлов не имеет альтернативы в важнейших стратегических отраслях промышленности и наукоемких разработках [6]:

- ✓ германий, индий, тантал служат элементной базой опто- и микроэлектроники;
- ✓ галлий, скандий, гадолиний – мощных лазеров;
- ✓ неодим, самарий, диспрозий – нового класса постоянных магнитов;
- ✓ иттрий, лантан, стронций, висмут, таллий – высокотемпературных сверхпроводников;
- ✓ цирконий, иттрий – конструкционной керамики;
- ✓ ниобий, литий, ванадий, бериллий, рений, скандий – авиационных и космических материалов;
- ✓ цирконий, гафний – атомной техники;
- ✓ литий, бериллий, ванадий – термоядерной энергетики;
- ✓ лантан, церий, неодим и празеодим входят в состав высокотехнологичных стекол специального назначения, например, пропускающих инфракрасные и поглощающих ультрафиолетовые лучи;
- ✓ соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) применяют для создания лазерных и других оптически активных элементов в оптоэлектронике.

Основные потребители редких металлов в мире - развитые страны, располагающие передовыми технологиями. Используемые военными отраслями промышленности отдельные редкие металлы обособлены в группу стратегических, обеспечивающих экономическую безопасность и обороноспособность любого государства. Распоряжением Правительства Российской Федерации N 50 от 16.01.96 г. к стратегическим редким металлам отнесены Li, Be, Nb, Ta, РЗЭ (иттриевой группы), Zr, Ge, Re, Sc.

Электроника использует практически все редкие металлы: галлий – почти 100 % от общего потребления, германий от 30 до 50 % в разные периоды, тантал – до 50%, бериллий – около 20%, редкоземельные металлы – 5%, а также литий,

ниобий, селен, теллур, индий, цирконий, стронций и другие – от долей процента до 4-5 %.

Сверхбольшие и сверхскоростные интегральные схемы, лазеры, световоды, диоды, транзисторы, приборы инфракрасной оптики – далеко не полный перечень электронных устройств, в которых как спектр применения редких элементов, так и масштабы их потребления неуклонно расширяются.

Перспективным сектором потребления редких металлов является черная металлургия. Стремительное развитие нефтегазовой отрасли обуславливает высокий спрос на трубы большого диаметра для строительства магистральных нефтепроводов и газопроводов. Сырьем для производства трубопроводных систем являются специальные легированные стали, где в качестве добавок используют титан, молибден, ванадий, кобальт, ниобий. Легирование позволяет улучшить физико- механические свойства сталей- прочность, пластичность, коррозионную стойкость, морозоустойчивость.[1]

Используя низколегированные стали, содержащие всего 0,03-0,07% ниобия и 0,01-0,1% ванадия, можно на 30-40% снизить вес конструкций при строительстве мостов, многоэтажных зданий, газо- и нефтепроводов, геологоразведочного бурильного оборудования и т. п. При этом срок службы конструкций увеличивается в 2-3 раза.

Американская фирма "Вестингауз" разработала высокотемпературные топливные элементы на основе оксидов циркония и иттрия, которые повышают КПД тепловых электростанций с 35 до 60%. [7]

За счет внедрения энергоэкономичных осветительных приборов и электронной аппаратуры, сделанной с использованием редких элементов, предполагается сберегать до 50% электроэнергии из 420 млрд. кВт/часов, расходуемых на освещение. Созданы лампы с люминофорами мощностью 27 Вт, содержащими иттрий, европий, тербий, церий, заменяющие 60-75-ваттные лампы накаливания. Расход электроэнергии на освещение снижается в 2-3 раза. [7]

Иттрий способен резко увеличивать электропроводность алюминиевого кабеля и прочность новых керамических конструкционных материалов.

Скандий, благодаря уникальному сочетанию целого ряда своих свойств, пользуется повышенным интересом в авиационной, ракетной и лазерной технике.

[7]

Применение редкоземельных металлов (РЗМ) открыло новое направление в автомобилестроении- производство гибридных двигателей, а также электромобилей с литиевыми аккумуляторами, автомобилей на водородном топливе.[8]

Области применения РЗМ подразделяются на два сегмента [9]:

- сферы, требующие использования **неразделенных** элементов, в производстве стекла, катализаторов для нефтехимии (крекинга нефти), присадок в дизельное топливо, металлургии, производстве мишметалла для перезаряжаемых аккумуляторных батарей, полировальных порошков;

- сферы производств, использующих **разделенные** (индивидуальные) элементы – для каталитических фильтров – нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей – церий; сердечники постоянных магнитов – самарий и неодим; люминофоров, керамических конденсаторов – лантан, неодим; электроники, выращивания кристаллов и многих других целей – иттрий, европий, диспрозий, эрбий, тербий и гадолиний.

Причем, ежегодный рост потребления индивидуальных редких земель значительно опережает (от 25 до 40% в год) рост потребления неразделенных РЗМ (3-5%). Структура мирового потребления РЗМ показана на Рисунке - 1.1 (по данным «Rhodia Electronics & Catalysis», «Metall Rare Earth»).

Цены на РЗМ имеют широкий диапазон: от близких к самым дешевым цветным металлам (свинцу и цинку) до приближающихся к золоту и металлам платиновой группы. [10] Цены на первичную неразделенную редкоземельную продукцию (РЗМ-концентрат 96-98 %) за последние 5-7 лет возросли в 3-4 раза и достигли 10-15 долл./кг.



Рисунок 1.1 - Структура мирового потребления РЗМ [9]

Произошло это благодаря технической политике Китая – мирового лидера производства и потребления РЗМ. Обладая уникальными запасами РЗМ, Китай в последние годы резко снизил долю экспорта первичных дешевых редкоземельных концентратов и существенно увеличил мощности по их разделению на индивидуальные РЗМ, стал мировым лидером в производстве более дорогих продуктов, товаров и многих изделий для всех современных сфер использования РЗМ. Хотя мировой рынок РЗМ до сих пор остается нестабильным (с ценовыми колебаниями), рост потребления и ценовой рост в последние 5–7 лет очевиден. Цены на разделенную редкоземельную продукцию составляют от десятков до нескольких сотен (иногда тысяч) долл. за кг продукции, потребление растет на 30–50% ежегодно.

Таким образом, значение редких металлов в современной технике трудно переоценить. Разнообразие сфер использования предопределяют непрерывное расширение номенклатуры применяемых редких металлов, их сплавов и соединений.

Схожую тенденцию можно наблюдать и относительно благородных металлов, теоретический и практический интерес к которым не ослабевает благодаря не только их естественным уникальным свойствам, но и той роли, которую они играли и продолжают играть в экономике различных стран мира.

Стратегическое значение благородных металлов для России, одного из крупнейших в мире производителей платины и платиноидов, золота, серебра определяется не только формированием доходной части бюджета, пополнением золотовалютных резервов - Золотого запаса, Государственного фонда благородных металлов и благородных камней, Алмазного фонда, а также потребностями различных отраслей промышленности.

В электротехнической промышленности из благородных металлов изготавливают контакты с большой степенью надёжности (стойкость против коррозии, устойчивость к действию образующейся на контактах кратковременной электрической дуги). В технике слабых токов при малых напряжениях в цепях используются контакты из сплавов золота с серебром, золота с платиной, золота с серебром и платиной. Для слаботочной и средненагруженной аппаратуры связи широко применяют сплавы палладия с серебром (от 60 до 5 % палладия). Представляют интерес металлокерамические контакты, изготавливаемые на основе серебра как токопроводящего компонента. Магнитные сплавы благородных металлов с высокой коэрцитивной силой употребляют при изготовлении малогабаритных электроприборов. Сопротивления (потенциометры) для автоматических приборов и тензометров делают из сплавов благородных металлов (главным образом, палладия с серебром, реже с другими металлами). У них малый температурный коэффициент электрического сопротивления, малая термоэлектродвижущая сила в паре с медью, высокое сопротивление износу, высокая температура плавления, они не окисляются.[11]

Платиновые металлы идут на изготовление деталей, работающих в агрессивных средах — технологические аппараты, реакторы, электрические нагреватели, высокотемпературные печи, аппаратуру для производства

оптического стекла и стекловолокна, термопары, эталоны сопротивления и др. Покрытые платиной аппараты применяют при изготовлении чистых химических препаратов и в пищевой промышленности. Когда химической стойкости и тугоплавкости платины или палладия недостаточно, их заменяют сплавами платины с металлами, повышающими эти свойства: иридием (5-25 %), родием (3-10 %) и рутением (2-10 %). Примером использования благородных металлов в этих областях техники является изготовление котлов и чаш для плавки щелочей или работы с соляной, уксусной и бензойной кислотами; автоклавов, дистилляторов, колб, мешалок и др./10/

Типичная структура потребления платиновых металлов приведена в Таблице - 1.1 [2].

Таблица 1.1 - Структура потребления платиновых металлов (в %)

Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48	37
Электронная и электротехническая	4,3	43,5	1,8	-	55
Производство автомобильных катализаторов	31,6	26,5	89,5	-	-
Ювелирная	37,8	-	-	-	-
Стекольная	4,7	-	3,7	-	-
Производство тиглей	7	-	-	8	-
Нефтехимическая	2,5	-	-	-	-
Закупки инвесторами	7,2	-	-	-	-
Прочие	7,4	5,3	2,2	44	8

В медицине благородные металлы применяют для изготовления инструментов, деталей приборов, протезов, а также различных препаратов, главным образом на основе серебра. Сплавы платины с иридием, палладием и золотом почти незаменимы при изготовлении игл для шприцев. Благородные металлы применяют при лучевой терапии (иглы из радиоактивного золота для разрушения злокачественных опухолей), а также в препаратах, повышающих защитные свойства организма.

Традиционной сферой применения благородных металлов является ювелирная промышленность. В ювелирном деле и декоративно-прикладном искусстве применяют сплавы благородных металлов. Этот сегмент российской индустрии занимает серьёзные позиции на мировом рынке.

В качестве покрытий других металлов благородные металлы предохраняют основные металлы от коррозии или придают поверхности этих металлов свойства, присущие благородным металлам (например, отражательная способность, цвет, блеск и т. д.). Золото эффективно отражает тепло и свет от поверхности ракет и космических кораблей. Для защиты от внешних воздействий, а также для улучшения наблюдения за спутниками на их внешнюю оболочку наносят золотое покрытие. Золотом покрывают некоторые внутренние детали спутников, а также помещения для аппаратуры с целью предохранения от перегрева и коррозии. Благородные металлы используют также в производстве зеркал (серебрение стекла растворами или покрытие серебром распылением в вакууме). Тончайшую плёнку благородных металлов наносят изнутри и снаружи на кожухи авиационных двигателей самолётов высотной авиации. Ими же покрывают отражатели в аппаратах для сушки инфракрасными лучами, электроконтакты и детали проводников, а также радиоаппаратуру и оборудование для рентгено- и радиотерапии. В качестве антикоррозийного покрытия благородные металлы используют при производстве труб, вентилей и ёмкостей специального назначения. Разработан широкий ассортимент золотосодержащих пигментов для покрытия металлов, керамики, дерева.

Припои с серебром значительно превосходят по прочности медно-цинковые, свинцовые и оловянные, их применяют для пайки радиаторов, карбюраторов, фильтров и т. д.

Сплавы иридия с осмием, а также золота с платиной и палладием используют для изготовления компасных игл, напаяк «вечных» перьев.

Высокие каталитические свойства благородных металлов позволяют применять их в качестве катализаторов: платину — при производстве серной и азотной кислот; палладий, родий - в автомобильной индустрии; серебро — при изготовлении формалина. [12]

Как видно из приведенной обзорной информации, редкие и благородные металлы уникальны по своей востребованности в различных отраслях промышленности и жизнеобеспечения. Однако динамика их потребления в России значительно отстает от мировой тенденции и практической необходимости. [7, 13] Можно отметить следующие основные причины этой проблемы.

Прежде всего, следует помнить, что редкие металлы не случайно названы редкими, их содержания в минеральном сырье, горных породах, почвах, водных ресурсах малы или чрезвычайно малы. При этом отечественные месторождения отличаются большой полиметалльностью. Кроме того, российские месторождения, обладающие потенциальными возможностями по добыче, находятся в районах со сложными климатическими условиями. Поэтому уже на начальных стадиях поиска и получения редких металлов встают проблемы их обнаружения, оценки запасов, отделения их от сопутствующих компонентов и последующего извлечения. Эти исследования требуют значительных усилий, средств и времени. Таким образом, уже на первых шагах получения редких металлов возникают препятствия на пути их широкого применения

Другим препятствием является то, что свои уникальные свойства редкие металлы проявляют только в химически чистом состоянии. Поэтому для достижения поставленной цели - получения материала с заданными свойствами

необходима его химическая очистка от сопутствующих компонентов, элементов - химических аналогов, газообразующих элементов (кислород, водород, азот, углерод, сера), а также примесей представляющих практически всю Периодическую систему. Причем, содержания регламентируемых элементов могут находиться в интервале от 100% до 10^{-7} - 10^{-8} % масс. Это обстоятельство существенно осложняет и удорожает технологии получения таких материалов.

Но наиболее существенной причиной низкого потребления редких и благородных металлов является ориентация технической политики в стране на экспортно- сырьевую стратегию, вкупе с недостаточной развитостью наукоемких сфер промышленности, технологий, приборостроения.

Развитие экономики России, ее инновационное развитие и превращение в одну из ведущих экономик мира потребует использования новых технологий, материалов и идей. Основная задача сегодня - это уход от ресурсно-ориентированной модели развития. А благородные металлы наряду с редкими металлами являются базой развития ведущих отраслей химии, нефтехимии, автомобильной индустрии, электроники, ювелирной промышленности.

Многообразие редких и благородных металлов, их соединений и сплавов, с одной стороны, обеспечивает возможность достижения самых разных и необычных свойств, а с другой стороны требует столь же многообразных и всеобъемлющих методов исследования. Технологические процессы включают в себя переработку минерального и вторичного сырья, получение полупродуктов, концентратов, лигатур, производство сотен видов конечной продукции. И на каждом переделе при выпуске любого вида продукции необходимо определять все регламентируемые компоненты химического состава (матричные, легирующие, сопутствующие, примесные). Таким образом, можно констатировать факт, что для исследования и производства материалов на основе редких и благородных металлов, исходных продуктов для их получения необходим комплекс аналитических методов, позволяющих определить в указанных

материалах практически все элементы Периодической системы при их содержаниях от нанопримесей до макросодержаний.

1.2 Развитие методов аналитической химии в производстве чистых редких и благородных металлов

1.2.1 Основные этапы создания методов химического анализа сырья и материалов на основе редких и благородных металлов

Состояние и развитие методов аналитической химии высокочистых веществ в разные временные периоды было охарактеризовано в ряде обзорных статей [14-17]

Возникновение в 30-х годах прошлого века новых отраслей промышленности (редкометаллической, авиационной, нефтехимической и т.п.), не обеспеченных надежными методами аналитического контроля, поставило перед аналитической химией задачу разработки множества методик анализа соответствующих материалов. Увеличивающийся объем промышленного производства требовал точных и экспрессных методов контроля качества материалов, как в процессе производства, так и при выпуске готовой продукции.

В период становления металлургической отрасли редких металлов в 50-х годах XX века усилия химиков-аналитиков были направлены, главным образом, на определение редких элементов в минеральном сырье и промежуточных продуктах химико-металлургических производств. С повышением требований к чистоте продукции важным стало определение микропримесей в чистых редких металлах, их соединениях и полупроводниковых материалах. В ряде случаев разработка методов определения микропримесей в ультрочистых материалах была не менее сложной, чем разработка технологических способов их получения.[3]

Титриметрические методы были одними из распространенных аналитических методов, применяемых для анализа сырья и полупродуктов редких металлов, например, ферриперидатное определение лития в силикатных рудах; арсенатное определение бериллия в минералах, концентратах и сплавах; определение титана в ферротитане и титано- никелевой лигатуре; определение германия в промышленных концентратах и др. Большое практическое значение имели *комплексометрические* методы определения галлия, индия, таллия, скандия, тория, циркония и некоторых других элементов.

Для редких элементов особенно характерна их малая концентрация в сырье при очень сложном минералогическом составе руд или промышленных отходов, содержащих редкие элементы.[18] Поэтому основной проблемой анализа в первый период развития отечественной промышленности редких металлов было определение их низких концентраций в присутствии высоких концентраций распространенных элементов. В соответствии с этим главным методическим направлением при разработке химических методов анализа было использование высокоизбирательных и чувствительных цветных реакций. [19]

Введение ускоренных *фотометрических (колориметрических)* методов анализа взамен трудоемких и длительных весовых и объемных привело к коренному перевороту в аналитической химии многих редких элементов и особенно ниобия, тантала, титана и вольфрама. Особое значение спектрофотометрические методы получили при контроле чистоты редких металлов. В число элементов-основ, для которых были разработаны спектрофотометрические методы определения примесных элементов вошли бериллий, галлий, индий, таллий, кремний, германий, титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, мышьяк, сурьма, висмут. Созданные методики ввиду их сравнительной простоты нашли самое широкое применение в производственных лабораториях для контроля качества металлов различной степени чистоты при содержании примесей на уровне от 10^{-1} до 10^{-5} % масс.[20]

Спектрофотометрические методы использовали также для определения малых количеств многих редких элементов: бериллия в вольфраме и его сплавах, галлия, индия, таллия, РЗЭ и германия в разнообразных объектах; титана в горных породах, рудах, сплавах, в металлическом вольфраме и цирконии и т.д. Для определения высоких содержаний редких элементов с высокой точностью практическое значение имел метод дифференциальной спектрофотометрии – его применяли для определения титана, тантала и рения.[21,22]

При контроле состава сырья, полупродуктов и конечной продукции предприятий промышленности редких металлов и полупроводниковых материалов нашли применение отличающиеся большой избирательностью и сравнительно высокой чувствительностью *полярнографические* методы анализа. Классическая полярнография использовалась, например, для определения ртути, индия, галлия, европия, иттербия, сурьмы и висмута, титана и ниобия как в рудах, так и концентратах. В том числе полярнографическим методом определяли индий в полиметаллических рудах и продуктах их переработки, титан и германий в различных материалах, ниобий в металлическом тантале материалах на его основе. [19] Усовершенствованные варианты полярнографии (такие как, например, квадратно-волновая полярнография) позволили повысить чувствительность определения примесей в высокочистых веществах на 2-4 порядка и достичь нижней границы определяемых содержаний на уровне 10^{-5} - 10^{-6} % масс. Особой ценностью отличалось полярнографическое определение неметаллических примесей в полупроводниковых материалах, которые плохо определялись другими методами.

В начале 60-х годов широкое развитие получил метод *эмиссионного спектрального анализа*. Распространению метода способствовали его отличительные свойства, такие как универсальность и многоэлементность. Не менее важна была возможность широкого внедрения метода спектрального анализа в заводских лабораториях, обеспеченных хорошо развитой промышленностью спектрально-аналитического приборостроения, созданная еще

в 1930—1931 гг. по распоряжению Г. К. Орджоникидзе и по инициативе академиков Г. С. Ландсберга и Ф. С. Рождественского.[3]

Спектральным методом определяли литий, бериллий, скандий и редкоземельные элементы, галлий, индий, таллий, германий, цирконий, гафний, ниобий и тантал в горных породах, продуктах обогащения и сплавах.

В институте Гиредмет с 1960 г. проводились масштабные исследовательские работы по аналитической химии редкоземельных элементов. Разработка методик оптико-спектрального определения РЗЭ в связи со сложностью и плохой изученностью их спектров, потребовала применения приборов с высокой разрешающей силой и составления специальных атласов спектров. К 1963 г. был обеспечен аналитический контроль, позволяющий с точностью до 10-15% и чувствительностью до 10^{-2} - 10^{-3} % масс. определять в индивидуальных редкоземельных элементах примеси других РЗЭ. Однако в связи с повышающимися требованиями эта чувствительность вскоре оказалась недостаточной. В 1964—1965 гг. начал развиваться метод концентрирования примесей с использованием *ионообменной и экстракционной хроматографии*, который обеспечил чувствительность определений в сочетании с оптико-спектральным окончанием до 10^{-5} % масс., а в сочетании с нейтронно-активационным окончанием до 10^{-8} % масс. Одновременно были получены элементы-основы чистотой на уровне 10^{-6} % масс. В 1965 г. для определения некоторых редкоземельных элементов в окислах иттрия и гадолиния начали применять быстрый прямой *люминесцентный* метод, чувствительность которого для некоторых примесей достигала 10^{-5} - 10^{-6} % масс.[23]

Большое промышленное значение всегда имели редкие тугоплавкие металлы. Высокая температура плавления и прочность при повышенных температурах играли важную роль для ракетных систем, самолетостроения и атомной техники. Спектральный анализ, позволяя определять примеси в широком концентрационном диапазоне, был востребован и в прямом варианте, и с предварительным концентрированием примесей для высокочистых образцов. В

середине 70-х годов большое количество научных публикаций, обзорных материалов [24,25] посвящены методическим приемам, выбору условий, добавкам легкоионизируемых элементов и управлению химическими реакциями в электроде при прямом спектральном анализе тантала, ниобия, циркония, гафния и др. Предварительное концентрирование примесей, в основном, осуществлялось путем комплексообразования с применением разнообразных реагентов и путем отгонки матрицы. Чувствительность определения в некоторых случаях достигала 10^{-6} % масс.[25], а погрешность составляла 10-25 % отн.

Трудами академиков А. П. Виноградова, И. П. Алимарина, Ю.А.Золотова, И. В. Тананаева, чл.-корр. АН СССР Д. И. Рябчикова, академика АН УССР А. К. Бабко, профессоров Ю. А. Чернихова, В. А. Назаренко, А. К. Русанова, Н. С. Полуэктова, А. И. Бусева и других созданы многие тысячи химических и спектральных методов определения редких элементов или примесей в них и в их соединениях.

В 50-х годах начал развиваться *рентгеноспектральный* анализ. Этот метод применялся для определения редкоземельных элементов, ниобия, титана, циркония и молибдена. Особое значение метод имел для определения сходных по химическим свойствам элементов, например, для анализа смесей ниобия и тантала, циркония и гафния.[19]

Для определения щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье применяли метод *пламенной фотометрии*.[26] Он же был востребован для анализа редкоземельных элементов на содержание лантана, европия, иттербия и иттрия и определения индия, галлия, таллия в концентратах и полупродуктах производства.

Более высокой чувствительностью по сравнению с фотометрией пламени располагал *атомно-абсорбционный метод*, получивший широкое распространение в 1960-70-х годах. [20] Кроме того, этот метод позволил, в отличие от пламенной фотометрии, определять в редких металлах и материалах на их основе селен, теллур и висмут.[27]

В 1960—1965 гг. был выполнен цикл теоретических и экспериментальных работ, связанных с объективной оценкой точности и чувствительности анализа. В частности, для спектрального метода было установлено, что одна из характерных при его использовании ошибок в области малых концентраций - неточность измерения интенсивности аналитических спектральных линий. Рассматривая обнаружение спектральной линии при наличии помех как проблему выделения полезного сигнала на фоне шумов, удалось предложить некоторые пути повышения чувствительности с помощью статистического накопления полезного сигнала. На основе этой же идеи был изготовлен автоматический микрофотометр для фотометрирования предельно слабых линий. Чувствительность прямого спектрального анализа благодаря этому приему была повышена на порядок. Одновременно были предложены объективные оценки границ обнаружений элементов спектральным методом.

Серьезным достижением советских ученых в области химического анализа явились разработка и применение *активационного метода*. Физические основы этого метода позволили предположить, что с его помощью при использовании различных источников излучения для возбуждения радиоактивности и спектрометров с высокой разрешающей способностью для ее регистрации можно определять любые химические элементы в любом их сочетании с точностью и чувствительностью, недоступной другим методам анализа. Сопоставление сечений активации, вида и энергии излучения и периодов полураспада радиоизотопов всех химических элементов показало, что с помощью возбуждения искусственной радиоактивности можно рассчитывать на полную инструментализацию определений и одновременное резкое улучшение всех показателей анализа (чувствительности, точности, производительности, стоимости и т. д.).

Значительным достижением аналитической химии редких металлов с полным правом можно считать развитие *масс-спектрального (МС) метода* с целью определения примесей почти всех элементов Периодической системы с

чувствительностью до 10^{-6} - 10^{-7} % масс. Наиболее пригодными объектами для анализа масс-спектральным методом оказались чистые тугоплавкие и редкоземельные металлы (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений). [3]

Развитие методов **аналитической химии благородных металлов** во многом схоже с этапами становления аналитической химии редких металлов. Предпосылками являются та же заинтересованность промышленности в контроле сырья и готовой продукции, в анализе всего многообразия полупродуктов и готовой продукции, те же повышенные требования к универсальности, экспрессности и точности аналитических методов.

К основным аналитическим методам, применяемым для благородных металлов, их содержащего минерального сырья, материалов на их основе относятся: пробирный анализ, гравиметрия, титриметрия, электрохимические методы, спектрофотометрия и люминесценция, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с различными источниками возбуждения, рентгеноспектральная спектрометрия и масс-спектрометрия.

Пробирный анализ – один из основных классических методов определения благородных металлов. В середине XX века данный метод был наиболее распространенным и универсальным в работе аналитических лабораторий. Основными объектами анализа данным методом являлись руды и концентраты. [28-32] Способы пробирного анализа включают металлургические операции, производимые со свинцовыми соединениями в качестве коллектора для извлечения благородных металлов, но в специальных случаях могут быть использованы медь, никель, олово и др.[29] К числу достоинств метода можно отнести простоту отделения золота, серебра и металлов платиновой группы от пустой породы и сопутствующих примесей, использование больших представительных навесок при анализе проб с неравномерным распределением искомых металлов. Показатели точности метода зависят от объекта и могут

варьироваться от 5 до 35 отн.%. Дальнейшее развитие пробирного анализа происходило в направлении его комбинирования с другими методами [33-34], такими как потенциометрическое титрование [32,35], а затем и с высокочувствительными инструментальными методами в качестве способа концентрирования.

В период, когда инструментальные методы еще не получили достаточного развития, для определения благородных металлов в различных объектах широко применяли высокоточный *гравиметрический метод*. [28, 31-32, 36-39]. Неоспоримым преимуществом гравиметрического метода является его точность. Поэтому ряд методик был стандартизован на государственном уровне. Но длительность, трудоемкость и многостадийность- существенные недостатки гравиметрии.

Сопоставимым по точности, но более быстрым и менее трудоемким стал метод *титриметрии*. [40-43] Особо востребован этот метод оказался для сплавов благородных металлов. Метод дает хорошую точность результатов анализа (абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при массовой доле иридия до 10 %, не более 0,2 %, при массовой доле иридия более 10 % — не более 0,3 %, что позволило использовать этот метод в ГОСТе на данный вид продукции. [31].

Спектрофотометрические методы считались одними из самых универсальных аналитических методов до внедрения современных атомно-спектральных. Высокая чувствительность, экспрессность, широкий интервал определяемых содержаний от (сотых долей до десятков процентов), простота аппаратуры позволили разработать серию методик анализа благородных металлов и материалов на их основе и стандартизовать ряд из них. [32, 42-44]

Для высокоточного анализа сплавов благородных металлов также активно применялись *электрохимические* методы. Кулонометрическое титрование включено в национальный стандарт на методы определения золота. [45] Для платиновых металлов нашел применение способ потенциостатической

кулонометрии [32], сопоставимый по метрологическим характеристикам с гравиметрическими методами. Однако широкого применения этот метод в аналитической практике заводских лабораторий не нашел в связи с отсутствием необходимого методического обеспечения рутинных анализов. [42]

Конец 60-х годов ознаменовался активным развитием работ по *атомно-абсорбционной спектrophотометрии (ААС)*, особенно при определении золота и серебра в различных природных и промышленных продуктах. [40] Значительных успехов достигли аналитики при определении высоких содержаний платиновых металлов в техногенных продуктах (шламах, концентратах). Для бедных продуктов применяли предварительное концентрирование пробирным способом, экстракцией, соосаждением и т.д. Введение электротермической атомизации позволило значительно повысить чувствительность определяемых элементов. Пределы обнаружения золота и серебра достигли 0,001-0,002 г/т. [40] Для платиновых металлов применение атомно-абсорбционного анализа вытеснило спектрофотометрический метод./33/

Спектральный анализ использовался для определения благородных металлов в различных материалах: чистых металлах, сплавах, шламах, рудах. Благодаря своей экспрессности, многоэлементности он получил широкое распространение в исследовательских и заводских лабораториях. [46-57] Для анализа используется как прямой, так и комбинированный (химико-спектральный) методы. Прямой метод применяли в анализе богатых материалов, например аффинированных металлов, сплавов и т. д.

Поскольку чувствительность прямого спектрального метода недостаточна, при анализе бедных материалов начали применять комбинированные методы, сочетающие обогащение (пробирное, химическое, ионообменное) со спектральным определением. [31] При пробирном обогащении спектральному анализу подвергается сплав благородного металла с коллектором (свинец, серебро, медь, медь — никель, железо—никель). Комбинирование спектрального

анализа с концентрированием благородных металлов осуществлялось с использованием серусодержащих реагентов или ионообменных смол

С середины семидесятых годов революционными темпами происходит развитие и внедрение в лабораторную практику таких инструментальных методов как *рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)*. Главным достоинством этого метода являются многоэлементность и экспрессность. Необходимым условием и, фактически, главной проблемой, его применения является наличие стандартных образцов состава.

В практической работе использовали два варианта рентгеноспектрального анализа (РСА) применительно к материалам, содержащим благородные металлы: определение группы благородных металлов и сопутствующих элементов (Te, Pb, Se) в порошкообразных техногенных продуктах при содержаниях от $5 \cdot 10^{-3}$ до 70 % [32, 40] и определение благородных металлов в медно- никелевых шламах, продуктах их переработки и концентратах. Во втором варианте для построения градуировочных зависимостей применяли метод внешнего стандарта на основе реальных проб с известным составом. [40]

Активационные методы разработаны были для определения почти всех платиновых металлов. Чувствительность метода составляет 10^{-9} - 10^{-10} г для Ir, 10^{-8} г для Au и Pd, 10^{-7} - 10^{-8} для Ru и Pt. [31] Достоинствами данного метода считались возможность определения нескольких примесей из одной облученной навески после химического разделения, незначимое влияние чистоты применяемых для разделения реагентов, определение искомым элементов в ряде случаев без разложения образца.

1.2.2 Стандартизованные методы анализа редких и благородных металлов

Можно отметить ступенчатое развитие аналитической химии различных объектов. Сначала появляется интерес к тем или иным свойствам нового объекта, затем проводятся фундаментальные исследования сырья, возможных технологий,

полупродуктов и готовой продукции. Параллельно (и, как правило, опережающими темпами) создаются аналитические методы, обеспечивающие информацией указанные исследования. Каждый такой этап заканчивается разработкой технических требований к материалу и условиям его производства и контроля.

Такой этап в исследованиях и производстве редких и благородных металлов был пройден в период 50-х - 80-х годов прошлого века. К концу этого периода был создан комплекс аналитических методов и стандартов на методы анализа. Особенностью этих разработок было вытеснение химических методов физическими - атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными, ядерно-физическими и применением методов математической статистики в оценке метрологических характеристик. Эти методы сыграли огромную роль в развитии редкометаллической промышленности и промышленности благородных металлов. Они использовались для аналитического сопровождения технологических процессов и контроля качества готовой продукции.

1.2.2.1 Стандартизованные методы анализа редких металлов и материалов на их основе

Редкометаллическая продукция отличается от других видов металлургических продуктов широким ассортиментом и малыми объемами производства. Ее показатели качества оформлены в виде государственных /58/ и отраслевых стандартов технических условий. Перечень стандартов не охватывает всего разнообразия выпускаемых и применяемых материалов, содержащих редкие металлы, в том числе минерального и вторичного сырья, а также продуктов их первичной переработки. А действующие стандарты выпущены в 70-80-х годах прошлого века. С учетом высокой динамики изменения требований к материалам на основе редких металлов, современные показатели качества формируются на контрактной основе- и это приближение к мировой практике.

Стандарты на методы анализа редкометаллической продукции представлены значительно шире. Установленные в национальных стандартах методы анализа для ряда редких металлов и материалов на их основе приведены в Таблице - 1.2.

Таблица 1.2 - Стандартизованные методы анализа редких металлов, их соединений и материалов на их основе

Метод определения примесей	Основа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
АЭС с возбуждением спектров в дуге постоянного тока	Ga	Al, Bi, Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Sn, Pb, Cr, Zn	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 13637.1-93
		Cd, Pb, Zn	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 13637.2-93
	In	Ga, Fe, Cu, Ni, Sn, Pb, Tl, Zn	$7 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 12645.1-77
		Cd	$1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 12645.3-77
		Hg, Cd	$1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 12645.2-77
	Nb	Si, Ti, Fe	0,003 – 0,1	ГОСТ 18385.2-79
		W, Mo	0,002-0,05	ГОСТ 18385.6-89
		Ta	0,05-1,0	ГОСТ 18385.7-89

Продолжение Таблицы 1.2

Ti	Si, Fe, Ni	0,002-0,2 и АЭС-ИСП	ГОСТ 9853.23-96
	V, Mn, Cr, Cu, Zr, Al, Mo, Sn, Mg, W		ГОСТ 9853.24-96
Сплавы ТИТАНОВЫЕ	Al, V, Fe, Si, Mn, Mo, Sn, Cr, Ni, Zr, Cu	$5 \cdot 10^{-4} - 10,0$	ГОСТ 23902- 79
Ta	Al, V, Fe, Ca, Si, Mg Mn, Cu, Ni, Nb, Sn, Ti, Cr, Zr	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 18904.6-89
	W, Ca, Co, Cu, Mo, Na	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 18904.8-89
Mo	Al, Bi, W, Hf, Fe, Cd, Co, Si, Mn, Cu, As, Ni, Nb, Sn, Pb, Sb, Ta, Ti, Cr, Zn, Zr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ и пламенная атомно- абсорбционная спектрофотоме трия (ПААС) $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 14316- 91
Li	Mg, Mn, Fe, Al, Si, Ba	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 8775.3- 87
W	Al, V, Bi, Hf, Fe, Cd, K, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Na, Ni, Nb, Sn, Pb, Sb, Ta, Ti, Cr, Zn, Zr	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ и ПААС $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 14339.5-91

Продолжение Таблицы 1.2

	Тl	Cd, Zn	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 20997.3-81
		Al, Fe, Cu, Ni, Sn, Ag, Pb	$8 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 20997.2-81
		Hg	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 20997.1-81
Сплавы и лигатуры редких металлов	Si, Fe, Al, Ti, Ca	0,01-1,0	ГОСТ 25278.11-17- 82	
РЗМ и их оксиды	Оксиды РЗМ	$5 \cdot 10^{-3} - 1,0$	ГОСТ 23862.1-79	
РЗМ и их оксиды	Оксиды РЗМ	$5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.2-79	
Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и их оксиды	Оксиды РЗМ	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.3-79	
РЗМ и их оксиды	V, Fe, Co, Si, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.4-79	
Ce, La, Eu, Gd, Lu, Y и их оксиды	V, Fe, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn, Zr	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.5-79	

Продолжение Таблицы 1.2

	Сплавы и лигатуры редких металлов	Si, Fe, Al, Ti, Ca	0,01-1,0	ГОСТ 25278.11-82
		Fe, Mn, Cr	0,02 - 1	ГОСТ 25278.12-82
		Al	0,1 - 1	
АЭС-ИСП	Сплавы и лигатуры на основе V	Al, V, W, Fe, Mn, Mo, Nb, Ti, Cr, Zr	0,1-90,0	ГОСТ 26473.13-85
Химико-спектральный ХСА	Ga	Al, Bi, In, Cd, Co, Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ag, Cr, Zn	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 13637.3-93
		Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Ag, Zn	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 12645.4-77
	In	Tl	$7 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 12645.9-77
		Ga	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 12645.13-77
		Sn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 12645.8-77

Продолжение Таблицы 1.2

	Tl	Al, Fe, Bi, Cd, In, Cu, Mn, Ni, Pb, Ag, Zn	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 20997.4-81
		Sn	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 20997.5-81
	РЗМ и их оксиды, кроме Pr и его оксида	Оксиды РЗМ	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.7-79
	La, Ce, Yb, Lu, Y и их оксиды	Оксиды РЗМ	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.8-79
	Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и их оксиды	Оксиды РЗМ	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.9-79
	Y, La, Yb, Lu и их оксиды	V, W, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Nb, Pb, Ta, Cr, Ti	$2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.10-79
	РЗМ и их оксиды, кроме Ce и его оксида	Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$	

Продолжение Таблицы 1.2

	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.11-79
	Се и его оксид	Fe, Co, Mn, Cu, Ni	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.12-79
Метод эмиссионной и атомно-абсорбционной пламенной фотометрии	Mo	Na, K	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 2082.9-81
	Li	Na, K, Ca	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 8775.2-87
	Сплавы и лигатуры на основе V	Al, V, Fe, Si, Mn, Mo, Ti	0,1-60,0	ГОСТ 26473.12-85
	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	Na, Ca, K	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.6-79
	La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и их оксиды	Ca	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	

Продолжение Таблицы 1.2

ААС	Nb	Si	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 18385.5-89
	Ti	Pd	0,005-0,015	ГОСТ 9853.17-96
	РЗМ и их оксиды	Fe, Cu	$2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.24-79
$4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$				
Люминесцентный	La, Nd, Gd, Dy, Y и их оксиды	Оксиды Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.13-79
	La, Gd, Y и их оксиды	Оксиды Nd, Er, Sm, Eu	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.14-79
	Y	Оксиды Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.15-79
	La, Pr, Sm, Gd, Nd, Eu, Dy, Yb, Ho, Tm, Lu, Y и их оксиды	Ce, Tb	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.16-79
Активацион- ный и газоэкстракцион- ный	Ti	O	0,02-0,12 и метод восстановитель ного плавления 0,005-0,36	ГОСТ 9853.5- 96

Окончание Таблицы 1.2

	Тi и титановые сплавы		0,02-0,5 и метод восстановитель ного плавления	ГОСТ 28052- 97
	Nd, Gd и их оксиды	La, Pr, Sm, Er	$5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.18-79
	Pr и его оксид	La, Ce, Nd, Sm	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.17-79
ИМС	Sc	Be, B, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Ro, Pa, Ag, Cd, In, Sb, Te, I, Cs, Ba, La	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	ТУ 48-4-417- 87 ТУ 48-4-483- 87
Химико- активационный	Nd и его оксид	La, Pr, Sm, Eu	$5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.18-79
	Gd и оксид	Eu	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	
РФА	Nb	Zr, Mo, W, Ta	0,15-12	ГОСТ 25278.15-87

Как видно из приведенной таблицы набор стандартизованных методов анализа редких металлов чрезвычайно широк. Обобщенная информация о содержании нормативной базы методов анализа редких металлов представлена на Рисунке - 1.2. Разработка методов относится к периоду 1977-1996. Причем, к 90-м

годам относятся стандарты для титана и титановых сплавов – сказывается государственная значимость для авиационной промышленности и для галлия – налицо востребованность электронной индустрией. Для большинства остальных металлов ГОСТы на методы анализа не пересматривались в течение 20-30 лет.

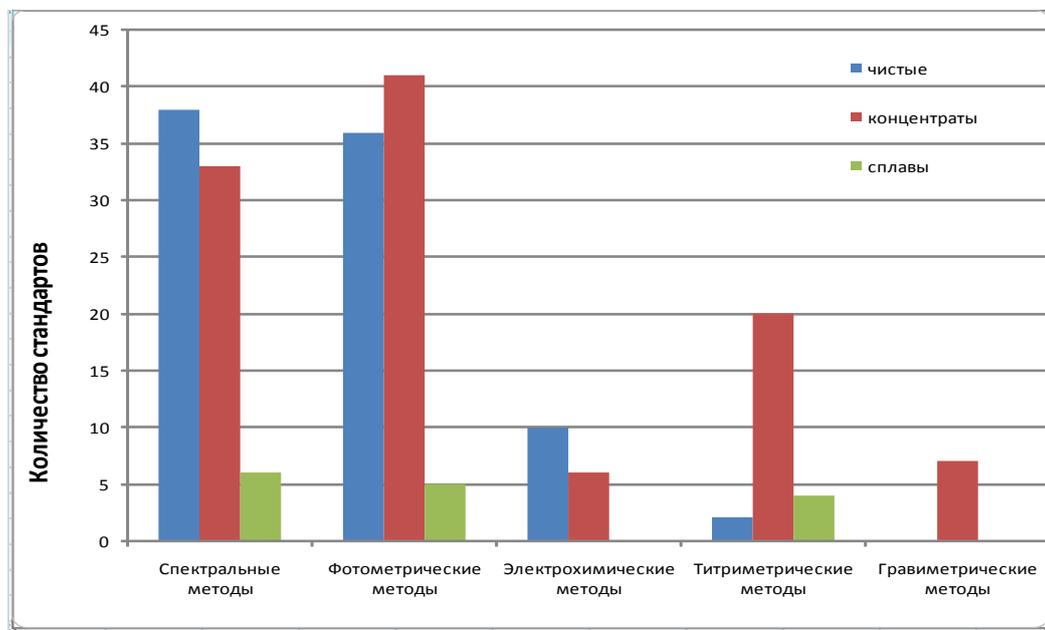


Рисунок 1.2 - Стандартизованные методы анализа редких металлов, материалов на их основе и минерального сырья

Наиболее универсальными методами анализа на протяжении многих лет остаются спектральные методы. На Рисунке - 1.3 приведены спектроскопические методы анализа редких металлов, утвержденные в качестве стандартизованных. Создание этих стандартов относится к 80-90-м годам прошлого века. Несмотря на высокое качество документов, их информативность, следует отметить значительное отставание в аппаратной части, метрологическом обеспечении и методических подходах.

Как видно из Рисунка - 1.3, современные методы, широко используемые за рубежом и в отечественных производственных лабораториях, такие как атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный, масс-спектрометрический имеют только единичное упоминание.

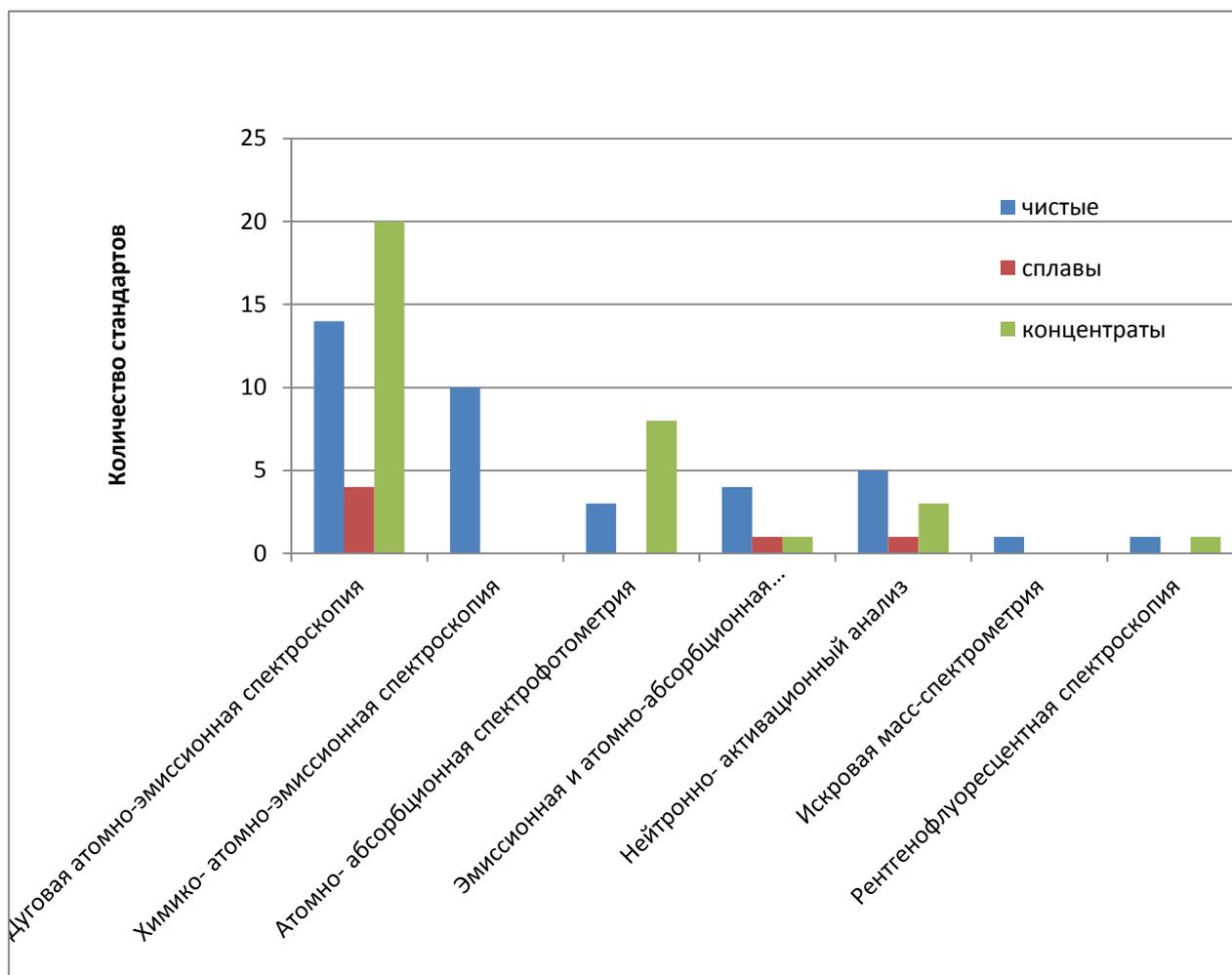


Рисунок 1.3 - Стандартизованные спектроскопические методы анализа редких металлов и материалов на их основе

1.2.2.2 Стандартизованные методы анализа благородных металлов и материалов на их основе

На методы анализа благородных металлов (золото, серебро, а также металлы платиновой группы) и их сплавов представлены более 50 стандартов. Основной фонд стандартизованных аналитических методов был сформирован до 90-го года прошлого века. Затем последовал 16-летний период стагнации и использования устаревших стандартов. И только с 2006 года мировая рыночная ситуация и конкурентная борьба привела к возрождению работ по исследованиям и

разработке новых методов анализа благородных металлов (чистых), их унификации и стандартизации . Сводная информация о методах анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе приведена в Таблице - 1.3.

Таблица 1.3 - Методы анализа чистых благородных металлов и сплавов на их основе

Метод определения примесей	Объект анализа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
АЭС с дуговым возбуждением спектра	Au	Ag, Cu, Bi, Pb, Sb, Zn, Sn, Si, Al, Pt Rh, Ni, Cr, Mn, As, Mg, Cd, Te, Fe, Pd	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.1-88
		Al, Bi, Ir, Cd, Co, Cu, Si, Mn, As, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Pb, Sb, Te, Ti, Cr, Zn, Ag, Ca, In, Ga, Mg, Fe, Ce	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009

Продолжение Таблицы 1.3

	Ag	Pt, Pd, Au, Pb, Fe, Bi, Mn, Zn, Rh, Co, Ni, Sb, As, Cu, Te	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.1- 89
	Pt	Al, Si, Mg, Ni, Pb, Bi, Mn, Cu, Ag, Ge, Fe, Au, Ir, Cd, Co, Te, Ca, Zn, Mo, Sn, Cr, As, Os, Pd, Re, Rh, Ru, Sb, Ti	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ Р 52520- 2006
		Ir, Rh, Ru, Pd, Cu, Ni, Au, Mg, Ag, Al, Si, Pb, Zn, Sn, Sb, Fe	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12226-80
	Pd	Al, Si, Bi, Mn, Fe, Au, Ir, Pt, Rh, Ru, Ca, Co, Sn, Cu, Ni, Os, Re, Pb, Ag, Te, Sb, Ti, Cr, Zn, Mg	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ Р 52951- 2008
		Pt, Ir, Ru, Rb, Rh, Au, Fe, Ni, Ag, Si, Al, Cu, Mg, Sn	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12225-80

Продолжение Таблицы 1.3

	Ir	Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Si, Fe, Al, Sn, Cu, Ba, Mg	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12223.0- 80
	Rh	Pt, Pd, Ru, Ir, Mg, Fe, Ni, Ti, Si, Au, Pb, Ag, Cu, Sn, Ba, Al	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12227.0- 76
	Ru	Pt, Pd, Au, Rh, Ni, Si, Fe, Al, Pb, Ti, Os, Sn, Ir, Cu, Mg, Ag, Ba	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12228.1- 78
	сплавы Ag - Pt	Ir, Pd, Rh, Au, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12555.2- 83
	сплавы Au - Pt	Pd, Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12562.2- 82
	сплавы Pt–Ir	Pd, Rh, Au, Fe	$1 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12559.2- 82
	сплавы Pt–Rh	Au, Si, Al, Pb, Sb, Zn, Sn, Ni, Pd, Ru, Fe, Ir, Mg, Ag, Cu	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12556.2- 82
	сплавы Pt–Ru	Pd, Au, Fe, Rh, Ir	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12554.2- 83

Продолжение Таблицы 1.3

	сплавы Pt-Pd	Rh, Ir, Au, Fe	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12553.2-77
	сплавы Pd-Au	Pt, Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12563.2-83
	сплавы Pd-Ir	Pt, Rh, Fe, Au	$1 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12550.2-82
	сплавы Pd-Ag	Pt, Rh, Ir, Fe, Au, Bi, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12558.2-78
	сплавы Au-Pd-Pt	Ir, Rh, Fe, Pb	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 12564.2-83
АЭС с искровым разрядом	Au	Al, Mn, Ni, Rh, Cr, Bi, In, Mg, Sn, Pb, Sb, Zn, Fe, Ir, Cd, Ca, Co, Ti, Si, Cu, Ag, As, Pd, Pt, Se, Te, Ga	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372-2009
	Pd	Al, Ba, Bi, W, Fe, Au, Y, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Os, Pt, Rh, Ru, Pb, S, Ag, Sb, Te, Ti, P, Cr, Zn, Zr	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ Р 54335-2011

Продолжение Таблицы 1.3

	Pt	Al, Bi, Sn, Cr, Zn, Zr, W, Fe, Ge, Au, Pd, Ir, Rh, Cd, Mo, Ca, Os, Ru, Pb, Co, Si, Sb, Mg, Ag, Mn, Cu, Ni, As, Se, Te, Ti	$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 52521- 2006
АЭС-ИСП	Au	Pb, Zn, Mn, Ni, Cu, Rh, Bi, Sb, Cr, Sn, Fe, Pt, Pd, Ag	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.2- 88
		Al, Bi, Sn, Pb, Sb, Fe, Si, Cu, Pd, Pt, Cd, Co, Ti, Mg, Mn, Ni, Rh, Cr, Zn, As, Te, Ag	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372- 2009
	Ag	Au, Fe, Pd, Zn, Cu, Rh, Co, Pt, Bi, Te, Pb, Sb, As, Ni, Mn	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.2- 89
	Pd	Al, Ba, Fe, Au, Ir, Cd, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Pt, Rh, Ru, Pb, Ag, Sb, Ti, Cr, Zn	$3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 54313- 2011

Окончание Таблицы 1.3

	Pt	Al, Bi, Fe, Au, Mn, Cu, Mo, Ru, Ag, Cr, Ir, Cd, Mg, Ni, Zn, Ca, Si, As, Sb, Sn, Pb, Pd, Zr, Rh, Te	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 52519- 2006
ААС	Au	Rh, Sb, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb, Fe, Pt, Pd, Ag, Cu, Bi	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 27973.3- 88
		Al, Si, Mg, Bi, Mn, Cu, Ni, Sn, Pd, Pt, Rh, Ag, Sb, Zn, Fe, Pb, Cr, Cd, Co, As, Te, Ti	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ Р 53372- 2009
	Ag	Au, Pt, Pd, Cu, Fe, Rh, Pb, Zn, Co, Ni, As, Te, Mn, Bi	$1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 28353.3- 89
ХСА	Os	Pt, Ir, Fe, Ni, Ru, Pd, Rh, Au, Ag, Cu, Si, Ba, Na, Al, Mg	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 12224.1- 78
РСА	Pd	Zn	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 12225-80

Для анализа данных объектов широко используются спектральные методы с различными источниками возбуждения, титриметрические и гравиметрические.

Часть пересмотренных стандартов (а это 20 % от общего числа документов) соответствует по аппаратурным, методическим и метрологическим параметрам современным требованиям (в том числе, международным). Но большая группа стандартизованных методик, по – прежнему, действующих, основана на работе с устаревшим оборудованием, основным и вспомогательным, и содержит в качестве основного метрологического критерия «размах». [42]

Для оперативного контроля точности результатов химического анализа сырья и материалов, содержащих золото и серебро, рекомендуется использовать стандартные образцы разных уровней: государственные (ГСО), отраслевые (ОСО), предприятий (СОП). В некоторых методиках оперативный контроль точности вообще не предусмотрен. В стандартах отсутствуют рекомендации по действиям аналитика, результаты которого значительно расходятся с паспортным содержанием стандартного образца. Кроме того, ничего не сказано о номенклатуре государственных стандартных образцов, необходимой для работы со стандартизованными методиками.

Наиболее показательным моментом является развитие методов спектрального анализа: с дуговым, искровым и плазменным источниками возбуждения. Индустрия благородных металлов заинтересована в точных, экспрессных и универсальных методах анализа. Можно спрогнозировать дальнейшее развитие стандартизованных методов анализа именно в этом направлении.

1.2.3 Современные направления дальнейшего развития исследований в области анализа чистых редких и благородных металлов

Исследования, составляющие современный этап аналитической химии чистых редких и благородных металлов, имеют два основных направления.

Первое направление связано, как правило, с развитием исследований традиционных химических и физико-химических методов применительно к

определению малого числа элементов в отдельных объектах. Эти методы представляют академический интерес и мало пригодны для практического использования.

Второе направление обусловлено тенденцией научно-технического прогресса в области материаловедения - новыми областями применения редких и благородных металлов (например, в волоконной оптике), производством высокочистых веществ, сплавов и соединений со специальными свойствами, высокими требованиями к качеству этих материалов и, соответственно, к метрологическим характеристикам применяемых методов анализа. В данной области прерогатива остается за многоэлементными методами, способными одновременно обеспечить высокую точность, чувствительность, универсальность и метрологическую прослеживаемость. [59]

Современное состояние дел в области аналитической химии высокочистых веществ отражено в коллективной монографии «Высокочистые вещества и материалы», подготовленной к публикации Институтом химии высокочистых веществ РАН (ИХВВ РАН) при поддержке Научного совета по химии высокочистых веществ РАН.

Характеристикой чистоты вещества общепринято считать полный элементный состав. Сложность определения отдельных групп элементов различна. Традиционно к наивысшей категории трудности относят определение газообразующих примесей, затем следуют элементы, широко распространенные в окружающей среде, элементы-аналоги основы и наконец, все остальные.[60] В данной работе мы не будем рассматривать методы определения газообразующих примесей- это отдельная и специфичная тема для обсуждения. Следует отметить только, что основной метод определения газообразующих примесей-высокотемпературная реакционная или прямая экстракция в вакууме или в потоке газа-носителя – применительно к анализу веществ высокой чистоты и материалов на их основе требует обеспечения процедуры анализа операциями очистки поверхности пробы и других мер, способствующих снижению поправки

контрольного опыта для достижения требуемых значений чувствительности определения. Альтернативным вариантом, менее распространенным, но позволяющим достигнуть рекордных показателей чувствительности определения газообразующих примесей (0,01-0,001 ppm для кислорода и углерода, 0,01-0,0001 ppm для азота) являются активационные методы анализа.

Основными методами анализа чистых и высокочистых веществ являются:

1. ядерно- физические методы (нейтронно- активационный анализ, анализ на заряженных частицах, гамма-квантах и др.)
2. масс-спектрометрия с различными источниками ионов- с электронным ударом, индуктивно связанной плазмой, искровой и ядерной ионизацией, с тлеющим разрядом и другие;
3. атомно- спектральные методы (атомно-эмиссионный и атомно- абсорбционный анализ).

Наиболее доступными и широко распространенными методами анализа материалов на основе высокочистых веществ являются атомно-спектральные методы различной конфигурации и масс-спектральные с разными источниками ионизации, обладающие низкими пределами обнаружения и многоэлементностью.

В первую очередь, следует отметить прогресс в развитии масс-спектрометрии. Масс-спектральный метод анализа является одним из наиболее распространенных и востребованных методов аналитического контроля, особенно в металлургии цветных и благородных металлов. Сочетание уникальных аналитических характеристик, таких как высокая чувствительность, точность, широкий диапазон определяемых содержаний, экспрессность, информативность и надежность, возможность определить изотопный состав вещества отличает этот метод от многих других передовых аналитических методов.

Метод масс-спектрометрии основан на образовании ионов из элементов, составляющих пробу, и определении их массы по отклонению в магнитных и электрических полях. На сегодняшний день существует несколько вариантов

источников ионов для масс-спектральных методов: искра, тлеющий разряд, индуктивно-связанная плазма.

Этот метод интересен, прежде всего, своей фундаментальной основой – измерением отношения массы образовавшегося в источнике иона к его заряду. Т.е. по сути своей масс-спектрометр – это сверхчувствительные весы. Во-вторых, масс-спектр, как правило, значительно проще, чем у атомно-спектральных методов анализа. В-третьих, это многоэлементный метод, охватывающий практически все элементы Периодической системы. В-четвертых, это возможность изотопного анализа. Именно в масс-спектрометрии наблюдается наибольший прогресс аналитического приборостроения. В большой степени это относится к масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Этот метод универсален, он обладает высокой чувствительностью, у него простая градуировка по жидким растворам. Поэтому метод нашел широкое применение. Однако, следует учесть, что при растворении пробы и разбавлении раствора наблюдаются дополнительные источники погрешностей. Следовательно, самое пристальное внимание в развитии этого метода нужно уделить разработке методики анализа.

Оптимальным методом определения полного примесного состава высокочистых веществ является твердотельная масс-спектрометрия высокого разрешения с искровым (лазерным) источником ионов и тлеющим разрядом. Искровая (лазерная) масс-спектрометрия позволяет одновременно определить содержание более 70 примесных элементов с пределами обнаружения на уровне 10^{-6} - $10^{-7}\%$. Поверхностные загрязнения удаляются предварительным обескисливанием пробы в высоком вакууме перед анализом.

В тяжелых основах группы РЗЭ (La – Lu) нижняя граница определения примесей элементов массой ниже 65 а.е.м. (от Li до Cu) будет находиться в интервале от 1 до 5 ppb. Для других элементов Периодической системы она будет в интервале 5 – 20 ppb. Названные нижние границы относятся к случаям анализа особочистых монокомпонентных материалов.

Недостатками искровых масс-спектрометров является необходимость использовать фотопластинку в качестве детектора, низкую точность при высокой чувствительности, устаревшие конструкции приборов.

Более современным и высокочувствительным является масс-спектрометр с ионным источником в виде тлеющего разряда (МСТР). Эти приборы обладают рекордной чувствительностью до 10^{-9} %.

Однако метод МСТР требует специально подготовленных образцов определенной формы, он не всегда пригоден для анализа непроводящих материалов. Можно констатировать, что наука и производство высокочистых веществ всего мира остро нуждаются в разработке нового, возможно, искрового твердотельного масс-спектрометра, позволяющего реализовать огромные потенциальные возможности этого перспективного метода.

И все таки, в настоящее время метод масс-спектрометрии (МС) с использованием индуктивно связанной плазмы (ИСП) в качестве источника ионов является одним из основных методов анализа элементного и изотопного состава чистых веществ.

Введение в аналитическую практику в 80-х годах индуктивно связанной плазмы как источника ионов в сочетании с квадрупольным анализатором привело к резкому росту работ в области масс-спектрометрии. К настоящему времени метод МС-ИСП занимает ведущее место в этой области. Большая часть неорганических материалов может быть легко растворена в соответствующих кислотах и последующий анализ растворов методом МС-ИСП достаточно прост. Основное преимущество этого пути – возможность использования в качестве образцов сравнения не стандартные образцы этих же основ, а многоэлементные стандартные растворы, т.е. растворы с известным содержанием определяемых элементов. Кроме того, даже при отсутствии каких-то элементов в этих стандартах, содержание элементов в анализируемом растворе может быть достаточно точно оценено с использованием кривой зависимости чувствительности масс-спектрометра от массы определяемого элемента (как

правило, погрешность определения не превышает 10-20 % отн.) В последние годы при анализе различных объектов все чаще используют сочетание МС-ИСП с методами пробоотбора не требующими растворения анализируемого образца. К таким методам относится прямой ввод образца в плазму, использование электротермического испарения для образцов в виде суспензии, использование искрового пробоотбора для токопроводящих образцов и использование лазерного пробоотбора для распыления как проводников, так и всевозможных изоляторов.

Высокие аналитические характеристики метода МС – ИСП обусловлены источником ионизации, работающем при атмосферном давлении и обеспечивающем эффективную ионизацию большинства элементов. Преимущество ИСП как ионного источника в сравнении со стандартными (твердотельным (искровым), термическим) состоит, прежде всего, в расширении динамического диапазона определяемых концентраций (до 8-9 порядков (в традиционных вариантах – 4-5 порядков)), а также возможности анализа растворов, что решает проблему, связанную с гомогенностью пробы, поступающей в источник ионов. Кроме того, использование растворов обеспечивает высокую прецизионность результатов измерений, простоту приготовления образцов для градуировки и экспрессность анализа

Следует отметить, что реализовать на практике возможности метода МС - ИСП удастся далеко не всегда. Это связано, по крайней мере, с тремя ограничениями:

- неконтролируемое загрязнение на стадии растворения образцов;
- матричный эффект;
- спектральные интерференции.

Достоинства и ограничения метода МС - ИСП применительно к анализу высокочистых материалов подробно рассмотрены в обзорной статье [А.65] и ряде монографий, упомянутых в ней.

Основные методические приемы использования этого метода можно разделить на три группы: применение методов прямого анализа твердого образца

(лазерная абляция или ввод образца в виде суспензии); предварительное переведение анализируемого образца в раствор; предварительное отделение определяемых элементов от основы. Все три направления имеют определенные достоинства и недостатки и представлены в литературе достаточным количеством оригинальных работ. Но в практической аналитике наибольшее распространение получил вариант МС -ИСП анализа с предварительным переведением анализируемого образца в раствор. Использование концентрирования и разделения (дистилляции, хроматографии, соосаждения, экстракции и др.) позволяет устранить проблему мешающего влияния матрицы и в большинстве случаев улучшить чувствительность, но, как правило, это длительная процедура, требующая высокой квалификации специалиста и способная создать проблему дополнительного загрязнения пробы.

Зачастую метод МС – ИСП применительно к многоэлементному анализу высокочистых веществ дополняется методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для определения примесей малораспространенных элементов на уровне 10^{-4} % масс. и ниже применяется масс-спектрометрия, для определения широкого круга распространенных элементов на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % масс. эффективно использование АЭС-ИСП [61]

Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ переживает, фактически, второе рождение благодаря кардинальному обновлению приборной базы, появлению спектрометров с полупроводниковой, фотодиодной регистрацией, стабилизированными источниками возбуждения, высоким разрешением, программным и информационным обеспечением. На уровне содержаний примесей 10^{-3} - 10^{-4} % масс. прямой дуговой анализ позволяет определять примесный состав чистых веществ и материалов уверенно, чему способствует многолетний опыт, помноженный на новое оборудование.[62] Анализ твердых чистых веществ с большей чувствительностью требует применения таких приемов, как фракционное испарение [63], введение добавок - носителей и предварительное разделение матрицы и определяемых примесей с

дальнейшим их концентрированием [64]. Эти приемы широко используются в лабораториях ИХВВ РАН, институте «Гиредмет», Институте неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН.

Применение таких методов как рентгеноспектральный, рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный для анализа высокочистых веществ и материалов носит эпизодический характер и сопровождается необходимым химическим преобразованием пробы в виде концентрирования искомым примесей.[65]

При всей очевидной важности методов аналитической химии для контроля качества любых веществ и материалов, применительно к проблеме высокочистых веществ они имеют особое значение. Обусловлено это тем, что анализ таких веществ выполняется на грани возможного, когда полезные аналитические сигналы – носители информации сравнимы с флуктуациями фона. Особенности метрологического обеспечения этих методов - исследование и оценка пределов обнаружения и определения с учетом инструментальных помех, фона, поверхностно - внесенных загрязнений, а также правильность анализа при определении малых и сверх малых содержаний. Возможность выделения избранного свойства, надежность очистки полезного аналитического сигнала от помех зависят: от выбора аппаратуры, методического, метрологического и математического обеспечения. Успехи в аналитическом приборостроении обеспечили возможность применения чисто инструментальных методов анализа без химического преобразования пробы. Но в таком экстремальном виде анализа как анализ высокочистых веществ именно химическое преобразование пробы (разделение и концентрирование) в оптимальную для данного метода аналитическую форму позволяет достигнуть максимально возможных метрологических параметров.

1.3 Возвратное металлсодержащее сырье (ВМС) как важный сегмент производства редких и благородных металлов

1.3.1 Возвратное металлсодержащее сырье в производственно-экономической и экоаналитической перспективе [А.109]

Стремительный прогресс во всех сферах материального потребления требует увеличения производства металла. Развитие техники повлекло за собой кардинальное расширение применения цветных, редких и благородных металлов, их сплавов и соединений. Однако увеличение их производства из рудного сырья сопряжено со значительными трудностями: ограниченностью и невосполнимостью запасов руд многих металлов; снижением содержания металла в минеральном сырье [66]; большими капитальными затратами на разработку новых месторождений; образованием техногенных отходов, оказывающих негативное влияние на экологию [67].

В современном производстве металлов с каждым годом усиливается роль возвратного металлсодержащего сырья (ВМС) [68]. Термин «возвратное сырье» пока не является общепринятым. Чаще используются такие термины как вторичное сырье (лом и отходы того, что ранее было в употреблении) и техногенное сырье (отвалы, шлаки, шламы, хвосты, в первую очередь, горно-металлургического производства). В данной работе мы предпочли термин «возвратное сырье», который представляет собой обобщающее понятие, включающее в себя вторичное и техногенное сырье и самим названием дающее понять, что это сырье пригодно для дальнейшего использования.

Пропорционально увеличению металлофонда растет количество амортизационного лома, отходов производства, таких как пиритные огарки, тонкие фракции пыли доменных печей, богатые по содержанию ценных компонентов шлаки цветной металлургии, отходы химической промышленности и т.д. На машиностроительных и обрабатывающих предприятиях образуются

десятки тысяч тонн стружки и другие отходы. Произошло сокращение арсеналов военной техники и, как следствие, скачкообразное увеличение количества лома и отходов этой техники.

Остановка и ликвидация нерентабельных производств привели к образованию на их месте многих сотен тысяч тонн ВМС. Накопленный массив техногенного сырья на обширных территориях представляет серьезную экологическую опасность – содержащиеся в нем соединения токсичных элементов (ТЭ) оказывают негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Так, As, Cd, Sb, Se, Te, Вi и их соединения переменного состава в результате накопления во внешней среде представляют реальную антропогенную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Контроль содержания экотоксичных элементов также необходим при переработке и трансграничных перевозках вторичного сырья и регулируется соответствующими нормативами [69,70].

Итак, в результате многолетней добычи и переработки руд при производстве черных и цветных металлов образовались горы ВМС, содержащего множество ценных компонентов. Образовавшиеся отходы, с одной стороны, наносят огромный вред окружающей среде, а с другой – представляют собой ценнейшие ресурсы, превосходящие природные источники по содержанию полезных компонентов в сотни и тысячи раз [71]. Переработка лома и отходов позволяет вернуть металл в производственный цикл.

В настоящее время наряду с традиционными видами отходов, содержащих благородные металлы (бытовой и технический лом, шлифовальные порошки, металлургические шлаки и др.), в переработку вовлекают все большие количества вторичных материалов, характеризующихся значительной долей других ценных компонентов: цветных и редких металлов [72, 73]. Комплексная переработка возвратного металлосодержащего сырья с извлечением не только благородных, но цветных, редких и черных металлов позволяет усилить экономическую и экологическую целесообразность технологического процесса.

Неотъемлемой и важнейшей информационной составляющей оценки качества ВМС является аналитический контроль и сертификация на его основе. В деле переработки ВМС сертификация играет особую роль- фактическая стоимость сырья, выбор технологии переработки, оценка рентабельности производства кардинально зависят от данных аналитического контроля по химическому составу сырья. А для того, чтобы выбрать рациональные методы контроля и обеспечить их эффективность, установить перечень контролируемых компонентов необходимо знать источники образования ВМС и провести его классификацию. Вся эта работа предшествует процедурам сертификации по химическому составу.

1.3.2 Источники образования, состав и классификация возвратного металлсодержащего сырья

К возвратному металлсодержащему сырью относятся отходы изделий, предназначенные для дальнейшей переработки (например, электронный лом, дезактивированные автомобильные катализаторы, контейнерные материалы); отходы горного, обогатительного, металлургического и других видов производств, пригодные и рентабельные по количеству и качеству для дальнейшего его использования (хвосты, шлаки, шламы, растворы).

Возвратное сырье накапливается не только в сферах применения изделий и материалов, но и при осуществлении технологических процессов обрабатывающих предприятий (в виде брака, отходов производства).

Источниками возвратного металлсодержащего сырья, содержащего цветные, редкие и благородные металлы, являются металлургическая, химическая, электротехническая, радиотехническая, электронная промышленность, машиностроение и различные предприятия военно-промышленного комплекса (Таблица - 1.4) [74-81].

Таблица 1.4 - Основные источники получения вторичных металлов

Сфера производства	Виды отходов
Горнодобывающая	Гравитационные концентраты, концентраты россыпных месторождений, очистное оборудование, продукты переработки промышленных руд – отходы обогащения (терриконы угольных шахт и разрезов; отвалы рудников и карьеров сульфидных руд цветных металлов; отвалы рудников и карьеров оксидных и силикатных руд черных и легирующих металлов; шламо- и хвостохранилища горнообогатительных фабрик), отходы производства (шлаки, шламы, пыли, кеки, илы, съемы, золы) и др.
Металлургическая	Отходы металлургического передела (шлаки, съемы, сплесы и др.); отходы прокатного передела (обрезь концов, стружка, опилки, окалина и др.); отходы литейного производства (литники, прибыли, съемы, сплесы и др.); отходы механической обработки литья, прессованных изделий, поковок и т.д. (стружка, высечка, обрезь, облой и др); отходы производства оцинкованного железа

Продолжение Таблицы 1.4

	и белой жести (обрезь, изгарь, зола и др.); отходы процессов горячего и электролитического покрытия (изгарь, шламы)
Электронная	«Электронный лом» – лом и отходы электронной, радио- и электротехнической промышленности: порошки, обрезь, контактные щетки, нестандартные детали, печатные платы, монтажные схемы, контакты, мишени, др. виды лома, пасты, краски
Оборонная	Предназначенные для утилизации вооружение и военная техника
Транспорт	Автомобили, средства водного и железнодорожного транспорта, авиационная техника
Пищевая, химическая, фармацевтическая	Катализаторы, теплообменники, мембраны
Фотоиндустрия	Пленка, зола и зольная пыль, фотобумага, эмульсия, осадки от обработки пленок, фиксажные растворы, катушки с фотопленками, пластины
Гальваническое производство	Маточные и травильные растворы, отработанные электролиты, соли, фильтры, шламы, отходы катодных осадков, отходы анодов,

Окончание Таблицы 1.4

	нестандартные детали, др. виды отходов
Ювелирное производство, изготовление монет и др.	Отходы и лом ювелирного производства, посуда, монеты, орнамент, значки, галуны для военной формы
Стоматологическое производство	Амальгама, сплавы для мостов, приборы и приспособления

Химический состав возвратного металлосодержащего сырья отличается нестереотипностью. Обобщенная информация о содержании ценных компонентов в различных видах возвратного металлосодержащего сырья представлена в Таблице - 1.5 [72, 73, 75, 78, 82, 83].

Таблица 1.5 - Сводная информация по содержанию металлов в некоторых видах возвратного металлосодержащего сырья

Вид возвратного сырья	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Определяемый элемент	Массовая доля, %
Сырье вторичных благородных металлов				
Платы на органической основе с навесными изделиями и микросхемами	Au	0,01-0,1	Fe+Ni+Co	до 25
	Ag	0,03-0,3	Pb+Zn+Cu+S n+Al	до 10
	МПГ	0,005-0,03		
Отходы электронной техники на	Au	1-7	МПГ	0,02-0,15
	Ag	0,04-5,0	Pb+Zn+Cu+S n+Fe	1-10

Продолжение Таблицы 1.5

керамической основе (микросхемы)				
Радиолампы	Au	0,001-0,07	Fe+Ni+Co	40-60
	Ag	0,01-1,5	Pb+Zn+Cu+S n+Al	5-10
	МПГ	0,00008- 0,004		
Радиодетали	Au	<0,4	Fe+Ni+Co	50-70
	Ag	0,001-6,0	Pb+Zn+Cu+S n+Al	10-15
Штепсельные разъемы	Au	0,3-1,0	Fe+Ni+Co	10-15
	Ag	0,5-5,0		
Контактные устройства	Au	0,001-0,16	Fe+Ni+Co	40-50
	Ag	0,04-5,0	Pb+Zn+Cu+S n+Al	30-40
Скрапы	Au	0,01-0,05	W	~40
	Mo	<30	Pb+Zn+Cu+S n+Fe	до 30
Компьютерный лом	Cu	12	Sn	< 1
	Fe	7	Pb	< 1
	Ni	2	Mg	< 1
	Zn	< 1	Cr+Ti+W+Ag +Au+Pd+Al+ Ba+Be+Co	< 8
Бой зеркального стекла	Ag	0,005-0,020	Sn	0,05
	Cu	0,05		
Бой термостекла	Ag	0,040-0,060	-	-
Бой позолоченного фарфора	Au	0,005-0,012	-	-

Продолжение Таблицы 1.5

Зола фотобумаги	Ag	1,90-3,00	BaSO₄	80,0
Палладиевые катализаторы	Pd	0,020-1,200	Al₂O₃	~100,0
Печатные платы	Au	0,27	Ag	2,50
	Cu	23,04	Al	15,40
	Fe	12,30	Ni	3,25
	Pb	2,80	Sn	1,40
	МПГ	0,90	Прочие	38,14
без монтажа	Au	0,005-0,020	Cu	3-8
	Pd	0,001-0,015	Sn	1-3
с монтажом	Ag	0,030-0,080	Cu	7-15
	Au	0,010-0,250	Sn	3-8
	Pd	0,005-0,020	Al	10
Штеккерные соединения	Ag	1,000-2,500	Cu	50,0-60,0
	Au	0,020-0,350	Sn	2,0-4,0
	Pd	0,500-1,200		
Подложки	Ag	0,10-1,00	Cu	80,0-90,0
	Au	0,050-0,500	Sn	5,0-6,0
	Pd	0,10-1,50	Ni, Co	-
Элементы переключения	Ag	0,200-4,000	Cu	33,0
	Au	0,010-0,100	Sn	4,00-5,00
	Pd	0,005-0,050	Al	13,70
	Fe	35,26	Ni	1,05
	Pb	3,97	Прочие	8,81
Транзисторные и стеклянные изоляторы	Ag	0,200-0,300	Cu	1,31
	Au	1,000-2,000	Al	32,78
	Fe	22,50	Ni	1,25

Продолжение Таблицы 1.5

	Pb	0,96	Sn	1,25
	МППГ	0,11	Прочие	38,64
Алюминиевые отражатели	Au	0,010-0,020	Al	~100,0
Отходы перфорации пластиковых элементов	Ag	0,020-0,200	-	-
Пакетированный лом	Ag	1-15	Sn	6-8
	Pd	0,5-1,0	Zn	-
	Cu	60-80		
Смешанный лом электронных приборов	Ag	0,18	Cu	18,60
	Au	0,022	Al	14,60
	Fe	10,20	Ni	2,85
	Pb	2,25	Sn	4,70
	МППГ	0,02	Прочие	46,58
Лом электронных систем самолетов	Ag	0,18	Cu	14,1
	Au	0,002	Другие компоненты	43,0
	Pd	0,003		
Лом электронных систем военной техники	Ag	0,43	Cu	21,11
	Au	0,08	Al	15,20
	Fe	7,15	Ni	2,14
	Pb	3,15	Sn	12,41
	МППГ	0,70	Прочие	37,63
ЭВМ (IBM 360, 7094 и др.)	Ag	2,890-3,270	Pd	0,155
	Au	0,310-0,620	Cu	12,00
	Al	17,61	Fe	7,45
	Ni	2,20	Pb	0,85

Продолжение Таблицы 1.5

	Sn	1,23	Прочие	55,31
Оборудование средств связи (США)	Ag	0,930	Pd	0,030- 0,070
	Au	0,030		
Электронное и оборудование и средства свфзи (ФРГ)	Ag	1,200	Pd	0,080- 0,040
	Au	0,160		
Пневматические контакторы и силовые выключатели	Ag	0,36	Sn	н/с
	Cu	н/с	Другие компоненты	н/с
Реле	Ag	0,200	Cu	н/с
	Au	0,002	Sn	н/с
	Pd	0,002	Другие компоненты	н/с
Предохранители тока большой силы и высокого напряжения	Ag	0,300	Sn	н/с
	Cu	н/с	Другие компоненты	н/с
Вторичное медьсодержащее сырье				
Автомобильные радиаторы	Cu	73,3	Другие компоненты	23,0
	Sn	3,70		
Отходы гальванотехники	Ag	0,5-5,0	Cu	60-80
	Au	0,2-1,0	Sn	4-6
	Pd	0,1-1,0	Zn, Fe, Ni	-
Пакетированные телевизоры	Cu	8-12	Sn	0,4-0,6
	Zn	0,5-1,0	Fe	75-80

Продолжение Таблицы 1.5

	Pb	0,3-0,4	Al	5,5
	Ni	0,4		
Лом и стружка латунные	Cu	20-70	Sn	0-2,5
	Zn	5-25		
	Pb	0-3		
Медьсодержащие шлаки	Cu	18-22	Pb	0,5-1,5
	Zn	5-13		
Сор	Cu	12-45	Sn	0,2
	Zn	10-30		
	Pb	0,5-2,5		
Внесортные отходы	Cu	10-25	Fe	10-80
	Zn	0-10		
Отходы биметалла	Cu	2-10 60-70	Fe	90
	Zn	0,1-5		
Оловянные шлаки	Cu	3-30	Sn	0,2-5,0
	Zn	3-8		
Шлаки, образующиеся при выплавке сплавов на медной основе, шлаки и съемы литейных цехов	Cu	15-38	Sn	0,1-3,5
	Zn	3-45		
Печатные платы радиоэлектроники				
Платы радиоэлектроники без покрытия оловянным сплавом	Au	0,06	Ni	0,55
	Cu	2,34		

Продолжение Таблицы 1.5

Платы радиоэлектроники, покрытые сплавом олова	Au	0,05	Sn	6,3
	Cu	2,08	Pb	4,2
	Ni	0,49		
Платы радиоэлектроники без никеля и без оловянного покрытия	Au	0,05	Cu	1,61
Платы радиоэлектроники без никеля с оловянным покрытием	Au	0,04	Sn	2,19
	Cu	1,47	Pb	1,46
Платы радиоэлектроники с никелем без оловянного покрытия	Au	0,09	Ni	0,40
	Cu	2,08		
Платы радиоэлектроники никелированные с оловянным покрытием	Au	0,08	Sn	4,9
	Cu	1,89	Pb	3,3
	Ni	0,38		
Платы радиоэлектроники никелированные без оловянного	Au	0,07	Ni	0,57
	Cu	2,4		

Продолжение Таблицы 1.5

покрытия				
Техногенное сырье (по материалам ОАО «ГМК «Норильский никель»)				
Шлам медный	Pt	0,40-0,90	Cu	20,0-45,0
	Pd	1,30-3,5	Si	5-6
	Rh	0,03-0,04	S	2,50-6,00
	Ir	0,005-0,007	Se	6,00-10,0
	Ru	0,01	Te	0,60-1,0
	Os	0,003	Co	0,020- 0,060
	Au	0,15-0,25	Fe	1-2
	Ag	4,00-6,50	Pb	0,10-0,40
	Ni	10,0-30		
Кек огарка медного шлама	Pd	4,00-7,00	Se	0,30-1,50
	Ag	4,00-10,00	Te	0,30-3,50
	Cu	2,00-10,00	Fe	2,00- 13,00
	S	0,45-3,00	Pb	0,40-3,00
Кек доосаждения драгметаллов	Pd	1,50-5,00	Se	2,50- 26,00
	Ag	0,50-6,50	Te	0,30-5,00
	Ni	8,00-23,00	Fe	1,50- 12,50
	Cu	8,00-30,00	Pb	0,10-2,00
	S	3,00-10,50		
Концентраты гравитационные	Pt	0,010-0,700	S	8,00- 24,00
	Pd	0,010-0,800		

Продолжение Таблицы 1.5

Шлам никелевый	Pt	0,20-0,8	Ni	18,00- 28,00
	Pd	1,00-2,5	Cu	25,00- 43,00
	Rh	0,03-0,05	Si	1,2
	Ir	0,01	S	10,0-18,0
	Ru	0,01-0,02	Se	0,20-0,70
	Os	0,005	Te	0,07-0,09
	Au	0,1	Co	0,50-0,80
	Ag	0,07-0,20	Fe	3,00- 10,00
Кек огарка никелевого шлама	Pd	2,00-6,00	Se	0,10-0,60
	Ag	0,30-2,20	Te	0,20-0,60
	Cu	4,00-11,00	Fe	10,0-22,0
	S	1,50-4,50	Pb	0,25-0,70
Аноды вторичные	Pt	1,50-2,50	Ni	42,0-58,0
	Pd	6,00-10,00	Cu	7,00- 13,00
	Rh	0,15-0,25	S	1,40-3,00
	Ir	0,020-0,060	Se	0,20-1,20
	Ru	0,060-0,090	Te	0,60-2,50
	Au	0,20-0,60	Fe	3,00- 18,00
	Ag	2,00-10,00	Pb	0,30-1,30
Аноды шлаковые	Pt	0,60-2,00	Cu	7,00- 14,00
	Pd	3,00-8,00	S	1,50-3,20
	Rh	0,10-0,30	Se	0,40-2,50

Продолжение Таблицы 1.5

	Ru	0,10-0,30	Te	1,00-4,00
	Au	0,25-0,50	Fe	6,50- 22,00
	Ag	3,00-14,00	Pb	1,00-6,00
	Ni	32,00-58,00		
Шлам вторичный выщелоченный	Pt	8,00-15,00	Cu	1,50-4,00
	Pd	35,00-59,00	Si	0,10-0,70
	Rh	0,10-0,50	S	1,00-4,00
	Ir	0,020-0,050	Se	1,50-4,00
	Ru	0,050-0,150	Te	2,00-5,00
	Au	2,00-3,50	Fe	0,20-3,50
	Ag	5,00-15,00	Pb	2,00-6,00
	Ni	0,20-2,00	Sn	1,50-5,00
Шлам промывки скрапа выщелоченный	Pt	8,00-15,00	Cu	1,50-4,00
	Pd	35,00-59,00	Si	0,10-0,70
	Rh	0,10-0,50	S	1,00-4,00
	Ir	0,020-0,050	Se	1,50-4,00
	Ru	0,050-0,150	Te	2,00-5,00
	Au	2,00-3,50	Fe	0,20-3,50
	Ag	5,00-15,00	Pb	2,00-6,00
	Ni	0,20-2,00	Sn	1,50-5,00
Губка медная выщелоченная	Pt	2,00-6,00	Cu	1,50-5,50
	Pd	10,00-25,00	Si	0,25-2,50
	Rh	0,30-3,50	S	2,00-5,50
	Ir	0,025-0,095	Se	1,50-7,00
	Ru	0,20-1,30	Te	3,50- 10,50
	Au	0,60-1,30	Fe	0,15-0,80

Продолжение Таблицы 1.5

	Ag	20,00-40,00	Pb	4,50- 15,00
	Ni	0,60-3,00	Sn	3,00- 12,00
Готовый концентрат КП-1	Pt	8,00-15,00	Cu	1,50-4,00
	Pd	35,00-59,00	Si	0,10-0,70
	Rh	0,10-0,50	S	1,00-4,00
	Ir	0,020-0,050	Se	1,50-4,00
	Ru	0,050-0,150	Te	2,00-5,00
	Au	2,00-3,50	Fe	0,20-3,50
	Ag	5,00-15,00	Pb	2,00-6,00
	Ni	0,20-2,00	Sn	1,50-5,00
Готовый концентрат КП-2	Pt	2,00-6,00	Cu	1,50-5,50
	Pd	10,00-25,00	Si	0,25-2,50
	Rh	0,30-3,50	S	2,00-5,50
	Ir	0,025-0,095	Se	1,50-7,00
	Ru	0,20-1,30	Te	3,50- 10,50
	Au	0,60-1,30	Fe	0,15-0,80
	Ag	20,00-40,00	Pb	4,50- 15,00
	Ni	0,60-3,00	Sn	3,00- 12,00
Объединенный концентрат ОК	Pt	2,50-5,50	Ni	1,00-3,50
	Pd	12,00-22,00	Cu	1,50-4,00
	Rh	0,20-1,80	Si	0,20-4,50
	Ir	0,020-0,110	S	2,00-6,00
	Ru	0,08-0,90	Se	1,50-6,00

Продолжение Таблицы 1.5

	Au	0,60-2,30	Fe	0,20-0,80
	Ag	10,00-35,00	Pb	4,00- 13,00
Гидроксид алюминия	Se	0,15-1,50	-	-
Цементат теллуrowый	Cu	8,50-52,00	Te	2,50- 26,00
Цементат теллуrowый из ПС	Cu	10,00-50,00	Te	5,00- 40,00
Кек после выщелачивания теллуrowого цементата	Pd	0,20-14,00	Se	0,30- 10,00
	Ag	0,20-42,00	Te	5,00- 10,00
	Ni	0,80-8,00	Pb	0,03-3,50
	Cu	16,0-50,0		
Хлорид серебра отфильтrowанный	Pt	0,010-0,070	Cu	1,00-3,00
	Pd	0,10-1,20	Se	0,010- 0,060
	Ag	62,0-72,0	Te	0,010- 0,300
	Ni	0,30-0,90	Pb	0,010- 0,050
Концентрат ПЭФ (отходы ОАО «Красцветмет»)	Pt	0,10-0,90	Se	2,00-8,00
	Pd	0,10-0,60	Te	5,0-12,0
	Ag	1,0-10,0	Pb	5,0-21,0
	Cu	1,0-3,0		
Кек после репульсации ПС	Pt	0,10-0,90	Se	2,00- 20,00

Окончание Таблицы 1.5

(кек ПЭФ-1)	Pd	0,20-4,00	Te	1,0-14,0
	Ag	1,0-13,0	Pb	0,30-
	Cu	1,50-25,00		20,00
Кек после выщелачивания ПС (кек ПЭФ-2)	Pt	0,10-2,00	S	1,00-6,00
	Pd	0,20-10,00	Se	0,20-3,00
	Au	0,10-0,50	Te	1,0-6,0
	Ag	1,0-20,0	Fe	3,00- 15,00
	Ni	3,00-55,00	Pb	0,50-
	Cu	1,00-20,00		18,00
Гидроксиды (отходы ОАО «Красцветмет»)	Pt	0,030-0,500	Cu	10,00- 30,00
	Pd	0,100-1,300	Se	2,00- 10,00
	Rh	0,030-0,500	Te	4,00- 15,00
	Ag	0,020-0,500	Pb	2,00-5,00
	Ni	0,50-5,00		
Кек после осаждения иридия	Ir	7,00-26,00	-	-
Примечание. – МПГ – металлы платиновой группы, н/с – нет сведений				

Большое количество видов возвратного металлсодержащего сырья определяют необходимость их четкой классификации.

В настоящее время не существует единой классификации возвратного металлсодержащего сырья. Наибольшее внимание в этом отношении уделено сырью благородных металлов. В некоторых публикациях [72, 73, 76] предлагается классифицировать вторичное сырье, содержащее благородные металлы, по

содержанию ценных компонентов, по составу материала основы, по физическим признакам, в зависимости от места производства.

I Классификация по содержанию ценных компонентов:

- бедное;
- богатое.

II Классификация по составу материала основы:

- на металлической основе;
- на органической (пластиковой) основе;
- на керамической основе;
- на комбинированной основе.

III Классификация по физическим признакам:

- твердые компактные отходы;
- сыпучие (порошки);
- жидкие.

IV Классификация в зависимости от сферы производства:

- в ювелирной промышленности;
- в химической промышленности;
- в электронной, электрохимической, оборонной и радиопромышленности (радиолампы, разъемы, контакты, контактные устройства, платы на органической основе, микросхемы, радиодетали, кабели и провода, лента, высечка, вырубка, аккумуляторы, элементы питания и прочие отходы);
- бытовые отходы (лом бытовой радиоэлектронной аппаратуры, бытовой стеклянный и фарфоровый бой, лом ювелирных украшений и т.д.).

V Зарубежная классификация [72]:

- группа 1 – металлические отходы, как правило, на основе меди и ее сплавов с содержанием благородных металлов до 5 % (отходы прокатки, плакирования и штамповки, незапечатанные в капсулах транзисторы, массивные позолоченные шайбы, фольга, провода);

- группа 2 – двух- или многослойные материалы из цветных металлов или сплавов, которые различными способами покрывают тонким слоем благородных металлов (содержание $< 5 \%$);

- группа 3 – материалы, соединенные с пластиком, керамикой, стеклом и другими компонентами (транзисторы, заключенные в капсулы из кремнийорганических полимеров, платы с печатным монтажом, части коммутационных систем, токопроводящие и резистивные пасты на основе серебра, палладия и рутения).

Возвратное металлосодержащее сырье, содержащее благородные металлы, классифицируют по технологической сущности (первоначальному назначению либо по порядку образования отходов) компонентов, входящих в партию. При подготовке к сертификации его сортируют на классы (группы, подгруппы) [75].

Вторичное сырье цветных металлов классифицировано в основополагающем стандарте ГОСТ 1639-93 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия [83].

В ГОСТ 1639 указано, что приведенные требования распространяются не только на перечисленные лом и отходы, но и на другие, аналогичные им по качеству.

Структура перерабатываемого сырья по классам такова, что лом и кусковые отходы составляют более 70 %, стружка и другие – 25 %, прочие отходы – менее 5%. [82].

На многие виды вторичного сырья, содержащего редкие металлы, государственный стандарт не разработан, на них имеются отраслевые стандарты (ОСТ) или технические условия (ТУ), которые служат критерием во взаиморасчетах предприятий и при выборе технологической схемы обогащения и переработки.

В основном, классификационное ранжирование представлено для возвратного металлосодержащего сырья, содержащего благородные металлы [73,76]. Однако учитывая комплексный состав отходов, целесообразно

использовать разработанные подходы к остальным видам возвратного металлосодержащего сырья.

Таким образом, можно констатировать, что возвратное металлосодержащее сырье - важнейший источник производства цветных, редких и благородных металлов, сравнимый с производством таковых из минерального сырья. Неотъемлемой стадией переработки ВМС является его сертификация на основе данных аналитического контроля. При этом, наряду с определением ценных компонентов, необходимо определять сопутствующие и токсичные. Только комплексная оценка состава ВМС позволяет оценить его реальную стоимость и выбрать эффективную технологию переработки. В данном разделе приведены только некоторые сведения о ВМС, показывающие всю глобальность и разнообразие этой проблемы.

1.3.3 Аналитический контроль возвратного металлосодержащего сырья

Возвратное металлосодержащее сырье, является сложным объектом для аналитического контроля, что объясняется его многокомпонентностью, неоднородностью и нестереотипностью материала, содержащего благородные, цветные и редкие металлы, а также органические материалы – влагозащитные, диэлектрические связующие, лаки и пр.

Аналитический контроль ВМС состоит из процедур отбора, подготовки проб и анализа. Каждая из этих стадий является значимой для точности конечного результата и требует особого методического подхода. [А.104]

Отбор представительной пробы - это важный и самостоятельный раздел проблемы аналитического контроля такого неоднородного и многокомпонентного сырья, как ВМС. В данной работе этот вопрос мы не будем рассматривать, так как это тема самостоятельного исследования. Отметим только, что, если пробоподготовкой и анализом занимаются аналитические лаборатории, то пробоотбор - это задача технологических подразделений. Причем особенностью

работы с ВМС является то, что первой стадией работы является сортировка, в результате которой образуются различные виды однотипного сырья. Эта работа требует времени, затрат сил и средств, но она с лихвой окупается тем, что сырье подготовлено к сертификации, что оно может быть классифицировано, что для каждого класса может быть выбрана своя, наиболее эффективная технология переработки. После сортировки и классификации ВМС отбирают представительные пробы для каждого класса и передают их в аналитическую лабораторию для сертификации по химическому составу.

Первой стадией аналитического процесса в лаборатории является подготовка пробы к анализу (пробоподготовка).

Для методов анализа проб в жидком состоянии в литературе описаны различные методы предварительной химической подготовки проб вторичного металлсодержащего сырья: растворение в смесях минеральных кислот (HCl , HNO_3 , HClO_4 , HF , H_2SO_4), сплавление с различными плавнями ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2O_2 , NaOH), выщелачивание и др. Для интенсификации пробоподготовка используют повышение температуры и давления, воздействие ультразвука, микроволнового излучения.

Для разложения возвратного металлсодержащего сырья в открытых системах используют методы кислотного растворения и щелочного сплавления. В Таблице 1.6 эта информация обобщена для вторичных благородных металлов («электронный лом», отработанные катализаторы и т.д.

Кислотное разложение является более простым и часто применяемым способом разложения проб различного состава. Растворение проб в кислотах обеспечивает наименьшую концентрацию солей в растворе по сравнению со сплавлением [85]

Процесс разложения с пиросульфатами щелочных металлов протекает аналогично растворению в серной кислоте. Основным действующим агентом плавня является выделяющийся серный ангидрид, который на стадии разложения обладает значительной реакционной способностью.

Таблица 1.6 - Способы разложения возвратного металлсодержащего сырья благородных металлов

Объект	Реактивы	Определяемые элементы	Описание способа пробоподготовки	Литературный источник
Отработанные катализаторы	$K_2S_2O_7$, HCl – HNO_3	МПГ	Высокотемпературное (750 – 850 °С) сплавление навески пробы массой 0,10 – 0,25 г с $K_2S_2O_7$ с последующим растворением полученного плава в смеси кислот $HCl:HNO_3=3:1$	[84-86, А.31]
	HF , H_2SO_4 , $K_2S_2O_7$, HCl – HNO_3	МПГ	Растворение навески пробы массой 0,10 – 0,25 г последовательно в HF и H_2SO_4 , высокотемпературное сплавление нерастворимого остатка с $K_2S_2O_7$ с последующим растворением плава в смеси кислот $HCl:HNO_3=3:1$	[85,86]

Продолжение Таблицы 1.6

	HCl – HNO ₃	МПГ	Растворение навески пробы массой 0,5 г в смеси кислот HCl:HNO ₃ =3:1	[85,86]
	H ₂ SO ₄ , HCl – HNO ₃	МПГ	Растворение навески пробы массой 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1:1), а затем в смеси кислот HCl:HNO ₃ =3:1	[85,86]
	HF, H ₂ SO ₄ , HCl – HNO ₃	МПГ	Растворение навески пробы массой 0,5 г последовательно в HF и H ₂ SO ₄ , а затем в смеси кислот HCl:HNO ₃ =3:1	[85]
	H ₂ SO ₄ , HCl – H ₂ O ₂	МПГ	Растворение навески пробы массой 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1:1), а затем в смеси HCl:H ₂ O ₂ =1:1	[85,87]
	HCl (1:1), HNO ₃ , HCl	Pd	<i>Катализатор палладиевый отработанный на угле:</i> сжигание навески пробы 0,25 г в муфеле при 950 °C и	[88]

Продолжение Таблицы 1.6

			<p>последующее растворение в смеси HCl (1:1) и HNO₃, и затем дважды в концентрированной HCl.</p> <p><i>Катализатор палладиевый</i></p> <p><i>отработанный на меле:</i></p> <p>растворение навески пробы 0,5 г в смеси HCl (1:1) и HNO₃, и затем в HCl с концентрацией 2 моль/дм³</p>	
<p>Вторичное сырье драгоценных (благородных) металлов (ВДМ)</p>	<p>HNO₃, HCl, HF, NH₃</p>	<p>Pt, Pd, Au, Ag</p>	<p>Последовательное растворение навески пробы массой 0,5 – 5 г в HNO₃ (1:1), HCl и HF с последующим добавлением аммиака</p>	<p>[A.11]</p>
	<p>HCl – HNO₃</p>	<p>Pt, Pd, Au, Rh</p>	<p>Растворение навески пробы массой 0,5 – 5 г в смеси кислот HCl:HNO₃=3:1</p>	<p>[A.11]</p>
	<p>HNO₃, NH₃</p>	<p>Ag</p>	<p>Растворение навески пробы массой 0,5 – 5 г в HNO₃ (1:1) с добавлением аммиака</p>	<p>[A.11]</p>

Окончание Таблицы 1.6

Шламы производства азотной кислоты	$K_2S_2O_7$, HCl – HNO ₃	Pt, Pd, Rh	Высокотемпературное (800 – 900 °С) сплавление навески пробы массой 0,10 – 0,25 г с $K_2S_2O_7$ с последующим растворением полученного плава в смеси кислот HCl:HNO ₃ =3:1	[A.11]
--	--	------------	---	--------

При высоких температурах (750 – 850 °С) гетерогенные процессы протекают намного быстрее, чем при растворении в кислотах. Это позволяет не только ускорить разложение проб, но и решить задачу полного вскрытия труднорастворимых объектов анализа [84].

Состав анализируемого раствора при всех способах разложения – смесь хлоридов и нитратов или смесь хлоридов и сульфатов определяемых и матричных элементов (2-5 мг/см³) [89]. При определении платиновых металлов способ сплавления с $K_2S_2O_7$ предпочтительнее, так как при растворении плава происходит частичное отделение компонентов матрицы в виде оксидов и других нерастворимых соединений.

Интенсификация пробоподготовки достигается применением высокоагрессивных агентов и сред, работой при повышенных температуре и давлении, воздействием ультразвуком, магнитным, электромагнитным и электрическим полями (в том числе СВЧ, электронами, УФ и вакуумным УФ излучением, рентгеновскими лучами, искровым или дуговым разрядами и др.).

На современном этапе развития аналитики установлено, что наиболее надежными и эффективными являются автоклавные методы пробоподготовки,

предусматривающие использование систем герметично замкнутых реакционных объемов с микроволновым или резистивным нагревом [90].

Автоклавная пробоподготовка наиболее применима при вскрытии труднорастворимых образцов таких, как руды, минералы, горные породы и отходы металлургического производства. К тому же сочетание автоклавов и современных аналитических приборов позволяет автоматизировать процесс анализа, тем самым избежать погрешности оператора, и лучше реализовать потенциальные возможности аналитических методов [91].

Метод автоклавной пробоподготовки использовали для вскрытия отработанных автомобильных катализаторов, минерального сырья и сырья ВДМ в работах [А.47, 92-94] для последующего определения МПГ.

Один из наиболее современных методов переведения пробы в раствор – подготовка пробы в условиях микроволнового нагрева. Микроволновое излучение в последние годы нашло широкое применение в различных областях химии и технологии. Микроволновое излучение – один из видов неионизирующего электромагнитного излучения, частоты которого расположены между инфракрасной областью и радиочастотами в диапазоне 300 – 30 000 МГц [95].

Основными причинами интенсификации микроволнового разложения являются: быстрота и равномерность нагрева реакционной смеси; превышение температуры кипения, соответствующей давлению в системе; локальные эффекты (нагрев растворителя в порах образца (например, почвы), приводящий к его разрушению; селективный нагрев компонентов гетерогенных систем; отражение излучения в приповерхностный слой раствора (при разложении металлических образцов). Повышение температуры реакционной смеси при использовании закрытых систем позволяет исключить высококипящие кислоты. Заметно улучшаются и метрологические характеристики определения. Микроволновое разложение характеризуется высокой производительностью и экономичностью, гибкостью сочетания с концентрированием и инструментальным определением.

Для микроволнового автоклавного разложения пробы важен выбор кислоты или смеси кислот, который осуществляют в соответствии со способностью каждой кислоты эффективно разлагать индивидуальные компоненты определенной матрицы.

Разложение проб с микроволновым нагревом широко используется для определения МПГ и описано в работах [96-100].

Вследствие сложного состава возвратного металлосодержащего сырья не всегда удается определить содержание ценных компонентов прямым методом. Это связано с влиянием сопутствующих компонентов матрицы на интенсивность аналитических линий определяемых элементов возвратного металлосодержащего сырья, особенно в многоэлементных методах АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Наличие матричных влияний обуславливает необходимость разработки способов химической пробоподготовки таких, как сорбция, экстракция и пробирная плавка, увеличивающих извлечение металлов.

Целесообразным решением данной проблемы представляется применение различных вариантов отделения основы пробы и концентрирования микросодержаний определяемых элементов. Наибольшей эффективностью обладают сорбционные методы, обеспечивающие высокую степень извлечения и избирательность.

Так при определении благородных металлов предлагается использовать методы предварительного сорбционного концентрирования [98,101,102]. В Таблице 1.7 описаны некоторые исследования по концентрированию.

Таблица 1.7 - Способы концентрирования благородных металлов

Объект	Определяемые элементы	Способ концентрирования	Реагент	Метод анализа	Литературный источник
Алюмо-платино-рениевые катализаторы	Pt, Re	Сорбция	Кремнезем, химически модифицированный N-аллил-N'-пропилтиомочвиной	Люминесцентный (Pt), фотометрический (Re)	[103]
Алюмо-платиновые катализаторы, золотосодержащие концентраты и продукты их технологического передела	Pt, Au, Ag	Сорбция	Силикагель, химически модифицированный N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N-пропилмочвиной	Люминесцентный	[104]
Электронный лом	МПГ	Сорбция	S,N-содержащие полимерные гетероцепные сорбенты	МС-ИСП	[А.20]

Продолжение Таблицы 1.7

Отработанные катализаторы	Pt, Pd, Rh	Сорбция	S,N-содержащие полимерные гетероцепные сорбенты	ААС	[105]
Вторичное и техногенное сырье (ВТС)	Pt, Pd, Rh, Ru, Ir	Сорбция	S,N-содержащие полимерные гетероцепные сорбенты	ААС	[А.39]
				АЭС-ИСП, АЭС-ДПТ	[А.39]
ВТС, технологические растворы	Ir	Сорбция	S,N-содержащий полимерный гетероцепной сорбент «МИТХАТ»	ААС	[106]
Отработанные автомобильные катализаторы, осадочные породы	Pd	Сорбция	Гетероцепные сорбенты: S-содержащий полиметиленсульфид и S,N-содержащий олигомер «МИТХАТ»	ААС	[107]

Продолжение Таблицы 1.7

Отработанные автомобильные катализаторы, бессиликатные оптические галлиево-кальциевые стекла	Rh	Сорбция	Гетероцепные сорбенты: S-содержащий полиметиленсульфид и S,N-содержащий олигомер «МИТХАТ»	Различные спектральные методы	[108]
Облученное ядерное топливо, облученные на ускорителях мишени из тяжелых металлов	Ru	Сорбция	S,N-содержащие полимерные гетероцепные сорбенты	МС-ИСП	[109]
Вторичное сырье, содержащее благородные металлы	Ru, Pd	Сорбция	S,N-содержащие сорбенты поликонденсационного типа	МС-ИСП	[110]
	Pd, Pt, Rh, Ir,		S,N-содержащие	ЭТААС	[A.20]

Окончание Таблицы 1.7

	Au		комплексообразующие полимерные сорбенты		
Горные породы, руды	Pd, Pt, Au	Сорбция	Комплексообразующий сорбент ПОЛИОРГС 4	ЭТААС, АЭС- ИСП	[111,112]
	Au, Pd, Pt, Rh, Ir	Сорбция			

Приведенная в таблице информация по химической пробоподготовке возвратного металлосодержащего сырья показывает, что большинство работ посвящено определению благородных металлов. Однако, существует необходимость разработки методов пробоподготовки, обеспечивающих перевод в раствор, наряду с благородными, цветных и редких металлов-комплексного концентрирования. (Таблица 1.8)

Таблица 1.8 - Примеры способов комплексного концентрирования металлов

Определяемые элементы	Способ концентрирования	Реагент	Метод анализа	Ссылка
Co, Cd, Fe, Au, In, Cu, Ni, Ag, Zn	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
Bi, In, Tl, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Ti, Be, Zr	Соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	МС-ИСП	[114]
Ge	Гидридная генерация	KI, аскорбиновая кислота	МС-ИСП	[115]
Co, Ni, Fe, Mn	Сорбция	Пенополиуретановые сорбенты	РФА	[116]

Особое внимание необходимо уделить определению токсичных элементов, так как технология переработки ВМС, оценка ее рентабельности зависит не только от содержания ценных компонентов, но и от наличия токсичных элементов, от которых необходимо избавляться.

Определение экзотических примесей также проводится после сорбционного концентрирования. Существует ряд работ, посвященных определению этих

элементов (As, Se, Te, Sn, Sb, Hg, Bi) с различными способами концентрирования (Таблица 1.9).

Таблица 1.9 - Методы концентрирования токсичных элементов

Определяемые элементы	Способ концентрирования	Реагент	Метод анализа	Ссылка
As	Сорбция с использованием химически модифицированных графитовых кювет	S,N-содержащие сорбенты Модификаторы – соли Pd, Pt, Rh, Ir, Au	ЭТААС	[117]
	Экстракция или соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	ЭТААС	[118]
	Соосаждение на гидроксиде лантана	La(OH) ₃	ЭТААС	[119]
	Соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	ААС	[120]
	Гидридная генерация	NaBH ₄ , HCl	АЭС-ИСП	[121]
	Гидридная генерация	ЭДТА, тиомочевина, KCN и KI	АЭС-ИСП	[122]
	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[129]
	Использование графитовой печи	в -	ААС	[123]

Продолжение Таблицы 1.9

	пиролитической платформы			
	Гидридная генерация	KI, аскорбиновая кислота	МС-ИСП	[115]
	Анионный обмен и гидридная генерация	Аскорбиновая кислота, тиомочевина	МС-ИСП	[124]
Se	Сорбция с использованием химически модифицированных графитовых кювет	S,N- содержащие сорбенты Модификаторы – соли Pd, Pt, Rh, Ir, Au	ЭТААС	[117]
	Гидридная генерация	NaBH ₄ , HCl	АЭС-ИСП	[121]
	Гидридная генерация	ЭДТА, тиомочевина, KCN и KI	АЭС-ИСП	[122]
	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
	Использование в графитовой печи пиролитической платформы	-	ААС	[123]
	Гидридная генерация	KI, аскорбиновая кислота	МС-ИСП	[115]

Продолжение Таблицы 1.9

	Анионный обмен и гидридная генерация	Аскорбиновая кислота, тиомочевина	МС-ИСП	[124]
Te	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
	Использование в графитовой печи пиролитической платформы	-	ААС	[123]
Hg	Сорбция с использованием химически модифицированных графитовых кювет	S,N-содержащие сорбенты Модификаторы – соли Pd, Pt, Rh, Ir, Au	ЭТААС	[117]
	Гидридная генерация	NaBH ₄ , HCl	АЭС-ИСП	[121]
	Анионный обмен и гидридная генерация	Аскорбиновая кислота, тиомочевина	ИСП-МС	[124]
	Сорбция	Полимерный тиоэфир	ААС	[125]
	Сорбция	Пенополиуретановые сорбенты	РФА	[116]
Sb, Bi	Экстракция или соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	ЭТААС	[118]

Продолжение Таблицы 1.9

	Гидридная генерация	ЭДТА, тиомочевина, KCN и KI	АЭС-ИСП	[122]
	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
	Использование в графитовой печи пиролитической платформы	-	ААС	[123]
	Гидридная генерация	KI, аскорбиновая кислота	МС-ИСП	[115]
Sn	Гидридная генерация	ЭДТА, тиомочевина, KCN и KI	АЭС-ИСП	[122]
	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
	Соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	МС-ИСП	[114]
	Использование в графитовой печи пиролитической платформы	-	ААС	[123]
	Гидридная генерация	KI, аскорбиновая кислота	МС-ИСП	[115]

Окончание Таблицы 1.9

Рь	Сорбция	Полимерный тиоэфир	РФА	[113]
	Использование в графитовой печи пиролитической платформы	-	ААС	[123]
	Сорбция	Пенополиуретановые сорбенты	РФА	[116]
	Соосаждение на гидроксиде железа	Fe(OH) ₃	МС-ИСП	[114]

Многокомпонентный анализ возвратного металлсодержащего сырья на содержание ценных компонентов представляет собой сложную задачу, для решения которой необходима разработка научно-методического подхода и наличие современных универсальных, многокомпонентных и высокоточных методов анализа.

На стадии изучения, разборки и сортировки лома и отходов обычно используют экспресс-методы дозиметрического контроля для оценки радиационной безопасности сырья, методы неразрушающего контроля (рентгенофлуоресцентные с энергетической дисперсией, ядерно-физические методы с использованием проникающего излучения – нейтронов и гамма-квантов). Перспективным представляется использование тест-методов (методов индикации, идентификации или качественного анализа).

Для анализа пробы сырья после завершения операций пробоподготовки и сокращения используют химические, физико-химические, комбинированные, физические методы элементного, фазового, вещественного, молекулярного, изотопного и других видов анализа. Выбор применяемых методов зависит от перечня определяемых компонентов, их содержания, требуемой точности анализа.

Обычно количественному определению заданных компонентов предшествует обзорный рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный анализ, дающий общее представление о полном химическом составе вторичного сырья. На основании этого идентификационного эксперимента выбирают элементы для последующего количественного определения.

Помимо благородных металлов Ag, Au, Pt, и Pd в возвратном металлсодержащем сырье определяют Cu, Al, Fe, Ni, платиновые металлы Rh, Ru, Ir, редкие тугоплавкие металлы Nb, Ta, Zr, редкие рассеянные элементы Ga, In, Ge, Re и ряд других.

Для анализа возвратного металлсодержащего сырья применяют методы атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии, спектрофотометрии, рентгеновской флуоресценции, классические методы гравиметрического и потенциометрического анализа.

Применение этих методов для анализа ВМС обусловлено ранее перечисленными особенностями объектов анализа, из рассмотрения которых ясно, что прямое применение аналитических методов без специальной пробоподготовки, применения методов разделения и концентрирования мало вероятно. Поэтому в каждом отдельном случае разрабатывают методику анализа с преобразованием пробы в аналитическую форму, оптимальную для выбранного метода и обеспечивающую получение наиболее точных результатов. В данном обзоре рассмотрены такие методы применительно различным видам ВМС.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФА), характеризующийся высокой экспрессностью, относительно простой пробоподготовкой и имеющий мало ограничений по физическим свойствам и химическому составу объекта исследования [126, 127], часто используют при анализе возвратного металлсодержащего сырья: для определения драгоценных металлов в катализаторах [128], технологических продуктах и отходах производства [129], шламах и платиновых концентратах [130], вторичном сырье, содержащем драгоценные металлы [131]. Для определения благородных металлов в

катализаторах также был применен комплексный подход, состоящий в титриметрическом определении основной массы драгоценных металлов и последующем анализе гранул катализатора после выщелачивания рентгенофлуоресцентным методом [132].

Для определения низких содержаний сопутствующих и токсичных элементов As, Se, Te, Bi, Co, Cd, Sn, Pb, Sb, Fe, Au, In, Cu, Ni, Ag, Zn, Hg, Mn используются сорбционно-рентгенофлуоресцентные методики. В качестве сорбентов применяли полимерный тиоэфир и пенополиуретановые сорбенты [113, 116].

Авторами работы [113] разработан простой и универсальный сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения ряда элементов, в том числе As, Au, Se, Te, включающий концентрирование на полимерном тиоэфире. Метод характеризуется высокой воспроизводимостью: относительное стандартное отклонение при определении 300 – 1000 мкг металла на 1,2 г сорбента составляет 0,02 – 0,03. Пределы обнаружения элементов в пересчете на 400 мл анализируемого раствора составляют $5,2 \cdot 10^{-3}$ – $4,7 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл. Метод может быть использован при анализе технологических растворов, продуктов металлургического производства, объектов окружающей среды.

В работе [116] усовершенствована методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного (СРФ) определения тяжелых металлов на пенополиуретановых (ППУ) сорбентах после концентрирования из водных растворов в виде ацидокомплексов, хелатов или ионных ассоциатов. Предложены экспериментальные подходы к увеличению отношения сигнал/шум в РФ спектре, что позволяет дополнительно повысить чувствительность гибридных СРФ ППУ методик определения ряда металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Hg, Pb) до единиц нг/мг и расширить диапазон линейности градуировочных зависимостей до 2 порядков.

Уникальный опыт комплексного определения элементов в продуктах переработки накоплен ГМК «Норильский никель», и разработана методика анализа продуктов металлургического цеха рентгеноспектральным методом на

содержание, как благородных металлов, так и цветных, редких и токсичных. Границы определяемых содержаний имеют широкий диапазон от 0,001 % масс. до 100 % масс.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), в принципе, позволяет анализировать жидкую, твердую и газообразную фазы, однако большая часть методик относится к анализу растворов, что связано с удобством дозирования и концентрирования проб, простотой градуирования [133-137].

Поскольку в ВМС присутствует большое количество сопутствующих элементов, возможны существенные помехи. В ААС разработан ряд приемов, с помощью которых можно если не подавить помехи полностью, то хотя бы их сильно уменьшить. Это - повышение температуры атомизации в пламенной ААС, метод добавок в рамках его действия, если устранены спектральные помехи. Используют также образцы сравнения, адекватные по составу исследуемым пробам. Наиболее широко используемый прием устранения влияний – модификация матрицы путем добавления буферирующих растворов. Буфер подбирают экспериментально [32].

Метод ААС широко применяется для определения платиновых металлов в возвратном металлосодержащем сырье [32, А.11, 89, 105, А.20,138-140]. Для определения токсичных элементов данным методом используют различные способы предварительного концентрирования с S,N-содержащими сорбентами [117,125] и соосаждения на гидроксидах [118-120].

В работе [117] исследована возможность ЭТААС определения ртути в кислых растворах, содержащих окислители; селена и мышьяка после их сорбционного концентрирования S,N-содержащими сорбентами с использованием в качестве модификаторов Pd, Pt, Ir, Rh и Au.

ААС – это метод анализа, в котором элементы определяются не одновременно, а последовательно, что является главным недостатком метода. При создании приборов для многоэлементной ААС с использованием непрерывного источника излучения теряются отдельные достоинства ААС, связанные с

регистрацией поглощения в центре атомной линии и с высокой чувствительностью. Узкий диапазон рабочих концентраций [135] также затрудняет реализацию многоэлементной ААС.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)- наиболее востребованный в последние десятилетия метод анализа ВМС, благодаря сочетанию таких качеств как универсальность, диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, доступность современной аппаратуры, высокая производительность и, во многих случаях, экономичность. Ограничениями метода является необходимость перевода пробы в раствор и применения различных способов разделения и концентрирования. Но даже с учетом этих ограничений метод АЭС-ИСП в большинстве случаев оказывается предпочтительным.

Большинство работ по анализу ВМС методом АЭС-ИСП посвящено определению благородных металлов. Для анализа отработанных катализаторов данный метод используется после различных способов пробоподготовки: высокотемпературного сплавления [84, 85, А.31]; растворения в смеси кислот [85, 87, 88]; автоклавного вскрытия [А.47]. Описание анализа вторичного сырья, содержащего благородные металлы, приведено в работах [А.11, А.39,141], шламов производства азотной кислоты – [А.11], шамотных отходов – [92].

Метод АЭС-ИСП также часто используют для определения платиновых металлов в катализаторах. Так, в работе [84] разработана методика определения Pt и Pd в отработанных катализаторах методом АЭС-ИСП после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением с пиросульфатом калия. Методика имеет универсальный характер, позволяет анализировать различные марки катализаторов и их смесей при содержаниях Pt и Pd от 0,1 % до целых процентов за непродолжительное время. Правильность результатов определения Pt и Pd подтверждена путем сопоставления с данными межлабораторного контроля. В работе [85] проведены систематические исследования различных способов разложения проб отработанных автомобильных катализаторов (АК) на

керамической основе смесями минеральных кислот, а также высокотемпературным сплавлением с целью последующего определения платины, палладия и родия методом АЭС-ИСП. Исследовано поведение матричных компонентов отработанных АК в условиях разложения проб, изучено их влияние на результаты определения металлов платиновой группы. Относительное стандартное отклонение результатов анализа по разработанным методикам составляет 11 - 9 % при содержаниях платины, палладия и родия от 0,01 до 0,3 %.

Действующие методики [А.31] позволяют определять палладий и платину после высокотемпературного сплавления с пиросульфатом калия в отработанных палладийсодержащих и платиносодержащих катализаторах и продуктах их переработки в диапазонах массовых долей: для палладия – от 0,001 % до 30,0 %; для платины – 0,005 % до 30,0 %. Методика [А.47] предусматривает определение платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах с использованием автоклавного вскрытия.

Разработанные методики [А.11] распространяются на вторичное сырье драгоценных (благородных) металлов и позволяют определять золото, серебро, платину, палладий, родий методом АЭС-ИСП после растворения в минеральных кислотах.

В работе [92] с применением математического планирования эксперимента разработан комплексный метод атомно-эмиссионного анализа с автоклавной пробоподготовкой для контроля содержания металлов платиновой группы в шамотных отходах стекольного производства.

Авторами работы [А.39] разработан подход к определению платины, палладия, родия, иридия и рутения во вторичном и техногенном сырье с применением сорбционного концентрирования.

Благодаря многоэлементности метод АЭС-ИСП анализа широко используется для одновременного определения большого количества примесных элементов [142-148] , в том числе и токсичных элементов [122,144]. Вследствие

одновременного возбуждения спектральных линий многих элементов возникает возможность разнообразных спектральных наложений. При одновременном АЭС-ИСП определении необходимо учитывать как взаимное влияние определяемых элементов, так и влияние матрицы.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является одним из важных инструментов анализа элементного и изотопного состава любых неорганических веществ [149], хотя применяется намного реже, чем АЭС-ИСП. Метод МС-ИСП довольно часто применяется для определения МПГ как в прямом варианте, так и после сорбционного и для определения примесей (Ag, As, Bi, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn) [A.20], при определении следовых количеств применяются также методы предварительного концентрирования. Так, в работе [114] Bi, Sn, In, Tl, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Ti, Be, Zr, Ga, As, Sb, V определяли методом МС-ИСП после соосаждения на $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В работах [A.20,105] для определения токсичных элементов As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Hg данный метод использован после гидридной генерации и ионного обмена.

Однако в МС-ИСП даже при сравнительно невысокой концентрации пробы в анализируемом растворе (на уровне 0,1-1 г/л) наблюдается достаточно сильное подавление аналитического сигнала - «матричный эффект». Влияние матричных элементов на результаты анализа в методе МС-ИСП значительно более существенно, чем в АЭС-ИСП. Если в атомно-эмиссионном методе возможен анализ растворов, содержащих до 1-2 % матричного элемента без заметного влияния на аналитический сигнал примесного элемента при отсутствии спектральных наложений, то в МС-ИСП содержание основы должно быть, по крайней мере, на порядок меньше.

На практике это означает, что при МС-ИСП анализе растворов с массовой долей матричного элемента более 0,02 – 0,05 % для получения правильных количественных результатов необходимо учитывать влияние концентрации основы на изменение чувствительности масс-спектрометра. Как следствие этого

фактора, метод МС-ИСП, имея в целом широкую область применения, для ВМС редких и благородных металлов применяется пока эпизодически.

Таким образом, в анализе всего разнообразия возвратного металлосодержащего сырья используется, в основном, четыре метода- рентгеновская флуоресценция, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. При этом следует отметить, что для каждого объекта нужно разрабатывать методику анализа, учитывая ранее перечисленные особенности ВМС, и включающую в большинстве случаев способы пробподготовки, гармонизированные с применяемым методом анализа и составом пробы.[А.105]

Из рассмотрения современного состояния анализа ВМС можно заключить, что для анализа всего многообразия этих объектов используются различные методы и разработано большое количество методик анализа. В любом случае аналитическая лаборатория для сертификации ВМС по химическому составу должна располагать комплексом методов пробподготовки и такими современными методами анализа, как атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно- связанной плазмой, методиками анализа конкретных объектов и их метрологическим обеспечением.

1.4 Заключение по Главе 1 и постановка задачи исследования

Обобщение научной литературы и нормативной документации показывает, что аналитический контроль веществ и материалов с содержанием редких и благородных металлов – это огромный раздел аналитической химии, включающий определение искомых элементов, сопутствующих компонентов и примесей в самых разнообразных композициях и в чрезвычайно широком интервале концентраций. 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.

Постановка задачи исследования

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 планируется - разработать 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 планируется решить следующие задачи:

-предложить, обосновать и реализовать методологию использования аттестованных высокочистых веществ в метрологической прослеживаемости результатов анализа, используя эти стандартные образцы в качестве индивидуальных молей и прообразов элементов Периодической системы;

-исследовать, разработать и применить на практике комплекс комбинированных методик анализа таких важных для современной науки и техники веществ и материалов как высокочистые вещества и возвратное металлсодержащее сырье на основе редких и благородных металлов.

Глава 2 Методологический подход к комбинированию методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлсодержащего сырья

2.1 Общий подход к комбинированию аналитических методов [А.17,А.19,А.57,А.66,А.74,А.82]

Одна из главных проблем современной аналитической химии - это глобальность возникающих задач и их бесконечное разнообразие. В настоящее время уже существуют многие миллионы природных и синтезированных органических и неорганических веществ и материалов, количество которых экспоненциально увеличивается. Качество каждого из этого множества веществ определяется во много раз большим числом показателей, объединяемых триадой «состав-строение (структура) -свойства». Первичным в этой триаде является определение состава, с помощью которого формируется строение вещества, проявляются свойства, которые, в конечном счете, обычно составляют цель исследования и создания новых веществ и материалов. Приступая к диагностике вещества, необходимо осознавать, что попытка охарактеризовать эту проблему в общем виде с перечнем всех искомым показателей, их качественных и количественных характеристик, методов исследования с их метрологическим и информационным обеспечением и др. абсолютно нереальна- для этого потребуются бесконечный временной период и огромные средства при том, что удовлетворительного решения задачи мы можем так и не получить. Поэтому первый шаг в решении проблемы характеристики вещества - это разумная постановка задачи, сортировка первоначальной информации, отделение важного от второстепенного, сочетание научно- технического и экономического подхода со здравым смыслом.

2.1.1 Выбор объектов исследования [A.21, A.22, A.24, A.43, A.44, A.67, A.75]

Следуя этому постулату, сформулируем задачу данной работы, как гармонизацию достаточно общего подхода к диагностике вещества с конкретными приложениями этого подхода к аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья, содержащего ценные компоненты. С этой целью из всего множества видов исследования отберем только методы неорганического анализа, отдав приоритет определению элементного состава как наиболее востребованному и изученному разделу аналитической химии.

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** - 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} - 10^{-11} %. Для решения такой сверхзадачи необходимы высокочувствительные и многоэлементные методы анализа, а также специальное метрологическое обеспечение.

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.

2.1.2 Подходы к определению примесного состава чистого вещества

Рассмотрение поставленной задачи начнем с химически высокочистых веществ. Эти вещества составляют базовый сегмент в современном материаловедении. Истинные свойства веществ и материалов проявляются или в сверхчистом состоянии или при целенаправленном микро или нано легировании высокочистых веществ другими элементами. Ранее уже отмечалось, что наилучшим критерием химической чистоты вещества является его примесный состав. Различают два подхода к определению примесного состава чистого вещества. Первый подход состоит в определении полного примесного состава вещества, т.е. практически всех или почти всех элементов Периодической системы. Это, так называемая, **«академическая»** или **«фундаментальная» диагностика чистоты**. Она создает первооснову для дальнейшего исследования и применения чистых веществ в качестве функциональных материалов и их прекурсоров. Во втором варианте к суммарной химической чистоте предъявляются меньшие требования, но значительно большие требования предъявляются к содержанию технологически важных примесей, оказывающих значительное влияние на служебные свойства материала. В этом случае применяют, так называемую, **«целевую» диагностику чистоты вещества**.

Содержание примесей в высокочистых веществах очень низкое - это микро, нано уровень или еще меньше. Обычно примеси в высокочистых веществах делят на четыре группы в зависимости от их традиционного содержания.

В *первую группу* входят так называемые газообразующие примеси - кислород, водород, азот и углерод. Эти элементы широко распространены в окружающей среде, обладают высокой химической активностью, образуют химические соединения с большинством других элементов и оказывают сильное влияние на свойства практически любых материалов. Эти обстоятельства, несмотря на все технологические усилия, осложняют очистку веществ и материалов от газообразующих примесей, уровень которых оказывается значительно выше, чем таковой для остальных примесей. Поэтому, независимо от чистоты вещества и области применения, газообразующие примеси входят в число регламентируемых во всех видах стандартов и технических условий.

Вторая группа по уровню загрязнений чистого вещества - это, так называемые, «бытовые» или «вульгарные» примеси, которые вслед за газообразующими широко распространены в природной среде - это кремний, кальций, алюминий, натрий, железо и ряд других, а также их соединения. В связи с широкой распространенностью вульгарных примесей вероятность их попадания в чистое вещество, как до очистки, так и после нее очень велика. Отсюда их относительно высокое содержание в чистых веществах.

Третья группа по тому же критерию - это элементы - аналоги исследуемого вещества. Например, при изучении какого-либо одного из редкоземельных элементов (РЗЭ) - это другие РЗЭ. То же самое относится к щелочноземельным элементам. Это также тантал и ниобий, цирконий и гафний, и другие аналогичные композиции. Как правило, очистка от элементов - аналогов намного сложнее, чем от других элементов, соответственно их содержание выше и существует необходимость их обязательного контроля.

И, наконец, *четвертая группа* - это все остальные примеси. Обычно они бывают технологически менее важными, их удаление в процессе очистки вещества проще. Но при этом их содержание может быть значительно меньше, чем элементов первых трех групп. Соответственно, трудности определения сверхмалых содержаний выше, а оценка академической чистоты этого требует.

Высокочистые вещества выполняют две основные функции в современной науке и технике. С одной стороны, с их помощью проводят фундаментальные исследования в области химии - изучают химические реакции, устанавливают стехиометрию химических соединений, используют их в качестве прообразов элементов Периодической системы, в качестве первичных эталонов в аналитической химии и в ряде других областей. С другой стороны, эти вещества широко используются при создании функциональных материалов в электронной, атомной, лазерной, авиа - космической и других областях новой техники в качестве исходных компонентов - прекурсоров. В любом случае необходима аттестация высокочистых веществ по примесному составу.

Итак, для определения полного примесного состава высокочистого вещества требуются методы анализа, способные идентифицировать каждую индивидуальную примесь, охватить как можно большее число элементов - примесей и при этом обеспечить их определение при очень низких содержаниях.

Такого единого – универсального, многоэлементного, высокочувствительного метода анализа в природе не существует. Поэтому необходимо выбрать несколько взаимодополняющих методов анализа и скомбинировать их таким образом, чтобы выполнить поставленную задачу.

2.1.3 Подходы к определению ценных, сопутствующих и токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье **[A.89, A.91, A.92]**

А теперь рассмотрим тот же подход комбинирования методов анализа в решении совершенно другой, сугубо прикладной проблемы - аналитическом контроле возвратного металлсодержащего сырья. Это некоторый антипод предыдущей проблемы. Если чистое вещество - это достаточно однородный материал постоянного состава с одноэлементной матрицей или с матрицей из нескольких элементов, то возвратное сырье - это многоэлементный материал переменного состава и при этом неоднородный. Если в чистом веществе нужно

определять в виде примесей практически все элементы Периодической системы, то в возвратном сырье обычно определяют ценные, сопутствующие и токсичные компоненты. Если главными требованиями к методу анализа чистого вещества являются нижние границы определяемых содержаний примесей, то для анализа возвратного сырья, главными параметрами являются точность и робастность (устойчивость к влиянию переменного состава пробы). Но общим для этих двух аналитических задач является то, что их решение требует применения комбинации нескольких взаимодополняющих методов анализа.

Характеризуя возвратное металлсодержащее сырье как объект анализа, необходимо, прежде всего, отметить его разнообразие, специфичность и глобальные масштабы проблемы. Обычно возвратное сырье делят на **техногенное и вторичное**. К первому виду относят отходы и необычные продукты горно-металлургических, химических и ряда других производств. Ежегодно, только в России перерабатывают более 3-х миллиардов тонн минерального сырья, извлекая из него не более 150 миллионов тонн полезного продукта. Все остальное - отходы, которые образуют горы пустой породы, различного рода хранилища жидких отходов, побочные продукты производства. Возникла общенациональная экологическая проблема, которая ставит под сомнение дальнейшее существование ряда городов и требует крупномасштабных затрат, изыскание которых нереально без утилизации отходов, извлечения из них ценных компонентов, создания на их основе новых строительных материалов, материалов для дорожного строительства, других материалов для современной экономики. В этой работе доминирующую роль должен играть аналитический контроль, позволяющий выявить все ценные компоненты новых видов сырья и обосновать экономичность их извлечения. Сложность аналитической задачи обусловлена разнообразием сырьевых ресурсов, их многоэлементностью, неоднородностью, большим диапазоном содержаний элементов, подлежащим определению. Но и перспективы практического использования техногенного сырья - экологические и экономические - очень велики.

Первичным звеном в проблеме переработки и утилизации техногенных отходов является аналитический контроль, на основании которого выбирается технология переработки, оценивается ее рентабельность. Схема аналитического контроля техногенных отходов кардинально отличается от такового для чистых веществ. Общим звеном является только необходимость комбинирования методов анализа. Такая комбинация включает методику пробоотбора, осложненную неоднородным и многокомпонентным составом сырья, предварительную оценку его состава, как правило, внелабораторными методами и количественное определение ценных, сопутствующих и токсичных элементов в условиях современной аналитической лаборатории.

Наиболее полно отвечает поставленной задаче комбинация атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (ценные и сопутствующие компоненты), атомно-эмиссионного анализа с дуговым источником возбуждения (примесный состав), атомно-абсорбционного анализа (токсичные элементы). В некоторых случаях для ценных видов сырья используют также масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Комбинирование этих методов производится в зависимости от состава сырья и приоритетных определяемых компонентов. Но при этом необходимо отметить, что способы пробоподготовки также зависят от состава сырья и выбранных комбинаций методов анализа.

Теперь рассмотрим вторую группу металлсодержащих отходов - вторичное сырье. Это, прежде всего, средства транспорта - отслужившие свой век автомобили, самолеты, суда, строительные конструкции, промышленное оборудование, бытовая техника, средства связи, вооружение и военная техника и многое другое.

Вторичное сырье по содержанию ценных компонентов, как правило, намного богаче природного, что делает его переработку экономически выгодным. Кроме того, как и в случае с техногенным сырьем, существует экологический аспект проблемы - загрязнение окружающей среды.

В отличие от техногенных отходов здесь особую роль играет первичная сортировка сырья с использованием методов экспресс-анализа, в первую очередь, рентгеновских. Дальнейшая сертификация сортированного продукта аналогична таковой для техногенного сырья. Здесь используется комбинация тех же методов анализа - атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционный с электротермическими и пламенными атомизаторами, специальные методы пробоподготовки, включающие процессы растворения, разделения и концентрирования. При этом основной упор комбинирования методов фокусируется на проблеме точности определения основных компонентов и на метрологическом обеспечении анализа в условиях работы без стандартных образцов.

2.1.4 Виды эффекта комбинирования

Чтобы охарактеризовать проблему комбинирования методов анализа рассмотрим ее в общем виде. Есть несколько видов эффекта комбинирования. Подход к комбинированию методов для решения задач конкретных объектов заключается в следующем.

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** и
- ✓ повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов- **SYN D** и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля в каждом конкретном случае.

2.2 Выбор аналитических методов для их последующего комбинирования **[А.25, А.48, А.57, А.64, А.87, А.89, А.96]**

Важнейшими критериями для выбора аналитических методов является сочетание таких качеств как универсальность, экспрессность, многоэлементность, высокая чувствительность и точность. Такими качествами обладают физические (или инструментальные) методы анализа - атомно-эмиссионная спектроскопия, атомно- абсорбционная спектрофотометрия, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и комбинации этих методов между собой и с различными способами пробоподготовки.

Разрабатываемые методы анализа должны быть достаточно универсальны, охватывать необходимые диапазоны концентраций матричных, сопутствующих и примесных элементов, по возможности экспрессны и, главное, обладать требуемыми метрологическими характеристиками. Поэтому основное направление исследований в данной работе- комплексный подход к анализу, включающий новые методы пробоподготовки, формирование оптимального для каждого метода аналитического сигнала, выявление аналитических возможностей каждого метода, оценку метрологических характеристик и оптимизацию системы аналитического контроля путем совместного применения различных приборов и специального методического обеспечения.

Комбинируемые методы можно условно разделить на два вида – инструментальные (в т.ч.; гибридные [150]) и химико- спектральные (включая, химико- масс- спектральные и химико- рентгеноспектральные)

При комбинировании указанных методов следует учитывать их достоинства и недостатки. Так, инструментальные методы более просты и экспрессны, но и более зависимы от взаимного влияния компонентов пробы, что требует применения специальных методов хемометрики и информатики, а также во многих случаях использования адекватных стандартных образцов.

Химико - спектральные методы позволяют получить максимальную очистку аналитического сигнала от посторонних влияний, но требуют дополнительных

разработок новых реагентов (экстрагентов, сорбентов и др.), увеличения продолжительности анализа, исследования эффективности предлагаемых способов разделения и концентрирования и сопровождаются дополнительными источниками погрешностей от применяемых реактивов и влияния окружающей среды.

Таким образом, комбинированию аналитических методов должна предшествовать оценка их потенциальных возможностей, ограничений, помех и путей их преодоления.

Рассмотрим аналитические характеристики основных инструментальных методов, используемых в данной работе при анализе высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья (Таблица 2.1)

Комплекс перечисленных в Таблице 2.1 методов является достаточным для решения задач, поставленных в данном проекте. Но реализация потенциальных возможностей применяемых аналитических методов возможна только тогда, когда они дополняются оборудованием и методами пробоподготовки, которая делится на физико- механическую (дробление, истирание, прессование, плавление и химическую (растворение, разделение, концентрирование).

Таблица 2.1 - Аналитические характеристики основных инструментальных и химико- спектральных методов, применяемых в данной работе

Метод	Определяемые элементы, границы определяемых содержаний, ориентировочный показатель точности	Достоинства методов	Ограничения	Область применения
Твердотельная масс-спектрометрия: искровая масс-спектрометрия (ИМС); масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТР)	Примеры аналитического оборудования			
		Масс-спектрометр с тлеющим разрядом Finnigan ELEMENT GD (Германия)		Искровой масс-спектрометр с двойной фокусировкой (JEOL, Япония)
	Li – U 10^{-9} - 10^{-1} % масс. Относительная погрешность анализа составляет 30-50 %.	Искровая (лазерная) масс-спектрометрия позволяет одновременно определить содержание более 70 примесных элементов с пределами обнаружения на уровне 10^{-6} - 10^{-7} %. Поверхностные загрязнения удаляются предварительным обыскриванием пробы в высоком вакууме перед анализом. МСТР можно использовать для определения состава материала от долей ррв до 100%. Такая тактика	Низкая точность определения методом ИМС МСТР методом могут быть проанализированы только металлы или сплавы, имеющие высокую электропроводность.	Анализ веществ и материалов, находящихся в твердой фазе (в т.ч. высокочистых);, металлы, сплавы металлов, оксиды, фториды, хлориды, сульфиды, соли большого числа элементов, руды, рудные концентраты.

Продолжение Таблицы 2.1

		проведения анализов методами ИМС и МСТР обеспечивает высокую надежность выполнения первой части анализа – идентификацию и панорамный (обзорный) анализ		
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	Пример аналитического оборудования			
		Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой XSERIES 2 (Thermo Scientific, США)		
	Li – U 10 ⁻⁷ - 10 ⁻¹ % масс. Относительная погрешность анализа составляет 3-5 % (в зависимости от методики)	Высокая чувствительность (< 10 ⁻⁷ г/мл); широкий линейный диапазон определяемых концентраций (до 9 порядков); простота получаемых масс-спектров по сравнению с оптическими спектрами, что упрощает процедуры обработки аналитических сигналов и повышает точность анализа; возможность проведения многоэлементного (за исключением элементов, составляющих плазмообразующий газ, растворители и окружающий плазму воздух) качественного, полуколичественного и количественного анализов, определения изотопного состава и реализации метода изотопного разбавления; простота ввода анализируемого образца в источник ионизации, работающий при атмосферном давлении; высокие экспрессность и производительность.	Недостатки метода: наличие спектральных помех от полиатомных и двухзарядных ионов, а также неспектральных помех от матричных элементов проб; эффект памяти некоторых элементов, дольше других задерживающихся в системе ввода пробы; повышенные требования к чистоте используемых растворителей, реактивов и лабораторной посуды	Основные задачи, решаемые методом МС-ИСП: анализ высокочистых веществ, техногенного и вторичного сырья, геологических и химических материалов

Продолжение Таблицы 2.1

Рентгено-флуоресцентная спектроскопия (РФА)	Пример аналитического оборудования			
	 <p>Рентгено-флуоресцентный спектрометр с разрешением по длине волны ARL Optim'X (Applied Research Laboratories, Швейцария)</p>	 <p>Портативный рентгено-флуоресцентный анализатор Alpha Series™ (Innov-X, США)</p>	 <p>Мобильная рентгено-флуоресцентная лаборатория MobiLab X-50 (Innov-X, США)</p>	
<p>(Li, Be) В – U 10⁻⁴- 100 % масс. Относительная погрешность анализа составляет 1-10 % (в зависимости от методики)</p>	<p>Метод РФА относится к группе неразрушающих методов аналитического контроля и пригоден для определения примерно 84 элементов Периодической системы в широком диапазоне их массовых содержаний. Предел обнаружения для многих элементов находится на уровне 10⁻⁴ масс. % (для легких элементов он значительно выше), и в то же время возможно определение высоких содержаний (~100 масс. %) с достаточной точностью (в пределе — до 0,1 масс. % на современных полностью автоматизированных приборах). Анализируемые пробы могут быть монолитными, порошковыми, жидкими, проводящими или не проводящими электричество.</p>	<p>Главным ограничением метода является необходимость применения образцов сравнения, адекватных по составу анализируемой пробе, поиск подходов к построению градуировочной зависимости в каждом конкретном случае для достижения высоких точностных показателей</p>	<p>Неразрушающий многоэлементный анализ твердых веществ и материалов. Анализ жидких проб. Анализ руд, концентратов, сталей, сплавов, промышленных отходов</p>	

Продолжение Таблицы 2.1

Атомно-эmissionная спектроскопия дуговым источником возбуждения	Пример аналитического оборудования			
		<p>Многоканальный спектрометр высокого разрешения Гранд (ВМК-Оптоэлектроника, Россия)</p>		
	<p>Li- Th 10^{-6} - 10^{-1} % масс. Относительная погрешность анализа составляет 5-10 % (в зависимости от конкретной методики анализа)</p>	<p>Отличительными особенностями этого метода являются: высокая чувствительность (10^{-4} – 10^{-6} %), отсутствие необходимости растворения пробы, широкий линейный диапазон зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ %), возможность возбуждения спектра материалов с различными физико-химическими свойствами, одновременное определение до 70 элементов Периодической системы при кратковременном возбуждении нескольких миллиграммов анализируемого вещества. Современный этап развития метода связан с совершенствованием спектральной аппаратуры, в частности, активное развитие получили системы регистрации на основе полупроводниковых матриц и фотодиодных линеек.</p>	<p>В связи с нестабильностью источника возбуждения спектра прецизионность результатов невысока. Малая масса навески 5-10 мг не всегда обеспечивает представительность пробы. Сложность в достижении гомогенности пробы. Необходимость применения образцов сравнения, адекватных по составу анализируемой пробе.</p>	<p>Дуговой атомно-эmissionный спектральный анализ входит в число лидирующих методов анализа металлосодержащих материалов (в т.ч. высокочистых)</p>

Продолжение Таблицы 2.1

Атомно-абсорбционная спектрометрия (в т.ч. высокого разрешения с источником сплошного спектра)	Пример аналитического оборудования			
		<p>Атомно-абсорбционный спектрофотометр со сплошным спектром ContrAA 600 (AnalytikJena)</p>		<p>Двухлучевой пламенной атомно-абсорбционный спектрометр GBC Sens Dual (Австралия, GBC)</p>
<p>Li- Vi 10⁻⁵- 1,0 % масс. Относительная погрешность анализа составляет 3- 5 % (в зависимости от конкретной методики анализа)</p>	<p>Основные достоинства метода - высокая селективность, простота химической пробоподготовки, стабильность градуировочных зависимостей, низкие пределы определения. Атомно-абсорбционный спектрометр нового поколения ContrAA 600, разработки компании «Аналитик Йена АГ» (Германия), представляет собой современный прибор, реализующий классическую схему атомно-абсорбционных спектрометров с электротермической атомизацией, при этом имея 3 инновационных отличия: единственный источник излучения для определения всех элементов (ксеноновая лампа высокого давления); двойной Эшелле монохроматор высокого разрешения; одновременная с измерением аналитического сигнала коррекция фона. Используемая в усовершенствованном методе ксеноновая лампа высокого давления позволяет проводить последовательное определение 68 элементов Периодической системы.</p>		<p>Спектральные наложения, необходимость учета неселективного поглощения и коррекции аналитического сигнала. В классическом аппаратном оформлении последовательный одноэлементный анализ.</p>	<p>Анализ высокочистых веществ, экоаналитика, продукция металлургического производства</p>

Продолжение Таблицы 2.1

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)		Пример аналитического оборудования			
		 <p data-bbox="698 287 2116 359">Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 (Thermo Electron Corp., США)</p>	<p data-bbox="862 406 1415 885">К основным достоинствам метода можно отнести: стабильность источника возбуждения спектров; высокая чувствительность (10^{-5}-10^{-4} г/л); возможность одновременного определения до 60 элементов; широкий линейный диапазон определяемых концентраций (4-6 порядков); возможность выполнения градуировки по водным растворам определяемых элементов; высокая точность анализа (относительное стандартное отклонение не более 0,1); экспрессность измерений.</p>	<p data-bbox="1444 406 1859 805">К недостаткам: необходимость в большинстве случаев перевода анализируемой пробы в раствор; спектральные интерференции; матричные влияния и мешающее действие солевого состава анализируемых растворов на результаты анализа.</p>	<p data-bbox="1877 406 2184 1061">С помощью АЭС-ИСП метода определяют элементный состав экологических проб, продуктов металлургического производства (руды, концентраты, флюсы, полупродукты, металлы и сплавы, шлаки, сбросные воды и т.д.), геологических объектов, веществ и материалов химического производства и др.</p>
Реакционная высокотемпературная газовая экстракция газообразующих примесей		Пример аналитического оборудования			
		 <p data-bbox="766 1125 1415 1197">Анализатор для одновременного определения серы и углерода CS844 (LECO, США)</p>	<p data-bbox="862 1300 1415 1436">Высокая чувствительность и точность метода, экспрессность, высокая автоматизация аналитического процесса, доступность оборудования</p>	 <p data-bbox="1706 1125 2184 1236">Анализатор кислорода, водорода, азота ONH-836 производства фирмы ЛЕКО (США)</p>	<p data-bbox="1877 1300 2184 1436">Определение газообразующих примесей в продукции</p>
<p data-bbox="555 1300 795 1436">C,S –сжигание в кислороде, окислительное плавление</p>		<p data-bbox="1444 1300 1854 1436">Погрешность определения газообразующих примесей в значительной степени зависит от скорости процесса</p>			

Окончание Таблицы 2.1

	<p>Нижняя граница определяемых содержаний 10^{-4} - 10^{-3} % масс.</p> <p>О,N,H- вакуум-плавнение, восстановительное плавнение в графитовом тигле.</p> <p>Нижняя граница определяемых содержаний 10^{-5}-10^{-4} % масс.</p>		<p>дегазации и степени извлечения примесей.</p> <p>Применение очищенных расходных газов и тщательное изучение поправки холостого опыта</p>	<p>металлургического производства, чистых веществах и др.</p>
--	---	--	--	---

Наиболее универсальным приемом решения задачи выбора аналитического метода является детальное исследование основных источников погрешностей метода анализа или, следуя современной терминологии, бюджета неопределенности, и на основании полученных результатов осуществление того или иного варианта комбинирования.

В качестве примера рассмотрим применение этого подхода к комбинированию для конкретного объекта - редкоземельных металлов.

Определение примесей редких тугоплавких металлов в высокочистых редкоземельных матрицах с использованием комбинированного химико - масс-спектрального метода
[A.56, A.61, A.71, A.76]

Задачей эксперимента являлся поиск вариантов расширения числа определяемых примесей в оксидах эрбия и европия. Для решения этой задачи необходимо было выявить возможные ограничения прямого МС- ИСП метода, выбрать способ химической подготовки пробы и разработать комбинированный химико- масс-спектральный метод определения расширенного набора примесей в редкоземельных матрицах, а также выполнить контроль правильности комбинированием с другим аналитическим методом.

Главное требование, которое предъявляется к оксидам редкоземельных металлов, в частности, к оксидам эрбия и европия- химическая чистота. Такие примеси, как Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu могут быть определены методом инструментального МС-ИСП анализа. Сложной аналитической задачей является определение примесей тугоплавких металлов (Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) методом МС-ИСП в оксидах эрбия и европия.

Как известно, в методе МС-ИСП одной из основных проблем является наличие спектральных интерференций. Например, при масс-спектральном анализе растворов РЗМ, содержащих всего лишь 1 мг/л Er, возникают проблемы при определении Hf, Ta и W за счет помех от полиатомных оксидных ионов редкоземельного элемента (LnO^+). (Таблица 2.2.) При увеличении концентрации

РЗМ в растворе до 100 - 500 мг/л возникают дополнительные помехи за счет LnO^+ , LnOH^+ , LnO_2^+ , LnAr^+ и некоторых других ионов. Другой важной проблемой в методе МС-ИСП является сильный матричный эффект, ограничивающий содержание матричного элемента в анализируемом растворе на уровне 100-1000 мг/л (в зависимости от атомного номера элемента Z). (Рисунки 2.1, 2.2) Естественно, необходимость разбавления растворов приводит к увеличению нижних границ диапазонов определяемых содержаний элементов. Одним из эффективных путей решения обеих указанных проблем является предварительное отделение тугоплавких элементов от редкоземельной основы.

Таблица 2.2. - Мешающие полиатомные интерференции для определения гафния, тантала и вольфрама

Элемент	Изотоп	Распространенность, %	Мешающие полиатомные ионы				
			LnO^+	LnOH^+	LnO_2^+	LnAr^+	
Hf	^{174}Hf	0,16	$^{158}\text{GdO}^+$	$^{157}\text{GdOH}^+$	$^{142}\text{CeO}_2^+$, $^{142}\text{NdO}_2^+$	$^{136}\text{CeAr}^+$	
	^{176}Hf	5,2	$^{160}\text{GdO}^+$, $^{160}\text{DyO}^+$	$^{159}\text{TbOH}^+$	$^{144}\text{NdO}_2^+$, $^{144}\text{SmO}_2^+$		
	^{177}Hf	18,6	$^{161}\text{DyO}^+$	$^{160}\text{GdOH}^+$, $^{160}\text{DyOH}^+$	$^{145}\text{NdO}_2^+$		
	^{178}Hf	27,3	$^{162}\text{DyO}^+$, $^{162}\text{ErO}^+$	$^{161}\text{DyOH}^+$	$^{146}\text{NdO}_2^+$		$^{138}\text{LaAr}^+$, $^{138}\text{CeAr}^+$
	^{179}Hf	13,6	$^{163}\text{DyO}^+$	$^{162}\text{DyOH}^+$, $^{162}\text{ErOH}^+$	$^{147}\text{SmO}_2^+$		$^{139}\text{LaAr}^+$
	^{180}Hf	35,1	$^{164}\text{DyO}^+$, $^{164}\text{ErO}^+$	$^{163}\text{DyOH}^+$	$^{148}\text{NdO}_2^+$, $^{148}\text{SmO}_2^+$		$^{140}\text{CeAr}^+$
Ta	^{180}Ta	0,012	$^{164}\text{DyO}^+$, $^{164}\text{ErO}^+$	$^{163}\text{DyOH}^+$	$^{148}\text{NdO}_2^+$, $^{148}\text{SmO}_2^+$	$^{140}\text{CeAr}^+$	
	^{181}Ta	99,988	$^{165}\text{HoO}^+$	$^{164}\text{DyOH}^+$, $^{164}\text{ErOH}^+$	$^{149}\text{SmO}_2^+$	$^{141}\text{PrAr}^+$	
W	^{180}W	0,13	$^{164}\text{DyO}^+$, $^{164}\text{ErO}^+$	$^{163}\text{DyOH}^+$	$^{148}\text{NdO}_2^+$, $^{148}\text{SmO}_2^+$	$^{140}\text{CeAr}^+$	
	^{182}W	26,3	$^{166}\text{ErO}^+$	$^{165}\text{HoOH}^+$	$^{150}\text{NdO}_2^+$, $^{150}\text{SmO}_2^+$	$^{142}\text{CeAr}^+$, $^{142}\text{NdAr}^+$	
	^{183}W	14,3	$^{167}\text{ErO}^+$	$^{166}\text{ErOH}^+$	$^{151}\text{EuO}_2^+$	$^{143}\text{NdAr}^+$	
	^{184}W	30,7	$^{168}\text{ErO}^+$, $^{168}\text{YbO}^+$	$^{167}\text{ErOH}^+$	$^{152}\text{SmO}_2^+$, $^{152}\text{GdO}_2^+$	$^{144}\text{NdAr}^+$, $^{144}\text{SmAr}^+$	
	^{186}W	28,6	$^{170}\text{ErO}^+$, $^{170}\text{YbO}^+$	$^{169}\text{TmOH}^+$	$^{154}\text{SmO}_2^+$, $^{154}\text{GdO}_2^+$	$^{146}\text{NdAr}^+$	

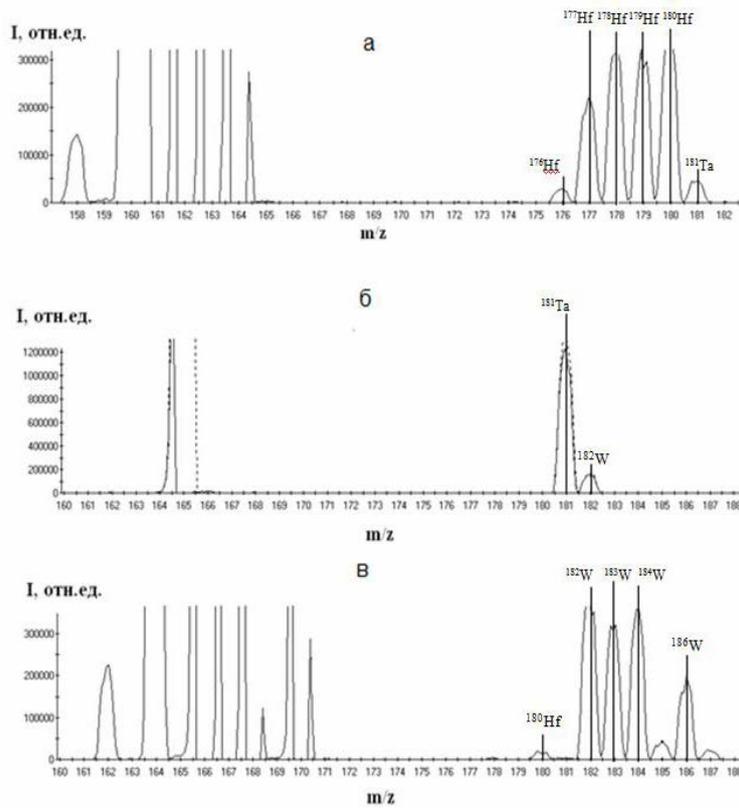


Рис. 2.1 - Масс-спектры примесей тугоплавких металлов (а- Hf, б – Ta, в – W) без РЗМ матрицы

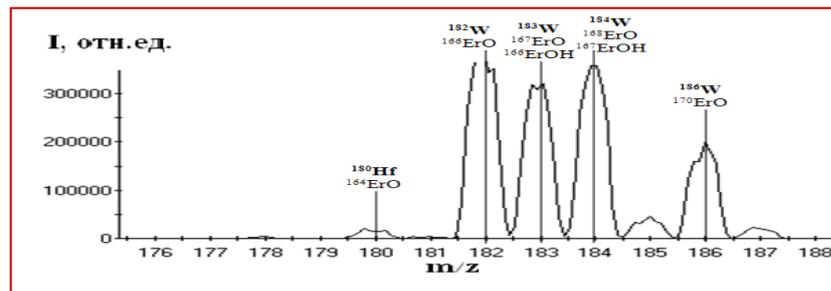


Рис.2.2 - Масс-спектр вольфрама в присутствии эрбия (1 мг/л Er)-выраженный матричный эффект

Для обоснования комбинационного сочетания в данном примере детально исследован подход к оценке неопределенности метода анализа европия, эрбия и их соединений методом МС-ИСП с предварительным экстракционным разделением.

Метод основан на предварительной экстракции определяемых примесей триоктилфосфиноксидом в дихлорэтаноле из солянокислых сред и реэкстракции щавелевой кислотой с последующим масс-спектральным анализом с индуктивно связанной плазмой анализом концентрата.

Схема проведения анализа приведена на Рисунке 2.3.

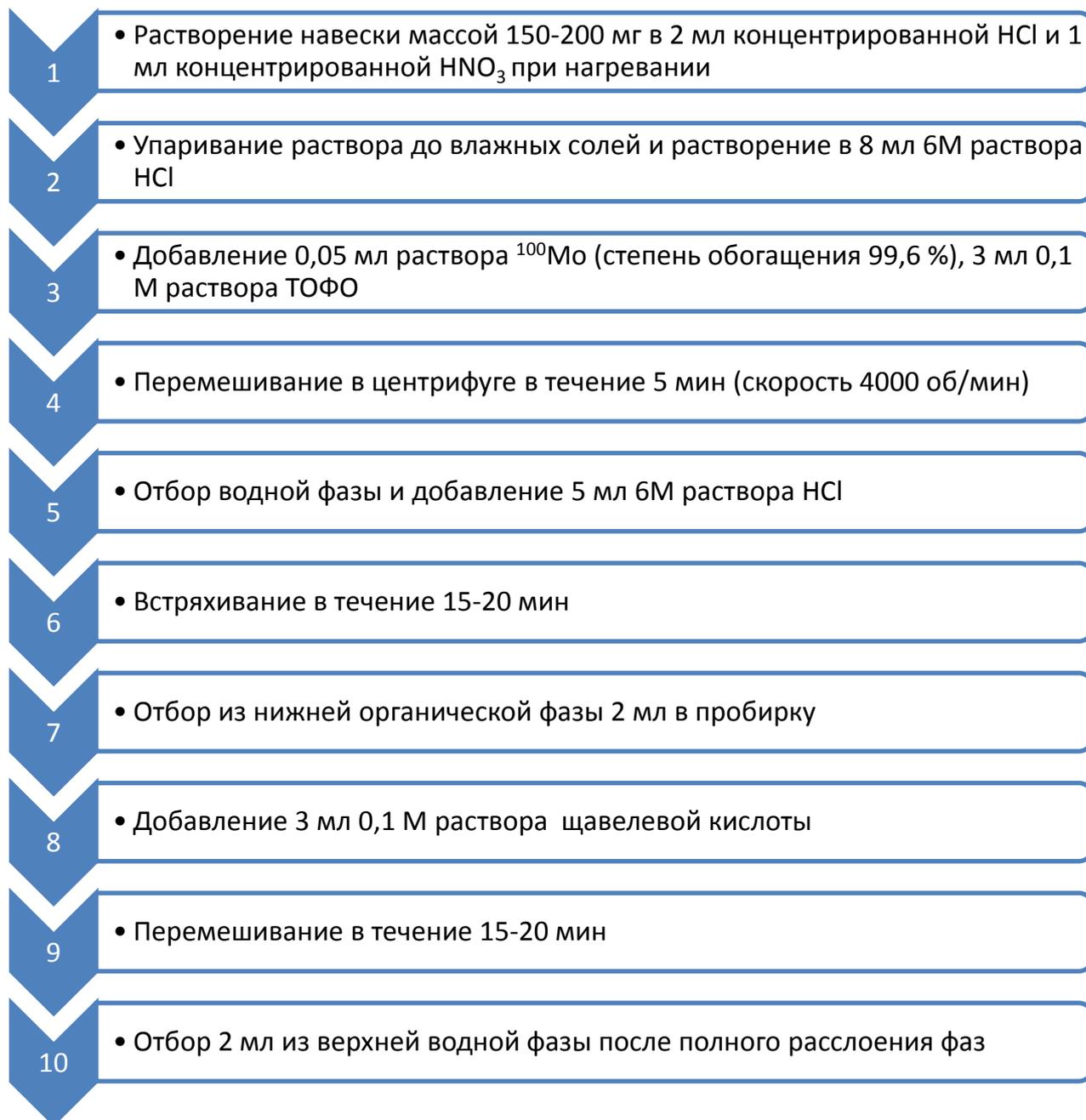


Рисунок 2.3 - Схема анализа европия, эрбия и их соединений методом МС-ИСП с предварительным экстракционным разделением.

Содержание элемента рассчитывали по приведенной формуле (1):

$$X = C_x \cdot V \cdot k \cdot 10^{-7} / m, \quad (1)$$

где X – массовая доля элемента, %; C_x – концентрация элемента, мкг/л; k – коэффициент разбавления; V – объем раствора, мл; m – масса навески анализируемой пробы, г.

Все предполагаемые источники неопределенности были учтены при построении диаграммы «причина–следствие», представленной на Рисунке 2.4.

Для количественной характеристики были выбраны следующие источники неопределенности (Таблица 2.3):

- измерение массы навески
- измерение объема раствора
- разбавление исходного раствора
- экстракционное извлечение тугоплавких металлов
- определение концентрации элемента.

Как видно из Таблицы 2.3, вклад стадии экстракционного извлечения тугоплавких металлов состоит из отдельных составляющих, связанных с процессом преобразования пробы: добавление изотопной метки, экстрагента, кислот, внутреннего стандарта. Но стоит отметить, что, несмотря на превалирование количественного вклада этой стадии в суммарную неопределенность метода анализа, детальное изучение составляющих все-таки позволило его минимизировать.

Вычисление суммарной стандартной неопределенности производилось методом суммирования значений стандартных неопределенностей следующим образом .

$$u_x / X = \sqrt{(u(C_x)/C_x)^2 + (u(V)/V)^2 + (u(k)/k)^2 + (u(m)/m)^2 + u(REC)/REC)^2}$$

В качестве примера ниже рассчитана суммарная стандартная неопределенность для содержания W (0, 15 % масс.) в оксиде эрбия.

$$u_x / X = \sqrt{(0,12/2,49)^2 + (0,020/8)^2 + (0,0074/4)^2 + (0,00005/0,2)^2 + (0,018/1)^2} = 0,052$$

$$u_x = 0,052 \times X = 0,052 \times 0,15 = 0,0077 \text{ мкг/г}$$

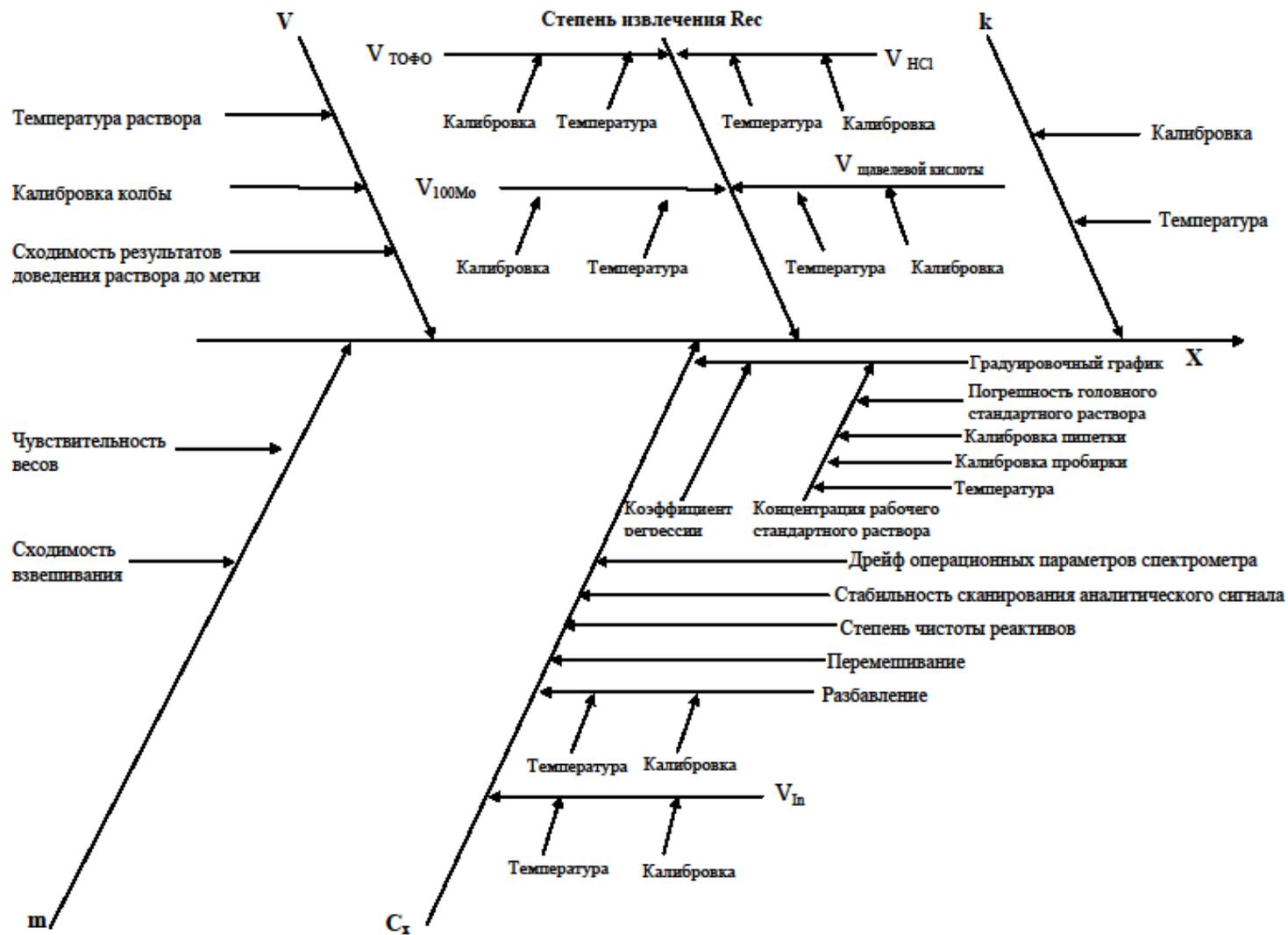


Рисунок 2.4 - Диаграмма «причина- следствие» с источниками неопределенности при определении редких тугоплавких металлов в редкоземельных матрицах

Таблица 2.3 - Описание составляющих неопределенности при определении редких тугоплавких металлов в редкоземельных матрицах

Источник неопределенности	Влияющие факторы	Учитываем
Измерение массы навески, m. $u_c(x) = 0,00005$	Точность взвешивания в таре	По данным сертификата о поверке весов и инструкции фирмы производителя
Измерение объема раствора V $u_c(x) = 0,020$.	Колебания температуры T	Стандартная неопределенность для V = 8 мл равна 0,0048
	Неопределенность указанного внутреннего объема посуды	Применены полипропиленовые пробирки объемом (15 ± 0,05) мл
Разбавление исходного раствора (коэффициент разбавления k) $u_c(x) = 0,0074$	Точность отбора аликвотной части	Применяли одноканальный полимерный полуавтоматический дозатор по ГОСТ Р 50444, объемом от 50 до 10000 мкл.
	Колебания температуры T	Стандартная неопределенность для V = 2 мл равна 0,00097
Экстракционное извлечение тугоплавких металлов (степень извлечения Rec) $u_c(x) = 0,018$	Химический выход Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te при их экстракции в системе 6M HCl – 0,1M ТОФО в дихлорэтане	96 ± 5 %.
	Добавление изотопной метки (неопределенность, связанная с V_{100Mo})	+
	-Точность отбора аликвотной части $u_c(x) = 0,00012$	В данной работе применяли одноканальный полимерный полуавтоматический дозатор по ГОСТ Р 50444, объемом от 0,050 до 10 мл Объем отобранной аликвоты раствора ^{100}Mo составил (0,050 ± 0,0003) мл.
	-Колебания температуры T $u_c(x) = 0,000024$.	Стандартная неопределенность для V = 0,050 мл
	Аналогичным образом рассчитывали неопределенности для $V_{ТОФО}$, V_{HCl} , $V_{щавелевой\ кислоты}$, V_{In}	+

Следует обратить внимание на то, что влияние концентрации матричного элемента на определение искомых элементов методом МС-ИСП- это одна из сложных проблем. Поэтому было исследовано влияние концентрации РЗМ в растворе на интенсивность сигналов определяемых элементов. Установлено, что при проведении экстракции в системе 6M HCl – 0,1M ТОФО в дихлорэтане РЗМ практически не извлекаются в органическую фазу. Однако, несмотря на то, что коэффициенты распределения РЗМ в исследованной системе достаточно низки

(от $3,8 \cdot 10^{-6}$ для La до $3,0 \cdot 10^{-4}$ для Lu), при высокой концентрации РЗМ в исходном анализируемом растворе (до 30 г/л) концентрация РЗМ в органической фазе составит $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-3}$ г/л. В связи с этим перед реэкстракцией определяемых тугоплавких элементов осуществляли дополнительную операцию – промывку органической фазы 6М раствором HCl, в результате которой содержание РЗМ снижается до $n \cdot 10^{-6}$ г/л, а концентрация определяемых элементов значимо не изменяется. Таким образом, в результате экстракции и промывки экстракта 6М HCl происходит практически полный переход определяемых элементов в экстракт и эффективное их отделение от РЗМ.

В данном случае спектральными интерференциями от эрбия и европия в масс-спектре концентрата примесных элементов можно было пренебречь.

Полученные на основании описанного расчета результаты анализа проб оксида эрбия и йодида европия методом МС-ИСП представлены в Таблицах 2.4-2.5.

Таблица 2.4 - Результаты анализа Er_2O_3 методом МС-ИСП с предварительным экстракционным отделением

Элемент	Изотоп	Концентрация ($x \pm \Delta$), мкг/г	
		Определено	Искровая масс-спектрометрия
Zr	^{90}Zr	0,046±0,004	<0,2
	^{91}Zr	0,048±0,004	
Nb	^{93}Nb	0,0013±0,0002	<0,2
Mo	^{95}Mo	0,019±0,001	<0,4
	^{98}Mo	0,018±0,001	
Hf	^{178}Hf	0,0025±0,0003	<0,5
Ta	^{181}Ta	0,0070±0,0006	Не определяли
W	^{186}W	0,15±0,02	<0,3

Таблица 2.5 - Результаты анализа EuI_2 методом МС-ИСП с предварительным экстракционным отделением

Элемент	Изотоп	Концентрация ($x \pm \Delta$), мкг/г	
		Определено	Искровая масс-спектрометрия
Zr	^{90}Zr	0,029±0,002	<0,6
	^{91}Zr	0,033±0,003	
Nb	^{93}Nb	0,025±0,001	<0,1
Mo	^{95}Mo	0,043±0,003	<0,6
	^{98}Mo	0,043±0,003	
Hf	^{178}Hf	0,027±0,004	<0,7
	^{180}Hf	0,028±0,005	
Ta	^{181}Ta	< ПО	Не определяли
W	^{186}W	1,3±0,1	1,0±0,3
	^{186}W	1,3±0,1	

Для нахождения расширенной стандартной неопределенности результатов (то есть доверительного интервала) суммарную стандартную неопределенность умножали на коэффициент охвата, равный 2. Метрологические характеристики результатов анализа в виде расширенной неопределенности приведены в Таблицах 2.6- 2.7.

Таблица 2.6 - Метрологические характеристики результатов анализа EuI_2 комбинированным химико- масс-спектральным методом, массовые доли, %

Уровень содержаний, % масс.	Без экстракционного отделения основы	
	Элемент	Расширенная неопределенность
$1 \cdot 10^{-6}$	La	$5 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	Lu	$1 \cdot 10^{-6}$
	Pr	$1 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	Yb	$2 \cdot 10^{-6}$

Окончание Таблицы 2.6

$2 \cdot 10^{-5}$	Gd	$1 \cdot 10^{-6}$
	Ho	$7 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	Ce	$8 \cdot 10^{-6}$
С экстракционным отделением основы		
$1 \cdot 10^{-6}$	Zr	$7 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	Ta	$5 \cdot 10^{-7}$
	Te	$5 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	Hf	$3 \cdot 10^{-6}$
	W	$4 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	Mo	$7 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2.7 - Метрологические характеристики результатов анализа Er_2O_3 комбинированным химико- масс-спектральным методом, массовые доли, %

Содержание	Без экстракционного отделения основы	
	Элемент	Расширенная неопределенность
$1 \cdot 10^{-5}$	Lu	$2 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	Ce	$9 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	U	$5 \cdot 10^{-6}$
	La	$1 \cdot 10^{-5}$
	Pr	$7 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	Yb	$2 \cdot 10^{-5}$
	Nd	$1 \cdot 10^{-5}$
С экстракционным отделением основы		
$1 \cdot 10^{-5}$	Ta	$1 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	Mo	$2 \cdot 10^{-6}$

Окончание Таблицы 2.7

$5 \cdot 10^{-5}$	Hf	$3 \cdot 10^{-6}$
	Zr	$2 \cdot 10^{-6}$
	Te	$1 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	Nb	$5 \cdot 10^{-6}$
	W	

Как видно из данных Таблиц 2.6- 2.7, результаты, полученные с использованием комбинированного аналитического метода, включающего экстракционное выделение группы тугоплавких элементов, подтверждают достижение поставленной цели в части расширения номенклатуры определяемых редких элементов в исследуемых редкоземельных объектах. Что, в свою очередь демонстрирует синергетический эффект типа **SYN B**.

2.2.1 Выбор аналитических методов для высокочистых веществ

При всей важности методов аналитической химии для контроля качества любых веществ и материалов, применительно к проблеме высокочистых веществ они имеют особое значение. Обусловлено это тем, что анализ таких веществ выполняется на грани возможного, когда полезные аналитические сигналы – носители информации сравнимы с флуктуациями фона. Несмотря на огромное разнообразие аналитических методов, они все построены по одной схеме.

На анализируемую пробу оказывается физическое или химическое воздействие, в ответ на которое появляется аналитический сигнал (отклик), т.е. проявление индивидуального свойства данного вещества, несущее в себе информацию о качественном и количественном химическом составе исследуемого образца. Способов воздействия на пробу бесконечно много - это разнообразные химические реакции, нагрев до очень высоких температур и охлаждение до очень низких, воздействие электромагнитными излучениями во всем широчайшем интервале их спектра, бомбардировка элементарными частицами и тяжелыми ионами, рентгеновское облучение и многие другие. Как

правило, при таком воздействии одновременно проявляются в качестве отклика разнообразные свойства данного вещества. Задачей разработчика аналитического метода является выбор какого-то одного характеристического свойства, которое функционально связано с содержанием определяемого элемента, т.е. для данной зависимости можно было построить диаграмму «состав- свойство». Само свойство должно быть специфично для искомого элемента и в минимальной мере зависеть от содержания других элементов и всевозможных мешающих факторов, обусловленных внешней средой, применяемой аппаратурой, реактивами и методикой. Поэтому при разработке новых методов следует стремиться к нахождению тонких, сугубо индивидуальных свойств вещества. К сожалению, такие свойства встречаются крайне редко, есть только такие свойства, которые отвечают требованиям индивидуальности в большей степени, чем другие. Возможность выделения избранного свойства, надежность очистки полезного аналитического сигнала от помех зависят: от выбора аппаратуры, методического, метрологического и математического обеспечения. Успехи в аналитическом приборостроении обеспечили возможность применения чисто инструментальных методов анализа без химического преобразования пробы. Но в таком экстремальном виде анализа как анализ высокочистых веществ именно химическое преобразование пробы (разделение и концентрирование) в оптимальную для данного метода аналитическую форму позволяет достигнуть максимально возможных метрологических параметров.

Применительно к высокочистым веществам приоритетными являются **предел обнаружения и нижний предел определения**. Знание этих пределов необходимо уже на стадии планирования анализа; эти параметры - как бы реперные точки, по которым можно судить, удовлетворяет ли хотя бы потенциально метод анализа поставленным требованиям. Есть несколько вариантов оценки предела обнаружения, но наиболее признан подход к критерию расчета *предела обнаружения*, предложенный Кайзером [151].

Согласно Кайзеру, задача обнаружения слабого сигнала рассматривается как задача обнаружения сигнала в присутствии помехи. При этом под сигналом

понимается среднее приращение отсчета, соответствующее некоторому значению измеряемой физической величины (например, концентрации примеси в пробе и интенсивности спектральной линии) относительно отсчета холостого опыта; а под помехой - случайные отклонения отсчета относительно среднего значения. При отсутствии помехи связь между величиной отсчета и искомой физической величиной была бы однозначной, и можно было бы определять любые, в том числе сколь угодно малые примеси. Поэтому именно помеха ограничивает как точность, так и чувствительность анализа. Обычно различают два типа помех - аддитивные и мультипликативные. Аддитивная помеха имеет место, когда некоторый компонент пробы генерирует сигнал (эмиссионный, абсорбционный, люминесцентный и др.), который складывается с сигналом, обусловленным определяемым элементом. Мультипликативная помеха имеет место, когда некоторый компонент пробы либо увеличивает, либо уменьшает сигнал определяемого элемента, не давая при этом своего собственного сигнала, т.е. изменяя наклон аналитической кривой, но, не смещая ее как целое.

Общий критерий предела обнаружения сигнала в присутствии помехи основан на статистических понятиях вероятности «ложной тревоги» (принимается решение, что сигнал присутствует, когда его в действительности нет) и вероятности «пропуска сигнала» (принимается решение, что сигнала нет, когда в действительности он присутствует). За пороговый (минимально обнаруживаемый) сигнал принимается такой, при котором обеспечиваются наперед заданные в достаточно малые вероятности ошибок.

Предел обнаружения устанавливают на основании «холостого» опыта, который полностью имитирует весь процесс анализа реальной пробы, но без определяемого элемента. Проводят серию измерений поправки холостого опыта и вычисляют стандартное отклонение этой величины. Предел обнаружения (C) рассчитывают по формуле:

$$C = \bar{x} + kS \quad , \quad (2)$$

где \bar{x} - среднее значение поправки холостого опыта;

S - стандартное отклонение этой поправки;

k - константа, обычно равная 3, показывающая, что наличие минимального содержания искомого компонента фиксируется с доверительной вероятностью 0,99.

Пределы обнаружения обычно выражают в граммах, процентах, частях на миллион или миллиард. Рекордные пределы обнаружения приближаются к 10^{-15} г, но, как правило, это теоретически возможные цифры, которые на практике не достигаются. Такая ситуация связана с неопределенностью оценки поправки холостого опыта, которая часто оценивается с точки зрения возможностей прибора. При этом не учитываются поверхностные загрязнения пробы, внесенные примеси, загрязнения реактивов, ошибки пробоотбора и пробоподготовки. Поэтому процедура проведения холостого опыта должна быть детально описана в методике анализа.

Наряду с оценкой качественных критериев- пределов обнаружения- необходимо оценивать и количественные критерии определения следовых содержаний элементов- *нижнюю границу определяемых содержаний* или нижний предел определения. Она соответствует такому минимальному содержанию примеси, которое определяется данным методом с погрешностью, не превышающей заранее заданную, - чаще всего, это 30 или 50%. Для оценки нижнего предела определения предложено много способов, но наиболее простым и удобным приемом подобной оценки является следующий - он методически аналогичен оценке предела обнаружения. Отличие состоит в том, что подбирают вещество, которое является на данный момент времени наиболее чистым. Это вещество многократно анализируют, вычисляют среднее значение, затем его стандартное отклонение, которое умножают на коэффициент $k=2$ (или 3). Так же, как и в случае предела обнаружения, различают абсолютный и относительный нижний предел определения, который всегда выше предела обнаружения.

Наряду с оценкой случайных погрешностей, пределов обнаружения и определения важнейшей метрологической процедурой является контроль правильности анализа, что особенно важно, когда речь идет не о всеобъемлющей академической чистоте, а о целевой чистоте, когда при определении

технологически важных примесей нужно одновременно сочетать высокую чувствительность с высокой точностью. Для контроля правильности обычно устанавливают значимость различия значений следующих величин:

- ✓ результатов анализа адекватного стандартного образца и экспериментально найденного значения содержания определяемого компонента;
- ✓ результатов анализа одного и того же образца данного вещества разными методами и в различных лабораториях;
- ✓ результатов анализа одного и того же образца данного вещества при использовании регламентированной, а также уменьшенной (увеличенной) в несколько раз навески вещества- «метод варьирования навески»;
- ✓ результата анализа искусственной смеси двух заранее проанализированных образцов данного вещества и расчетного содержания примеси в этой смеси;
- ✓ результатов анализа одного и того же образца данного вещества при помощи регламентированной и арбитражной (или независимой) методики анализа;
- ✓ введенного и найденного содержания добавки определяемого компонента в вещество- матрицу – «метод добавок».

Наиболее корректные приемы проверки правильности, основанные на использовании стандартных образцов чистых веществ, в большинстве случаев неприменимы из-за отсутствия последних. Это обусловлено тем, что при изготовлении таких стандартных образцов часто бывает трудно обеспечить идентичность физико-химических свойств анализируемого и стандартного образца, а также формы вхождения примеси в указанные объекты; возникают сложности, связанные с выбором достаточно чистой основы; с условиями хранения стандартного образца, обеспечивающими его неизменяемость в течение длительного времени; с обеспечением однородности стандартного образца. Поэтому на практике применяются перечисленные выше компромиссные методы подтверждения правильности анализа в различных комбинациях.

Как уже отмечалось ранее, решение такой сверхзадачи, как анализ высокочистого вещества, предполагает использование специальных аналитических методов, обладающих уникальными аналитическими

характеристиками- многоэлементностью, универсальностью, рекордной чувствительностью (в некоторых случаях, сочетанием высокой чувствительности с высокой точностью). Потенциально к таким методам можно отнести твердотельную масс-спектрометрию (искровую, лазерную, с тлеющим разрядом-МСТР (Таблицы 2.8 и 2.9), с использованием вторичной ионной эмиссии и др.), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (Таблица 2.10), атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермическими атомизаторами, атомно-спектральные методы с использованием концентрирования примесей, ядерно-физические методы анализа, нейтронно-активационный анализ, анализ с использованием заряженных частиц, газоэкстракционные методы анализа для определения примесей внедрения - кислорода, водорода, азота и углерода. Следует при этом отметить, что жизненный цикл каждого из этих методов включает пробоподготовку и методику анализа данного конкретного объекта с детальным описанием действий аналитика, обработки данных и их метрологического обеспечения.

Таблица 2.8 - Пределы обнаружения (ПО) при анализе Ge методом МСТР (Thermo's Finnigan ELEMENT GD)

[A.23, A.28, A.33, A.65, A.66]

Величина ПО	Определяемые элементы
1-20 мкг/г	C, O
0.05-1 мкг/г	N, S, Cl
1-5 нг/г	Be, B, Si, P, K, Ca, Fe, Zn, Ga, Se, Zr, Pd, Ag, Sn, Te, Pb
0.1-1 нг/г	Na, Mg, Al, Ti, Sc, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Rb, Sr, Mo, Ru, In, Ta, Hg
< 0.01 нг/г	Y, Cs, Ba, PЗЭ, Hf, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Bi, Th, U

Данные, приведенные в таблице, показывают, что нижняя граница определения 52 элементов примесей составляет доли ppb ($1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-7} \% \text{ масс.}$), для 16 элементов она находится в интервале 1-3 ppb. Следует отметить, что нижняя граница определения в кремнии тория и урана составляет 0,05 ppb.

**Таблица 2.9 - Нижние границы определяемых содержаний при анализе Si методом МСТР (Thermo's Finnigan ELEMENT GD)
[A.23, A.28, A.33, A.65, A.66]**

Элемент	Аналитическая линия, а.е.м.	Предел определения, ppb (1 ppb=1·10 ⁻⁷ % масс.)	Элемент	Аналитическая линия, а.е.м.	Предел определения, ppb (1 ppb=1·10 ⁻⁷ % масс.)
Литий	7	0,05	Селен	78	1
Бериллий	9	0,5	Рубидий	85	0,2
Бор	11	2	Стронций	87, 88	0,2
Натрий	23	0,7	Иттрий	89	0,08
Магний	24, 25	0,1	Цирконий	90	0,2
Алюминий	27	2	Ниобий	93	0,25
Фосфор	31	8	Молибден	100	0,8
Калий	41	3	Рутений	102	0,5
Кальций	44	3	Родий	103	0,5
Скандий	45	0,2	Палладий	106	1,2
Титан	48, 49	0,1	Серебро	107	0,8
Ванадий	51	0,05	Кадмий	114	2,5
Хром	52	0,25	Индий	115	0,5
Марганец	55	0,15	Олово	118	1
Железо	56(высокое разрешение), 54(среднее разрешение)	1	Сурьма	123	0,8
Кобальт	59	0,3	Теллур	130	1,5
Никель	58, 60	0,5	Цезий	133	0,2
Медь	63, 65	0,4	Барий	137, 138	0,2
Цинк	64	1	Лантан	139	0,07
Галлий	69	3	Церий	140	0,25
Германий	74	3	Празеодим	141	0,1
Мышьяк	75	0,8	Неодим	142, 144	0,7
Самарий	152, 154	0,2	Вольфрам	184	0,7
Европий	153	0,1	Рений	187	0,05
Гадолиний	158, 160	0,25	Осмий	192	0,1
Тербий	159	0,2	Иридий	193	0,2
Диспрозий	164, 161	0,2	Платина	195	0,3
Гольмий	165	0,1	Золото	197	0,8
Эрбий	166	0,15	Ртуть	202	2,5
Тулий	169	0,1	Таллий	205	0,2
Иттербий	174	0,5	Свинец	208	0,2
Лютеций	175	0,1	Висмут	209	0,3
Гафний	180, 178	0,5	Торий	232	0,1
Тантал	181	1,8	Уран	238	0,06

Таблица 2.10 -Пределы обнаружения МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в образцах особоочистого германия[А.23, А.28, А.33, А.65, А.66]

Определяемые элементы	Пределы обнаружения
Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe	$(1 \div 4) \cdot 10^{-4}$ % масс.
B, Ti, Cr, Ni, Zn, Sn	$(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$ % масс.
Mn, Co, Cu, Se, Sr, Mo, Ba, Pb	$(1 \div 5) \cdot 10^{-6}$ % масс.
Li, Sc, V, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, W, Bi	$(1 \div 3) \cdot 10^{-7}$ % масс.
Be, Rh, Cs, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Re, Ir, Pt, Au, Tl	$(1 \div 3) \cdot 10^{-8}$ % масс.
Th, U	$(2 \div 5) \cdot 10^{-11}$ % масс.

Отметим сразу - ни один из существующих методов анализа не в состоянии решить глобальную задачу определения полного примесного состава высокочистого вещества с требуемыми метрологическими характеристиками. Главный путь для достижения этой цели - комбинирование различных взаимодополняющих методов анализа, способов пробоподготовки, различных методических приемов, средств метрологического обеспечения. При этом следует помнить, что всей совокупностью таких методов и средств не обладает ни одна из существующих лабораторий, поэтому речь идет о некотором варианте компромиссного комбинирования, которое максимально приближено к решению поставленной задачи. В таком подходе следует опираться, как уже отмечалось, не только на экспериментальные возможности исполнителя, но и на здравый смысл, позволяющий выбрать минимально необходимый набор методов и приемов, но позволяющий, тем не менее, решить задачу эффективно, быстро и малозатратно.

Приведем в Таблицах 2.11 и 2.12 примеры комбинирования нами методов для решения аналитических задач, связанных с высокочистыми металлами.

Как видно из приведенных таблиц, комбинаторная пара АЭС-ИСП и МС-ИСП позволяет значительно расширить как концентрационный диапазон определяемых примесей (в пределах пяти порядков), так и набор элементов: от

вульгарных примесей до таких сложно определяемых, как например, редкоземельные металлы.

Таблица 2.11 - Результаты анализа высокочистого оксида скандия

Элемент	Концентрация ($x \pm \Delta$), массовые доли, % ; n=3, P=0,95		
	АЭС-ИСП	МС-ИСП	Известное значение*
Ca	0,0033±0,0005	-	0,0030±0,0004
Ni	0,105±0,007	-	0,100±0,015
Y	-	0,012±0,001	0,014±0,002
Dy	-	0,0021±0,0003	0,0020±0,0004
Yb	-	0,0011±0,00009	0,0010±0,0002
Mo	-	0,00023±0,00001	0,00020±0,00003
La	-	0,00019±0,00002	0,00030±0,00003
Ce	-	0,00059±0,00004	0,00050±0,00006
Pr	-	0,000061±0,000004	0,000060±0,000007
Nd	-	0,00044±0,00003	0,00040±0,00005
Gd	-	0,00082±0,00005	0,00075±0,00006
Tb	-	0,00028±0,00002	0,00025±0,00003

* результаты получены в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН, г.Нижний Новгород

Таблица 2.12 - Результаты анализа высокочистого оксида иттрия

Элемент	Концентрация ($x \pm \Delta$), массовые доли, % ; n=3, P=0,95		
	АЭС-ИСП	МС-ИСП	Известное значение*
Mg	0,00020±0,00003	-	0,00020±0,00004
Al	0,0100±0,0009	-	0,0095±0,0010
Ca	0,017±0,002	-	0,018±0,002
Cr	0,0029±0,0004	-	0,0030±0,0005
Mn	0,0013±0,0001	0,0014±0,00009	0,0012±0,0002
Ti	-	0,00093±0,00005	0,00080±0,00009
Fe	0,0129±0,0006	-	0,0120±0,0010
Ni	0,036 ±0,001	0,035±0,001	-
Cu	0,0078 ± 0,0007	0,0071±0,0004	-

Продолжение Таблицы 2.12

Ce	-	0,00032±0,00001	0,00030±0,00002
La	-	0,00092±0,00006	0,0010±0,0002
Nd	-	0,0015±0,0001	0,0020±0,0004
Sm	-	0,00086±0,00005	0,00075±0,00009
Dy	-	0,00086±0,00005	0,00070±0,00016
Er	-	0,028 ±0,002	0,030 ±0,001
Ho	-	0,021 ± 0,001	0,020 ± 0,001
Tm	-	0,000130±0,000009	0,00020±0,00003
Lu	-	0,000095±0,000006	0,00010±0,000009

* результаты получены в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г.Черноголовка

Этот пример демонстрирует сочетание эффектов:**SYN BC**, максимально полно охватывающее требуемые показатели качества и позволяющее снизить пределы определения элементов в образце.

В качестве демонстрации повышения точности при определении целевой чистоты, как синергетического эффекта комбинирования методов, приведем пример анализа аффинированного серебра, представленный на Рисунках 2.5 и 2.6

В этом примере также можно наблюдать сочетание эффектов:**SYN AD**, дающее возможность не только повысить точность анализа, но и провести внутренний контроль метрологических характеристики путем сопоставления данных, полученных различными методами с некоррелируемыми погрешностями.

Полный примесный состав определяли методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2, производства фирмы JEOL (Япония). Масс-спектры с высоким масс-спектральным разрешением регистрировали на фотопластины Ilford-Q. Для количественной интерпретации масс-спектров применяли микроденситометр MDM6 производства фирмы Joyce LoebI (Великобритания), совмещенный с мини-ЭВМ NOVA 4 (США). При расчете содержаний примесей использовали математическое обеспечение, разработанное в MS Lab. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0.15-0.30. Содержания инертных газов и трансурановых элементов в данной пробе находятся ниже их пределов обнаружения – 0.1 ppm.

Результаты анализов представлены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0.0001%).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	0.1	Pr	< 0.04
Li	0.004	Ga	< 0.03	Nd	< 0.08
Be	< 0.0008	Ge	< 0.02	Sm	< 0.2
B	0.008	As	0.4	Eu	< 0.08
C	ND	Se	4	Gd	< 0.1
N	ND	Br	0.3	Tb	< 0.06
O	ND	Rb	< 0.07	Dy	< 0.1
F	0.04	Sr	0.08	Ho	< 0.04
Na	0.4	Y	< 0.008	Er	< 0.1
Mg	2	Zr	< 0.02	Tm	< 0.04
Al	1	Nb	< 0.02	Yb	< 0.08
Si	2	Mo	1	Lu	< 0.04
P	3	Ru	< 0.04	Hf	< 0.1
S	10	Rh	0.4	Ta	< 0.08
Cl	30	Pd	1	W	0.2
K	1	Ag	ОСНОВА	Re	< 0.07
Ca	4	Cd	< 0.06	Os	< 0.2
Sc	< 0.01	In	< 0.02	Ir	< 0.1
Ti	0.6	Sn	1	Pt	4
V	0.03	Sb	0.4	Au	1
Cr	0.4	Te	10	Hg	8
Mn	0.07	I	1	Tl	< 0.1
Fe	20	Cs	0.5	Pb	0.2
Co	< 0.006	Ba	0.1	Bi	4
Ni	< 0.03	La	< 0.03	Th	< 0.05
Cu	2	Ce	< 0.03	U	< 0.04

Pt: $4 \cdot 10^{-4}$ % масс.
 Pd: $1 \cdot 10^{-4}$ % масс.
 Bi: $4 \cdot 10^{-4}$ % масс.
 Cu: $2 \cdot 10^{-4}$ % масс.

а)

б)

Рисунок 2.5 - Результаты искрового масс-спектрального анализа аффинированного серебра: а) исходный протокол; б) выделение из протокола примесей, содержание которых необходимо установить с высокой точностью

[A.38]

Pt: $1.6 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$ % масс. Pd: $1.3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$ % масс. Bi: $2.0 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$ % масс. Cu: $1.4 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$ % масс.	Pt: $2.0 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$ % масс. Pd: $1.9 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$ % масс. Bi: $3.0 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$ % масс. Cu: $1.8 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$ % масс.
а)	б)

Рисунок 2.6 - Результаты а) дугового атомно-эмиссионного анализа аффинированного серебра (n=3, P=0,95); б) масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (n=3, P=0,95) [А.38]

Контроль правильности как эффект комбинирования можно продемонстрировать на примере анализа чистого галлия (Таблица 2.13).

Таблица 2.13 - Результаты комбинирования методов анализа чистого галлия, % масс. (n=3, P=0,95)

Элемент	Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (фотографическая регистрация, относительное стандартное отклонение 15-20 %)	Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия с многоканальным анализатором эмиссионных спектров	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
Ag	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6}$
In	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$
Sn	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$
Bi	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$
Pb	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$

Усовершенствованный аппаратно метод дугового атомно-эмиссионного анализа позволяет снизить нижние границы определяемых содержаний практически на порядок, а комбинирование его с методом МС-ИСП позволяет достичь синергетического эффекта SYN A, проводя оперативные сличительные мероприятия в отсутствие стандартных образцов состава.

2.2.2 Выбор аналитических методов для возвратного металлсодержащего сырья благородных и редких металлов

[А.6-8, А.10, А.21, А.24, А.27, А.91-92, А.95]

Проблемой техногенного и вторичного сырья необходимо заниматься комплексно и системно. Аналитический контроль ВМС является важнейшим этапом его переработки, рыночной реализации, трансграничных перевозок. Его стоимость кардинально зависит не только от содержания ценных компонентов, но и от наличия сопутствующих, примесных и токсичных элементов. Аналитическую задачу усложняют такие особенности ВМС как многокомпонентный и нестереотипный состав, неоднородность проб, отсутствие адекватных стандартных образцов состава. Важной особенностью анализа техногенного сырья является необходимость разработки специальных методов пробоотбора и пробоподготовки, которые дополняют комбинирование методов анализа. Методы пробоотбора заслуживают особого внимания, т.к. эту процедуру обычно выполняют не аналитические лаборатории, а службы ОТК или технологи, методики пробоотбора выполняются в виде рабочих инструкций без метрологического раздела, в то время как неопределенность пробоотбора, как правило, намного выше неопределенности анализа.

Для анализа отобранной от партии сырья пробы уже необходимо использовать методики количественного химического анализа, которые должны быть метрологически аттестованы и обеспечивать требуемую точность. Выбор применяемых методов зависит от перечня определяемых компонентов, их содержаний, требуемой точности анализа. Чаще всего во вторичном сырье

определяют пять обязательных компонентов: золото, серебро, платину, палладий и медь. Однако в конкретных случаях, в перечень определяемых компонентов входят алюминий, железо, никель, металлы платиновой группы, тугоплавкие металлы (ниобий, тантал, цирконий), редкие рассеянные элементы (галлий, индий, германий, рений) и ряд других.

Обычно количественному определению заданных компонентов предшествует обзорный рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный анализы, дающие общее представление о полном химическом составе вторичного сырья. В целом, к методам анализа ВМС предъявляются высокие требования по чувствительности, экспрессности, универсальности, многоэлементности, точности. В арсенале аналитиков такие высокочувствительные, многоэлементные, производительные и гибкие методы, позволяющие получать точные результаты при определении микро- и макрокonzентраций элементов в объектах сложного состава есть. Этими характеристиками обладает сочетание методов рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией. Аналитические характеристики указанных методов являются серьезными предпосылками для решения проблемы унификации многоэлементного анализа ВМС. Однако надо принять во внимание необходимость решения методических задач, обусловленных широким диапазоном содержаний определяемых элементов (от 10^{-4} до 40 % масс.), необходимостью очистки аналитических сигналов искомых элементов от матричного и межэлементного воздействия, обеспечения условий возбуждения атомов более 25 элементов одновременно и учета еще множества факторов, влияющих на определение аналитов. Решение этой комплексной задачи наряду с разработкой конкретных методик анализа предопределяет разработку общего методического подхода к многоэлементному анализу ВМС, включающего как прямое определение искомых элементов, так и комбинирование

инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов.

При выборе методов для химического анализа, необходимо учитывать, что каждый из имеющихся современных методов аналитического контроля в применении к сырью ВДМ обладает рядом достоинств и недостатков.

Особенность рентгеноспектрального (РСА) анализа заключается в экспрессности процедур предварительной подготовки пробы и проведения анализа. Кроме того, на анализ проба сырья ВДМ поступает в твердом состоянии и в процессе облучения не расходуется, что позволяет исследовать ее дополнительно по мере необходимости. Основной проблемой в РФА является подход к эталонированию. В связи с практическим отсутствием стандартных образцов состава для построения градуировочного графика зачастую используются проанализированные другим методом пробы или приготовлены модельные образцы на основе оксида алюминия с добавлением солей платиновых элементов. Например, исследования сотрудников института Гиредмет [152] показывают возможность прямого РФА определения Pt и Rh в отработанных автокатализаторах на основе кордиерита с переводом проб в порошок (размер частиц менее 200 мкм) и внесением добавок в виде жидкостей. Отмечено, что состав основы пробы отработанных автокатализаторов меняется от партии к партии, что может существенно влиять на величину аналитического сигнала. С используемым подходом решена задача аналитического контроля состава этого вида ВМС со следующими метрологическими характеристиками: при содержании Pt 0,01 – 0,20 и Rh 0,005 – 0,06 % масс., относительные стандартные отклонения составили 0,06 и 0,11 соответственно. Пределы обнаружения составили 0,003 % масс. для Pt и 0,001 % масс. для Rh; пределы определения – 0,010 (Pt) и 0,005 % масс. (Rh). Точность РФА анализа можно значительно улучшить применением адекватных твердотельных образцов состава.

В методе атомно-абсорбционного анализа (ААС) современные способы химической пробоподготовки в сочетании с электротермическим атомизатором позволяют до минимума снизить влияние мешающих факторов. Известно, что

основным ограничением метода ЭТААС является влияние матричного состава пробы на определение аналитов. Например, абсорбция металлов платиновой группы увеличивается в присутствии церия, циркония, магния и уменьшается в присутствии титана и кремния. Эффективность атомизации определяется устойчивостью химического соединения, в котором находится анализируемый элемент. Так, присутствие кремния и хрома понижает эффективность атомизации при ЭТААС определении платины, что связано с нахождением платины в соединениях, устойчивых при температуре пиролиза.

При спектральных помехах необходимо выбирать линии, свободные от наложений, а для уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов проводить разбавление раствора (не более стократного избытка матричных компонентов), если концентрация искомых элементов при разбавлении останется в области линейности градуировочного графика. В ряде случаев, как, например, при анализе отработанных автокатализаторов определение платиновых металлов затруднено вследствие различных влияний со стороны матричных элементов. Поэтому прямой ЭТААС метод применим только для высоких содержаний на уровне сотых долей процента. Для определения аналитов на уровне тысячных и десятитысячных массовых долей процентов необходимо применение выделения и концентрирования МПГ и разработка химико- спектральных вариантов метода ЭТААС.

Методики анализа, в основу которых положены классические химические методы (гравиметрия, титриметрия), предназначены для анализа вторичного сырья, концентрация благородных металлов в котором достаточно высока. Длительность анализа компенсируется высокой точностью результатов и недорогим оборудованием.

Общей проблемой при анализе вторичного сырья для большинства методов является отсутствие стандартных образцов состава. С этой точки зрения наиболее универсальным является метод АЭС-ИСП, позволяющий заменить адекватные образцы сравнения растворами соответствующего состава.

Рассмотрим особенности применения *метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой* на примере задачи определения в ВМС ценных и сопутствующих компонентов в широком диапазоне концентраций.

Определение Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn в возвратном металлосодержащем сырье комбинированным химико- спектральным методом [А.30-31, А.35, А.38, А.58]

Объектами исследования в нашей работе являлись два вида возвратного металлосодержащего сырья: отходы горно-металлургических производств – техногенное сырье и электронный лом – вторичное сырье фабрик.

Аналитические и методические особенности АЭС-ИСП применительно к ВМС обусловлены наличием *матричных и интерферирующих воздействий* на аналитические сигналы аналитов – благородных и редких металлов. При температуре ~10000 К в ИСП диссоциируют практически все соединения и возбуждаются атомы всех компонентов пробы. В результате на выходе приемного устройства прибора регистрируется многолинейчатый спектр сложного состава. Если для определения высоких содержаний компонентов пробы, за счет разбавления исходного раствора и выбора аналитических линий, проблема взаимных влияний элементов пробы практически отсутствует, то при определении низких содержаний элементов, выбор аналитических линий, свободных от наложения спектров основных компонентов, требует проведения экспериментальных исследований.

Спектры сопутствующих элементов, присутствующие в растворах проб ВМС, могут перекрывать аналитические линии определяемых элементов или изменять величину фона, на котором необходимо выделить и зарегистрировать аналитический сигнал. В случае выявленных спектральных наложений необходимо использовать спектральные линии, свободные от наложений, или проводить корректировку фона аппаратурным способом. Так как большинство

проб ВМС характеризуются высоким содержанием Cu, Fe, Ni, Al, целесообразно было оценить влияние этих макрокомпонентов на аналитический сигнал определяемых элементов. Оказываемое влияние носит дифференцированный характер: часть матричных элементов приводят к завышению аналитических сигналов ряда элементов, в некоторых случаях – к занижению сигналов, а иногда вообще не оказывают влияния на определяемые элементы. Эксперименты, проведенные нами, показали следующее.

Присутствие меди с концентрацией 1000-2000 мкг/мл приводит к:

- ✓ занижению интенсивности аналитических сигналов As, Cd, Ge, In, Te, Y на 5-7 %, Bi на 30 %;
- ✓ завышению интенсивности аналитических сигналов Pd на 7-15 %, Zn на 10-15 %.

Интенсивность аналитических сигналов Pb повышается на 15 % уже при содержании меди 100 мкг/мл и возрастает до 35 % при содержании меди 1000 мкг/мл. Медь при концентрации до 2000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Au, Co, Cr, Ga, Mn, Mo, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ti, V.

Присутствие никеля с концентрацией 1000 мкг/мл приводит к:

- ✓ занижению интенсивности аналитических сигналов As, Cd, Cr, Mn, Mo, Te, Ti на 15 %, Y, Co, Ge, Sc на 5 %;
- ✓ завышению интенсивности аналитических сигналов Pb, Pt на 12 %, Sn более чем на 20 %.

Интенсивность аналитических сигналов Zn повышается на 12 % уже при содержании никеля 100 мкг/мл и возрастает до 40 % при содержании никеля 1000 мкг/мл. Никель при концентрации до 1000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Au, Bi, Ga, In, Pd, Sb, Se, Sr, V.

Присутствие алюминия с концентрацией 1000 мкг/мл приводит к:

- ✓ занижению интенсивности аналитических сигналов In на 5 %;
- ✓ завышению интенсивности аналитических сигналов Au, Pt на 5 %, Se на 30 %.

Интенсивность аналитических сигналов Pb, Mo повышается на 15 % уже при содержании алюминия 100 мкг/мл и возрастает до 35-40 % при содержании алюминия 1000 мкг/мл. Алюминий при концентрации до 1000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов As, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Mn, Pd, Sb, Sc, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn.

Присутствие железа с концентрацией 1000-2000 мкг/мл приводит к:

- ✓ занижению интенсивности аналитических сигналов As, Ga, Mo, Se, Te, Y на 5-7 %, Sn на 10 %;
- ✓ завышению интенсивности аналитических сигналов Au на 5 %, Pt на 10-15 %, Ge, Pb на 20 %.

Железо при концентрации до 2000 мкг/мл не оказывает влияния на интенсивности аналитических сигналов Bi, Cd, Co, Cr, In, Mn, Pd, Sb, Sc, Sr, Ti, V, Zn.

Таким образом, при выполнении анализа конкретных проб ВМС необходимо было учитывать присутствие указанных мешающих и матричных элементов, применяя следующие способы: выбор альтернативной аналитической линии, свободной от наложений, коррекция фона или введение поправки в результаты анализа. В том случае, когда не удастся найти линию полностью свободную от спектральных наложений, необходимо введение поправки в результаты анализа.

Оценка нижних границ определяемых содержаний (пределов определения) для ВМС представляет сложную задачу, которой надо заниматься специально. Связано это с тем, что для каждого объекта анализа металлсодержащего возвратного сырья пределы определения могут значительно отличаться в связи с различным соотношением компонентов (наличием то одних, то других матричных элементов с изменяющейся концентрацией, или их различных сочетаний).

В данном примере нами проведена оценка границ определяемых содержаний (пределов определения) искомых микрокомпонентов по каждой спектральной линии для конкретных объектов анализа.

В Таблице 2.14 приведены пределы определения (нижние границы определяемых содержаний), рассчитанные в данной работе по 3S-критерию для 10 параллельных измерений приготовленных модельных растворов.

Таблица 2.14 – Пределы определения искомых элементов в различных видах ВМС

Элемент	Аналитическая линия, нм	Предел определения, мкг/мл (n=10, P=0,95)				Электронный лом
		Отходы производства ЗФ ГМК «Норильский никель»		Отходы металлургического производства г. Владикавказ		
		шлам никелевый	хвосты отвальные	ЭЦ	МИЗУР	
Al	396,1	0,05	-	-	-	-
As	189,0	0,05	0,02	0,03	0,02	0,08
	193,7	0,08	0,09	0,06	0,03	0,08
	197,2	0,12	0,10	0,06	0,03	0,14
Au	208,2	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03
	242,7	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02
	267,5	0,02	0,03	0,03	0,01	0,04
Bi	190,2	0,07	0,05	0,04	0,05	0,08
	223,0	0,08	0,09	0,09	0,05	0,31
	306,7	0,14	0,12	0,11	0,12	0,24
Cd	226,5	0,04	0,002	0,002	0,001	0,05
	228,8	0,006	0,005	0,003	0,003	0,01
Co	228,6	0,008	0,005	0,005	0,004	0,004
	238,8	0,05	0,04	0,04	0,02	0,01
Cr	283,5	0,06	0,009	0,006	0,005	0,01
	284,3	0,08	0,01	0,008	0,008	0,03
Ga	294,3	0,04	0,12	0,06	0,04	0,11
	417,2	0,05	0,15	0,05	0,05	0,12
Ge	219,8	0,11	0,16	0,08	0,04	0,28
	265,1	0,09	0,14	0,07	0,04	0,17
In	230,6	0,35	0,08	0,05	0,03	0,76
	325,6	0,58	0,08	0,07	0,06	1,5
Mn	191,5	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05
	257,6	0,08	0,004	0,003	0,002	0,007
Mo	202,0	0,005	0,01	0,007	0,004	0,008
	281,6	0,03	0,12	0,09	0,09	0,23

Окончание Таблицы 2.14

Ni	221,6	-	-	0,008	0,008	0,02
	231,6	-	-	0,007	0,005	0,05
Pb	216,9	1,9	0,91	0,72	0,46	2,7
	220,3	0,18	0,13	0,10	0,09	1,4
	261,4	0,38	0,64	0,28	0,19	1,3
Pd	324,2	0,08	0,07	0,05	0,05	0,10
	340,4	0,05	0,03	0,04	0,04	0,06
	360,9	0,09	0,09	0,09	0,06	0,06
Pt	214,4	0,02	0,05	0,03	0,03	0,04
	265,9	0,08	0,11	0,09	0,05	0,07
Sb	206,8	0,02	0,05	0,04	0,03	0,06
	217,5	0,05	0,03	0,02	0,03	0,06
Sc	361,3	0,001	0,001	0,0008	0,0009	0,001
	363,0	0,002	0,0009	0,0006	0,0006	0,001
Se	196,0	0,04	0,07	0,05	0,04	0,05
	203,9	0,06	0,17	0,11	0,05	0,22
	206,2	0,18	0,49	0,30	0,24	0,89
Sn	189,9	0,009	0,06	0,04	0,01	0,05
	283,9	0,10	0,25	0,21	0,09	0,22
Sr	407,7	0,0003	0,004	0,004	0,002	0,006
	421,5	0,0006	0,007	0,006	0,004	0,009
Te	214,2	0,03	0,14	-	-	0,24
	225,9	0,27	1,1	-	-	1,5
	238,5	0,23	0,32	-	-	0,25
Ti	323,4	0,02	0,01	0,01	0,005	0,01
	334,9	0,01	0,005	0,004	0,002	0,008
V	309,3	0,0006	0,0003	0,0006	0,002	0,0006
	310,2	0,002	0,004	0,004	0,005	0,005
Y	360,0	0,004	0,006	0,003	0,002	0,008
	371,0	0,002	0,002	0,0009	0,0006	0,004
Zn	206,2	0,10	0,01	0,008	0,006	0,06
	213,8	0,16	0,009	0,006	0,005	0,09

Вследствие сложности химического состава объекта исследования и большого количества проявляющихся спектральных линий эмиссионного спектра необходимо выбирать способ учета фона для каждой спектральной линии.

Главной задачей *предварительной подготовки проб* для дальнейшего АЭС-ИСП анализа является перевод всего комплекса определяемых элементов ВМС в раствор.

Накопленный опыт по растворению проб ВМС показывает, что преимущества и недостатки есть во всех способах растворения. Однако наиболее рациональными являются способы кислотного растворения.

В работе нами выбран компромиссный способ растворения ВМС в открытых системах с использованием смеси хлористоводородной и азотной кислот.

На основе проведенных исследований разработаны методики и проведен анализ «электронного лома»; промежуточных продуктов и отходов производства ЗФ ГМК «Норильский никель» (никелевого шлама, отвальных хвостов); отходов металлургического производства заводов по переработке руд цветных металлов г. Владикавказа: отходов хвостохранилища Мизурской горно-обогатительной фабрики Садонского горного комбината (МИЗУР) и завода «ЭЛЕКТРОЦИНК» (ЭЦ).

Подтверждение правильности полученных результатов анализа проводили сопоставлением со значениями, полученными на предприятии по аттестованным методикам или полученными в результате межметодного эксперимента.

Результаты приведены в Таблицах 2.15 – 2.18.

Таблица 2.15 – Результаты анализа пробы никелевого шлама

Элемент	Массовая доля, %	
	АЭС-ИСП $X_{\text{ср}} \pm \Delta^*$, n=4, P=0,95	Результаты анализа ГМК «Норильский Никель»
Al	0,074±0,003	0,083±0,009
As	0,34±0,01	0,35±0,02
Au	0,046±0,002	0,043±0,003
Bi	0,017±0,001	0,013±0,003
Cd	0,0015±0,0002	0,0010±0,0005
Co	0,48±0,02	0,49±0,03
Cr	0,013±0,001	0,017±0,004
Cu	26,7±1,3	25,9±1,1
Fe	5,0±0,2	5,2±0,2
Ga	0,0011±0,0001	0,0015±0,0006
Ge	0,0065±0,0003	0,0058±0,0009

Окончание Таблицы 2.15

In	0,0026±0,0002	< 0,01
Mn	0,0023±0,0002	0,0017±0,0004
Ni	15,8±0,7	15,3±0,8
Pb	0,140±0,006	0,160±0,011
Pd	1,72±0,06	1,80±0,09
Pt	0,84±0,03	0,84±0,03
Sb	0,042±0,002	0,043±0,004
Se	0,102±0,004	0,111±0,009
Sn	0,053±0,002	0,053±0,004
Te	0,104±0,004	0,108±0,009
Ti	0,010±0,001	0,009±0,002
Zn	0,0044±0,0003	0,0040±0,0009
* $\Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.		

Таблица 2.16 – Результаты анализа пробы отвальных хвостов

Элемент	Массовая доля, %	
	АЭС-ИСП $X_{cp} \pm \Delta^*$, n=4, P=0,95	Результаты анализа ГМК «Норильский Никель»
Al	1,33±0,04	1,45±0,09
As	0,0015±0,0002	0,0022±0,0007
Au	0,0028±0,0002	0,0021±0,0007
Bi	0,0052±0,0003	0,0050±0,0009
Cd	0,0003±0,0001	0,0005±0,0002
Co	0,025±0,001	0,030±0,006
Cr	0,011±0,001	0,015±0,004
Cu	0,124±0,005	0,135±0,011
Fe	38,5±2,0	39,6±2,2
Ge	0,0033±0,0002	0,0030±0,0005
In	0,0050±0,0003	< 0,01
Mn	0,092±0,004	0,087±0,007
Mo	0,0008±0,0001	0,0010±0,0004
Ni	0,62±0,02	0,64±0,04
Pb	0,0082±0,0004	0,0075±0,0009
Pd	0,0048±0,0003	0,0050±0,0006
Pt	0,0013±0,0002	0,0018±0,0005
Sb	0,0015±0,0002	0,0020±0,0005
Sc	0,0007±0,0001	0,0008±0,0003
Se	0,0048±0,0003	0,0050±0,0006
Sn	0,0010±0,0001	0,0014±0,0004

Окончание Таблицы 2.16

Sr	0,012±0,001	0,010±0,002
Ti	0,143±0,006	0,150±0,011
V	0,0013±0,0002	0,0020±0,0006
Y	0,0003±0,0001	0,0003±0,0002
Zn	0,0062±0,0004	0,0055±0,0006
* $\Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.		

Из Таблиц 2.15 и 2.16 видно, что результаты, полученные нами методом АЭС-ИСП, удовлетворительно согласуются с результатами, предоставленными ГМК «Норильский Никель». Границы интервала ($\pm \Delta$), в котором погрешность находится с вероятностью $P=0,95$, для найденных содержаний уже, чем для известных значений содержания элементов. Расчеты показывают, что смещения между найденными и установленными значениями по t-критерию незначимы.

Ниже представлены результаты выполненного в данной работе анализа отходов металлургических производств и «электронного лома». В связи с отсутствием установленных значений найденные содержания сравнивали с результатами анализа другими методами. В межметодном эксперименте нами задействованы были методы обзорного рентгенофлуоресцентного и дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Таблица 2.17 – Результаты анализа проб отходов хвостохранилища Мизурской горно-обогатительной фабрики Садонского горного комбината (МИЗУР) и завода «ЭЛЕКТРОЦИНК» (ЭЦ)

Элемент	Массовая доля, %			
	Результаты обзорного анализа		Результаты АЭС-ИСП анализа $X_{cp} \pm \Delta^*$, n=4, P=0,95	
	МИЗУР	ЭЦ	МИЗУР	ЭЦ
Al	2,33±0,15	2,42±0,15	2,45±0,09	2,32±0,09
As	0,020±0,005	0,130±0,009	0,015±0,001	0,124±0,005
Bi	<0,01	<0,01	0,0055±0,0003	<0,003
Cd	<0,01	0,010±0,006	0,0035±0,0002	0,016±0,001
Co	<0,01	<0,01	0,0021±0,0002	0,0021±0,0002
Cr	0,020±0,005	0,147±0,011	0,016±0,001	0,139±0,006

Окончание Таблицы 2.17

Cu	0,060±0,007	0,40±0,03	0,050±0,002	0,38±0,02
Fe	3,28±0,16	34,3±1,3	3,36±0,13	34,6±1,8
In	<0,01	<0,01	<0,004	0,0047±0,003
Mn	0,110±0,009	1,90±0,07	0,102±0,004	1,98±0,07
Mo	<0,01	0,010±0,004	0,0082±0,0004	0,011±0,001
Ni	<0,01	0,020±0,005	0,0046±0,0003	0,018±0,001
Pb	1,15±0,09	0,200±0,015	1,21±0,04	0,194±0,008
Sb	0,140±0,013	0,020±0,005	0,151±0,006	0,016±0,001
Se	<0,01	<0,01	<0,001	0,0073±0,0004
Sn	<0,02	0,010±0,003	0,012±0,001	0,0097±0,0005
Sr	<0,01	0,160±0,012	0,0033±0,0002	0,165±0,007
Ti	0,210±0,015	0,130±0,009	0,195±0,008	0,130±0,005
V	<0,01	<0,01	0,00054±0,00009	0,0012±0,0001
Y	<0,01	<0,01	<0,0005	0,0012±0,0001
Zn	0,73±0,03	0,71±0,03	0,72±0,02	0,68±0,02

* $\Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.

Таблица 2.18 – Результаты анализа пробы «электронного лома»

Элемент	Массовая доля, %	
	АЭС-ИСП $X_{cp} \pm \Delta^*$, n=4, P=0,95	Результаты обзорного анализа
Al	0,835±0,027	0,840±0,037
As	0,0060±0,0002	<0,01
Au	0,139±0,006	0,133±0,006
Bi	0,0057±0,0002	<0,01
Cd	0,0010±0,0001	<0,01
Co	0,019±0,001	0,016±0,003
Cr	0,053±0,002	0,048±0,005
Cu	0,61±0,02	0,62±0,03
Fe	3,53±0,14	3,45±0,18
Ga	0,0071±0,0003	<0,01
Ge	0,018±0,001	0,020±0,004
In	0,0040±0,0002	<0,01
Mn	0,118±0,005	0,113±0,008
Mo	1,01±0,03	1,00±0,06
Ni	0,173±0,007	0,178±0,010
Pb	1,52±0,05	1,46±0,09
Pd	0,0070±0,0003	<0,01
Pt	0,0084±0,0003	<0,01
Sb	0,041±0,002	0,045±0,005
Sc	0,0009±0,0001	<0,01

Окончание Таблицы 2.18

Se	0,0031±0,0002	<0,01
Sn	0,140±0,006	0,135±0,008
Sr	0,020±0,001	0,020±0,003
Te	0,0017±0,0002	<0,01
Ti	0,065±0,003	0,069±0,006
Y	0,0013±0,0001	<0,01
Zn	0,064±0,003	0,063±0,006
* $\Delta = 1,96 \cdot S_r$, где S_r – стандартное отклонение повторяемости.		

Как видно из данных Таблиц 2.17 и 2.18, результаты определения разными методами удовлетворительно согласуются. Тем самым, достигнут синергетический эффект **SYN A**, заключающийся во внутреннем контроле метрологических характеристик путем сопоставления данных, полученных различными методами

Таким образом, проведенные нами исследования по прямому АЭС-ИСП анализу показали возможность одновременного определения ценных, сопутствующих и токсичных элементов, таких как Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, Y, Zn в возвратном металлсодержащем сырье с нижней границей определяемых содержаний $10^{-3} - 10^{-4}$ % масс. Однако, при этом необходимо учитывать факторы, влияющие на правильность анализа, в том числе спектральные и матричные влияния.

В случаях определения низких содержаний ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ % масс.) токсичных элементов (As, Bi, Cd, Sb, Se, Te) в ВМС при наличии значительных влияний со стороны сопутствующих компонентов на результаты анализа, необходимо было выполнить исследования, направленные на предварительное сорбционное выделение и концентрирование ТЭ.

Важность *определения элементов-экотоксикантов в возвратном металлсодержащем сырье* трудно переоценить. Накопленный массив техногенного сырья на обширных территориях представляет серьезную экологическую опасность – содержащиеся в нем соединения токсичных

элементов (ТЭ) оказывают негативное влияние на здоровье человека и окружающую среду. Так, As, Cd, Sb, Se, Te, Bi и их соединения переменного состава в результате накопления во внешней среде представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Контроль содержания As, Cd, Sb, Se, Te и Bi также необходим при переработке и трансграничных перевозках вторичного сырья и регулируется соответствующими нормативами [153,154].

При определении низких содержаний ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-5}$) % токсичных элементов атомно-спектральными методами возникают серьезные затруднения, связанные с влияниями со стороны не только матричных, но и сопутствующих компонентов.

В таких случаях целесообразно проводить предварительное сорбционное выделение и концентрирование ТЭ.

***Разработка химико - спектрального метода атомно-эмиссионного с
индуктивно связанной плазмой анализа ВМС***

[A.62, A.69, A.91-92]

Полимерные гетероцепные комплексообразующие S,N-содержащие сорбенты успешно использованы нами для выделения и концентрирования платиновых и благородных металлов при анализе вторичного и техногенного сырья.

Изучение комплексообразующих свойств S,N-содержащих сорбентов показало перспективность их использования для выделения элементов имеющих сродство к сере. Известно, что элементы подгруппы мышьяка (As, Sb, Bi) принадлежат к числу халькофильных элементов; мышьяк обладает амфотерными свойствами, а сурьма и висмут относятся к элементам-металлам. Важным свойством этих элементов является их сродство к сере. Серосодержащие соединения мышьяка – форма, пригодная для его выделения и концентрирования. Сурьма и висмут также склонны образовывать связь с серой. Это подтверждается

и сульфидной формой нахождения сурьмы, висмута и мышьяка в природе. Селен и теллур входят в подгруппу серы, для их выделения и концентрирования также используют их сродство к сере. Эти свойства элементов 15 и 16 подгрупп периодической системы были использованы нами при выборе сорбентов для группового концентрирования, а именно – серу- и серу,азот-содержащих гетероцепных полимерных сорбентов.

Для повышения эффективности применения этих сорбентов нами были проведены исследования по изучению их свойств и характеристик применительно к извлечению искомым токсичных элементов.

Для выбора S,N-содержащего сорбента проведено исследование по степени сорбции аналитов. Для дальнейших исследований были выбраны S-содержащий сорбент –полимерный тиоэфир (ПТЭ) и S,N-содержащий сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил-]-этан – (ЭДК).

Изучение условий сорбционного извлечения As, Sb, Bi, а также Se и Te проведены на модельных растворах, содержащих от 0,1 мкг/мл до 100 мкг/мл аналита, а также на растворах образцов электронного лома, отходов металлургических производств, шламов и т.п.

Исследованы были такие свойства сорбентов, как степень извлечения токсичных элементов от кислотности раствора. Выявлено, что S,N-содержащий сорбент обладает большей эффективностью по сравнению с S-содержащим. Это связано с промежуточной координацией сорбируемых элементов через азот, а также большей разветвленностью и, соответственно, увеличенной поверхностью S,N – содержащего сорбента.

В Таблице 2.19 приведены данные о полноте сорбции As, Se, Te, Bi, Sb сорбентом ЭДК в 0,1 М HCl при температуре 100 °С в течение 60 минут после растворения сорбата в азотной кислоте.

Таблица 2.19 – Полнота сорбции токсичных элементов методом «введено-найденно» по содержанию в сорбате после его растворения

Элемент	As	Bi	Se	Te	Sb
Введено, мкг	50	50	50	50	50
Найдено, мкг	48,6	49,0	47,5	46,5	41
Степень сорбции, %	97	98	95	93	82

Кинетику извлечения аналита изучали путем измерения его содержания в растворе через определенные промежутки времени. Кинетические кривые извлечения аналита S,N-содержащим сорбентом ЭДК приведены на Рисунке 2.7.

Из рисунка видно, что при использовании ЭДК степень сорбции всех аналитов достигает практически 100 % в течение 60 мин взаимодействия сорбента с раствором.

На основании проведенных исследований нами был разработан способ получения сорбционного концентрата As, Bi, Sb, Se и Te для последующего атомно-эмиссионного определения этих элементов. Сорбенты обладают достаточной эффективностью, с помощью S,N-сорбентов можно извлекать десятые доли мкг/мл и менее, что позволило проводить анализ металлсодержащих продуктов возвратного сырья в диапазоне ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$) % масс.

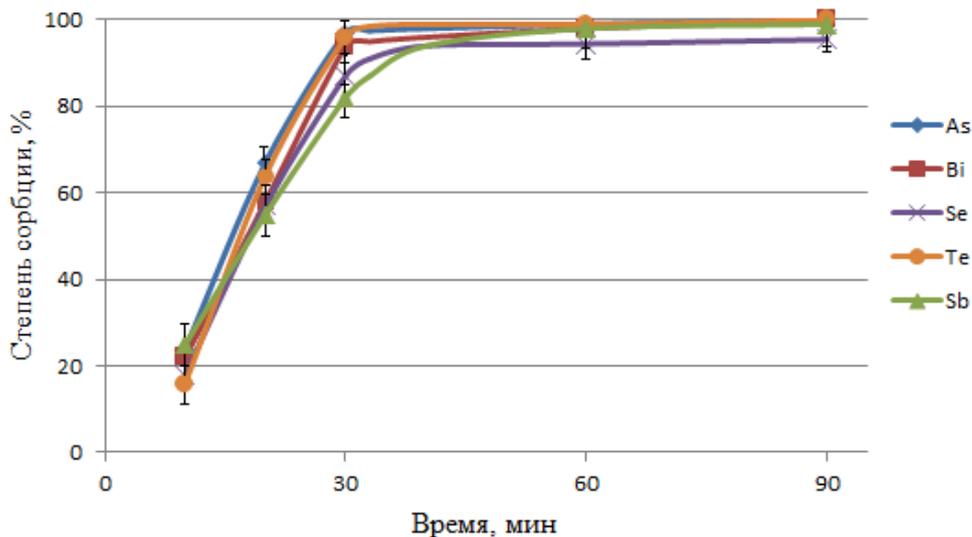


Рисунок 2.7 – Кинетические кривые извлечения ТЭ S,N-содержащим сорбентом ЭДК.

Результаты применения химико - спектрального метода определения As, Bi, Sb, Se, Te в отходах металлургических производств методами и результаты контроля правильности дуговым методом анализа после сорбции S,N-содержащим сорбентом ЭДК приведены в Таблице 2.20.

Таблица 2.20 – Результаты анализа сорбционного концентрата примесей ТЭ

Определяемый элемент	Массовая доля, %		
	АЭС-ИСП, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r,$ (n=4, P=0,95)	АЭС-ДПТ, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r,$ (n=4, P=0,95)	Аттестованные значения
As	0,019 ± 0,001	0,020 ± 0,002	0,020 ± 0,002
Bi	0,0069 ± 0,0009	0,0060 ± 0,0010	0,0065 ± 0,0012
Sb	0,0094 ± 0,0014	0,0094 ± 0,0013	0,0090 ± 0,0015
Se	0,015 ± 0,001	0,016 ± 0,002	0,015 ± 0,002
Te	0,0081 ± 0,0012	0,0075 ± 0,0011	0,0078 ± 0,0013

Отсутствие значимых различий результатов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов или из твердой фазы после применения группового концентрирования As, Bi, Sb, Se, Te с использованием S,N-содержащих сорбентов, подтверждает эффективность применения атомно-эмиссионных методов для определения токсичных элементов в возвратном металлсодержащем сырье.

Из приведенных данных видно, что комбинирование прямого АЭС-ИСП метода с сорбционным концентрированием позволило добиться получения синергетического эффекта **SYN В** в части расширения номенклатуры определяемых примесей, а использование для контроля правильности результатов аналитического метода с другим источником возбуждения эмиссионного спектра синергетического результата **SYN А**, связанного с внутренним межметодным контролем метрологических характеристик.

Таким образом, экспериментальная и теоретическая оценка потенциальных и реальных фундаментальных аналитических возможностей

индивидуальных методов анализа продемонстрировала принципиальные возможности определить показатели качества исследуемых веществ и материалов, но с обязательной разработкой индивидуальных методик анализа, которые обеспечивают требуемые метрологические характеристики. А для этого необходимо комбинирование различных методов анализа и способов пробоподготовки. Далее эти методы будут охарактеризованы в рамках методических разработок, выполненных в диссертационном исследовании.

2.3 Подход к комбинированию методов для решения задач конкретных объектов

Проиллюстрируем подход к комбинированию методов для химической диагностики высокочистых материалов на примере редких металлов (Рисунок 2.8).

Процесс исследования начинается со следующих общих этапов.

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

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 (Рисунок 2.8):

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

Определение редкоземельных примесей (РЗП) осуществляется методом МС-ИСП.

Комбинаторной парой являются методы искровой масс-спектрометрии (ИМС) и АЭС-ДПТ - аддитивный синергетический эффект (SYN¹) АСD. Определение нередкоземельных примесей (НРЗП) в зависимости от содержания осуществляется методами АЭС-ИСП и ААС. Взаимодополнение этим методам осуществляет АЭС-ДПТ и ИМС – **SYN AC**. Для определения газообразующих примесей применяется метод высокотемпературной газовой экстракции, не обладающий комбинаторной парой.

Для оценки 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 аддитивный характер **SYN ABCD**.

Результатом комбинирования взаимодополняющих методов химической диагностики высокочистых редких и редкоземельных металлов является «Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов», свидетельство о метрологической аттестации которой приведено в Приложении А.

¹ SYN A- контроль правильности, SYN B- увеличение числа определяемых элементов; SYN C-снижение пределов определения, SYN D – повышение точности результата анализа

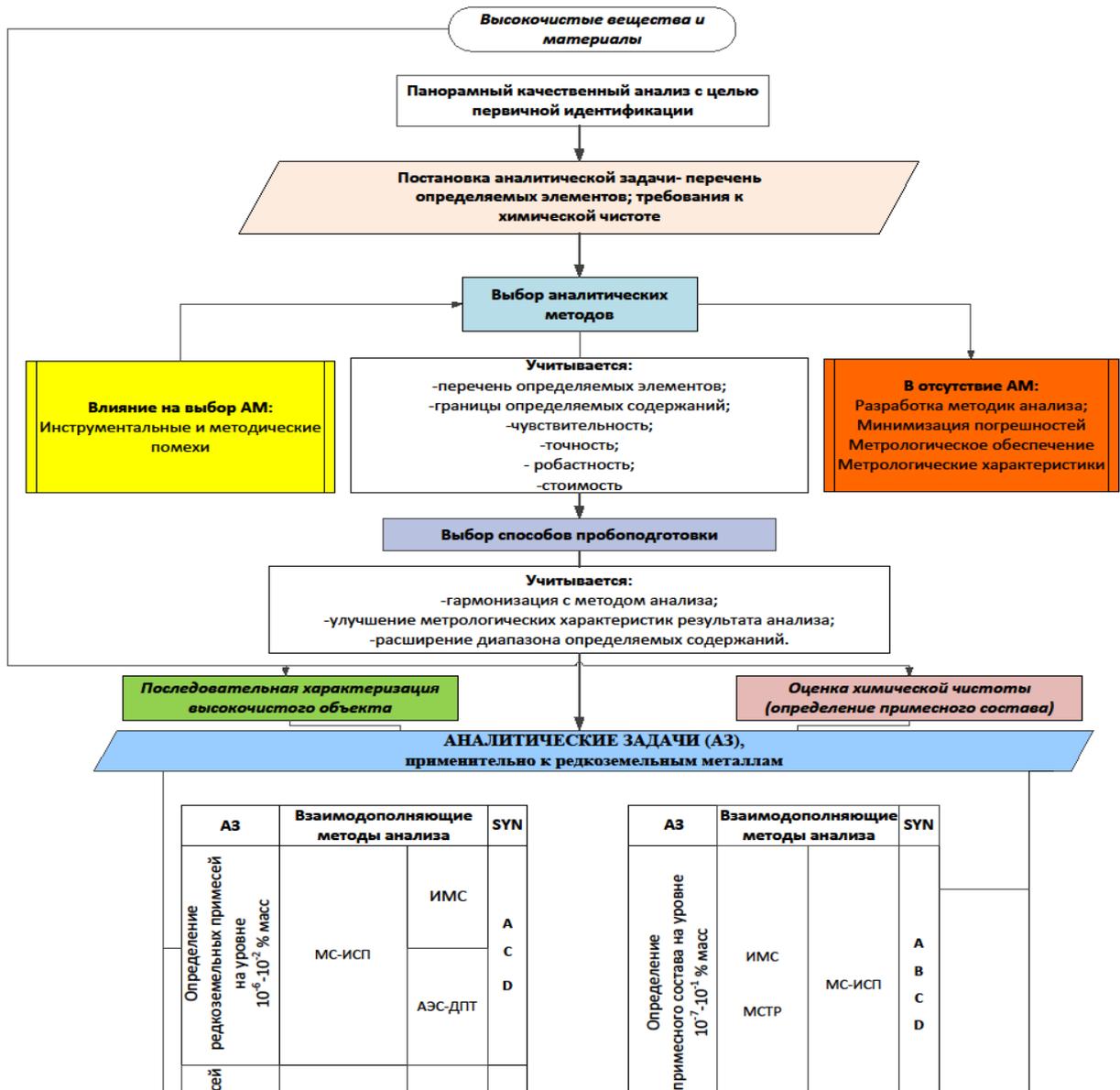


Рисунок 2.8 - Алгоритм комбинирования методов химической диагностики высокочистых веществ и материалов на их основе с оценкой синергетического эффекта

Для возвратного металлосодержащего сырья (ВМС) процесс обращения с объектом 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 и способов пробоподготовки. 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.

Аналитические задачи, формулируемые для отработанных автокатализаторов, следующие:

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

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: атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (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 «Комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах», свидетельство о метрологической аттестации которой приведено в Приложении Б.

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 рентгенофлуоресцентный анализ (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 «Комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в

отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки», свидетельство об аттестации которой приведено в Приложении В.

Иллюстрирует данный подход применительно к ВМС блок-схема, приведенная на Рисунке 2.9.

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.

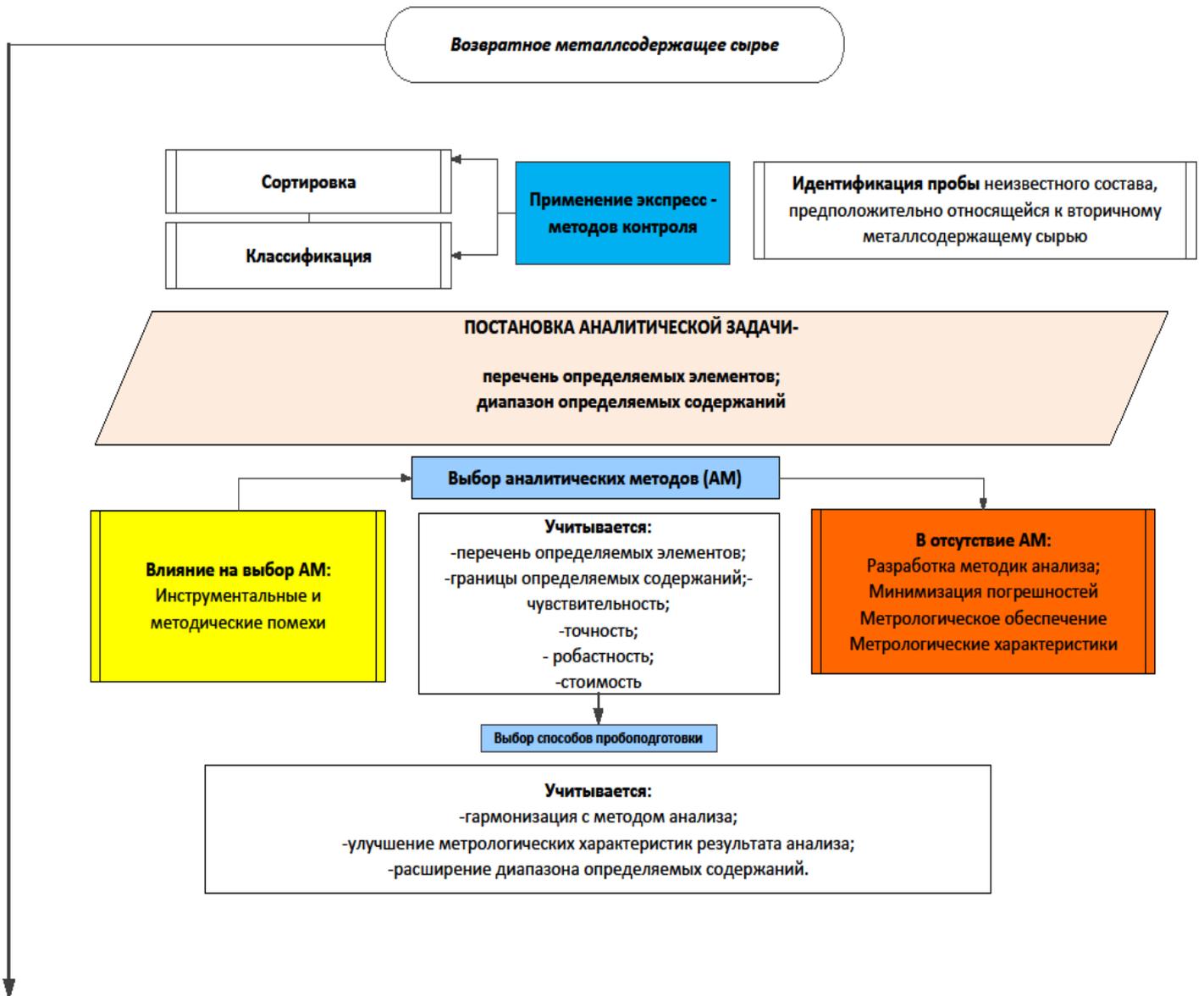


Рисунок 2.9 -Алгоритм комбинирования методов химической диагностики возвратного металлсодержащего сырья с оценкой синергетического эффекта (часть 1-начало)

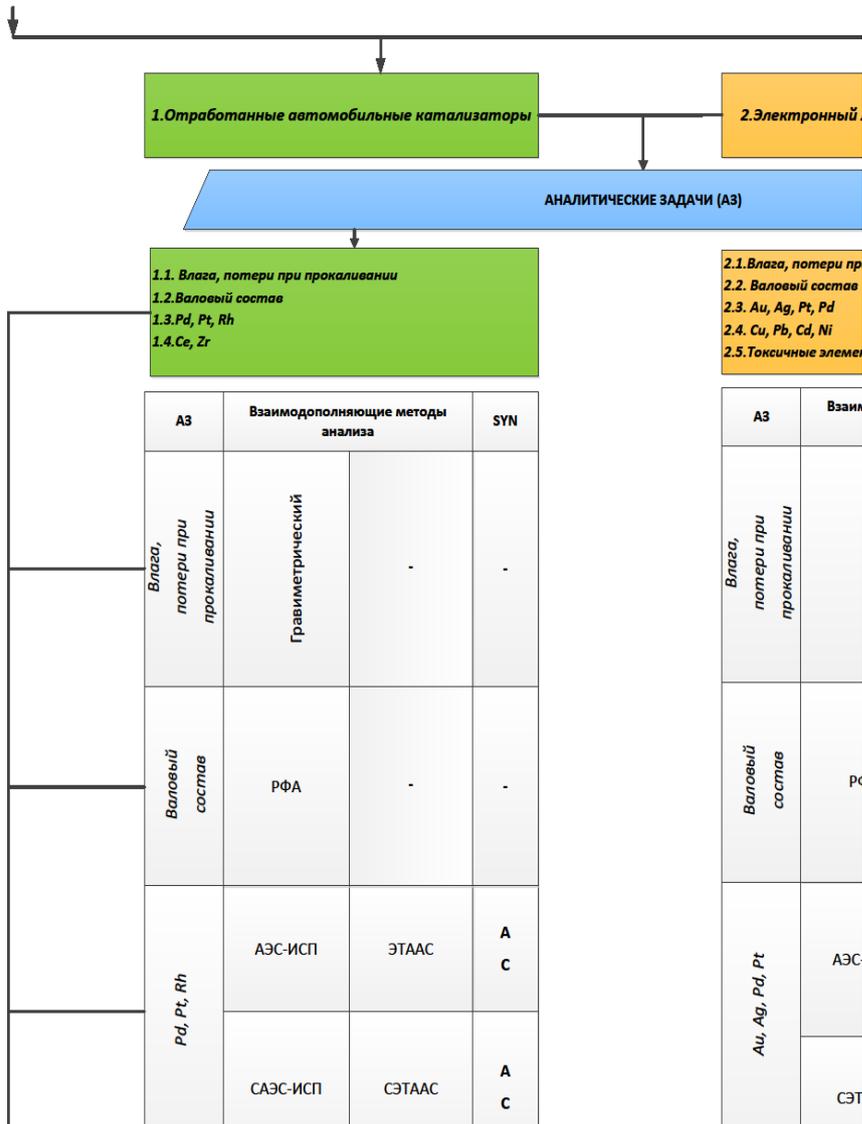


Рисунок 2.9 -Алгоритм комбинирования методов химической диагностики возвратного металлосодержащего сырья с оценкой синергетического эффекта (часть 2- окончание)

Глава 3 Создание стандартных образцов простых высокочистых веществ как прообразов элементов Периодической системы и "индивидуальных молей" с целью обеспечения метрологической прослеживаемости и контроля правильности анализа.

3.1 Научные основы использования высокочистых веществ в качестве первичных образцов сравнения (эталонов) при установлении метрологической прослеживаемости в химическом анализе.

[А.40, А.53, А.65, А.87]

Количественный химический анализ (КХА) – это экспериментальное определение компонентов химического состава вещества (материала). КХА включает: подготовительные операции (пробоотбор, пробоподготовку, концентрирование, приготовление пробы); процедуру анализа с формированием аналитического сигнала - носителя информации о составе вещества; измерение аналитического сигнала; статистическую обработку полученных данных; метрологическую оценку результатов анализа. Последняя стадия имеет особое значение для потребителя аналитической информации, которому не столько важно, каким путем получены результаты, сколько степень их правильности, надежности и метрологической обоснованности.

В связи с этим КХА иногда называют аналитическими измерениями и предъявляют к ним те же требования, как и к традиционным видам измерений - обеспечению единства измерений и метрологической прослеживаемости.

Следует отметить, что, хотя КХА и относится к измерительным процедурам, он имеет свои фундаментальные особенности, влияющие на метрологический аспект.

- ✓ Анализу предшествует процедура отбора представительной пробы от исследуемого массива вещества;

- ✓ Анализ сочетает в себе процесс идентификации (качественного анализа) и количественного анализа
- ✓ Анализу обычно предшествует процедура химического преобразования пробы с целью формирования оптимального (для применяемого метода) аналитического сигнала
- ✓ Аналитический (измеряемый) сигнал зависит от химического состава пробы
- ✓ Существует многовековая история аналитической химии, в процессе которой возникли: своя терминология, образовательные учреждения, журналы, международные и национальные организации и т.д.

Эти особенности не позволяют использовать многие правила и приемы фундаментальной метрологии без адаптации к специфике аналитических измерений.

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. [155]

Следует отметить, что построение традиционной для метрологии иерархической поверочной схемы в случае аналитических измерений неэффективно, т.к. суммарная неопределенность (погрешность) лимитируется другими стадиями аналитического контроля - процедурами пробоотбора, пробоподготовки, перевода определяемого вещества в оптимальную аналитическую форму, различных химических преобразований по ходу анализа. Такая ситуация диктует тщательное исследование «бюджета неопределенности», т.е. оценку основных источников неопределенности (погрешности) каждого этапа аналитического контроля, и поиск соответствующих способов обеспечения прослеживаемости.

3.1.1 Концепция метрологической прослеживаемости в химических (аналитических) измерениях [А.65]

Наиболее логичной цепочкой метрологической прослеживаемости химических измерений представляется привязка к одной из основных физических величин - молю

Как известно, моль – количество вещества, содержащее столько же структурных элементов этого вещества, сколько содержится атомов в 12 граммах углерода-12. Из этого определения ясно, что единый эталон моля невозможен – задано лишь число структурных элементов (при количественном химическом анализе – обычно атомов или молекул) в одном моле. Тем не менее, выход есть, и он используется. Очевидно, для воспроизведения размера моля какого-либо вещества (в качестве эталона) может служить навеска образца этого вещества достаточно высокой чистоты. Конечно, вещество должно быть стабильным.

Современные методы анализа (в частности, масс-спектрометрия) позволяют устанавливать атомную (молекулярную) массу с высокой точностью. Атомные массы элементов известны с точностью, значительно превышающей практические потребности, формулы химических соединений чаще всего хорошо известны, поэтому при достаточно высокой чистоте индивидуального вещества размер моля оказывается воспроизведенным при взятии навески.

Таким образом, с использованием высокочистых веществ, как стандартных образцов, возможно реализовать цепочку прослеживаемости в виде схемы воспроизведения и передачи размера моля индивидуального вещества.

3.2. Методический подход к созданию стандартных образцов высокочистых веществ как основы цепочки прослеживаемости в химическом анализе [А.50]

Проблема широкого применения высокочистых веществ в качестве средств для калибровки, установления прослеживаемости и правильности включает в себя задачи получения и оценки степени химической (а иногда и изотопной) чистоты

веществ и материалов. На первый взгляд может показаться, что при этом мы сталкиваемся с наличием казуистики - создание чистого вещества требует контроля чистоты соответствующими методами, а обеспечение метрологической прослеживаемости этих аналитических методов требует наличия высокочистых веществ. Создается впечатление, что у этой задачи нет решения, и мы имеем дело с известным философским вопросом - "что появилось раньше на свете - курица или яйцо?". На самом деле решение есть, хотя оно не настолько простое, как хотелось бы. Смысл этого решения заключается в комплексном и поэтапном подходе к оценке чистоты вещества. На первом этапе идет поиск аналитических методов, прослеживаемость которых обеспечивается к одному из существующих эталонов, например, к эталону массы при использовании гравиметрического метода анализа. Обычно с помощью этого метода удается оценить чистоту вещества до 99,9 %, для оценки качества более чистых веществ определяют сумму примесей с помощью высокочувствительных атомно - спектральных, масс-спектральных и ядерно- физических методов анализа и вычитают ее из 100 %. В этом случае удастся оценить химическую чистоту как минимум до "7 девяток"- т.е. до 99,99999 %. Но при этом далеко не всегда удастся обеспечить прослеживаемость к эталону. Чтобы, тем не менее, чтобы обеспечить правильность и прослеживаемость анализа используют результаты фундаментальных исследований по влиянию чистоты вещества на его свойства, исследований эффективности технологических методов очистки веществ, применяют межметодные сличительные испытания. В результате удастся создать высокочистые вещества с аттестованным примесным составом. Однако 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 практической реализации изложенного подхода к созданию стандартных образцов высокочистых веществ.

Разработка системы обеспечения метрологической прослеживаемости анализа – это процесс многоэтапный. Этапы нашей работы включили в себя выбор более тридцати 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 3.1)

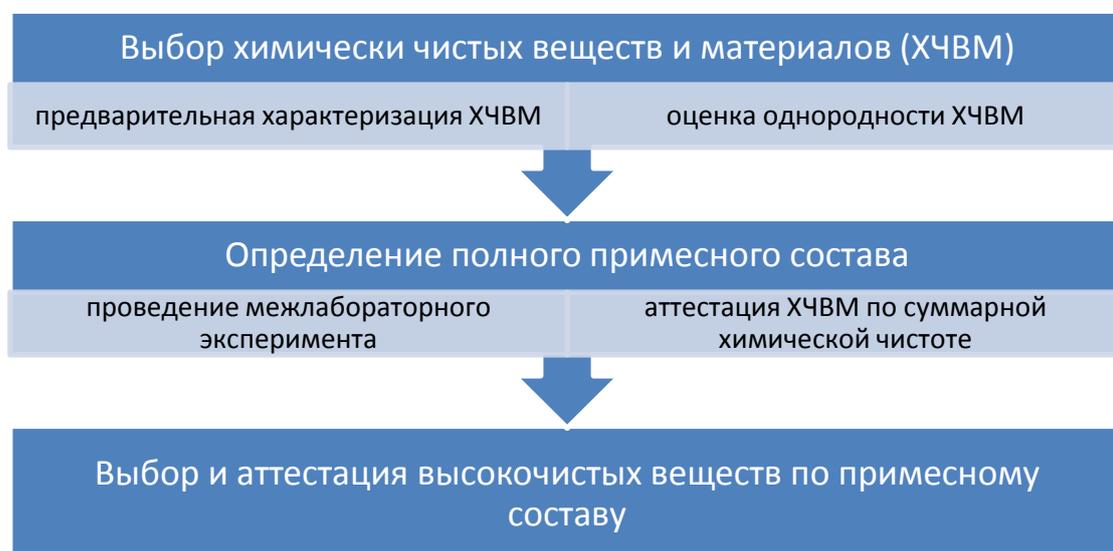


Рисунок 3.1 - Этапы разработки системы обеспечения метрологической прослеживаемости и правильности анализа

Для реализации методического подхода нами использованы образцы высокочистых материалов двух коллекций – Выставки-коллекции особочистых веществ РАН (ИХВВ РАН) [156] и института «Гиредмет». Данные по химическому составу имеющегося массива твердотельных высокочистых неорганических веществ и материалов были обобщены и сформулировано основное условие, которому должны были удовлетворять образцы – «кандидаты» при отборе их в формируемый массив прекурсоров - ограничение по максимальной суммарной концентрации примесей в образцах величиной 10^{-2} ат. % (при исключении газообразующих примесей).

Еще одним критерием было число примесей, определявшихся в образце и их концентрация. Все определявшиеся в образце примеси разбивались на два класса: с измеренным значением концентрации и с установленной нижней границей содержания, приравненной к пределу обнаружения примеси доступными методами анализа.

В результате был создан массив образцов – «кандидатов» в стандартные образцы состава и дано их описание. (Таблица 3.1.)

Таблица 3.1- Исходная информация о химической чистоте веществ-прекурсоров стандартных образцов

№	Вещество	C, мас. %	Свойства
1	Al	99,996	Поликристалл
2	Ga	99,99991	Слиток металлического Ga
3	GaAs	99,99	Металлическая пластина
4	Ba	99,99	Порошок белого цвета агломерированный
5	V	99,99	Металлический пруток
6	Bi	99,9997	Слиток металлического Bi
	Bi ₂ O ₃	99,9995	Порошок белого цвета
7	W	99,99	Металлический штабик
8	Gd ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок белого цвета
9	Hf	99,95	Поликристалл
10	Ge	99,9999	Монокристалл
11	Mn	99,99	Металлическая крошка
12	Mo	99,98	Монокристалл
	MoO ₃	99,99	Порошок зеленого цвета
13	Ni	99,99	Стружка толщиной 1 мм
14	Nb	99,9995	Поликристалл
15	Y ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок белого цвета
16	Sn	99,99	Слиток металлического Sn
17	Re	99,99	Ультрадисперсный порошок серого цвета
18	Pb	99,99	Металлическая пластина Pb
19	Se	99,998	Поликристалл
20	Ho ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок белого цвета
21	Eu ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок белого цвета
22	Fe	99,99	Порошок
23	Au	99,99	Слиток металлического Au
24	In	>99,9993	Слиток металлического In
25	Yb	99,99	Металлический слиток
26	Cd	99,99	Металлическая крошка

Окончание Таблицы 3.1

27	Co	99,99	Ультрадисперсный порошок
28	Si	99,99998	Поликристалл
29	Ag	99,99	Слиток металлического Ag
30	Ta	99,9998	Слиток металлического Ta
	Ta ₂ O ₅	99,993	Нанодисперсный порошок с размером частиц 50 нм
31	Te	99,99999	Поликристалл
	TeO ₂	99,999	Порошок белого цвета
32	TiO ₂	99,995	Нанодисперсный порошок с размером частиц 20-30 нм
33	Nd ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок сиреневого цвета
34	Tm ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок
35	CeO ₂	99,99	Ультрадисперсный порошок белого цвета
36	Zn	99,9999	Слиток металлического Zn
37	Zn	99,999	Слиток металлического Zn
38	Zr	99,9	Поликристалл
39	Er ₂ O ₃	99,99	Ультрадисперсный порошок розового цвета

3.2.1. Оценка суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в стандартных образцах высокочистых веществ путем комбинирования рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов анализа

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

Рассмотрим методику оценки суммарной химической чистоты на примере высокочистых редкоземельных металлов – одной и сложнейших групп элементов с точки зрения их количественного химического анализа.

3.2.1.1 Оценка суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в стандартных образцах на примере высокочистых редкоземельных металлов

Многообразие актуальных и востребованных видов сырья и материалов на основе РЗМ является предпосылкой не только развития и совершенствования отдельных аналитических методов, но и разработки подхода к их взаимодополняющему использованию. Комплексное применение методов дает возможность обеспечить высокую точность и достоверность получаемой аналитической информации, расширить границы определяемого диапазона и номенклатуру анализируемых материалов.

Взаимодополнение методов при оценке суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в высокочистых РЗМ можно осуществить по двум направлениям: 1. последовательному («вертикальному») и 2. параллельному («горизонтальному»). Первый вариант наиболее употребим в случае полной характеристики объекта РЗМ. Вертикаль исследований проиллюстрирована на Рисунке 3.2.

Первый подход мог быть самодостаточным при обеспеченности аттестованными стандартными образцами состава РЗМ. Учитывая большое количество видов материалов на основе РЗМ, реализовать это сложно. В методах, использующих сочетание химической пробоподготовки – разложение проб и высокотемпературный источник возбуждения спектра, проблема градуировки решается путем использования растворов чистых элементов. Для твердотельных методов (таких как АЭС-ДПТ, ИМС, МСТР, РФС) проблема адекватных стандартных образцов проявляется особенно остро.

Высокочистый РЗМ			
<i>Аналитическая задача</i>	<i>Основной метод анализа *</i>	<i>Альтернативный метод анализа *</i>	<i>Результат</i>
Первичная идентификация объекта РЗМ	РФА	АЭС-ДПТ	Определение основного компонента Панорамный качественный анализ
Уточнение аналитической задачи Выбор аналитических методов			
Определение РЗП	МС-ИСП	ИМС АЭС-ДПТ	10^{-6} - 10^{-1} % масс.
Определение НРЗП	АЭС-ИСП ААС	АЭС-ДПТ ИМС	10^{-4} -20,0 % масс.
Аналитический результат – оценка РЗМ по содержанию основных, легирующих и примесных элементов			
Определение примесного состава РЗМ и сверхвысокой чистоты	ИМС МСТР	МС-ИСП	10^{-9} -1,0 % масс.
Аналитический результат – химическая чистота РЗМ по примесному составу			

Рисунок 3.2 - Этапы оценки суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в высокочистых РЗМ последовательного применения взаимодополняющих аналитических методов

*РФС- Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

АЭС-ДПТ- Атомно-эмиссионная спектроскопия с дугой постоянного тока

АЭС-ИСП – Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ААС- Атомно-абсорбционная спектрометрия

ИМС- Искровая масс-спектрометрия

МСТР- Масс-спектрометрия тлеющего разряда

МС-ИСП- Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Соответственно, обеспечить высокую точность (правильность и прецизионность) полученных результатов можно, применив второй «горизонтальный» подход, заключающийся в совместном взаимодополняющем применении аналитических методов с некоррелируемыми погрешностями в пределах их концентрационного пересечения.

Учет индивидуальных особенностей применяемых в комбинировании методов позволяет достичь не только поставленную цель в части оценки суммарной химической чистоты стандартного образца, но и обеспечить правильность получаемых результатов. Как объект анализа редкоземельные металлы представляют сложную задачу вследствие близости физико-химических свойств, многолинейчатости спектров, взаимных влияний редкоземельных элементов. Рассмотрим аналитические особенности методов, применяемых для высокочистых РЗМ, подробнее.

Применение рентгенофлуоресцентного метода для предварительной диагностики высокочистых РЗМ

Первым аналитическим методом, применяемым для целей идентификации высокочистого материала и панорамного анализа, является рентгенофлуоресцентная спектрометрия (Рисунок 3.2)

Рентгеноспектральные методы определения химического состава веществ и материалов относятся к наиболее динамично развивающимся. РФА определяют элементы от бериллия до урана по α - линиям (очень редко по β - линиям). Элементы от 12 Mg до 47 Ag (или 50 Sn) определяются, как правило, по линиям k-серии, а от 50 Sn до 92 U – по линиям L - серии.

Метод обладает рядом неоспоримых преимуществ, обеспечивших ему широкое применение, в том числе и для анализа РЗЭ. Анализируемые пробы могут представлять собой плёнки, осадки после выпаривания, порошки, массивные образцы, слитки, жидкости (масла, нефть, растворы). Изменения в пробах под воздействием рентгеновского излучения ничтожны, поэтому он

является методом неразрушающего контроля. Вместе с тем следует указать, что этот метод анализа не свободен от недостатков, главными из которых являются сравнительно высокий предел обнаружения и сильная зависимость интенсивности линий вторичного рентгеновского спектра от химического состава (матричные эффекты) и физического состояния анализируемых материалов.

Основная роль, которая отведена этому методу в процессе анализа высокочистого вещества или материала на его основе - это панорамный (или обзорный) качественный анализ, направленный на идентификацию вещества или материала и предваряющий применение других методов КХА.

При выполнении качественного анализа устанавливают только положение спектральных линий элементов. При этом съёмка обзорных спектров целесообразна, если ожидаемая концентрация элементов в 10-20 раз превышает предел обнаружения для режима количественного анализа. При идентификации отдельных линий следует учитывать возможность нахождения линий в разных дифракционных порядках. В современных сканирующих спектрометрах эта процедура выполняется автоматически.

Рентгеновский спектр всех РЗЭ может быть зафиксирован на одном снимке, если конструкция прибора позволяет поворачивать кристалл на значительный угол. Для более точной идентификации прибегают к многократным съёмкам. В присутствии скандия, иттрия и лантаноидов весь спектр можно разделить следующим образом: сначала идентифицируют наряду со всеми скандий, экспонируя на область угла поворота $27,0—30,3^\circ$, затем ряд лантаноидов разделяют на два снимка, причём вторым охватывают области поворота угла $19,7—28,7^\circ$ для элементов от La до Tb и третьим – области поворота угла $12,3—20,8^\circ$ для элементов от Tb до Lu и, наконец, четвёртый снимок получают для поворота угла $6,1—10,2^\circ$, куда входят интенсивные линии К-серии иттрия.

На Рисунках 3.3 – 3.7 представлены полученные нами спектры различных материалов на основе РЗЭ. Данные спектры дают исчерпывающее представление

о сложности интерпретации линий, а также о многокомпонентности исследуемых объектов.

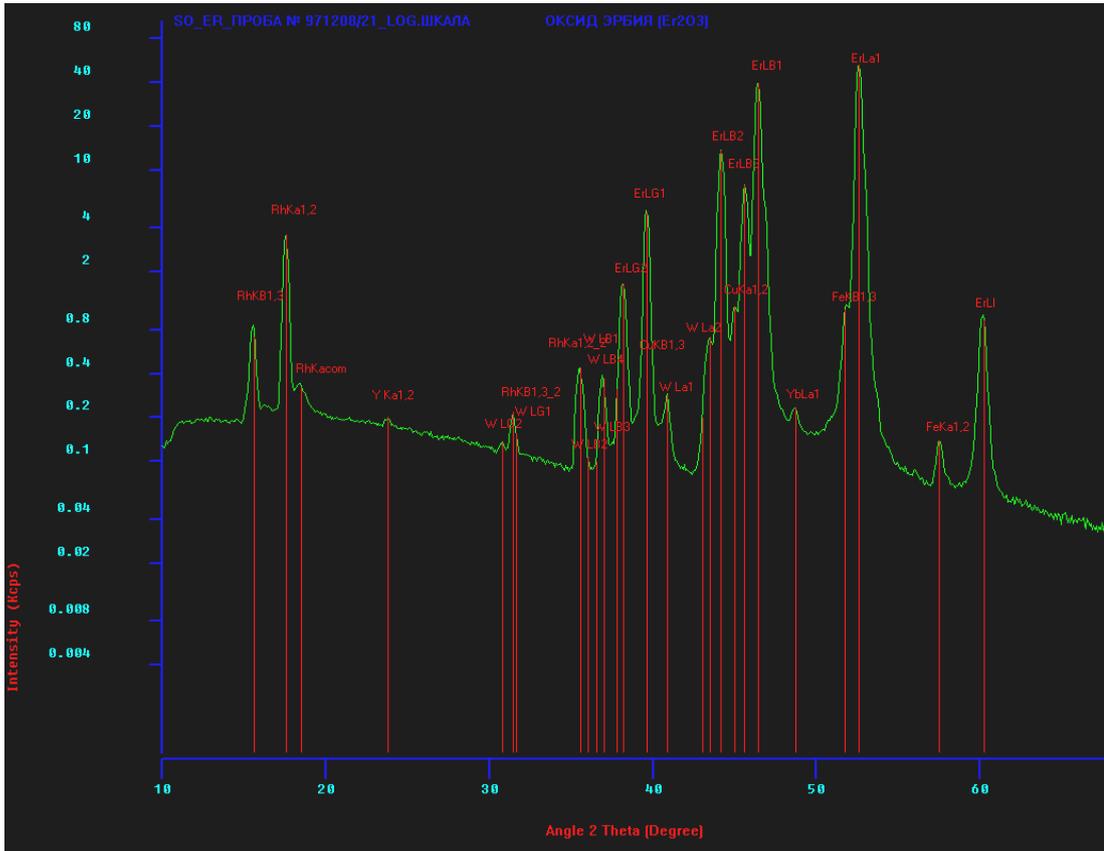


Рисунок 3.3 - Рентгеновский спектр оксида эрбия

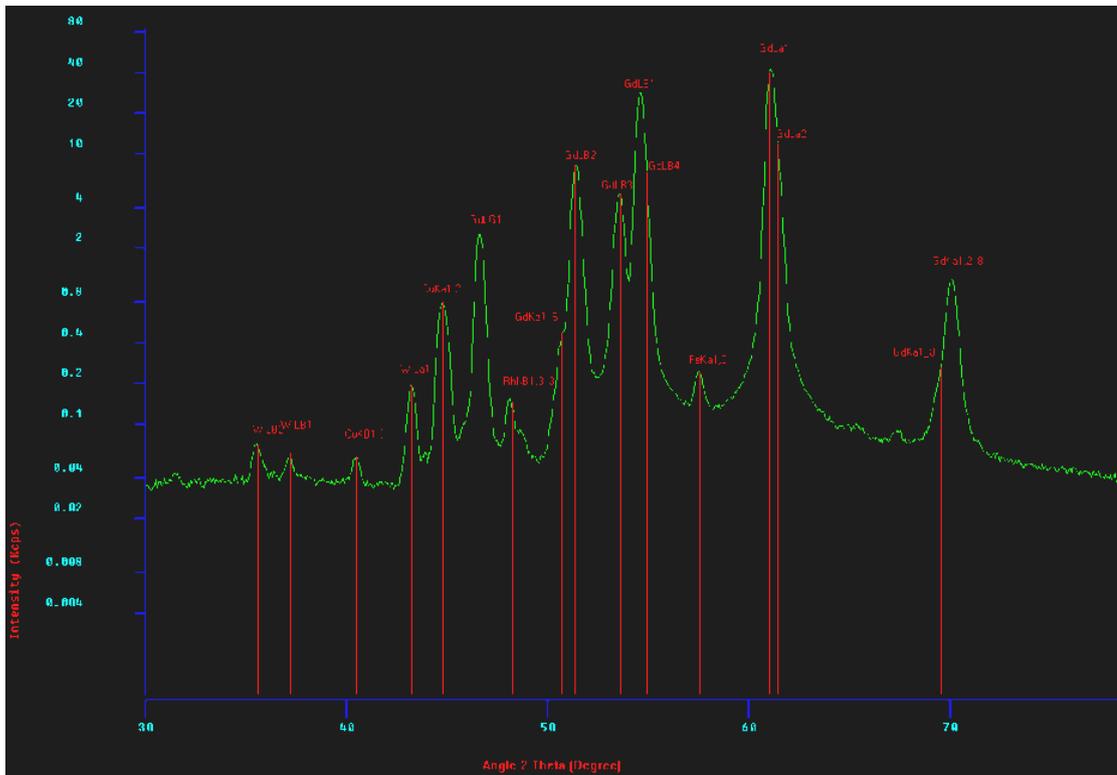


Рисунок 3.4 - Рентгеновский спектр оксида гадолиния

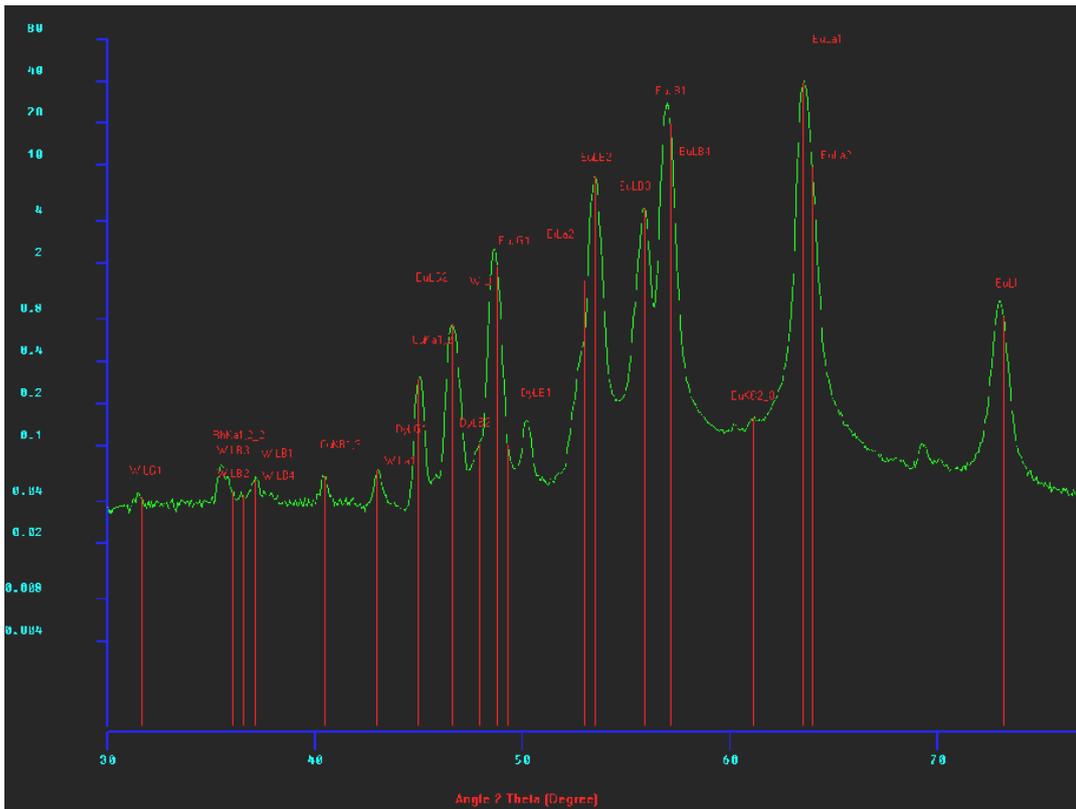


Рисунок 3.5. Рентгеновский спектр оксида европия

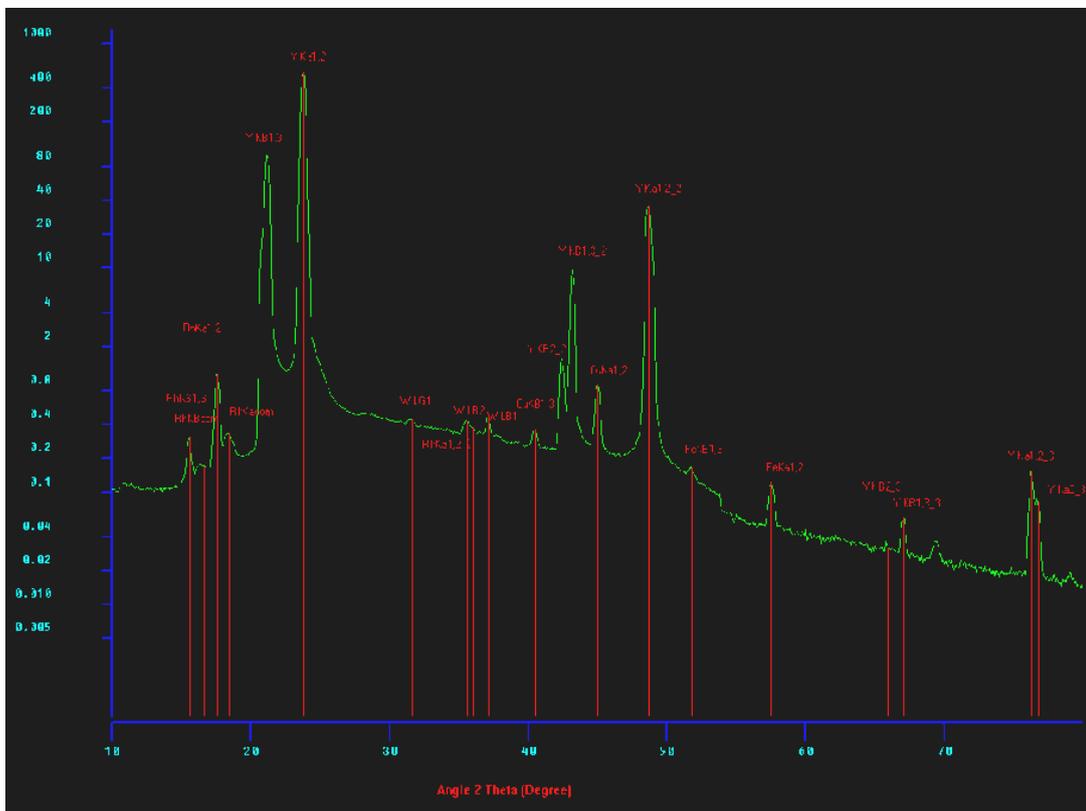


Рисунок 3.6. Рентгеновский спектр оксида иттрия

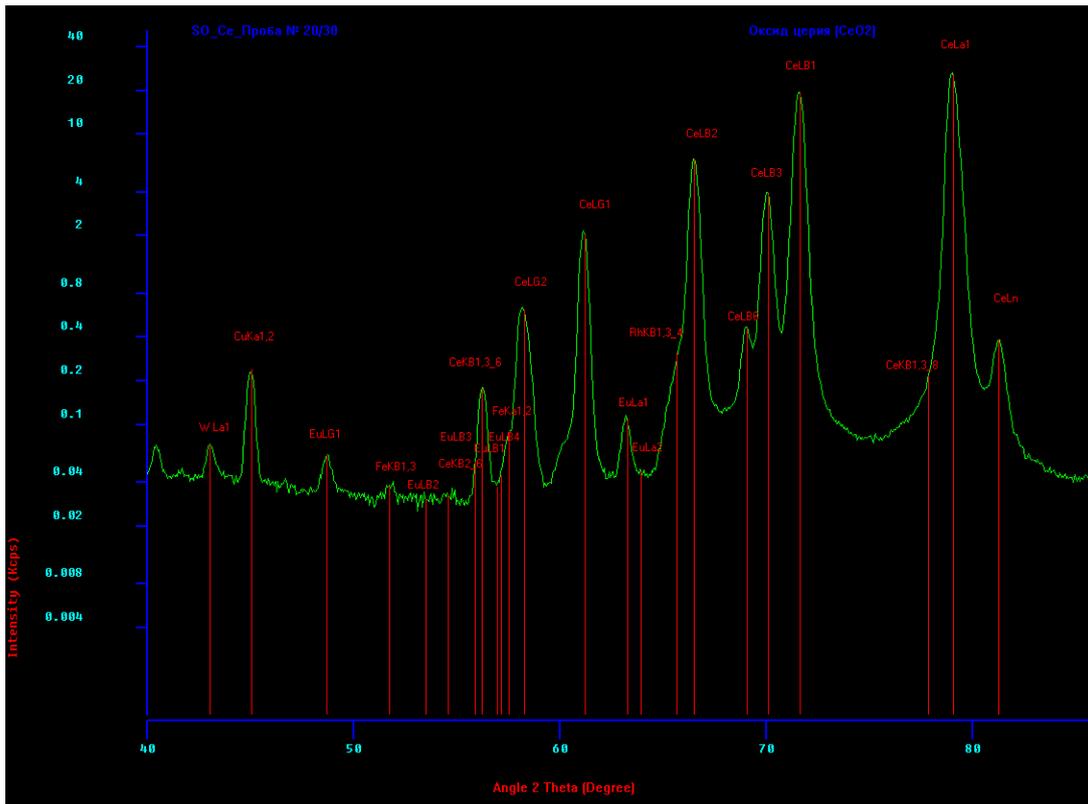


Рисунок 3.7 Рентгеновский спектр оксида церия

Помимо изложенного ранее подхода к оценке чистоты вещества через вычитание из 100% суммарного содержания примесей, прямой способ к определению матричного компонента высокочистого вещества также представляет интерес. В качестве прямых методов определения основного вещества в высокочистых веществах применяют такие классические методы, как гравиметрия и кулонометрия – точные, но трудоёмкие.

Поэтому в нашей работе проведены эксперименты по предварительному определению основного компонента в веществах высокой чистоты методом РФА.

Исследования проведены с образцами двух редкоземельных групп: со средней и тяжёлой матрицей. В качестве объектов исследования в данной работе использовали порошки высокочистого оксида иттрия (Y_2O_3) и оксида лантана (La_2O_3), полученные в институте «Гиредмет».

В данной работе использованы рентгенофлуоресцентные спектрометры с волновой дисперсией ARL OPTIM'X и ARL 9900 Workstation производства фирмы Thermo Fisher Scientific. Управление работой спектрометров и обработка данных осуществляется программой UniQuant. В ARL OptimX в качестве источника излучения используется трубка с родиевым анодом мощностью 50 Вт. ARL OptimX оснащён набором кристаллов-анализаторов (фтористый литий LiF, Пентаэритрит (или PET) $C(CH_2OH)_4$, а также AX06) и детекторов (Сцинтилляционный (SC), проточно-пропорциональный (FPC)). ARL 9900 Workstation также оснащён трубкой с родиевым анодом, рабочей станцией с системой дифракции NeXRD, мощность серии приборов составляет от 600 Вт до 4,2 кВт.

В Таблице 3.2 приведены условия, при которых проводился анализ данных образцов.

Таблица 3.2 - Условия проведения РФА

Вещество	Аналитическая линия	Детектор	Кристалл	Время, с	Напряжение, кВ	Сила тока, мА	Среда
La_2O_3	La $L\alpha$	FPC	LiF	12	50	5	Ва- куум
Y_2O_3	Y $K\alpha$ 1,2			20		1	

При выбранных условиях проведён рентгенофлуоресцентный анализ способом фундаментальных параметров (ФП). Концентрации компонентов в анализируемой пробе рассчитаны методом итерации, используя те же корректирующие коэффициенты, что были получены для состава пробы, установленного в первом приближении. Этот алгоритм расчёта химического состава проб реализован в программном обеспечении UniQuant, при помощи которого производился анализ.

Общие значения масс навесок приведены в Таблицах 3.3, 3.4. Среднее значение по данным измерения трёх параллельных проб приведены в Таблицах 3.5, 3.6.

Точность определения основного компонента проконтролирована методом искровой масс- спектрометрии по аттестованному значению, полученному вычитанием суммарного содержания примесей из 100 %.

Таблица 3.3 - Массы навесок La_2O_3 для анализа способом ФП

Номер лота	«5979»	«5833»	«543»
Масса навески, г	4,054	4,054	4,054
Масса подложки, г	10,050	10,042	10,040
Примечание	- Условия прессования: Усилие – 200 кН, время удержания усилия – 20 с.		

Таблица 3.4 - Массы навесок Y_2O_3 и условия прессования

Номер лота	«340/2»
Масса навески, г	5,0209
Масса подложки, г	10,050
Примечание	- Условия прессования: Усилие – 200 кН, время удержания усилия – 20 с.

Таблица 3.5 - Анализ La_2O_3 методом ФП на приборе ARL Workstation

Шифр пробы	Массовая доля La_2O_3 , % (среднее значение)*
543-1	99,36±0,04
543-2	
543-3	
5833-1	99,30±0,04
5833-2	
5833-3	
5979-1	99,42±0,04
5979-1	

Таблица 3.6 - Анализ Y_2O_3 методом ФП на приборе ARL OptimX

Шифр пробы	Массовая доля Y_2O_3 , % (среднее значение)*
340/2-1	99,55±0,07
340/2-2	
340/2-3	

Для применения способа внешнего стандарта пробоподготовка представляла собой взятие навесок аналогичных исследуемым веществ с аттестованным составом, последующее разбавление их борной кислотой с дальнейшим перемешиванием полученной смеси.

Перечень подготовленных градуировочных образцов для оксида лантана приведен в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Градуировочные образцы для анализа высокочистых образцов оксида лантана способом внешнего стандарта

Наименования образцов сравнения (ОС) для градуировки	Массовая доля La_2O_3 , %	Наименования образцов сравнения (ОС) для градуировки	Массовая доля La_2O_3 , %
ОС-1	90,97	ОС-3	98,99
ОС-2	94,99	ОС-4	99,97

По полученным градуировочным характеристикам проведён анализ образцов La_2O_3 с известной концентрацией основного вещества. Результаты определения оксида лантана в пробах представлены в Таблице 3.8. Представленные результаты показывают потенциальную возможность предварительного определения основного компонента методом РФА и рациональность его практического использования.

Таблица 3.8 - Результаты определения основного компонента в оксиде лантана

Шифр пробы	Массовая доля La_2O_3 , %	
	Анализ методом внешнего стандарта $X_{\text{ср}} \pm \Delta$	Предварительно аттестованное значение, полученное методом искровой масс-спектрометрии ($100 - \sum \text{примесей}$)
«539»	$99,78 \pm 0,16$	99,94
«438»	$99,8 \pm 0,1$	99,99

Примечание - Случайная погрешность результатов определения основного компонента методом искровой масс-спектрометрии характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (0,15-0,30)

Таким образом, показано, что использование РФА в качестве метода для анализа ВЧ 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 СКО 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 применительно к анализу высокочистых РЗМ

[А.23, А.28, А.34, А.38, А.68, А.70]

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, снабженная масс-анализаторами с двойной фокусировкой, для проведения анализов искровым масс-спектральным

методом (ИМС) и методом масс-спектрометрии тлеющего разряда (МСТР). Эта аппаратура рассчитана для анализа веществ, находящихся в твердой фазе. С помощью высоковольтного вакуумного разряда (ИМС) или тлеющего разряда в атмосфере аргона (МСТР) в ионном источнике формируется электронно-ионная плазма из анализируемого вещества. Положительные ионы плазмы, состав которых соответствует составу твердого вещества, попадают в масс-анализатор с двойной фокусировкой, с помощью которого определяют качественный и количественный состав всех элементов составляющих плазму.

Развернутая шкала с изотопами редкоземельных элементов приведена на Рисунке 3.8.

Достоинством масс-спектров неорганических материалов является то, что информация о всех элементах Периодической системы содержится в масс-спектре, состоящем из 231 линии (трансурановые элементы и благородные газы не включены в это число, поскольку их содержание в пробах менее долей ppt). Реально анализируемые материалы состоят не более, чем из 30 элементов, что значительно сокращает количество исследуемых линий.

Качественный анализ масс-спектров материалов группы РЗЭ имеет некоторые особенности:

- в зоне масс 136 – 176 а.е.м. присутствует 55 стабильных изотопов 14 элементов от La до Lu, (Рисунок 3.8 (массы элементов Sc (45 а.е.м.) и Y (89 а.е.м.) не входят в эту зону), имеет место взаимное перекрытие масс изотопами этих элементов,

- необходимость определения элементов на уровне 10^{-7} - 10^{-9} % масс делает обязательным анализ масс-спектра на возможное присутствие дуплетов ионов $(M+H)^+$ и установление аналитических линий масс-изотопов. Разрешающие способности, используемых в обоих методах масс-спектрометров, достаточны для разрешения дуплетов M^+ и $(M+H)^+$.

Анализ данных, приведенных на Рисунке 3.8, позволяет выбрать возможные, свободные от взаимных наложений, линии масс для проведения качественного и количественного анализа ИМС и МСТР методами. Перечень

аналитических масс La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, свободных от взаимных интерференций приведен в Таблице 3.9.

Механизм образования ионов в искровом ионном источнике и источнике тлеющего разряда описывается поведением вещества в высокоэнергетической плазме. Характерным свойством такой плазмы является малая зависимость вероятности образования ионов от формы его химического состояния, а также от присутствия других элементов в плазме. В высокоэнергетической плазме также маловероятно существование молекулярных форм (многоатомных образований, кластеров), в ней присутствует достаточно большое количество многозарядных ионов $2+$, $3+$, $4+$ и выше. Выход ионов зависит от сечений ионизации элементов в плазме, которые рассчитываются по величинам фундаментальных параметров.

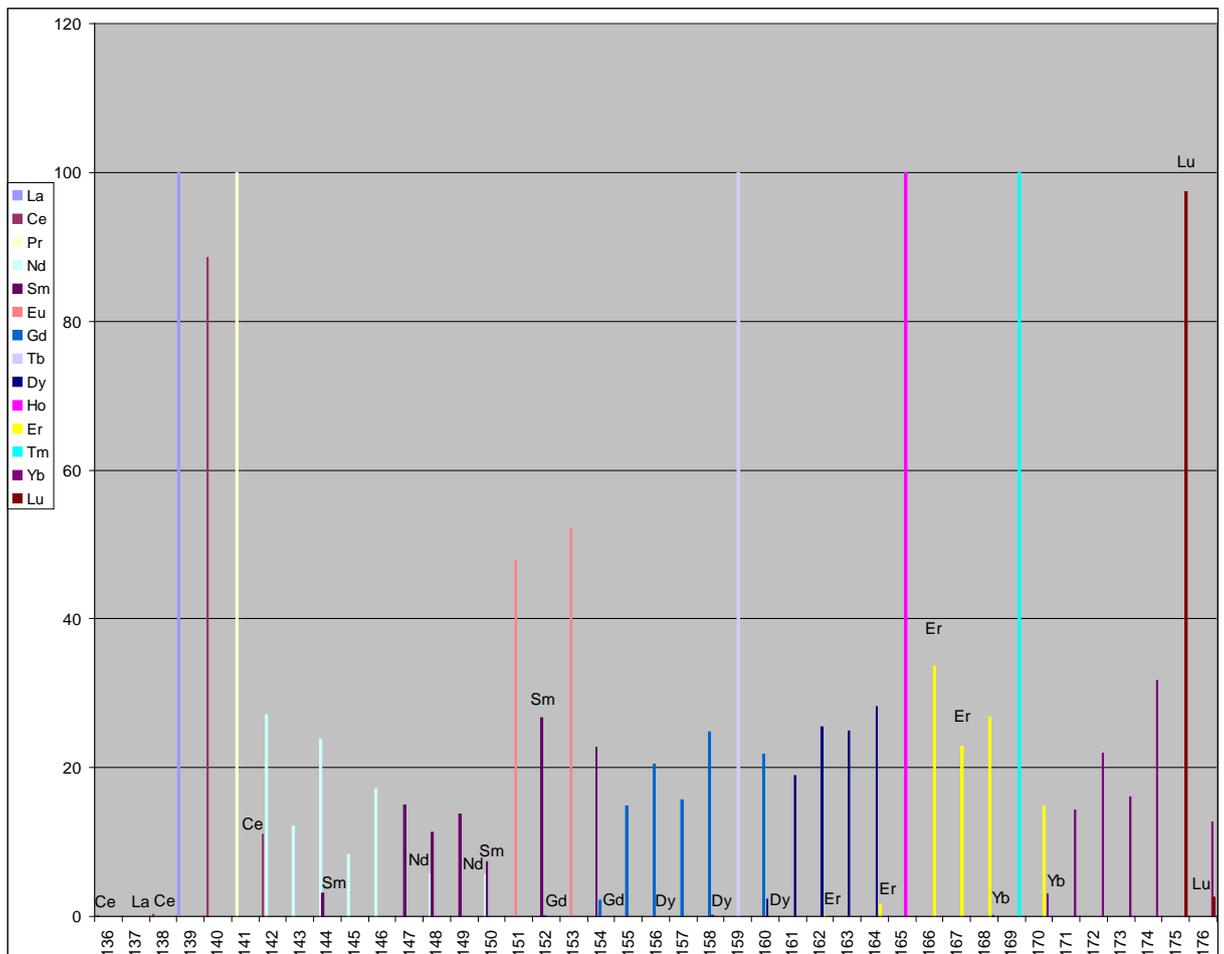


Рисунок 3.8 - Масс-спектры изотопов РЗЭ в диапазоне масс 136 – 176 а.е.м.

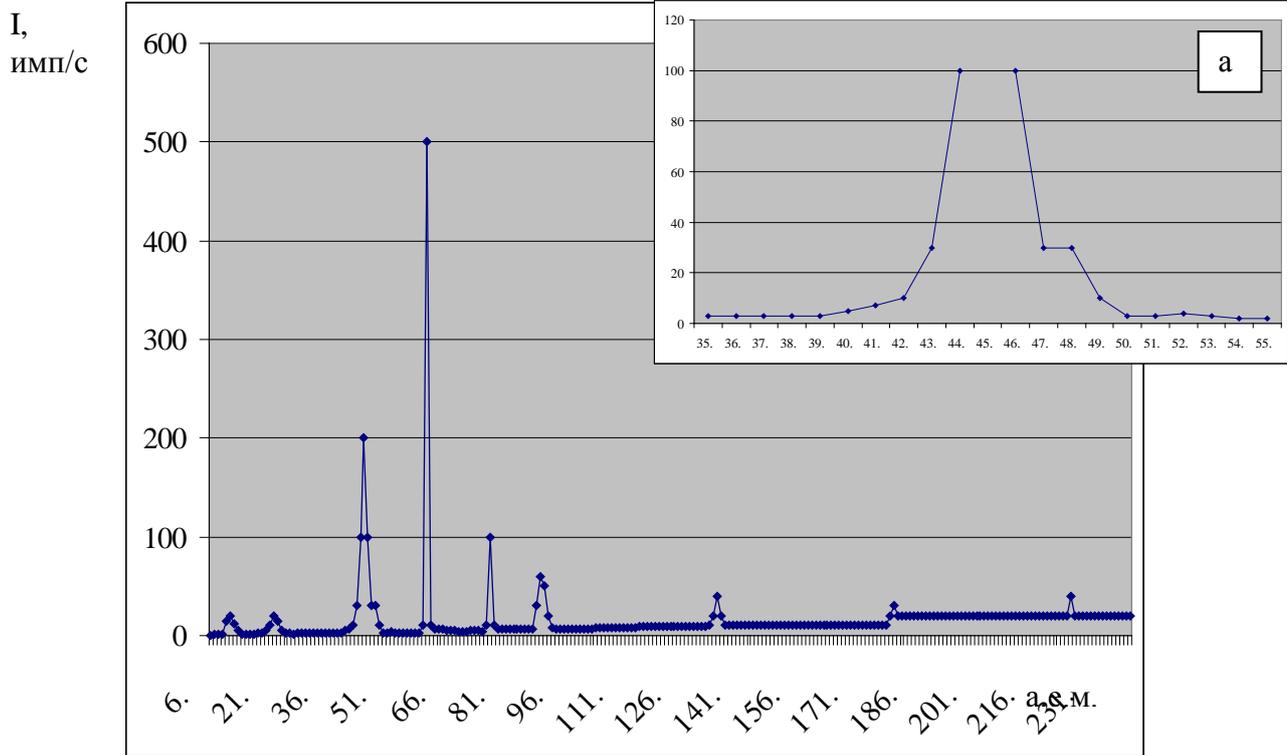
Ось ординат – распространенность изотопов элемента.

Таблица 3.9 - Аналитические массы изотопов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, используемые при анализе РЗЭ методами ИМС и МСТР

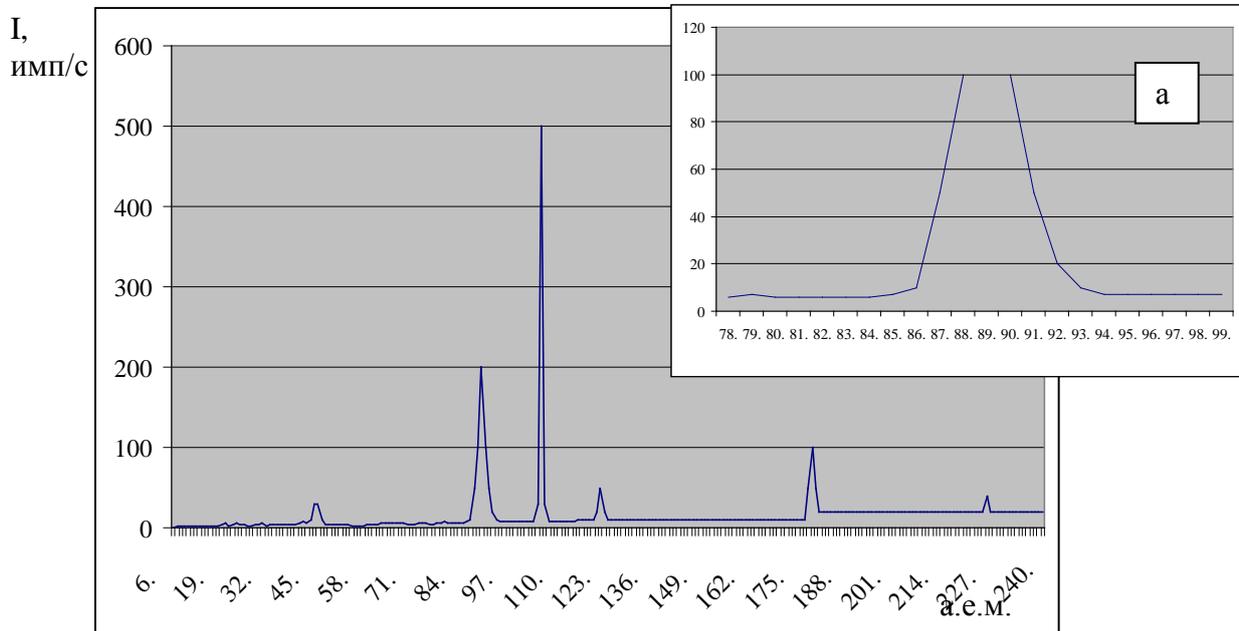
Элемент	Масса изотопа а.е.м.	Элемент	Масса изотопа а.е.м.
La	139	Dy	163
Ce	140	Ho	165
Pr	141	Er	166
Nd	143, 146	Tb	169
Sm	147, 149	Yb	170
Eu	151, 153	Lu	174
Gd	157, 160	Sc*	45
Tb	159	Y*	89

На Рисунках 3.9 - 3.11 показаны масс-спектры ИМС Sc, Y и Eu, зарегистрированные на фотопластинку. Вблизи больших интенсивностей зарегистрированных масс наблюдается рост фона. По этой причине чувствительность определения элементов, массы ионов которых попадают в зону повышенного фона, значительно снижается.

Элементы скандий и иттрий являются моноизотопными. По этой причине высока вероятность перекрытия единственной аналитической массы изотопом другого элемента. Таковыми являются масса $Zr90^{2+}$, накладывающаяся на массу $Sc45^+$, и масса $Hf 178^{2+}$, накладывающаяся на массу $Y89^+$. Это означает, что сложно определить примеси скандия в цирконии и иттрия в гафнии.



**Рисунок 3.9 - Масс-спектр скандия (рис.3.9 а - рост интенсивности фона
вблизи линии $Sc45^+$), полученный ИМС методом**



**Рисунок 3.10 - Масс-спектр иттрия (рис.3.10 а - рост интенсивности фона
вблизи линии $Y89^+$), полученный ИМС методом**

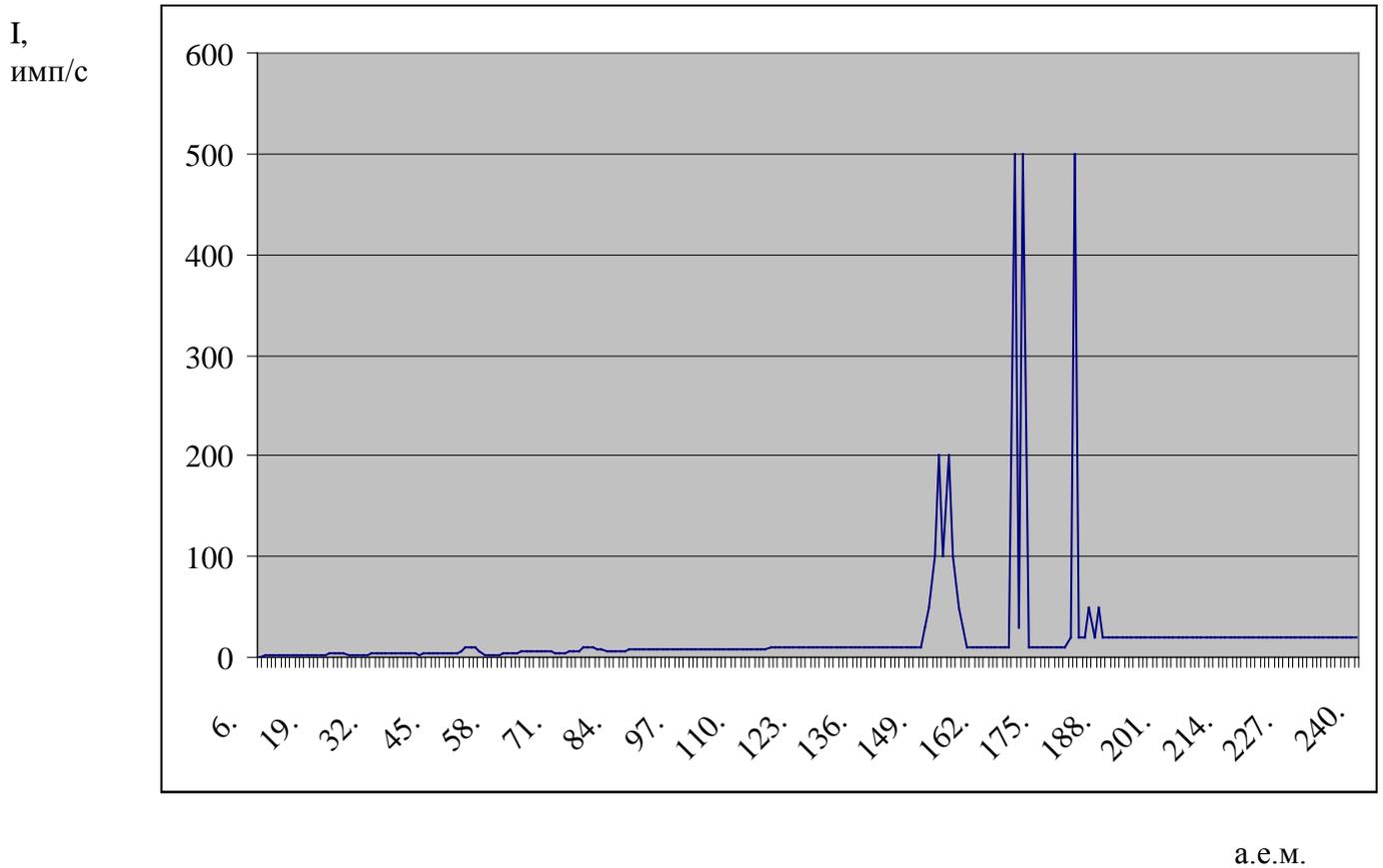


Рисунок 3.11 - Масс-спектр европия ($\text{Eu } 171^+ - 173^+$), полученный ИМС методом

В таких случаях мы используем линии многоатомных ионов. Вероятность образования пары ионов в плазме является достаточно стабильной величиной для элементов различной природы. Её величина, как правило, находится в интервале 0,0025 – 0,0015.

Элементы La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Таблица 3.11) также имеют по одной аналитической массе, но их перекрытие двухзарядными ионами невозможно ввиду большой атомной массы.

Нижняя граница определения в методах ИМС и МСТР зависит от величины флуктуации фона масс-спектра в зоне аналитической линии (массы) определяемой примеси и рассчитывается по трехсигмовому критерию ($3 \cdot \sigma_{\text{фона}}$). (Таблица 3.10)

Таблица 3.10 - Диапазоны определения элементов-примесей в высокочистых редкоземельных металлах (La-Lu) материалах на их основе

Определяемый элемент	Аналитическая линия, а.е.м.	Диапазон определения, % масс.
Литий	7	$6 \cdot 10^{-7} - 1$
Бериллий	9	$6 \cdot 10^{-7} - 1$
Бор	11	$6 \cdot 10^{-7} - 1$
Фтор	19	$6 \cdot 10^{-7} - 1$
Натрий	11.5	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Магний	24, 25	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Алюминий	27, 13.5	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Кремний	28, 14, 9.3	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Фосфор	31	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Сера	32, 10.7	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Хлор	35	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Калий	19.5	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Кальций	40, 42, 43	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Скандий	45	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Титан	48, 49	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Ванадий	51	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Хром	52	$2 \cdot 10^{-6} - 1$
Марганец	55, 27.5	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Железо	56, 57, 28.5	$1 \cdot 10^{-6} - 1$
Кобальт	59	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Никель	58, 60	$2 \cdot 10^{-6} - 1$
Медь	63, 65	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Цинк	64	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Галлий	69	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Германий	74	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Мышьяк	75	$2 \cdot 10^{-6} - 1$
Селен	80	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Бром	79, 81	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Рубидий	85, 42.5	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Стронций	87, 88	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Иттрий	89	$3 \cdot 10^{-6} - 1$
Цирконий	90	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Ниобий	93	$3 \cdot 10^{-4} - 1$
Молибден	100	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Рутений	102	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Родий	103	$3 \cdot 10^{-6} - 1$

Окончание Таблицы 3.10

Палладий	106	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Серебро	107	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Кадмий	114	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Индий	115	$4 \cdot 10^{-6} - 1$
Олово	120	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Сурьма	123	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Теллур	130	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Йод	127	$4 \cdot 10^{-6} - 1$
Цезий	133	$4 \cdot 10^{-6} - 1$
Барий	137, 138	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Лантан	139	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Церий	140	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Празеодим	141	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Неодим	142, 144	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Самарий	152, 154	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Европий	153	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Гадолиний	158, 160	$2 \cdot 10^{-5} - 1$
Тербий	159	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Диспрозий	164, 161	$2 \cdot 10^{-5} - 1$
Гольмий	165	$6 \cdot 10^{-6} - 1$
Эрбий	166	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Тулий	169	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Иттербий	174	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Лютеций	175	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Гафний	180, 178	$3 \cdot 10^{-5} - 1$
Вольфрам	184	$4 \cdot 10^{-5} - 1$
Рений	187	$2 \cdot 10^{-5} - 1$
Осмий	192	$2 \cdot 10^{-5} - 1$
Иридий	193	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Платина	195	$4 \cdot 10^{-5} - 1$
Золото	197; 98.5	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Ртуть	202	$4 \cdot 10^{-5} - 1$
Таллий	205	$3 \cdot 10^{-5} - 1$
Свинец	208	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Висмут	209	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Торий	232	$1 \cdot 10^{-5} - 1$
Уран	238	$1 \cdot 10^{-5} - 1$

Примечание: значения нижних границ диапазонов определения, приведенных в таблице 3.10, могут изменяться в пределах фактора 3, в зависимости от чувствительности используемой фотопластинки.

Для ИМС метода величина фона по длине фотопластинки меняется во много раз, помимо этого она зависит от средней атомной массы анализируемой пробы. По этой причине, возможно назвать интервалы чувствительности, рассматривая задачу проведения полного примесного состава. В тяжелых основах группы РЗЭ (La – Lu) нижняя граница 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.

Электрическая система регистрации метода МСТР позволяет проводить измерения концентраций в диапазоне 10^{11} срс, что означает, что в отсутствие любого вида фона возможно определять содержания примесей до 0,001 ррв. Статистические требования к значениям минимальной величины сигнала и наличие реального фона снижают во многих случаях нижнюю границу до $1 \cdot 10^{-8}$ % масс.

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

**Применение атомно-эмиссионной с дуговым источником возбуждения
спектра для анализа высокочистых РЗМ
[А.33, А.36, А.38, А.40, А.47, А.59, А.80, А.88]**

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 нередкоземельные примеси. Наиболее трудоемким является решение последних задач.

Редкоземельные элементы и их соединения обладают сложными многолинейчатыми спектрами, примеры спектров приведены на Рисунках 3.12 и 3.13.

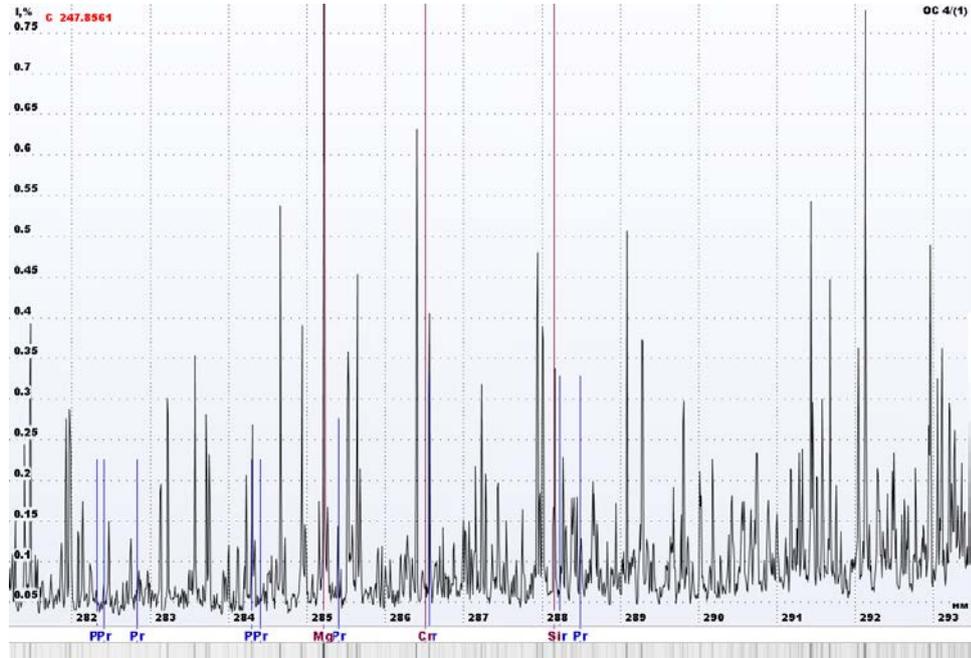


Рисунок 3.12 - Участок спектра оксида празеодима (Pr_2O_3) в интервале 282-293 нм

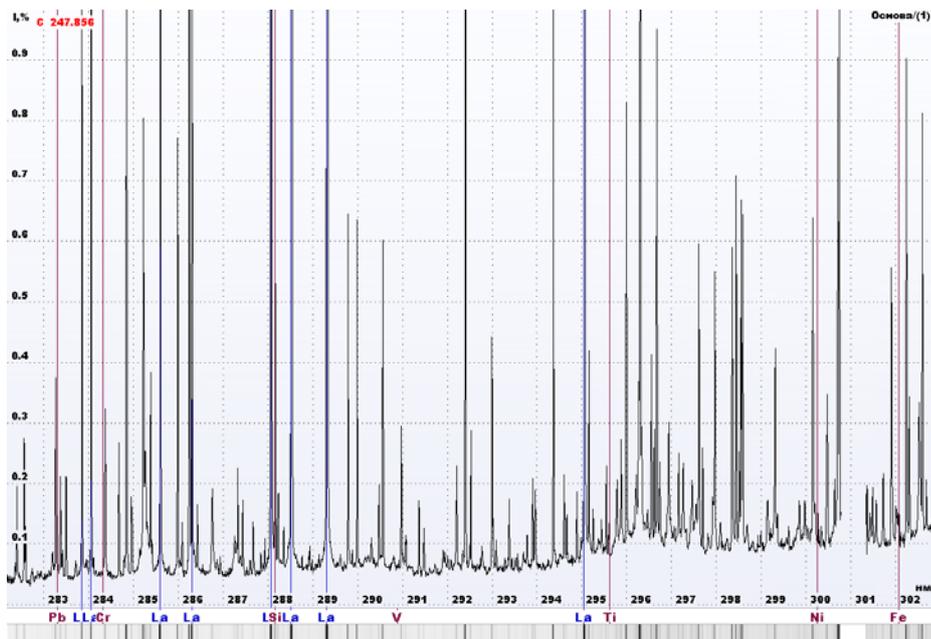


Рисунок 3.13 - Участок спектра пробы оксида лантана (La_2O_3) в диапазоне 283-302 нм

Поэтому основным препятствием на пути применения оптического спектрального анализа, особенно при достижении высокой чувствительности, является обилие линий в спектре, число которых или отдельных редкоземельных элементов иногда достигает нескольких тысяч. Спектры РЗМ по сравнению со спектрами других элементов мало изучены, что затрудняет выбор аналитических линий, используемых при количественном определении отдельных примесных элементов.

Весьма сложным является также вопрос взаимного перекрытия линий примесей, связанными либо с мешающим влиянием основы (спектром РЗМ), либо третьими элементами, присутствующими в пробе (Рисунок 3.14). 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.

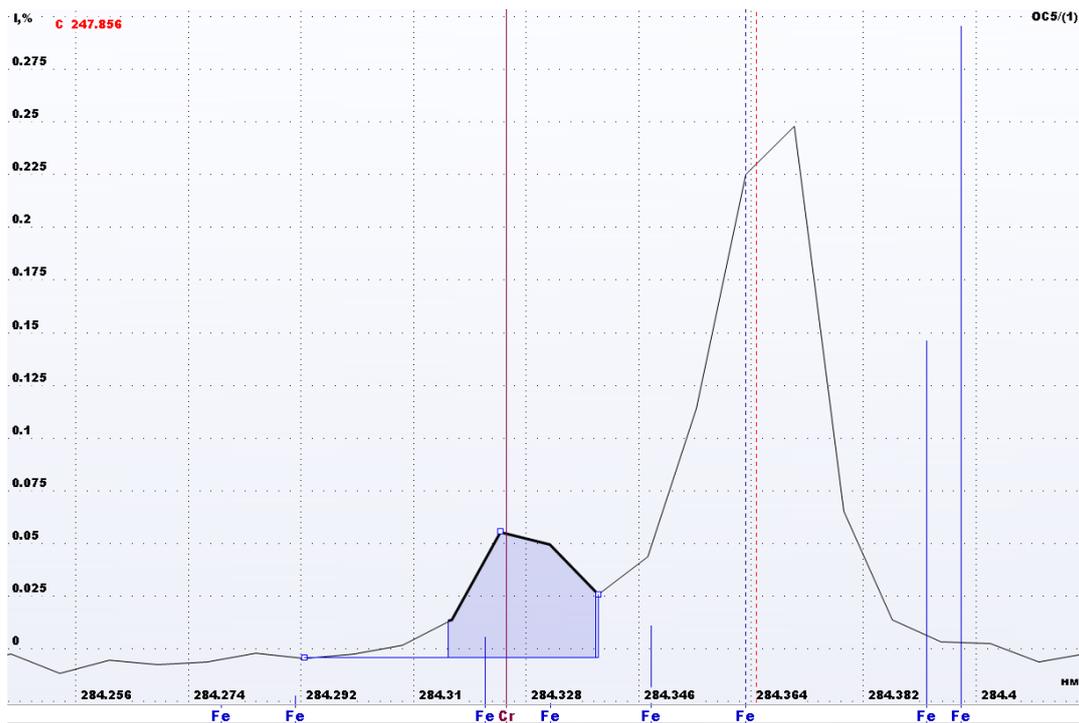


Рисунок 3.14 - Анализ La_2O_3 : частичное перекрытие линии Cr линией Fe

При спектральном определении примесей в РЗМ или их соединениях, как правило, оксиды РЗМ смешивали с равным по массе количеством

графитового порошка. Такой подход удобен тем, что позволяет оптимизировать условия анализа. Исследуемое вещество помещали в углубление катода – кратер диаметром 1 – 3 мм и глубиной 1,5 – 7 мм, получали дугу силой тока 5-15 А,

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 РЗЭ и их соединений.

Для проведения качественной оценки атомно-эмиссионных спектров нами были проанализированы пробы для ряда проб РЗЭ высокой чистоты. На Рисунках 3.15 и 3.16. представлены полученные участки спектров исследуемых матриц.

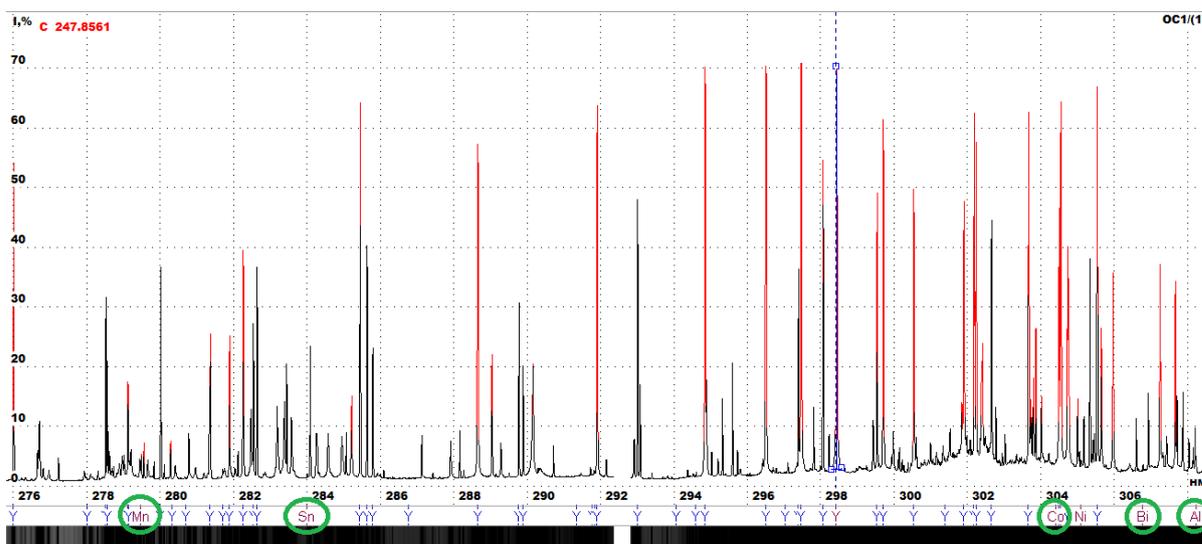


Рисунок 3.15 - Зарегистрированный участок спектра пробы оксида иттрия (Y_2O_3) 276-307 нм

Из представленных рисунков следует, что пики основ (Y и Ce) в ряде случаев перекрывают наиболее чувствительные линии аналитов, т.е. основа может оказывать мешающее влияние при определении большинства примесей – Pb, Cr, Sn, Fe, Al, Co, Ni, Zn и т.д. Сложность полученных спектров РЗМ требует

тщательного изучения мешающих линий. Для проведения анализа подбираются линии по возможности свободные от спектральных наложений.

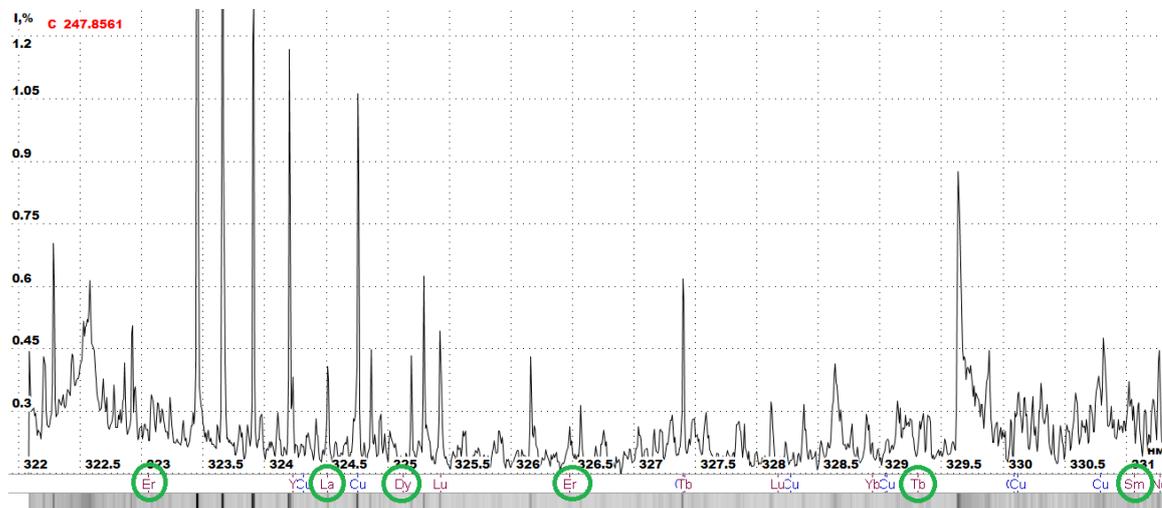
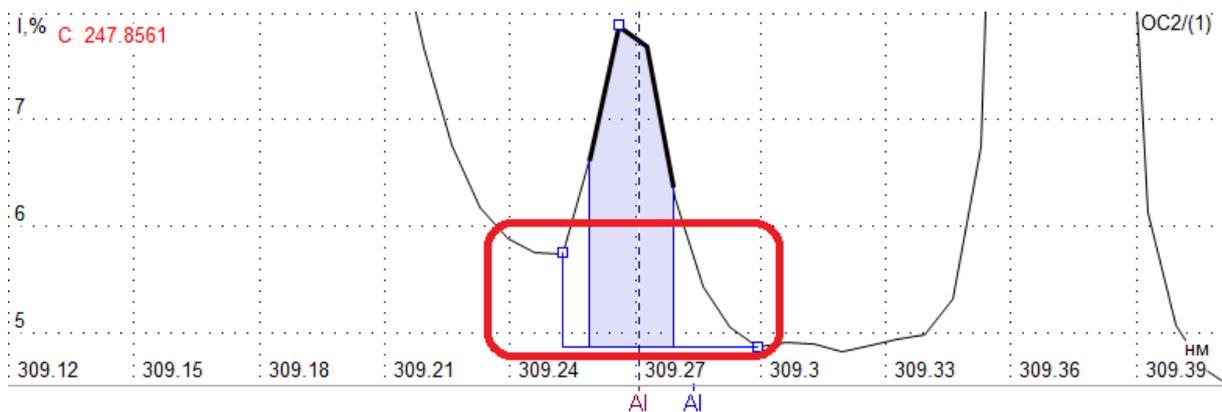


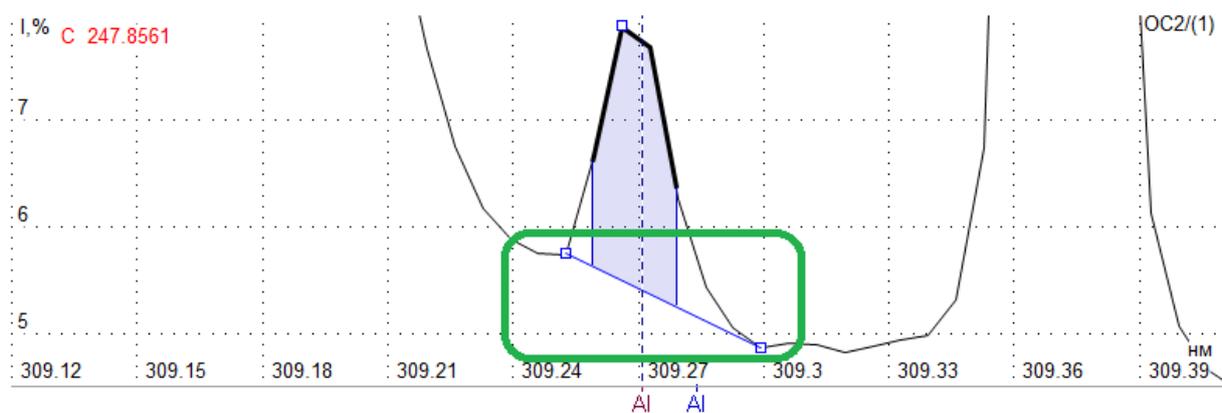
Рисунок 3.16 - Зарегистрированный участок спектра пробы оксида лантана (Ce_2O_3) в диапазоне 322-331 нм

В случае, если выбор линии, свободной от наложений, сложно осуществить, нами предложен вариант обработки спектра с использованием программных средств. На Рисунке 3.17 показан зарегистрированный участок спектра в диапазоне 287-289 нм, где определению Al в оксиде иттрия по линии 309,27 нм, мешает матричный компонент. 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 (Таблицы 3.11 и 3.12).



а



б

Рисунок 3.17 - Анализ Y_2O_3 . Линия Al (309,27 нм), до и после учета мешающего влияния основы - а и б соответственно.

Таблица 3.11 - Аналитические спектральные линии элементов при анализе оксидов иттрия, лантана и церия, нм

Определяемый элемент	Иттрий	Лантан	Церий
Al	308,21; 309,27	308,21; 309,27	308,21; 309,27
Ag	338,28	328,06	338,28
Au	267,59; 312,27	не опр.	267,59; 312,27
Bi	306,77	306,77	306,77
Fe	302,06	302,06	302,06
Cd	326,10	326,10	326,10
Cr	283,56; 284,32	283,56	283,56
Cu	327,39	324,75; 327,39	324,75; 327,39
In	325,60	не опр.	303,93; 325,60
Mg	279,55; 285,21	277,98; 279,55	277,98; 279,55

Окончание Таблицы 3.11

Mn	279,48; 279,82	257,61; 279,48	279,48; 279,82
Ni	310,15	300,25	300,25
Pb	283,30; 287,33	283,30	283,30
Sn	283,99; 317,50	283,99; 317,50	283,99

Таблица 3.12 - Аналитические спектральные линии РЗП при анализе оксидов иттрия, гадолиния и неодима, нм

Определяемый элемент	Объект анализа		
	Иттрий	Гадолиний	Неодим
Nd	430,357; 424,737	399,468	Основа
Eu	290,668; 272,777	290,668; 272,777;	281,394
Gd	342,246; 335,048;	Основа	303,284; 310,050
Dy	340,779; 343,437	338,503; 330,889	340,779; 338,503
Ho	339,898; 342,534	345,600; 345,314	345,314
Er	337,276; 326,479;	337,276; 323,059	337,276;
Tm	325,804; 326,664;	313,126; 324,023;	336,262; 313,126
Yb	297,056; 303,111;	328,937; 289,139;	328,937; 289,138
Y	Основа	430,963	324,228; 319,561

В ряде случаев предложено при проведении анализа использовать одновременно несколько линий одного элемента для оперативного контроля правильности.

Нижние границы определяемых содержаний НРЗП в РЗМ методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии составляют 10^{-4} - 10^{-1} % масс. Показатели чувствительности определения РЗП в РЗМ могут варьироваться (Таблицы 3.13-3.15) 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.

Таблица 3.13 - Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний в иттрии

Элемент	Установленный предел обнаружения, % масс.	Установленная нижняя граница определяемых содержаний, % масс.
Nd	0,00005	0,0010
Eu	0,00008	0,0010
Gd	0,0001	0,0010
Dy	0,0001	0,0030
Ho	0,00007	0,0030
Er	0,0001	0,0010
Tm	0,00004	0,0010
Yb	0,0001	0,0010

Примечание: Относительное стандартное отклонение находится в интервале 10-20 %.

Таблица 3.14 - Предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний в гадолинии

Элемент	Установленный предел обнаружения, % масс.	Установленная нижняя граница определяемых содержаний, % масс.
Nd	0,0001	0,0030
Eu	0,00008	0,0030
Dy	0,0005	0,0010
Ho	0,0001	0,0010
Er	0,00009	0,0010
Tm	0,00005	0,0010
Yb	0,00007	0,0010
Y	0,0001	0,0010

Примечание: Относительное стандартное отклонение находится в интервале 10-20 %.

Таблица 3.15 - Предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний примесей в неодиме

Элемент	Установленный предел обнаружения, % масс.	Установленная нижняя граница определяемых содержаний, % масс.
Eu	0,00005	0,003
Gd	0,00008	0,003
Dy	0,0001	0,01

Окончание Таблицы 3.15

Но	0,0001	0,01
Er	0,00007	0,003
Tm	0,0001	0,003
Yb	0,00004	0,001
Y	0,0001	0,003
Примечание: Относительное стандартное отклонение находится в интервале 10-20 %.		

Дуговая спектрометрия является заключительным звеном в триаде твердотельных методов, применяемых для определения примесного состава высокочистых веществ и материалов. Общей проблемой, присущей всем указанным методам является сложность эталонирования. В части прямого дугового анализа для решения этой проблемы применяли аттестацию градуировочных образцов сравнения по процедуре приготовления, оперативный контроль правильности с использованием набора линий определяемых компонентов, хемометрическая обработка спектральной информации. Во многом перспективы использования этого метода для высокочистых веществ связаны с применением разделения и концентрирования искоемых компонентов, отделением матрицы и созданию на этой основе химико-спектральных методов дугового спектрального анализа высокочистых РЗМ.

***Применение атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой
спектрометрии для анализа высокочистых РЗМ***

[А.39, А.46, А.51, А.52]

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, Ca, Na, Mg, Al, Cu, Ni, Mn, Co, Cr, V, Zn в РЗМ. Несомненным достоинством данного метода по сравнению с методом МС- ИСП является возможность анализа растворов с

относительно высоким содержанием матричного элемента (до 1-2 % и более). Указанное преимущество делает возможным проведение прямого анализа растворенной пробы без применения дополнительных стадий разбавления, что позволяет снизить риск загрязнения анализируемого раствора.

Однако существует ряд проблем, ограничивающих применение метода АЭС-ИСП для анализа чистых РЗМ и их соединений.

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 многолинейчатые, содержат до нескольких десятков линий. По сложности их условно разделяют на три группы. Наиболее простые спектры имеют лантан, европий, иттербий, лютеций, иттрий и скандий (Рисунок 3.18). Более сложные спектры у самария, гадолиния и тулия. Наиболее сложные спектры имеют церий, неодим, празеодим, диспрозий и эрбий (Рисунок 3.19).

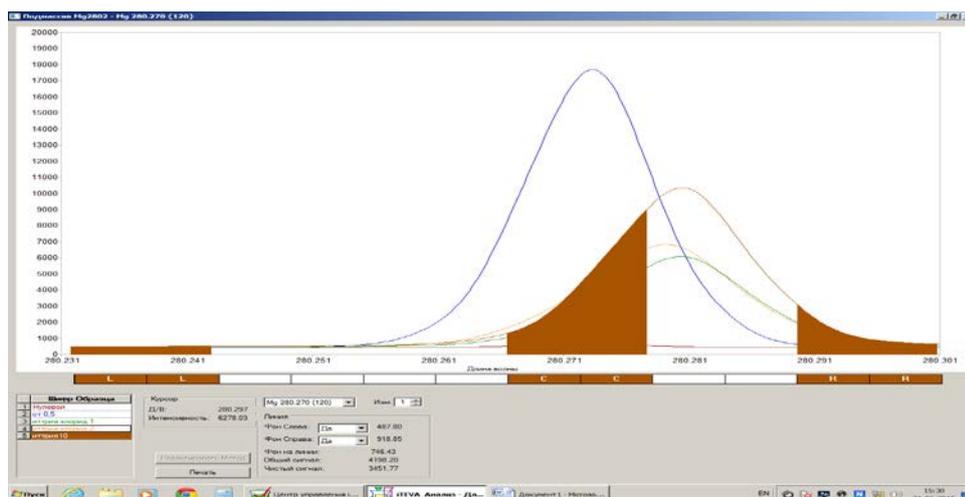


Рисунок 3.18 - Наложение спектра матрицы иттрия на линию Mg 280,270 нм

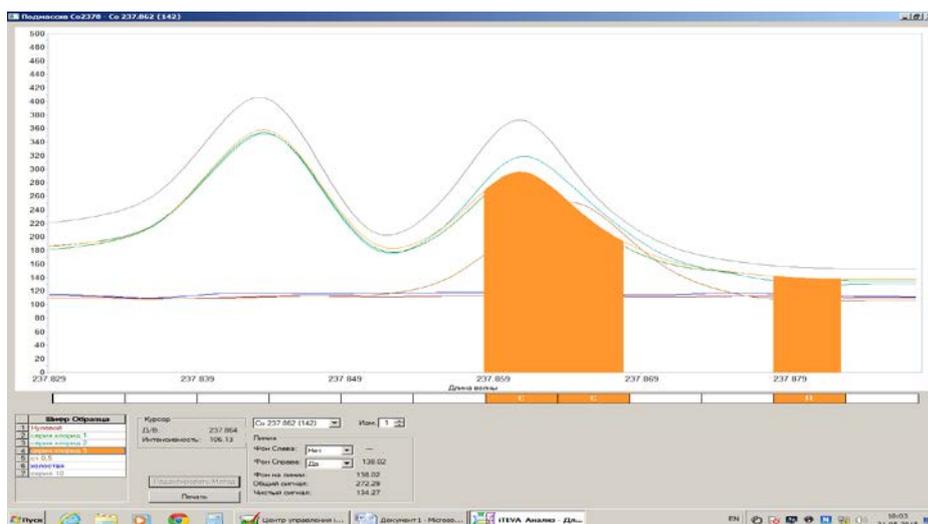


Рисунок 3.19 - Наложение многолинейчатого спектра матрицы церия на линию $\text{Co } 237,862 \text{ nm}$

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

Эмиссионные спектры редкоземельных атомов и ионов сложны, число линий спектра может достигать нескольких десятков тысяч. Поэтому основными критериями выбора аналитических линий определяемых элементов являлись свобода от спектрального наложения линий матричного компонента или возможность их разрешения, а также возможность учета фона в окрестности аналитических линий определяемых элементов.

В результате проведенной серии экспериментов по изучению характеристик спектральных линий были выбраны аналитические линии, представленные в Таблице 3.16.

Исследование влияния концентрации редкоземельной матрицы на интенсивность аналитических линий элементов проведено с использованием растворов, содержащих 50, 100, 250, 500, 1000 и 2000 мг/л матричного элемента (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er).

Окончание Таблицы 3.16

Co	228.616 (II)	1000000	++	++	++	-	-	++	+	-	++	++
	238.892 (II)	1000000	-	-	-	++	-	-	-	-	++	-
	237.862 (II)	700000	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-
	230.786 (II)	600000	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-
	231.160 (II)	500000	-	-	++	-	++	-	-	-	-	-
Ni	221.647 (II)	600000	++	++	-	-	-	-	-	-	-	-
	231.604 (II)	600000	-	-	-	-	++	++	+	++	-	-
	341.476 (I)	300000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++
	216.556 (II)	250000	-	-	++	-	-	-	-	-	++	-
	232.003 (I)	250000	-	-	-	++	-	-	-	-	++	-
Cu	224.700 (II)	1000000	++	-	-	-	-	-	++	+	++	-
	219.958 (I)	500000	-	++	++	-	-	-	-	-	-	-
	324.754 (I)	5000000	-	-	-	-	+	+	-	-	-	++
	327.396 (I)	3000000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++
	221.810 (II)	400000	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-
Zn	202.548 (II)	1000000	++	-	++	++	-	++	-	-	-	-
	213.856 (I)	3000000	-	++	-	-	-	-	++	-	++	++
	206.200 (II)	900000	-	-	++	-	++	-	-	++	-	++
	481.053 (I)	30000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
«+++» элемент основы не оказывает значимого влияния												
«+» для учета мешающего влияния элемента основы рассчитан коэффициент наложения												
«->» элемент основы оказывает значимое влияние												

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 были рассчитаны коэффициенты наложения, введенные в программу для автоматического учета во время анализа (Таблица 3.17)

Таблица 3.17 - Коэффициенты наложения матричных элементов на аналитические линии определяемых элементов, усл. ед.

Элемент	Матрица									
	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Sc	Y	La	Ce
Al	ND	ND	ND	ND	$1,0 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	$3,41 \cdot 10^{-4}$	ND
Ca	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Co	ND	ND	ND	ND	$1,0 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND	$9,88 \cdot 10^{-4}$
Cr	ND	ND	ND	ND	$4,0 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND	ND	ND
Fe	ND	ND	ND	$-1,5 \cdot 10^{-5}$	ND	$2,2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$9,62 \cdot 10^{-5}$	ND
Cu	ND	ND	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	ND	$1,05 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND
Mg	$1,05 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND	$9,6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND	ND
Na	ND	$0,91 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	ND	ND	ND	ND	$2,5 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND	ND	ND
V	ND	ND	ND	ND	$6,0 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND	ND	ND
Ce	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$3,8 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND
Dy	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$3,3 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND
Er	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$2,6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND
Nd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$1,3 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND
Pr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$7,6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND
Sm	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$4,2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND
Tb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	$1,8 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	ND

Обозначение «ND» означает, что элемент не определялся или значимое влияние матричного компонента не выявлено

В Таблице 3.18 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.

Таблица 3.18 - Пределы обнаружения и пределы атомно-эмиссионного с ИСП 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

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.

Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа высокочистых РЗМ

[А.28, А.32-33, А.38-39, А.45-46, А.54, А.60, А.85]

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 необходимо учитывать возможные спектральные интерференции от элемента основы. Критерием выбора масс изотопов определяемых элементов являются распространенность изотопа, а также возможные спектральные интерференции от элемента основы.

В Таблице 3.19 приведены выбранные для ИСП-МС анализа массы изотопов элементов, а также их пределы обнаружения, найденные в данной работе по 3S-критерию для 10 параллельных измерений холостого опыта (1 %-ный раствор HNO_3).

Таблица 3.19 - Изотопы элементов, а также основные спектральные помехи, мешающие их определению методом ИСП-МС

Элемент	Изотоп	Распростра- ненность, %	Предел обнаружения, мкг/л	Спектральные интерференции от РЗМ
Li	^7Li	92,41	0,025	-
Be	^9Be	100	0,002	-
Mg	^{26}Mg	11,17	1,40	-
Al	^{27}Al	100	0,74	-
Sc	^{45}Sc	100	0,002	-
Ti	^{49}Ti	5,46	0,08	-
V	^{51}V	99,76	0,04	-
Cr	^{52}Cr	83,76	0,06	-
Mn	^{55}Mn	100	0,02	-
Co	^{59}Co	100	0,007	-
Ni	^{58}Ni	67,77	0,03	-
	^{60}Ni	26,16	0,05	-
Cu	^{63}Cu	69,1	0,08	-
	^{65}Cu	30,9	0,07	-
Zn	^{66}Zn	27,81	0,03	-

Продолжение Таблицы 3.19				
Ga	⁷¹ Ga	39,84	0,002	¹⁴² Ce ²⁺ , ¹⁴² Nd ²⁺
Ge	⁷⁴ Ge	36,56	0,006	¹⁴⁸ Nd ²⁺ , ¹⁴⁸ Sm ²⁺
Se	⁷⁷ Se	7,58	0,18	¹⁵⁴ Sm ²⁺ , ¹⁵⁴ Gd ²⁺
	⁷⁸ Se	23,52	0,07	¹⁵⁶ Gd ²⁺ , ¹⁵⁶ Dy ²⁺
Rb	⁸⁵ Rb	72,16	0,2	⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar ⁺
Sr	⁸⁶ Sr	9,86	0,01	¹⁷² Yb ²⁺
	⁸⁸ Sr	82,58	0,02	¹⁷⁶ Yb ²⁺ , ¹⁷⁶ Lu ²⁺
Y	⁸⁹ Y	100	0,01	-
Zr	⁹⁰ Zr	51,45	0,001	⁸⁹ Y ¹ H ⁺
	⁹¹ Zr	11,22	0,09	-
Nb	⁹³ Nb	100	0,02	-
Mo	⁹⁵ Mo	15,92	0,001	-
	⁹⁸ Mo	24,13	0,01	-
Cd	¹¹¹ Cd	12,80	0,01	-
	¹¹⁴ Cd	28,73	0,006	-
In	¹¹⁵ In	95,71	0,008	-
Sn	¹¹⁸ Sn	24,22	0,0007	-
	¹²⁰ Sn	32,59	0,03	-
Sb	¹²¹ Sb	57,21	0,03	-
	¹²³ Sb	47,6	0,002	-
Te	¹²⁵ Te	7,14	0,0009	-
	¹²⁶ Te	18,95	0,007	-
Cs	¹³³ Cs	100	0,008	-
Ba	¹³⁸ Ba	71,70	0,012	-
La	¹³⁹ La	99,91	0,008	¹³⁸ Ce ¹ H ⁺
Ce	¹⁴⁰ Ce	88,45	0,001	¹³⁹ La ¹ H ⁺
Pr	¹⁴¹ Pr	100	0,0003	¹⁴⁰ Ce ¹ H ⁺
Nd	¹⁴⁶ Nd	17,17	0,001	¹⁴⁵ Nd ¹ H ⁺
Sm	¹⁴⁷ Sm	14,99	0,0005	¹⁴⁶ Nd ¹ H ⁺
	¹⁴⁹ Sm	13,82	0,0022	¹⁴⁸ Nd ¹ H ⁺
Eu	¹⁵¹ Eu	47,81	0,0009	¹⁵⁰ Sm ¹ H ⁺ , ¹⁵⁰ Nd ¹ H ⁺
	¹⁵³ Eu	52,19	0,0002	¹⁵² Sm ¹ H ⁺ , ¹⁵² Gd ¹ H ⁺ , ¹³⁶ Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺
Gd	¹⁵⁵ Gd	14,80	0,010	¹⁵⁴ Sm ¹ H ⁺ , ¹⁵⁴ Gd ¹ H ⁺ , ¹³⁸ La ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹³⁹ La ¹⁶ O ⁺
	¹⁵⁷ Gd	15,65	0,0009	¹⁵⁶ Gd ¹ H ⁺ , ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹⁴⁷ Pr ¹⁶ O ⁺
Tb	¹⁵⁹ Tb	100	0,0002	¹⁵⁸ Gd ¹ H ⁺ , ¹⁵⁸ Dy ¹ H ⁺ , ¹⁴² Nd ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺

Продолжение Таблицы 3.19				
Dy	^{161}Dy	18,91	0,0009	$^{160}\text{Gd}^1\text{H}^+, ^{160}\text{Dy}^1\text{H}^+, ^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{163}Dy	24,9	0,0004	$^{162}\text{Dy}^1\text{H}^+, ^{162}\text{Er}^1\text{H}^+, ^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Ho	^{165}Ho	100	0,0001	$^{164}\text{Dy}^1\text{H}^+, ^{164}\text{Er}^1\text{H}^+, ^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Er	^{166}Er	33,61	0,0002	$^{165}\text{Ho}^1\text{H}^+, ^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{167}Er	22,93	0,001	$^{166}\text{Er}^1\text{H}^+, ^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Tm	^{169}Tm	100	0,0001	$^{168}\text{Er}^1\text{H}^+, ^{168}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{152}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Yb	^{171}Yb	14,28	0,001	$^{170}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{170}\text{Er}^1\text{H}^+, ^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{172}Yb	21,83	0,0004	$^{171}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{155}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{173}Yb	16,13	0,002	$^{172}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{156}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{174}Yb	31,83	0,0009	$^{173}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Lu	^{175}Lu	97,42	0,0002	$^{174}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{158}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Hf	^{177}Hf	18,59	0,03	$^{176}\text{Yb}^1\text{H}^+, ^{176}\text{Lu}^1\text{H}^+, ^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{178}Hf	27,28	0,02	$^{138}\text{La}^{40}\text{Ar}^+, ^{138}\text{Ce}^{40}\text{Ar}^+, ^{162}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{162}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Ta	^{181}Ta	99,99	0,01	$^{141}\text{Pr}^{40}\text{Ar}^+, ^{164}\text{Dy}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{164}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
W	^{182}W	26,50	0,01	$^{142}\text{Ce}^{40}\text{Ar}^+, ^{142}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+, ^{166}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{184}W	30,64	0,018	$^{144}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+, ^{144}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+, ^{168}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{168}\text{Yb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{167}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	^{186}W	28,43	0,013	$^{146}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+, ^{170}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{170}\text{Yb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{169}\text{Tm}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Окончание Таблицы 3.19				
Re	^{185}Re	37,40	0,005	$^{145}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+, ^{168}\text{Er}^{16}\text{O}^1\text{H}^+, ^{168}\text{Yb}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
Tl	^{205}Tl	70,48	0,0008	$^{165}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+$
Pb	^{208}Pb	52,35	0,007	$^{168}\text{Er}^{40}\text{Ar}^+, ^{168}\text{Yb}^{40}\text{Ar}^+$
Bi	^{209}Bi	100	0,006	$^{169}\text{Tm}^{40}\text{Ar}^+$
Th	^{232}Th	100		-

U	²³⁸ U	99,27	0,0007	-
---	------------------	-------	--------	---

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. Величина этого эффекта зависит не только от концентрации матричных элементов в анализируемом растворе, но также от атомной массы определяемого и матричного элементов, состояния конусов интерфейса, а также настроек спектрометра.

С целью определения оптимальной концентрации матричного элемента в анализируемом растворе были изучены зависимости интенсивности сигналов элементов от концентрации легкого РЗМ Sc (атомная масса $A=44,95$ а.е.м.), РЗМ со средними массами Y ($A=88,91$ а.е.м.), Nd ($A=144,24$ а.е.м.), Sm ($A=150,35$ а.е.м.), Eu ($A=151,96$ а.е.м.), Gd ($A=157,25$ а.е.м.) и тяжелых РЗМ Dy ($A=162,50$ а.е.м.), Er ($A=167,26$ а.е.м.). Для проведения данных экспериментов готовили серию модельных растворов, содержащих переменные количества (от 50 до 1000 мг/л) матричного элемента (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) и 10 мкг/л Be, Mg, Co, In, Ba, Ce, Pb, Th, Tl. Выбранные элементы имеют массы от 9 до 232 а.е.м. и позволяют охарактеризовать всю массовую шкалу. Эксперименты проведены на двух масс-спектрометрах с различной конструкцией ионной оптики.

Влияние концентрации Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er на сигналы однозарядных ионов элементов в диапазоне масс от ⁹Be до ²³²Th представлено на Рисунках 3.20 – 3.27.

Как видно из этих кривых, независимо от конструкции ионной оптики масс-спектрометра присутствие матричного элемента существенно снижает интенсивность сигнала однозарядных ионов примесных элементов. При концентрации матричного элемента в анализируемом растворе 1000 мг/л подавление аналитического сигнала может достигать 70 % отн.

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).

В Таблице 3.20 приведены пределы определения примесей в РЗМ прямым инструментальным методом ИСП-МС. Расчет пределов определения (нижних границ определяемых содержаний) проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего выбранную концентрацию матричного элемента: для Sc 200 мг/л, для Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er 100 мг/л.

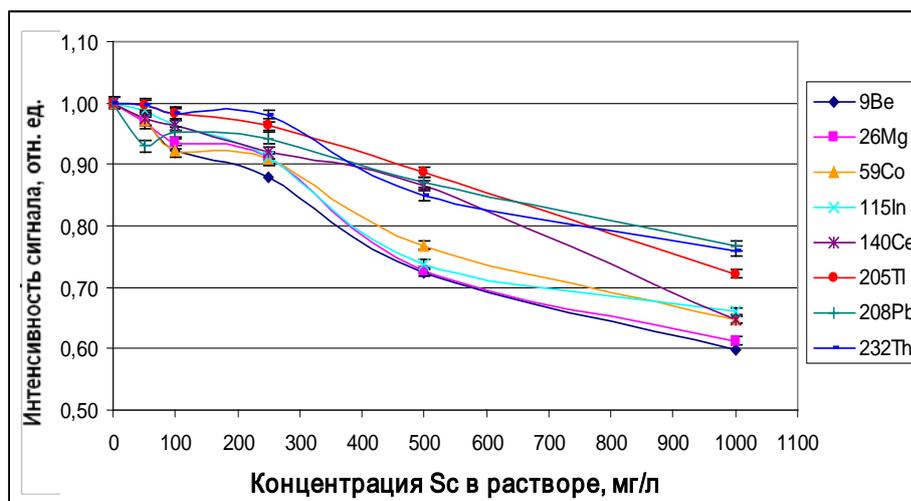


Рисунок 3.20 - Влияние концентрации Sc в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр Varian 800-MS)

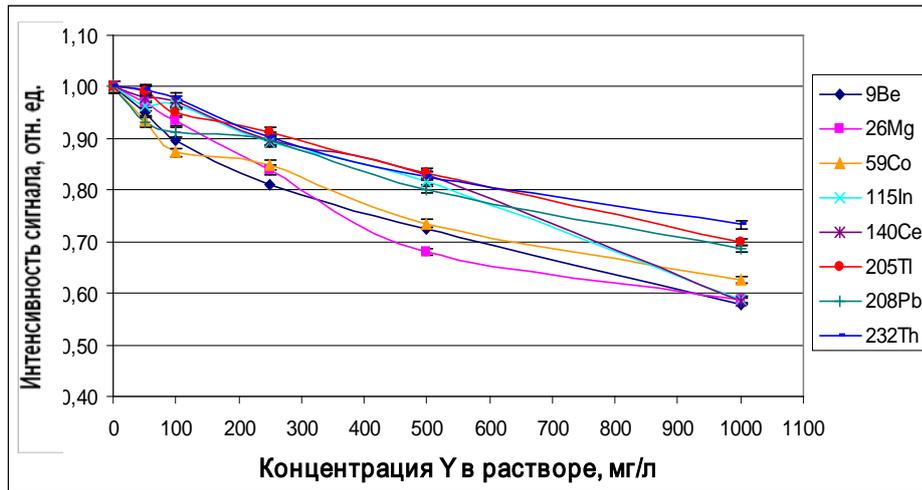


Рисунок 3.21 - Влияние концентрации Y в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр Varian 800-MS)

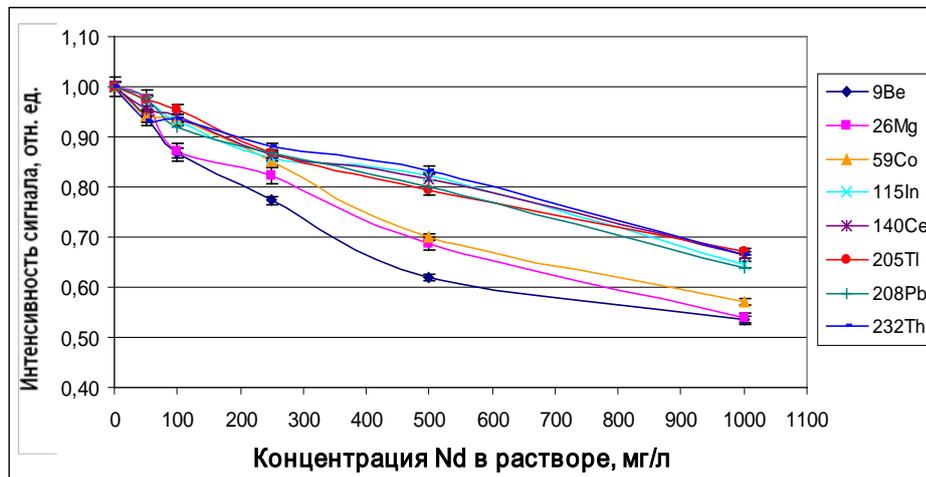


Рисунок 3.22 - Влияние концентрации Nd в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

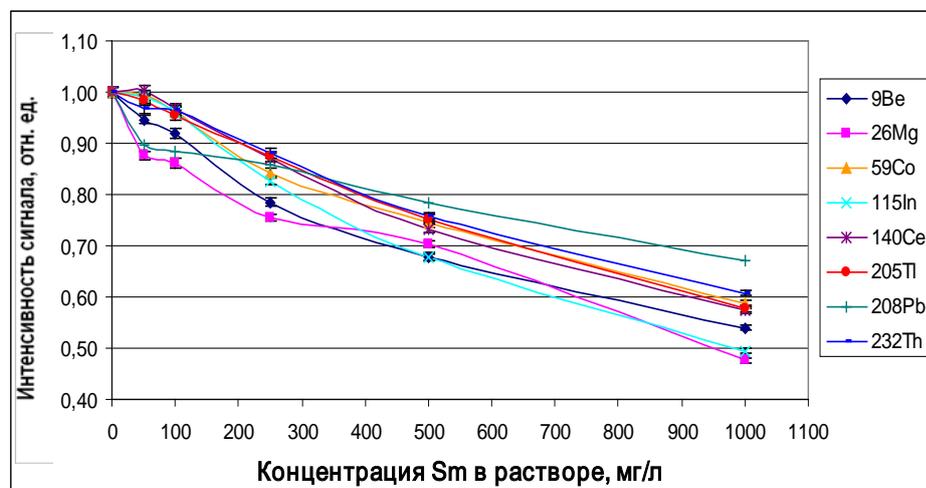


Рисунок 3.23 - Влияние концентрации Sm в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

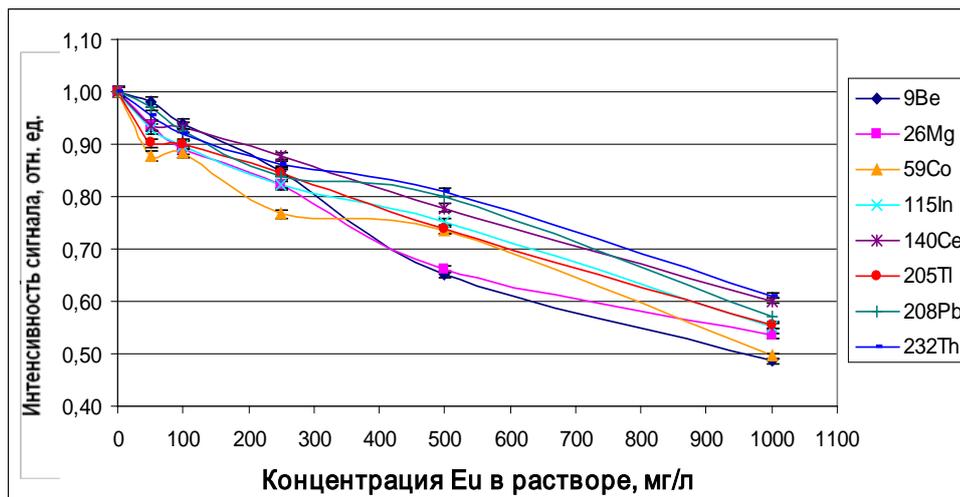


Рисунок 3.24 - Влияние концентрации Eu в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

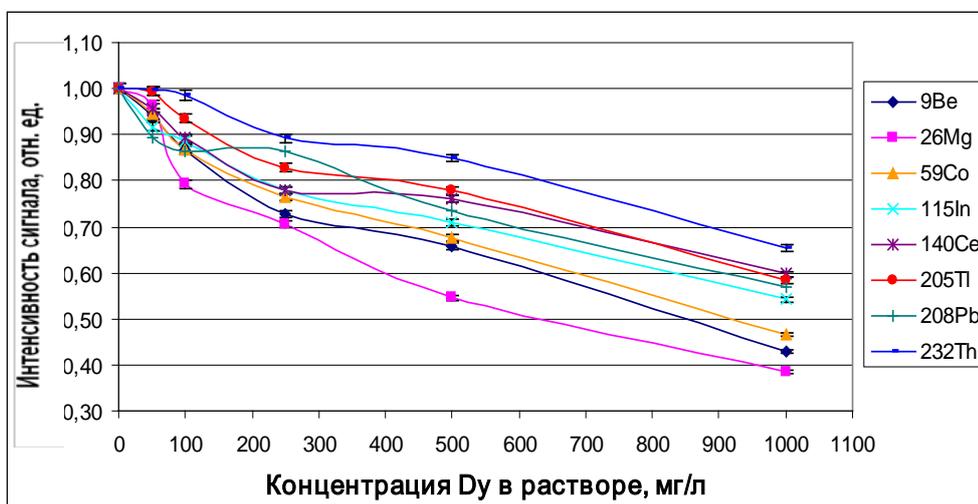


Рисунок 3.25 - Влияние концентрации Du в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

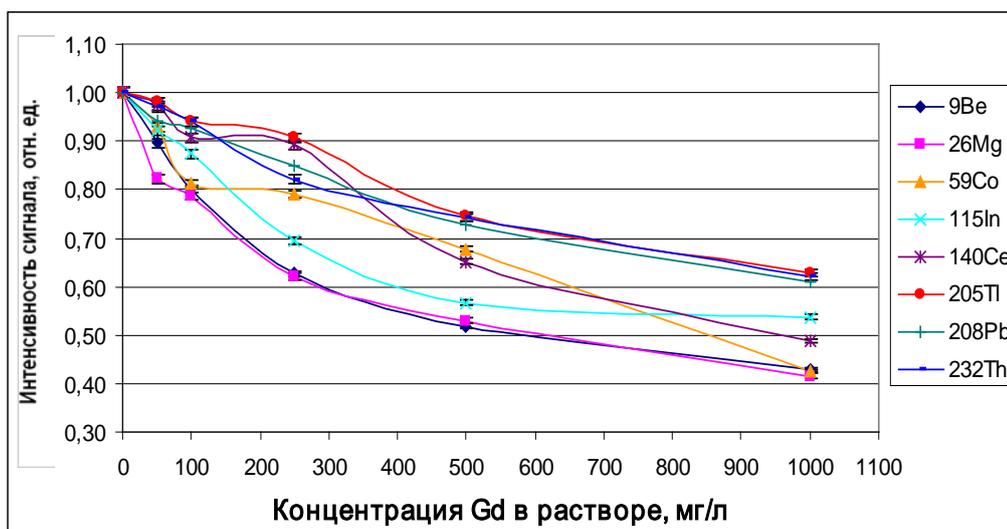


Рисунок 3.26 - Влияние концентрации Gd в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр Varian 800-MS)

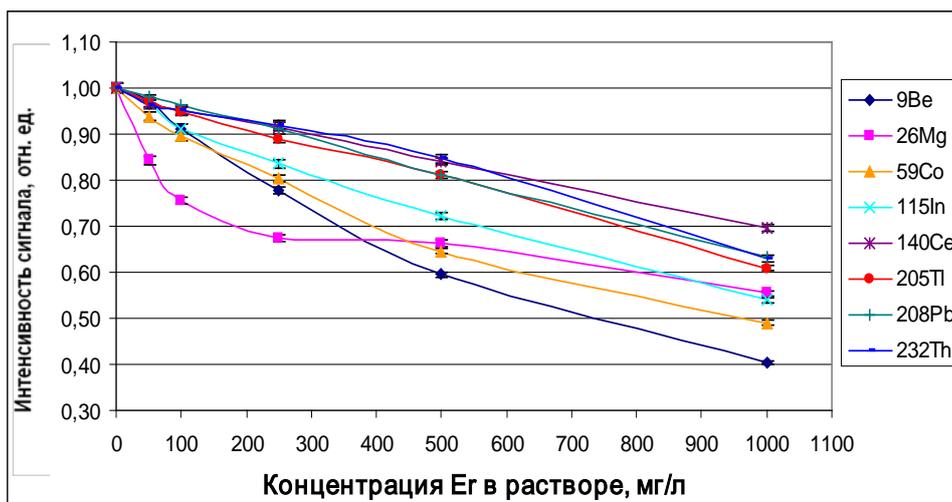


Рисунок 3.27 - Влияние концентрации Er в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

Таблица 3.20 - Пределы определения примесей в РЗМ

Элемент	Изотоп	Предел определения, мкг/г							
		Матрица							
		Sc	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
Li	⁷ Li	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,80	0,30
Be	⁹ Be	0,02	0,03	0,12	0,20	0,03	0,03	0,05	0,05
Sc	⁴⁵ Sc	-	2,0	1,0	1,0	0,50	1,0	2,0	3,0
Ti	⁴⁹ Ti	2,0	3,0	1,0	2,0	1,0	0,90	1,50	2,0
V	⁵¹ V	0,50	0,50	0,50	0,90	2,0	2,0	2,0	1,0
Cr	⁵² Cr	3,50	0,80	1,0	0,80	0,60	0,70	0,60	1,0
Mn	⁵⁵ Mn	0,50	0,50	1,0	1,00	0,30	0,50	1,0	0,50
Co	⁵⁹ Co	0,15	0,10	0,40	0,50	3,0	1,0	0,10	0,10
Ni	⁵⁸ Ni	0,40	3,0	2,0	2,0	2,0	1,0	5,0	3,0
	⁶⁰ Ni	-	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	4,0	2,0
Cu	⁶³ Cu	1,75	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
	⁶⁵ Cu	1,50	4,0	1,0	1,0	0,60	1,0	0,90	4,0
Zn	⁶⁶ Zn	4,0	1,0	3,0	5,0	2,0	2,0	0,80	1,0
Ga	⁶⁹ Ga	1,0	0,20	0,70	0,20	2,0	0,45	0,20	0,20
	⁷¹ Ga	1,50	0,20	-	0,20	3,5	0,25	0,10	0,10
Ge	⁷⁰ Ge	0,50	0,50	0,35	1,0	0,30	0,90	0,50	0,60
	⁷⁴ Ge	0,30	0,10	-	-	0,20	0,10	0,10	0,20
Se	⁷⁷ Se	-	2,0	3,5	-	9,0	-	4,10	6,0
	⁷⁸ Se	3,50	2,0	3,0	5,0	3,0	-	-	-
	⁸² Se	-	6,0	5,0	-	10,8	3,0	-	-

Продолжение Таблицы 3.20

Rb	⁸⁵ Rb	0,30	0,70	0,20	0,20	0,20	0,30	0,20	-
	⁸⁷ Rb	-	-	-	-	-	-	-	0,25
Sr	⁸⁶ Sr	2,5	5,0	1,0	1,0	1,5	3,0	0,50	0,30
	⁸⁸ Sr	2,0	-	0,20	0,15	0,15	0,15	0,20	0,30
Y	⁸⁹ Y	0,15	-	0,10	0,60	0,05	0,10	3,0	0,40
Zr	⁹⁰ Zr	0,50	-	0,30	0,20	0,10	0,10	0,70	0,20
	⁹¹ Zr	0,50	1,0	0,50	0,30	0,20	0,20	0,60	0,30
Nb	⁹³ Nb	0,15	0,10	0,08	0,05	0,03	0,03	0,30	0,07
Mo	⁹⁵ Mo	0,05	0,10	0,10	0,60	0,10	0,15	1,30	0,30
	⁹⁸ Mo	0,10	0,20	0,15	0,30	0,20	0,20	0,80	0,09
Cd	¹¹¹ Cd	0,15	2,0	0,05	0,03	0,10	0,10	0,09	0,10
	¹¹⁴ Cd	-	-	0,05	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10
In	¹¹⁵ In	0,02	0,30	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
Sn	¹¹⁸ Sn	0,50	0,40	0,20	0,30	0,75	0,20	0,60	0,30
	¹²⁰ Sn	0,45	0,30	0,40	0,30	0,70	0,30	0,30	0,30
Sb	¹²¹ Sb	0,04	0,20	0,07	0,09	0,09	0,05	0,20	0,05
	¹²³ Sb	0,05	0,40	0,10	0,09	0,10	0,08	0,20	0,07
Te	¹²⁵ Te	0,15	0,10	0,30	0,20	0,84	0,30	1,0	0,30
	¹²⁶ Te	0,10	0,10	0,07	0,07	0,14	0,40	1,0	0,09
Cs	¹³³ Cs	0,09	0,10	0,08	0,08	0,02	0,02	0,03	0,09
Ba	¹³⁸ Ba	0,25	1,0	0,50	0,60	1,0	0,70	0,95	1,0
La	¹³⁹ La	0,40	1,0	0,30	0,50	0,10	0,20	0,10	0,70
Ce	¹⁴⁰ Ce	0,50	0,80	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10	0,30
Pr	¹⁴¹ Pr	0,04	0,20	0,20	0,10	0,02	0,05	0,07	0,20
Nd	¹⁴³ Nd	-	-	-	14,0	1,0	0,80	0,40	2,0
	¹⁴⁶ Nd	0,10	0,40	-	-	0,70	0,10	0,20	1,1
Sm	¹⁴⁷ Sm	0,02	0,07	-	-	0,50	0,05	0,20	0,60
	¹⁴⁹ Sm	0,03	0,10	-	-	0,80	0,20	0,40	0,50
	¹⁵² Sm	0,05	0,10	0,10	-	9,0	-	0,20	0,50
Eu	¹⁵¹ Eu	-	-	-	8,00	-	0,40	0,04	0,25
	¹⁵³ Eu	0,02	0,10	0,03	14,0	-	-	0,02	0,20
Gd	¹⁵⁵ Gd	0,07	0,40	-	-	0,20	-	1,00	1,0
	¹⁵⁶ Gd	0,10	0,50	0,60	-	0,33	-	-	2,0
	¹⁵⁷ Gd	0,05	0,30	-	15,0	0,22	-	-	1,0
Tb	¹⁵⁹ Tb	0,01	0,07	1200,0	7,0	0,10	12,5	0,70	0,30
Dy	¹⁶¹ Dy	0,10	0,30	3660,0	-	0,22	-	-	17,0
	¹⁶² Dy	-	-	4400,0	3,0	0,18	-	-	-
	¹⁶³ Dy	0,05	0,20	570,0	-	0,19	1,0	-	-

Окончание Таблицы 3.20

Ho	¹⁶⁵ Ho	0,02	0,20	48,0	350,0	0,10	0,10	8,0	32,0
Er	¹⁶⁶ Er	0,02	0,20	-	740,0	0,50	0,30	0,20	-
	¹⁶⁷ Er	0,02	0,20	-	170,0	-	0,40	0,30	-
	¹⁶⁸ Er	0,03	0,25	2,50	2110,0	-	1,0	-	-
Tm	¹⁶⁹ Tm	0,02	0,10	0,05	130,0	300,0	1,0	0,03	8,8
Yb	¹⁷¹ Yb	0,40	0,17	0,25	-	1,0	3650,0	0,20	-
	¹⁷² Yb	0,40	0,16	0,20	-	1,0	3630,0	-	5,5
	¹⁷³ Yb	0,40	0,18	0,25	-	0,10	4100,0	-	-
	¹⁷⁴ Yb	0,45	0,19	0,30	1,0	0,05	2980,0	-	-
Lu	¹⁷⁵ Lu	0,05	0,09	0,04	0,10	0,02	180,0	5,0	0,15
Hf	¹⁷⁷ Hf	0,13	0,20	0,08	0,08	0,10	-	4190,0	0,10
	¹⁷⁸ Hf	0,15	0,10	0,09	0,07	0,09	0,50	3940,0	-
Ta	¹⁸¹ Ta	0,10	0,50	0,10	0,08	0,10	0,10	190,0	9,0
W	¹⁸² W	0,13	1,0	0,20	0,10	0,15	0,09	2,0	4010,0
	¹⁸⁴ W	0,20	1,0	0,20	0,08	0,09	-	1,0	3230,0
	¹⁸⁶ W	0,15	1,0	0,20	0,10	0,10	-	1,0	1730,0
Re	¹⁸⁵ Re	0,05	0,10	0,09	0,04	-	0,03	0,04	325,0
	¹⁸⁷ Re	-	-	-	-	0,03	-	-	-
Tl	²⁰⁵ Tl	0,03	0,20	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,11
Pb	²⁰⁸ Pb	0,50	0,90	0,30	0,30	0,10	0,30	0,40	2,0
Bi	²⁰⁹ Bi	0,02	0,06	0,05	0,10	0,10	0,09	0,30	0,20
Th	²³² Th	0,50	0,07	0,05	0,06	0,02	0,03	0,20	0,03
U	²³⁸ U	0,04	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,06

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 ($E_{I(Sc)} = 6,54$ эВ) способен образовывать двузарядные атомные ионы Sc^{2+} в индуктивно связанной плазме, а также полиатомные $^{45}Sc^{16}O^+$, $^{45}Sc^{16}O^1H^+$, $^{45}Sc^1H^+$, что может мешать определению $^{60}Co^+$, $^{60}Ni^+$, $^{61}Ni^+$ и $^{46}Ti^+$. 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), далеко не всегда удастся выбрать подходящие изотопы определяемых элементов. Кроме того, в зависимости от настройки масс-спектрометра мешающий вклад тех или иных интерференций будет различным.

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. Данные эксперименты проводили на масс-спектрометре X-7 с использованием модельных растворов, содержащих 100 мг/л элемента-основы. Сигнал от полученных растворов сравнивали с сигналом чистого раствора, содержащего 1 мкг/л определяемого элемента и оценивали кажущуюся концентрацию определяемого элемента. Показано, что для разделения пиков однозарядных ионов Tb, Dy, Ho и мешающих ионов неодима требуется разработка дополнительных приемов для учета и коррекции спектральных помех от элемента-основы. Определение низких содержаний Eu, Ho, Tm и Er в самарии невозможно без разработки дополнительных приемов для устранения спектральных интерференций. Также это касается и определения низких содержаний моноизотопного ^{169}Tm - в прямом инструментальном варианте анализ методом ИСП-МС является невозможным из-за наложения полиатомного иона $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$. Требуется особый подход к прямому определению низких содержаний Lu и Yb в гадолинии, Hf и Ta в диспрозии и его соединениях, определению Ho, Tm, Ta, W, Re и Pb в эрбии.

Использование двухзарядных ионов для определения РЗП в неодиме, самарии, европии и гадолинии методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [А.32-33, А.45, А.54]

Как показали описанные выше исследования, в случае РЗМ, состоящих из трех и более стабильных изотопов, возможны спектральные помехи при определении некоторых примесных РЗЭ. Так, например, при определении гольмия, имеющего один природный изотоп ^{165}Ho , в образцах неодима и самария

возникают помехи от ионов $^{148}\text{NdOH}^+$, $^{148}\text{SmOH}^+$ и $^{149}\text{SmO}^+$. Для разделения первых двух мешающих ионов и $^{165}\text{Ho}^+$ требуется масс-спектрометр с разрешением более 12000, а для разделения $^{165}\text{Ho}^+$ и $^{149}\text{SmO}^+$ - 9000. Разрешения квадрупольного масс-спектрометра, как впрочем, и масс-спектрометра высокого разрешения, недостаточно для разделения этих ионов, и в результате в масс-спектре сигналы от ионов определяемого элемента и мешающего молекулярного иона представляют собой интегральный пик. Аналогичные спектральные помехи возникают при определении Tb и Dy в неодиме, Tm и Er в самарии, Tm в образцах европии и Tb, Tm, Lu и Yb в гадолинии. При определении РЗЭ для снижения мешающего влияния полиатомных ионов или его полного устранения предложен ряд экспериментальных и расчетных методов, обзор которых приведен в [157]. Однако следует отметить, что расчетные методы хорошо зарекомендовали себя при анализе геологических образцов, в которых содержание мешающего и определяемого РЗЭ, как правило, не отличается более чем в $10^2 - 10^3$. В случае анализа образцов чистых РЗМ эти различия могут превышать 10^6 , и расчетные методы в этом случае малопригодны. Экспериментальные методы, основанные на снижении уровня оксидных и гидроксидных полиатомных ионов за счет использования систем десольватации [158,159], низкотоочных распылителей [160] или дополнительных столкновительных/реакционных ячеек [161-163] из-за их относительной сложности до сих пор при анализе образцов РЗЭ не используются. В ряде работ при анализе РЗМ предложено использовать различные варианты хроматографии (обзор таких работ, опубликованных в последние годы, представлен в [157]) для предварительного отделения примесных РЗЭ от основы, что позволяет устранить возможные спектральные помехи. Однако стадия предварительного отделения связана со значительными временными затратами и мало пригодна для рутинного анализа. В этом случае, при анализе РЗМ, имеющих несколько стабильных изотопов, возможные спектральные помехи, обусловленные оксидными и (или) гидроксидными ионами основы, приводят либо к заметному увеличению пределов определения (ПО), либо к сужению круга определяемых элементов.

На начальном этапе развития метода ИСП-МС опубликовано несколько работ по использованию двухзарядных ионов РЗЭ для устранения помех от оксидных и гидроксидных ионов при анализе образцов оксидов самария, европия и гадолиния [164-166]. При анализе самария и гадолиния помехи от двухзарядных оксидных (LnO^{++}) и гидроксидных ионов (LnOH^{++}) при определении примесных РЗЭ по их двухзарядным ионам заметно снижались [164,165], а для европия определению Тм по $^{169}\text{Tm}^{++}$ мешали интенсивные пики EuO^{++} и EuOH^{++} [167]. Такое разное поведение двухзарядных мешающих полиатомных ионов для соседних элементов с похожими свойствами, по-видимому, было связано с различной конструкцией интерфейса и разными настройками работы масс-спектрометров. Однако в дальнейшем, несмотря на то, что проблема спектральных помех при анализе РЗМ остается нерешенной, этот прием – использование двухзарядных ионов – не получил развития. По крайней мере, в доступной нам литературе после 1993 г опубликованных работ по использованию двухзарядных ионов мы не нашли.

Поэтому в данной работе была изучена возможность использования двухзарядных ионов для снижения спектральных помех от оксидных и гидроксидных ионов РЗЭ при анализе образцов неодима, самария, европия и гадолиния с использованием современного квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

Выбор условий для определения РЗП

Предварительно было установлено, что при анализе растворов, содержащих 100 мг/л неодима, самария, европия или гадолиния, подавление сигнала примесных РЗЭ за счет матричного эффекта не происходит, и в дальнейших экспериментах были использованы растворы, содержащие именно такое количество анализируемого образца.

Уровень двухзарядных ионов в ИСП-МС обычно определяют с использованием Ва, имеющего наименьший второй потенциал ионизации $E_{II} =$

10.004 эВ [168] или Се ($E_{II} = 10.8$ эВ [189]). Условия ионизации в ИСП таковы, что уровень Se^{++}/Se^{+} и Ba^{++}/Ba^{+} в серийных масс-спектрометрах обычно не превышает 2-3%. Необходимо отметить, что при этом, как правило, не учитывается тот факт, что чувствительность ИСП спектрометра в области m/Z соответствующей Se^{++} и Ba^{++} на 15-25% меньше чем для области Se^{+} и Ba^{+} . Соответственно, реальное отношение Se^{++}/Se^{+} и Ba^{++}/Ba^{+} будет на 15-25% больше. Это отношение может существенно возрастать при возникновении вторичного разряда (пробоя) между плазмой, имеющей определенный потенциал, и заземленным пробоотборным конусом [168]. По-видимому, именно этим можно объяснить увеличение отношения Ho^{++}/Ho^{+} с 0,003 до 2 при снижении подводимой к плазме мощности с 1.4 до 1.2 кВт и увеличении потока аргона через распылитель с 0.4 до 0.7 л/мин на одном из первых масс-спектрометров PlasmaQuad, что позволило уменьшить ПО для Ho в Sm_2O_3 в 70 раз [164]. Однако в последующие годы было признано, что двухзарядные ионы в масс-спектре приводят к дополнительным спектральным помехам и в современных ИСП спектрометрах введены специальные защитные конструкции, устраняющие вероятность возникновения вторичного разряда. Более детально этот вопрос рассмотрен в [168].

В случае масс-спектрометра X-7 при стандартных настройках уровень двухзарядных ионов Se^{++}/Se^{+} не превышал 3%. Поскольку для Tb и следующих РЗЭ величина E_{II} возрастает с 11.5 эВ для Tb до 13.9 эВ для Lu [168], то уровень образования двухзарядных ионов составлял от 0,25 для Dy до 0,07 для Lu.

Для выбора условий, при которых уровень Ln^{++}/Ln^{+} определяемых РЗЭ максимален, а уровень LnO^{++}/LnO^{+} и $LnOH^{++}/LnOH^{+}$ для элемента-основы минимален, изучено влияние скорости распылительного потока аргона, положения горелки относительно сэмплера и подводимой к плазме мощности. Для этого использовали модельные растворы, содержащие 50 мкг/л РЗМ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и 5 мг/л элемента-основы (Nd, Sm, Eu, Gd). Поскольку двухзарядные ионы РЗЭ Ln^{++} могут иметь как целочисленные массы (m) так и половинчатые ($m+0,5$), то для регистрации

аналитических сигналов в диапазоне от 69 а.е.м. до 90 а.е.м. использовали разрешение 0,4М, в остальных диапазонах масс - нормальное разрешение (0,8М). Пропускная способность квадруполя при уменьшении разрешения от 0.8М до 0.4М уменьшается в $\approx 2,5$ раза. При этом, поскольку задачей работы являлось нахождение условий работы масс-спектрометра, при которых уровень двухзарядных ионов определяемых РЗЭ максимален, а уровень мешающих двухзарядных оксидных и гидроксидных ионов минимален, все отношения $\text{Ln}^{++}/\text{Ln}^+$ приведены без учета этого уменьшения в чувствительности масс-спектрометра. Только отношение $\text{Ce}^{++}/\text{Ce}^+$, характеризующее настройку масс-спектрометра, определяли при одинаковом разрешении 0.8М.

На Рисунке 3.28 приведено влияние скорости потока аргона через распылитель ($V_{\text{расп.}}$) на уровень образования двухзарядных ионов РЗЭ. Как видно из приведенных данных увеличение $V_{\text{расп.}}$ в большей степени увеличивает уровни двухзарядных ионов легких РЗЭ (La, Ce, Pr) и в меньшей степени более тяжелых РЗЭ. Кроме того, как показали проведенные эксперименты, увеличение $V_{\text{расп.}}$ приводит к незначительному уменьшению уровня мешающих двухзарядных оксидных ионов ($\text{LnO}^{++}/\text{LnO}^+$), но одновременно существенно возрастает выход мешающих двухзарядных гидроксидных ионов ($\text{LnOH}^{++}/\text{LnO}^+$). Поэтому в дальнейшем мы использовали лишь немного увеличенную скорость распылительного потока $V_{\text{расп.}} = 1,05$ л/мин, при котором уровень мешающих двухзарядных оксидных и гидроксидных ионов минимален.

Как и следовало ожидать, с увеличением расстояния от горелки до сэмплера наблюдается уменьшение интенсивности сигнала двухзарядных ионов определяемых элементов в большей степени для легких РЗЭ (Рисунок 3.29). Также уменьшается выход двухзарядных гидроксидных ионов LnOH^{++} , но возрастает выход двухзарядных оксидных ионов LnO^{++} (рис.3.30). Поэтому, дальнейшие эксперименты были проведены при стандартном расстоянии от горелки до интерфейса, что обеспечивало максимальный уровень аналитического сигнала.

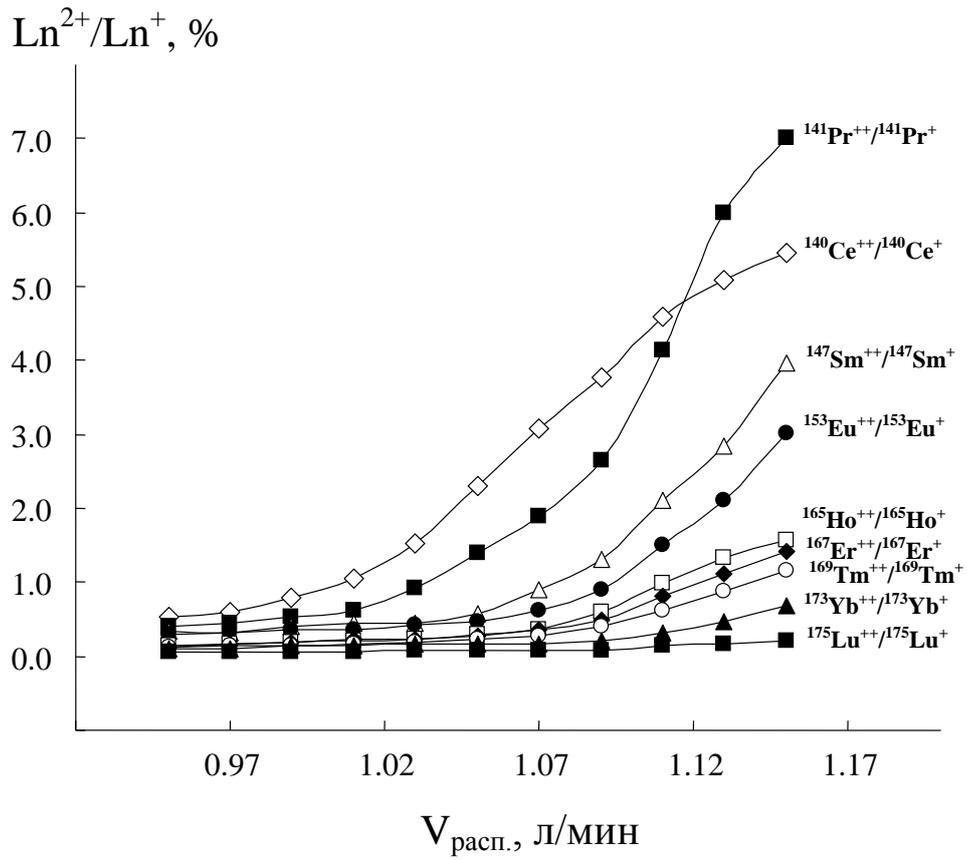


Рисунок 3.28 - Влияние скорости потока аргона через распылитель на величину $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{+}$

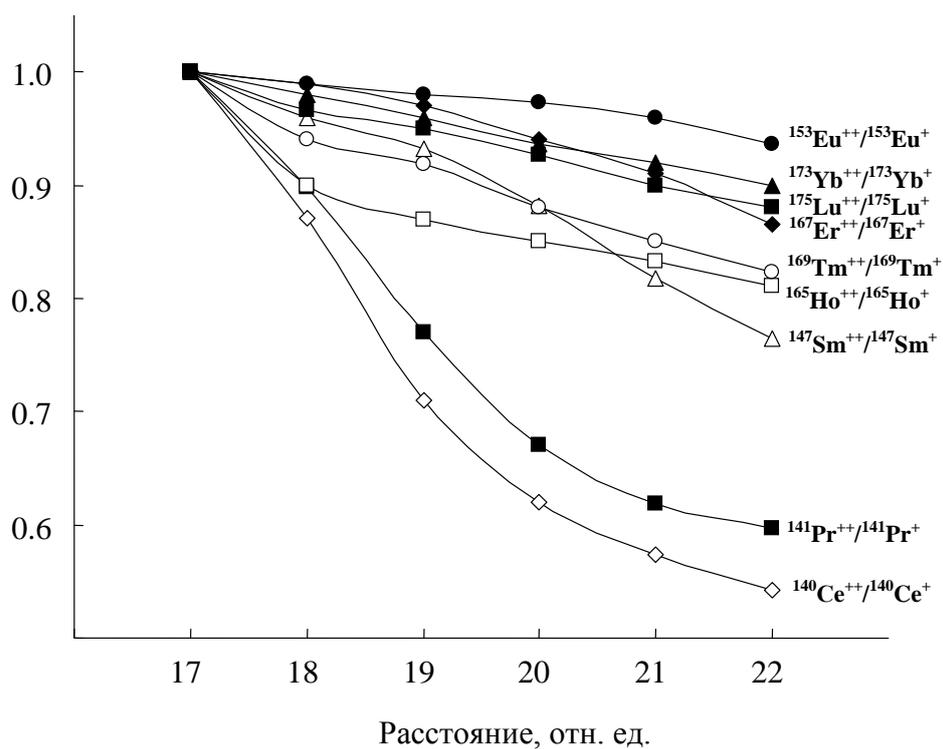
$\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^+$, отн.ед.


Рисунок 3.29 - Влияние расстояния горелки от конуса интерфейса на $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^+$

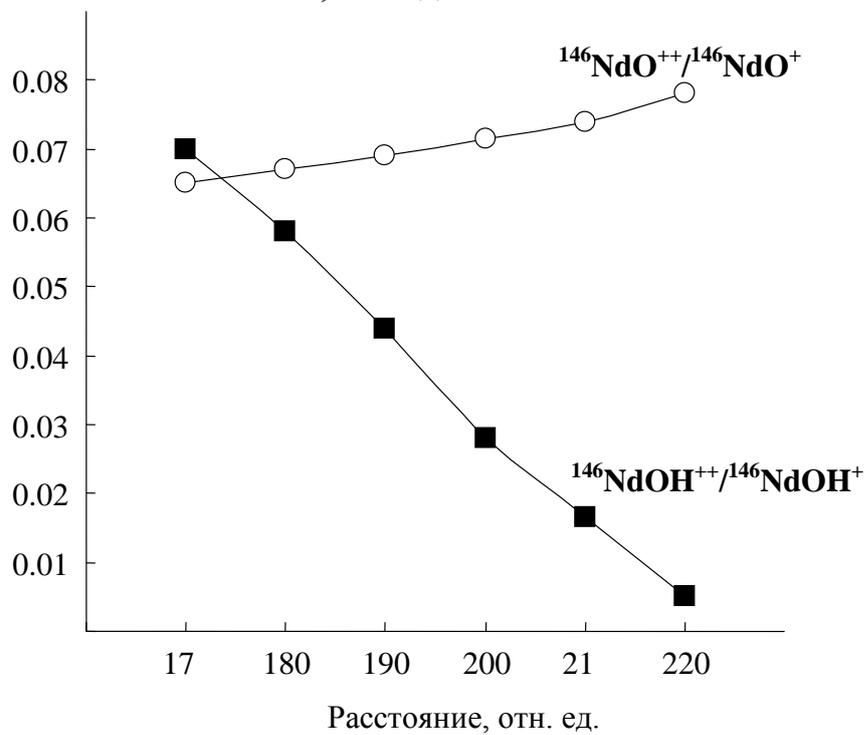
 $^{146}\text{NdO}^{++}/^{146}\text{NdO}^+$,
 $^{146}\text{NdOH}^{++}/^{146}\text{NdOH}^+$, отн.ед.


Рисунок 3.30 - Влияние расстояния горелки от конуса интерфейса на $\text{NdO}^{2+}/\text{NdO}^+$ и $\text{NdOH}^{2+}/\text{NdOH}^+$

Как видно из Таблицы 3.21, увеличение мощности плазмы не приводит к существенному увеличению выхода двухзарядных ионов Се и, соответственно, остальных РЗЭ, но приводит к увеличению выхода двухзарядных оксидных и гидроксидных ионов. Лишь в случае неодима наблюдается заметное уменьшение уровня двухзарядных гидроксидных ионов, а для гадолиния - незначительное уменьшение отношения $\text{GdO}^{++}/\text{GdO}^+$. Однако в случае с Nd уменьшение выхода двухзарядных гидроксидных ионов сопровождается резким увеличением уровня двухзарядных оксидных ионов, а в случае с Gd – увеличением уровня двухзарядных гидроксидных ионов.

Таблица 3.21 - Влияние мощности плазмы на $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^+$, $\text{LnO}^{2+}/\text{LnO}^+$ и $\text{LnOH}^{2+}/\text{LnOH}^+$

Выход двухзарядных ионов, %	Мощность, Вт	
	1250	1450
$\text{Ce}^{++}/\text{Ce}^+$	2,36	2,40
$\text{NdO}^{++}/\text{NdO}^+$	0,057	0,324
$\text{NdOH}^{++}/\text{NdOH}^+$	0,038	0,0087
$\text{SmO}^{++}/\text{SmO}^+$	0,010	0,116
$\text{SmOH}^{++}/\text{SmOH}^+$	0,0014	0,0087
$\text{EuO}^{++}/\text{EuO}^+$	0,0013	0,010
$\text{EuOH}^{++}/\text{EuOH}^+$	0,029	0,110
$\text{GdO}^{++}/\text{GdO}^+$	0,028	0,026
$\text{GdOH}^{++}/\text{GdOH}^+$	0,197	0,322

Таким образом, в случае масс-спектрометра X-7 изменение стандартных настроек, за исключением расхода аргона через распылитель, не приводит к увеличению выхода двухзарядных ионов определяемых РЗЭ без заметного

увеличения мешающих оксидных и гидроксидных двухзарядных ионов основы. При этом даже при оптимальном расходе аргона через распылитель, уровень двухзарядных ионов составляет от 0,47 % для Eu^{++} до 0,10 % для Lu^{++} , т.е. по сравнению с регистрацией по однозарядным ионам чувствительность при прочих равных условиях падает на 2 порядка. Кроме того, в области масс-спектра, где находятся двухзарядные ионы Ln^{++} (69 - 88 а.е.м) также присутствуют достаточно интенсивные пики, обусловленные ионами Ar_2^+ и Kr^+ . Это приводит к дополнительным спектральным помехам при использовании изотопов с четными массами, например, $^{152}\text{Sm}^{++}$ и $^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$; $^{156}\text{Gd}^{++}$ и $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$; $^{164}\text{Dy}^{++}$ и $^{82}\text{Kr}^+$; $^{166}\text{Er}^{++}$ $^{83}\text{Kr}^+$ и т.д. Лишь большинство нечетных изотопов определяемых РЗЭ измеряются по $m+0,5$ и именно в этой области спектральные помехи минимальные. Как видно из Рисунка 3.31, на котором в качестве примера приведен участок масс-спектра двухзарядных РЗЭ в присутствии 100 мг/л неодима, лишь в случае тербия двухзарядный пик $^{159}\text{Tb}^{++}$ находится на “хвосте” интенсивного пика $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, и определение тербия в этом случае невозможно. В то же время с использованием двухзарядных ионов возможно определение диспрозия по $^{163}\text{Dy}^{++}$ и гольмия по $^{155}\text{Ho}^{++}$. При анализе самария использование двухзарядных ионов позволяют определять Ho, Tb и Er, а при анализе европия – Tm. В случае с гадолинием, из-за высокого уровня образования мешающих двухзарядных гидроксидных ионов элемента-основы использовать этот прием для определения Tm, Yb и Lu не удастся.

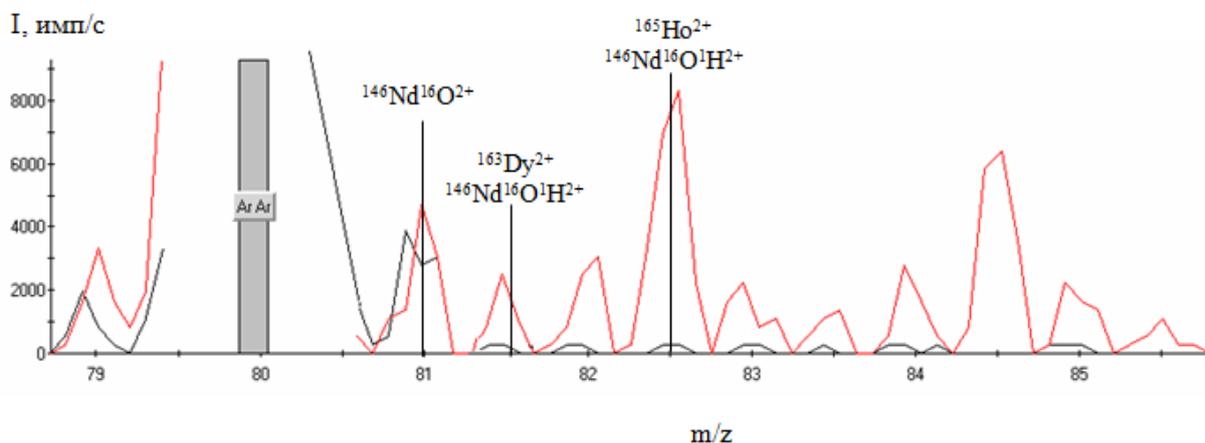


Рисунок 3.31. Масс-спектр растворов, содержащих 100 мг/л чистого неодима

(—) и 100 мг/л неодима с добавкой 50 мкг/л Y, La, Ce, Pr, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (—)

В Таблице 3.22 приведены пределы определения примесных РЗЭ в неодиме, самарии, европии и гадолинии с использованием двухзарядных ионов, найденные по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего 100 мг/л элемента-основы, а также их сравнение с пределами определения однозарядных ионов РЗЭ.

Таблица 3.22 - Пределы определения редкоземельных элементов в неодиме, самарии, европии и гадолинии с использованием одно- и двухзарядных ионов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Изотоп определяемого элемента	Ион	Предел определения, мкг/г			
		Матрица			
		Nd	Sm	Eu	Gd
^{163}Dy	$^{163}\text{Dy}^{++}$	50	-	-	-
	$^{163}\text{Dy}^{+}$	570	-	-	-
^{165}Ho	$^{165}\text{Ho}^{++}$	4,0	2,0	-	-
	$^{165}\text{Ho}^{+}$	48	350	-	-
^{169}Tm	$^{169}\text{Tm}^{++}$	-	0,85	1,7	0,9
	$^{169}\text{Tm}^{+}$	-	130	300	1,0
^{167}Er	$^{167}\text{Er}^{++}$	-	6,0	-	-
	$^{167}\text{Er}^{+}$	-	170	-	-
^{173}Yb	$^{173}\text{Yb}^{++}$	-	-	-	1170
	$^{173}\text{Yb}^{+}$	-	-	-	4100
^{175}Lu	$^{175}\text{Lu}^{++}$	-	-	-	400
	$^{175}\text{Lu}^{+}$	-	-	-	180

Как видно из Таблицы 3.22, использование сигнала двухзарядных ионов нечетных изотопов позволяет на 1-2 порядка снизить пределы определения некоторых РЗЭ в неодиме, самарии, европии и их оксидах.

Таким образом, проведенное исследование и учет аналитических особенностей методов, применяемых в схеме оценки суммарной чистоты высокочистых веществ и материалов, позволило нам скомбинировать описанные возможности и перейти к созданию стандартных образцов состава как основы схемы прослеживаемости и контроля правильности в химическом анализе.

3.3. Создание и аттестация серии комплектов стандартных образцов состава высокочистых веществ [А.50]

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 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 3.23. Таким образом, разработаны и аттестованы по общей химической чистоте стандартные образцы 40 простых веществ с суммарной чистотой 99,98-99,99%.

Таблица 3.23 - Результаты определения суммарной химической чистоты высокочистых веществ по основному компоненту

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

Окончание Таблицы 3.23

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
Гадолия 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
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 выбраны 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), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП- АЭС), лазерная масс-спектрометрия (ЛМС), искровая масс-спектрометрия (ИМС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (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. Все институты выполняли анализы по собственным методикам. Пробы на анализ отбирались одновременно для всех организаций.

В данном разделе приводятся сводные таблицы результатов межлабораторного эксперимента отобранных образцов высокочистых веществ. Таблицы включают результаты всех анализов, которым подвергался образец с момента его поступления, аттестованные значения содержания и верхнюю границу содержания примесей, не обнаруженных ни в одном анализе.

Образцы в необходимой форме были направлены на межлабораторную аттестацию в ГИРЕДМЕТ, ИПТМ РАН, ИХВВ РАН с использованием указанных выше методов анализа. Обработка результатов измерений и аттестация образцов проводилась по алгоритму, приведенному в работе [156]. Паспорт каждого образца содержит информацию о значениях концентрации 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.

Объем данной диссертационной работы не позволяет привести весь экспериментальный материал. Отдельные примеры такого межметодного и межлабораторного эксперимента представлены в Таблицах 3.24- 3.30. Результаты приведены в масс. %. Обозначение «ND» означает, что элемент не определялся.

Таблица 3.24 - Примесный состав образца Mo

При- месь	ЛМС ИХВВ	ЛМС ИХВВ	АЭС-ИСП ИХВВ	ИМС Гиредмет	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттесто- ван- ные значения
Nb	$1 \cdot 10^{-2}$	ND	ND	$<5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Re	$1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Zr	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Ta	$4 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Si	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$1,6 \cdot 10^{-5}$
P	$<6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<9 \cdot 10^{-6}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Al	$<3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 3.24

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

Окончание Таблицы 3.24

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

Таблица 3.25 - Примесный состав образца Zr

Примесь	ИМС Гиредмет	ЛМС ИХВВ	АЭС-ИСП ИХВВ	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттестован- ные значения
Cr	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ni	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Ti	$4 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
I	$1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$8 \cdot 10^{-5}$
Al	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Mn	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Te	$1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$5 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
As	$7 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
V	$4 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Co	$3 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
P	$1 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$1 \cdot 10^{-6}$
B	$4 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	ND	$4 \cdot 10^{-7}$
Li	ND	ND	ND	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Be	ND	ND	ND	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Na	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<9 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-7}$
Mg	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Si	ND	ND	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$
K	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Sc	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ga	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$

Окончание Таблицы 3.25

Ge	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$
S	ND	ND	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Se	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-7}$
Br	$<8 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<8 \cdot 10^{-7}$
Rb	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Sr	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Y	$<3 \cdot 10^{-6}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<8 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
In	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
La	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Ce	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Pr	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Nd	ND	$<9 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$
Tb	$<9 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Dy	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$
Ho	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Er	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Tm	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Yb	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Lu	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ta	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
W	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Re	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Os	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<9 \cdot 10^{-7}$	$<9 \cdot 10^{-7}$
Pt	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Au	$<9 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Pb	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Th	ND	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.26 - Примесный состав образца Nb

При- месь	МС НИИМВ	МС ИХВВ	МС ИПТМ	ЛМС ИХВВ	АЭС- ИСП ИХВВ	ИМС Гиред- мет	АЭС- ИСП, МС- ИСП ИПТМ	Аттесто- ванные значе- ния
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	$1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<1,4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
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	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 3.26

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	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$
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	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$

Таблица 3.27 - Примесный состав образца Нf

Примесь	ЛМС ИХВВ	ЛМС ИХВВ	АЭС-ИСП ИХВВ	ИМС Гиредмет	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттестованные значения
Ni	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Ta	$3 \cdot 10^{-3}$	ND	ND	$1 \cdot 10^{-3}$	$<5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ti	ND	ND	ND	$2 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$<6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Si	ND	$4 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu	$4 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 3.27

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

Окончание Таблицы 3.27

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

Таблица 3.28 - Примесный состав образца Y_2O_3

Примесь	ИМС Гиредмет	АЭС-ИСП ИХВВ	ЛМС ИХВВ	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттестованные значения
Ca	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	ND	$2,5 \cdot 10^{-3}$
S	$6 \cdot 10^{-4}$	ND	$4 \cdot 10^{-3}$	ND	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Al	$7 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Si	$7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<9 \cdot 10^{-3}$	ND	$7 \cdot 10^{-4}$
La	$2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Gd	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Zn	$<2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Mg	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Nd	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
V	$5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
P	$3 \cdot 10^{-5}$	ND	$5 \cdot 10^{-5}$	ND	$4 \cdot 10^{-5}$
Ti	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Er	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Yb	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Eu	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
B	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	ND	$1 \cdot 10^{-5}$
Pr	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Tm	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND		$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 3.28

Lu	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Dy	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Tb	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Br	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Li	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Be	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	ND	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
K	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Cr	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Co	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ni	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ga	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<8 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
As	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Se	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Zr	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Nb	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
In	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<8 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Te	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$
I	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<8 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cs	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<9 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Ba	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Ho	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ta	ND	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
W	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Re	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Os	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<5 \cdot 10^{-4}$	ND	$<5 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Pt	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Au	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Hg	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Tl	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Pb	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$

Окончание Таблицы 3.28

Bi	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Th	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$
U	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 3.29 - Примесный состав образца Nd₂O₃

Примесь	ИМС Гиредмет	ЛМС ИХВВ	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттестованные значения
Si	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	ND	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	$7 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Na	$2 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$<2,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Pr	$2 \cdot 10^{-4}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	ND	$2 \cdot 10^{-4}$
Ca	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	ND	$1 \cdot 10^{-4}$
Y	$1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ce	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
U	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<3,5 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$<3,6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Gd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
La	$5 \cdot 10^{-5}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Li	$1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Mg	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sm	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
As	$<3 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$
Au	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3,5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,9 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Be	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3,9 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Br	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Co	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1,2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Dy	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<6 \cdot 10^{-5}$
Er	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<7,7 \cdot 10^{-4}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$
Ga	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2,2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7,6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-3}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Ho	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$

Окончание Таблицы 3.29

I	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
In	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Lu	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2,5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<2,4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Os	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<7,5 \cdot 10^{-4}$	ND	$<7 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7,2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<2,8 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<8 \cdot 10^{-6}$
Pt	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<9,7 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Re	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4,5 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2,2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,7 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Se	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2,8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sr	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Ta	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$
Tb	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Te	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Th	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<6 \cdot 10^{-7}$
Ti	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<5,2 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Tm	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3,5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
V	$<1 \cdot 10^{-6}$	ND	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
W	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<9,2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Yb	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<7,3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$
Zn	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Zr	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.30 - Примесный состав образца Er_2O_3

Примесь	ИМС Гиредмет	ЛМС ИХВВ	МС-ИСП АЭС-ИСП ИПТМ	Аттестованные значения
Lu	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$<1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Yb	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$<3,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
S	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	ND	$1 \cdot 10^{-3}$
Si	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	ND	$8 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Продолжение Таблицы 3.30

Ca	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$<1,4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Dy	$2 \cdot 10^{-4}$	$<2,8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$<2,5 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
W	$1 \cdot 10^{-4}$	ND	ND	$1 \cdot 10^{-4}$
Nd	$6 \cdot 10^{-5}$	$<2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Tb	$1 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Eu	$2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Na	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	ND	$6 \cdot 10^{-5}$
Al	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Fe	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
K	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	ND	$5 \cdot 10^{-5}$
Gd	$4 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Li	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Mg	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
La	$2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Re	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	ND	$2 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
As	$2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ti	$<5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ba	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Sc	$2 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	ND	$6 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Pr	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<8 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Au	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Be	$<3 \cdot 10^{-6}$	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Br	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Co	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ga	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2,8 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<4,1 \cdot 10^{-4}$	$<1,5 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-5}$
Ho	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1,5 \cdot 10^{-4}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
I	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
In	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,8 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Os	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2,78 \cdot 10^{-4}$	ND	$<4 \cdot 10^{-5}$

Окончание Таблицы 3.30

Pd	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1,4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pt	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3,4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-4}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<9 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Se	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1,6 \cdot 10^{-4}$	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Sr	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$
Ta	ND	ND	$<4,1 \cdot 10^{-3}$	$<4 \cdot 10^{-3}$
Te	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Th	$<4 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,8 \cdot 10^{-4}$	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-5}$
U	$<2 \cdot 10^{-5}$	ND	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
V	$<5 \cdot 10^{-6}$	ND	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Zr	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$

На основании полученных результатов были составлены паспорта стандартных образцов. Пример паспорта приведен на Рисунке 3.32. Паспорт каждого образца содержит информацию о значениях концентрации 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 3.33). 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.

Таким образом, разработанный в данной работе общий методический подход состоит в одновременном использовании нескольких взаимодополняющих методов анализа с целью максимального охвата определяемых компонентов и их содержаний и попутного сличения полученных разными методами результатов для контроля правильности анализа. Из представленных в Таблицах 3.24 - 3.30 и на Рисунке 3.32 видно, что сочетание спектральных и масс-спектральных методов, используемых для определения полного примесного состава позволило достичь суммарного синергетического эффекта при решении важнейшей аналитической и метрологической задачи - создании первоосновы для цепочки прослеживаемости результатов химического анализа.

**ПАСПОРТ
ОСО № 003_09**

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ОСО

НАИМЕНОВАНИЕ ОСО Стандартный образец состава высокочистого ниобия

НАЗНАЧЕНИЕ и ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ: контроль погрешностей МВИ, применяемых при определении состава высокочистого ниобия методами ЛМС, ИМС, АЭС, ИСП АЭС, ИСП МС, постановка холостого опыта.

РАЗРАБОТЧИК и ИЗГОТОВИТЕЛЬ: АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности»

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Аттестованная характеристика – массовая доля элементов, в процентах

Основной компонент
Ниобий
99,9972

ОСО №	Сумм. конц	C(Nb)
Измер.	$2,8 \cdot 10^{-3}$	99,9972
Измер.+пределы	$2,8 \cdot 10^{-3}$	

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ: СО представляет собой пруток поликристаллического ниобия диаметром 3 мм. Образец для анализа необходимой формы и веса, отрезаемый от общего слитка, маркируется номером ОСО № 003_09.

4. ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ: в соответствии с применяемыми методиками анализа.

5. КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: Экземпляр СО, паспорт

6. ДАТА ВЫПУСКА ОСО: октябрь 2009 г.

Рисунок 3.32 (а) - Пример паспорта отраслевого стандартного образца состава высокочистого ниобия

Образец: **Ниобий**Относительная стандартная неопределенность ≤ 25 % отн.

Примесный состав : % масс.

Примесь	Конц.	Примесь	Конц.	Примесь	Конц.
Ta	$3 \cdot 10^{-3}$	Mo	$6 \cdot 10^{-4}$	Gd	$<7 \cdot 10^{-7}$
Hf	$3 \cdot 10^{-4}$	W	$7 \cdot 10^{-5}$	V	$<5 \cdot 10^{-7}$
Fe	$8 \cdot 10^{-5}$	Al	$4 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<5 \cdot 10^{-7}$
Si	$1 \cdot 10^{-5}$	Zr	$8 \cdot 10^{-6}$	Yb	$<4 \cdot 10^{-7}$
Cu	$7 \cdot 10^{-6}$	S	$5 \cdot 10^{-6}$	Th	$<4 \cdot 10^{-7}$
Ca	$1 \cdot 10^{-5}$	Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	Li	$<3 \cdot 10^{-7}$
Mn	$2 \cdot 10^{-6}$	K	$1 \cdot 10^{-6}$	Dy	$<3 \cdot 10^{-7}$
Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	Mg	$5 \cdot 10^{-6}$	B	$<3 \cdot 10^{-7}$
Co	$6 \cdot 10^{-7}$	Ti	$<5 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<2 \cdot 10^{-7}$
Te	$<5 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<5 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<2 \cdot 10^{-7}$
Os	$<5 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<5 \cdot 10^{-6}$	U	$<2 \cdot 10^{-7}$
Sr	$<4 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<4 \cdot 10^{-6}$	Na	$<2 \cdot 10^{-7}$
Ru	$<4 \cdot 10^{-6}$	Au	$<4 \cdot 10^{-6}$	Be	$<1 \cdot 10^{-7}$
Sm	$<4 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<3 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<2 \cdot 10^{-7}$
Sb	$<3 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<3 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<2 \cdot 10^{-7}$
Ce	$<3 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<3 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<2 \cdot 10^{-7}$
Hg	$<3 \cdot 10^{-6}$	As	$<2 \cdot 10^{-6}$	Er	$<2 \cdot 10^{-7}$
Se	$<2 \cdot 10^{-6}$	Y	$<2 \cdot 10^{-6}$	Re	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ge	$<2 \cdot 10^{-6}$	Zn	$<2 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pr	$<2 \cdot 10^{-6}$	Br	$<2 \cdot 10^{-6}$	In	$<1 \cdot 10^{-6}$
Nd	$<2 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<2 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<1 \cdot 10^{-6}$
La	$<1 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<1 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<9 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<9 \cdot 10^{-7}$	I	$<1 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<1 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<8 \cdot 10^{-7}$				

Рисунок 3.32 (б) - Пример паспорта отраслевого стандартного образца состава высокочистого ниобия



Рисунок 3.33 - Примеры разработанных и аттестованных стандартных образцов, предназначенных для практического использования.

Глава 4 Комбинированные методики анализа высокочистых веществ на основе редких металлов и металлосодержащего возвратного сырья с улучшенными метрологическими характеристиками.

Обобщая информацию, приведенную в предыдущих главах, отметим следующее. Ранее показано, что для всесторонней характеристики выбранных объектов анализа необходимо выбрать потенциально пригодные для этого методы анализа, разработать индивидуальные методики, позволяющие реализовать их возможности, а затем скомбинировать эти методики с получением синергетического эффекта в виде расширения номенклатуры определяемых компонентов, повышения точности анализа, внутреннего межметодного контроля правильности [А.1-5].

Однако суть методики анализа - детальный алгоритм получения информации. Несмотря на то, что важны все этапы работы по ее созданию и внедрению, огромную роль играют метрологические показатели методики. И, в первую очередь, это важно для потребителя как гарант получения достоверной аналитической информации. Требования к содержанию аналитической методики формализованные и очень высокие, т.к. предполагается, что выполнение методики в полном объеме обеспечивает получение результата с требуемой точностью. Минимальная информация, которую должна содержать методика анализа, приведена на Рисунке 4.1.

Наиболее важной и сложной в этом перечне является оценка метрологических характеристик методики анализа, требующая специальных экспериментальных исследований и учета индивидуальных особенностей объекта анализа.

Настоящая глава посвящена реализации предложенного методологического подхода к выбранным двум крупным аналитическим задачам - анализу высокочистых веществ и материалов и возвратного металлосодержащего сырья.

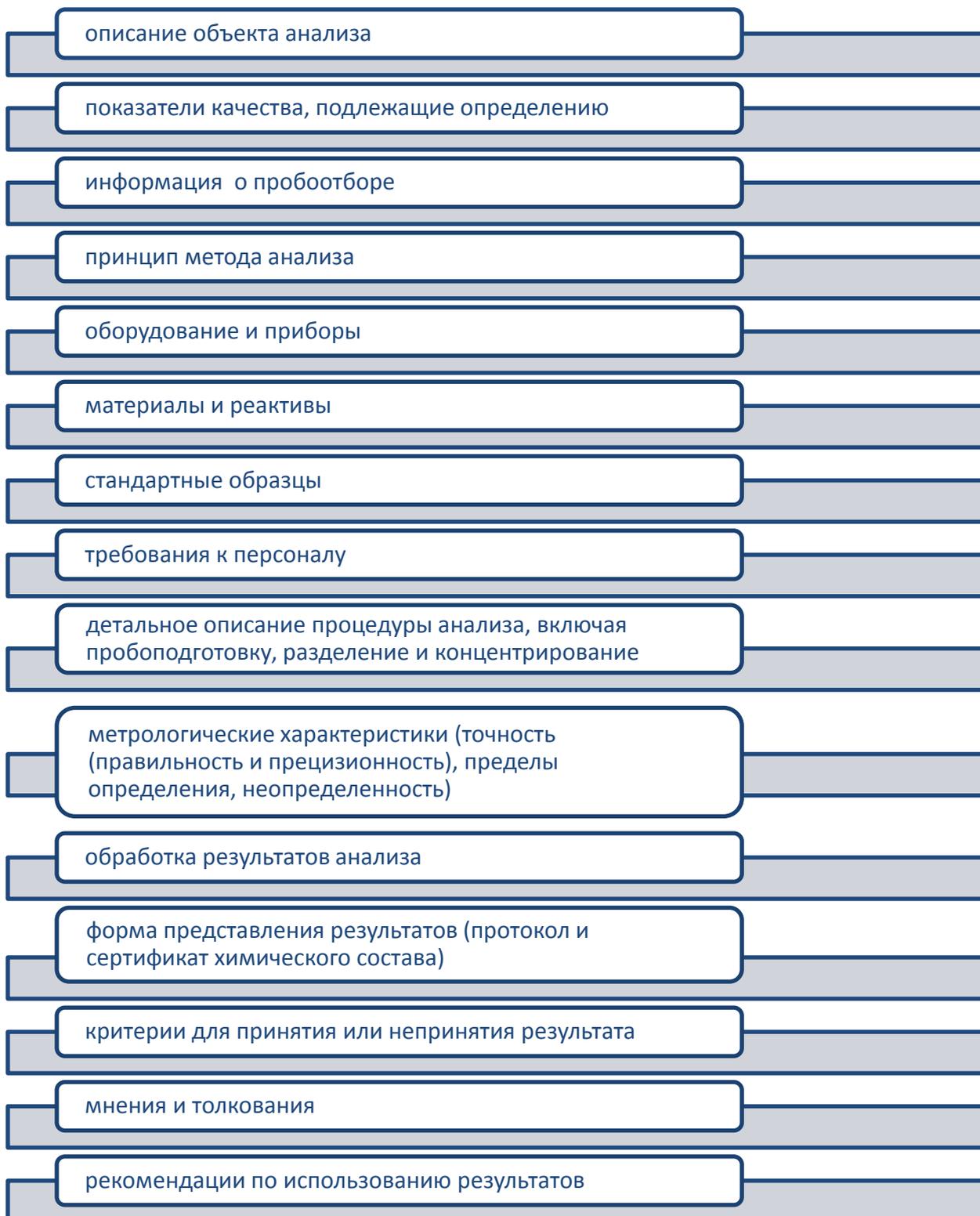


Рисунок 4.1 - Основные требования к содержанию методик анализа

В качестве примера практического использования приведенного в Главе 2 методологического подхода продемонстрируем 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.

4.1. Комбинированная методика определения химической чистоты высокочистых редких и редкоземельных металлов - метрологическая оценка

Особенности разработанных индивидуальных методов применительно к анализу высокочистых редких и редкоземельных металлов рассмотрены в предыдущих Главах 2, 3. Отметим только, что превалирующей аналитической задачей для этого объекта является селективное и высокочувствительное определение редкоземельных примесей. И для этих целей главную роль играют масс-спектральные методы, обладающие уникальными возможностями по разделению аналитических сигналов и интерферирующих воздействий.

Комбинированная методика включает следующие индивидуальные методики, перечень которых приведен в Приложении Г.

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.
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 нередкоземельных примесей в висмуте, галлии, индии, кадмии, ниобии, иттрии, тантале атомно-эмиссионным методом с дуговым источником возбуждения.

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 4.1.

Таблица 4.1 (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 4.1 (б) - Комбинированная методика - границы определяемых содержаний НРЗП в высокочистых редких (PM) 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
PM 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						

Свидетельство об аттестации комбинированной методики приведено в Приложении А и содержит информацию о следующих метрологических характеристиках для всех определяемых по данной методике примесей и всех комбинируемых методов:

- S_r - стандартное отклонение повторяемости, характеризующее отклонение результатов анализа, полученных в условиях повторяемости (сходимости), т.е. одним и тем же методом на идентичных объектах анализа, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени (условия повторяемости);
- r - предел повторяемости, т.е. значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух анализов, полученными в условиях повторяемости (сходимости);
- $S_{I(ТО)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, характеризующее отклонение результатов анализа, полученных в одним и тем же методом на идентичных объектах анализа, с использованием одного и того же оборудования, в одной и той же лаборатории, но разными операторами в разное время (условия промежуточной прецизионности);
- $I(ТО)$ - предел промежуточной прецизионности т.е. значение, которое с доверительной вероятностью 95 % не превышает абсолютной величиной разности между результатами двух анализов, полученными в условиях промежуточной прецизионности.
- Δ - предел абсолютной погрешности результатов анализа, характеризующий границы интервала, в котором погрешность находится с вероятностью $P=0,95$.

Важнейшим показателем приемлемости методик анализа является их правильность. Основные способы контроля правильности - это сопоставление результатов анализа с аттестованной характеристикой стандартного образца состава, а также межлабораторные сравнительные эксперименты. В нашей работе использованы оба способа. Проиллюстрируем применение комбинированной методики на примере ряда образцов высокочистых веществ.

Определение примесного состава высокочистого оксида гольмия с использованием комбинированной методики.

[А.32-33, А.39, А.45, А.50, А.54, А.85]

Комбинированная методика для данной задачи включала три этапа.

Первый этап - определение полного примесного состава панорамным методом искрового масс-спектрального анализа. (Таблица 4.2) Ранее уже отмечалось, что этот метод является многоэлементным и высокочувствительным, но недостаточно точным. При анализе редкоземельной продукции особое внимание следует уделить технологически важным примесям - редкоземельным (РЗП) и нередкземельным (НРЗП).

Поэтому вторым из комбинируемых методов выбрана масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, обладающая сочетанием высокой точности и чувствительности определения РЗП (Таблица 4.3). Основной целью применения данного метода является повышение точности результатов анализа и в ряде случаев снижение границ определяемых содержаний.

Третьим из комбинированных методов выбран атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, обладающий сочетанием высокой точности, многоэлементности и чувствительности определения НРЗП

(Таблица 4.4). С помощью этого метода осуществляется контроль правильности результатов ИМС анализа.

Таблица 4.2 - Результаты искрового масс-спектрального анализа оксида гольмия (ОСО №012_09)***

Элемент	ppm масс**	Элемент	ppm масс**	Элемент	ppm масс**
H	ND	Zn	< 0.05	Pr	< 0.1
Li	0.2	Ga	< 0.05	Nd	3
Be	< 0.01	Ge	< 0.1	Sm	< 0.3
B	0.4	As	< 0.04	Eu	0.3
C	ND	Se	< 0.05	Gd	20
N	ND	Br	< 0.05	Tb	0.4
O	ОСНОВА	Rb	< 0.05	Dy	< 0.4
F	1	Sr	< 0.06	Ho	ОСНОВА
Na	4	Y	2	Er	30
Mg	1	Zr	< 0.1	Tm	0.4
Al	3	Nb	< 1	Yb	10
Si	2	Mo	< 0.2	Lu	< 0.2
P	1	Ru	< 0.1	Hf	< 0.5
S	8	Rh	< 0.06	Ta*	ND
Cl	30	Pd	< 0.1	W	< 0.7
K	5	Ag	< 0.1	Re	< 0.4
Ca	2	Cd	< 0.3	Os	< 0.4
Sc	< 0.02	In	< 0.08	Ir	< 0.3
Ti	0.2	Sn	< 0.2	Pt	4
V	< 0.03	Sb	< 0.1	Au	< 0.2
Cr	0.5	Te	< 0.2	Hg	< 0.7
Mn	ND	I	< 0.08	Tl	< 0.6
Fe	3	Cs	< 0.08	Pb	< 0.3
Co	< 0.02	Ba	< 0.1	Bi	< 0.3
Ni	< 0.04	La	< 0.1	Th	< 0.2
Cu	0.2	Ce	< 0.1	U	< 0.2

* - Та является конструкционным материалом ионного источника.

** - Результаты анализов представлены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001%), относительная погрешность определения примесей составляет 30 %

*** - Анализ выполнен по «Методике определения микропримесей в высокочистых редких металлах и материалах на их основе масс-спектральным с искровым источником ионизации методом анализа».

Таблица 4.3 - Контроль правильности определения редкоземельных примесей масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методом анализа в оксиде гольмия (ОСО №12_09)

Примесь	ИМС	МС-ИСП*	Аттестованные характеристики ОСО №012_09
Er	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Gd	$2 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Yb	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Nd	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Dy	$<4 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Tm	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Tb	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
La	$<1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Eu	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Pr	$<1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Lu	$<2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Sc	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$
Ce	$<1 \cdot 10^{-5}$	ND	$<2 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<5 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-6}$

*-Анализ выполнен в ИПТМ РАН (Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.3 при измерении содержания этих элементов до 5*ПО и не превышало 0.15 при измерении содержания >5*ПО)

Таблица 4.4 - Контроль правильности определения нередкоземельных примесей атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом анализа в оксиде гольмия (ОСО №012_09)*

Примесь	ИМС	АЭС- ИСП, масс.дол.,%	Аттестованные характеристики ОСО №12_09, масс.дол.,%
Al	$3 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Pt	$4 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Ti	$2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Окончание Таблицы 4.4

V	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Se	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<8 \cdot 10^{-6}$
Au	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Th	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<6 \cdot 10^{-7}$
U	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Rb	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Zr	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Nb	$<1 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Mo	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Rh	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$
Sn	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Te	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<8 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
W	$<7 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Re	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$
Ir	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Ga	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<7 \cdot 10^{-6}$
As	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Mn	ND	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$
Co	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Be	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<7 \cdot 10^{-7}$	$<7 \cdot 10^{-7}$

*-Анализ выполнен по «Методике определения редкоземельных примесей в редкоземельных металлах и материалах на их основе атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом анализа».

В результате комбинирования указанных методов получена обобщенная информация как о полном примесном составе анализируемого образца, так и о содержании технологически важных компонентов - РЗП и НРЗП. Одновременно подтверждена правильность анализа по ряду примесей с помощью межметодного сличения.

Определение примесного состава высокочистого пентаоксида тантала с использованием комбинированной методики.

[А.28, А.33, А.36, А.38, А.40, А.47, А.49, А.53, А.55]

В данном случае подход к объекту аналогичен описанному ранее для оксида гольмия. Те же этапы применения комбинированной методики. Интерес этот случай представляет с той точки зрения, что результаты искровой масс-спектрометрии показали уровень содержания большей части примесей ниже предела определения. (Таблица 4.5) Для подтверждения правильности в данном случае и достижения синергетического эффекта в части повышения точности анализа необходимо применение комбинирования с методами МС-ИСП и АЭС-ДПТ (Таблицы 4.6).

Таблица 4.5 - Результаты искрового масс-спектрального анализа пентаоксида тантала (ОСО №015_09)*

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	<0.05	Pr	< 0.1
Li	< 0.01	Ga	<0.05	Nd	< 0.3
Be	< 0.01	Ge	< 0.1	Sm	< 0.3
B	0.01	As	< 0.04	Eu	< 0.2
C	ND	Se	< 0.05	Gd	< 0.4
N	ND	Br	< 0.05	Tb	< 0.1
O	ОСНОВА	Rb	< 0.05	Dy	< 0.4
F	0.8	Sr	< 0.06	Ho	< 0.1
Na	0.4	Y	< 0.05	Er	< 0.3
Mg	4	Zr	< 0.1	Tm	< 0.2
Al	10	Nb	< 1	Yb	< 0.3
Si	40	Mo	< 0.2	Lu	< 0.2
P	<0.02	Ru	< 0.1	Hf	< 0.5
S	0.8	Rh	< 0.06	Ta	ОСНОВА
Cl	2	Pd	< 0.5	W	< 0.7
K	0.4	Ag	< 0.1	Re	< 0.4
Ca	10	Cd	< 0.3	Os	< 0.4
Sc	0.07	In	< 0.08	Ir	< 0.3
Ti	6	Sn	< 0.2	Pt	< 0.8
V	0.9	Sb	< 0.1	Au	< 0.2
Cr	0.06	Te	< 0.2	Hg	< 0.7
Mn	<0.02	I	< 0.08	Tl	< 0.6
Fe	2	Cs	< 0.08	Pb	< 0.3
Co	<0.02	Ba	< 0.1	Bi	< 0.3
Ni	0.4	La	< 0.1	Th	< 0.2

Окончание Таблицы 4.5

Cu	0.08	Ce	< 0.1	U	< 0.2
----	------	----	-------	---	-------

* - Результаты анализов представлены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001%), относительная погрешность определения примесей составляет 30 %; - Анализ выполнен по «Методика определения микропримесей в высокочистых редких металлах и материалах на их основе масс-спектральным с искровым источником ионизации методом анализа».

Таблица 4.6 - Контроль правильности определения примесей в пентаоксиде тантала (ОСО №015_09), масс.дол.,%

Примесь	ИМС*	АЭС-ДПТ	Аттестованные значения
Si	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$8 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$6 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Mn	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Co	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Zn	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Ga	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Ag	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Sn	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Sb	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Te	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 8 \cdot 10^{-5}$	$< 8 \cdot 10^{-5}$
Cs	$< 8 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Ba	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
W	$< 7 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Re	$< 4 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Ir	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Pt	$< 8 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Hg	$< 7 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$
Tl	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Pb	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$
Bi	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$
Th	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$< 6 \cdot 10^{-5}$
U	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
La	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Ce	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Pr	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Nd	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$

Окончание Таблицы 4.6

Sm	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Tb	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Dy	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<6 \cdot 10^{-6}$
Ho	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Er	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Tm	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<3 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-6}$
Lu	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-6}$

* - Результаты анализов представлены в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001%), относительная погрешность определения примесей составляет 30 %; - Анализ выполнен по «Методика определения микропримесей в высокочистых редких металлах и материалах на их основе масс-спектральным с искровым источником ионизации методом анализа».

Как видно из приведенной таблицы 4.6, методы АЭС-ДПТ и МС-ИСП, обладая высокой чувствительностью и селективностью определения, не только проконтролировали правильность результатов искровой масс-спектрометрии, но и предоставили возможность с высокой точностью оценить чистоту материала по содержанию микропримесей. То есть, достигнут синергетический эффект трех типов: **SYN ACD** - контроль правильности, снижение пределов определения, повышение точности результатов анализа.

Взаимодополнение панорамного искрового масс-спектрального анализа контролем примесного состава дуговым атомно-эмиссионным методом главным образом обеспечило правильность результатов определения микропримесей в пентаоксиде тантала.

Таким образом, приведенный пример показывает эффективность применения комбинированной методики для контроля чистоты редких тугоплавких металлов и их соединений на примере пентаоксида тантала.

4.2 Комбинированная методика определения благородных и редких металлов в отработанных автомобильных катализаторах- метрологическая оценка

[А.16, А.27, А.29, А.30-31, А.35, А.71, А.73, А.78, А.83, А.97]

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, перечень которых приведен в Приложении Г.

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.

Первый этап - неотъемлемая часть аналитического контроля ОАК, выполняется гравиметрическим методом.

Второй этап, связанный с идентификацией состава, реализуется рентгенофлуоресцентным методом- многоэлементным и экспрессным. Однако есть одно обстоятельство, которое не позволяет этому твердотельному инструментальному методу занять лидирующие аналитические позиции в контроле ОАК- это необходимость эталонирования и последующего градуирования с использованием образцов сравнения, адекватным исследуемым пробам. Здесь же возникает необходимость создания стандартных образцов состава ОАК для контроля правильности. Все это переводит РФА в метод предварительного анализа валового состава катализатора, что позволяет выявить ценные компоненты, подлежащие количественному определению, а также охарактеризовать матричный состав пробы.

Третий этап - важнейший, с точки зрения экономической целесообразности переработки ОАК. Определение благородных металлов проводится с использованием разработанного нами комплекса атомно-спектральных методов, состоящих как из инструментальных, так и химико-спектральных вариантов.

Четвертый этап по определению редких металлов реализуется атомно-эмиссионным методом, и результаты его представляют интерес как для более полного извлечения ценных компонентов из этого вида ВМС, так и для комплексной паспортизации ОАК при экспортных процедурах.

Рассмотрим индивидуальные особенности применяемых инструментальных и химико-спектральных методов анализа ОАК.

Рентгенофлуоресцентный метод идентификации состава отработанных автомобильных катализаторов.[А.27]

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) дает обзорное представление о составе ОАК. Подготовка проб к прямому анализу состоит, в измельчении, истирании (до крупности 150-200 мкм) и прессовании со связующим компонентом. В качестве подложки для пробы нами использована борная кислота.

Как уже было отмечено, основная проблема метода - это подход к эталонированию. Многокомпонентный состав основы ОАК меняется от партии к партии. Поэтому использование контрольных образцов на основе рабочих проб или аттестованных смесей на основе оксида алюминия не достаточно эффективно для обеспечения высокой точности при определении платиновых и редких металлов в ОАК.

Для проведения идентификационного анализа использован метод «фундаментальных параметров» для получения полуколичественной информации о составе проб (Таблица 4.7).[А.31]

Таблица 4.7 - Результаты рентгенофлуоресцентного полуколичественного определения состава проб отработанных автокатализаторов на керамической основе, масс.доли, %*

Проба №1		Проба №2		Проба №3	
Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Al	16.66	Al	18.88	Al	18.44
Si	16.27	Si	13.17	Si	14.11
Mg	5.00	Mg	6.32	Mg	6.44
Zr	6.25	Zr	5.64	Zr	5.21
Ce	4.60	Ce	5.72	Ce	5.04
P	0.60	P	0.77	P	0.80
Fe	2.28	Fe	1.10	Fe	1.14
Ba	0.97	Ba	0.80	Ba	0.97
La	0.56	La	1.06	La	0.79
Ca	0.45	Ca	0.60	Ca	0.66
Zn	0.45	Zn	0.59	Zn	0.66
S	0.30	S	0.29	S	0.33
Ti	0.39	Ti	0.40	Ti	0.56
Cr	0.34	Cr	0.012	Ag	0.069
Nd	0.32	Nd	0.27	Nd	0.22
Mn	0.03	Mn	0.24	Mn	0.18
Na	0.19	Na	0.16	Na	0.16
Ni	0.15	Ni	0.18	Ni	0.15
Pb	0.11	Pb	0.48	Pb	0.31
K	0.074	K	0.17	K	0.16
Sr	0.33	Sr	0.13	Sr	0.18
Y	0.049	Y	0.060	Y	0.048
Cu	0.029	Cu	0.035	Cu	0.035
Co	0.0063	Co	0.0069	Co	0.0081
W	0.023	Ag	0.077	W	0.027
Pt	0.11	Pt	0.18	Pt	0.14
Pd	менее 1,0	Pd	менее 1,0	Pd	менее 1,0

* Относительное стандартное отклонение результатов анализа 20-30 %

Значительно повысить точность РФА определения ряда элементов, в частности, металлов платиновой группы, можно, используя стандартные образцы состава, адекватные анализируемым пробам, или подход с использованием метода добавок, реализованный в работе [152]

***Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ
отработанных автомобильных катализаторов [А.29]***

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, к слову, 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 интерференентов, 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. Есть несколько подходов к разложению проб ОАК в открытых системах с использованием следующих смесей реагентов: $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$; HF , H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; HF , H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{HCl} - \text{HNO}_3$. Последний способ является самым эффективным, с точки зрения полного перевода платиновых металлов в раствор. Но все способы отличает продолжительность, трудоемкость и необходимость контроля химической

агрессивности растворов для предотвращения порчи интерфейса спектрометра.

В связи с этими ограничениями для эмиссионной части комбинированной методики 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 Cr. 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 $\lambda_{\text{Pd}} = 360,955 \text{ нм}$. [А.33]

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. Метрологические характеристики методики определения Pt, Pd, Rh приведены в Свидетельстве об аттестации комбинированной методики в Приложении Б.

В целях контроля правильности полученных методом АЭС - ИСП результатов определения платиновых металлов применяют атомно-абсорбционный метод анализа.

*Атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией анализ
отработанных автомобильных катализаторов [А.78, А. 83]*

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 Се, Zr, Mg увеличивают абсорбцию платиноидов, титан ее уменьшает. Многое зависит от длины волны. Так, абсорбционный сигнал на длине волны родия (343,58нм) увеличивается в присутствии циркония и церия; при стократном избытке Fe, Mg, Ti, Zr, Се наблюдается увеличение сигнала на линии Rh (357,01нм). На интенсивной линии платины $\lambda_{Pt} = 265,9$ нм происходит уменьшение сигнала ее абсорбции в присутствии Ti, Zr и Се, а Zr и Се увеличивают сигнал абсорбции палладия $\lambda_{Pd} = 247,67$ и $340,46$ 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.

Метрологические характеристики ЭТААС методики определения Pt, Pd, Rh приведены в Свидетельстве об аттестации комбинированной методики в Приложении Б.

Результаты комбинирования двух методов приведены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 - 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, %, $x_{\text{ср.}} \pm \Delta$; n = 3; P=0,95

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

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.

Однако, как уже было отмечено, матричный состав ОАК может изменяться от партии к партии. Такой пример нестереотипной ситуации приведен в Таблице 4.9.

Для гарантии точности определения платиновых металлов и расширения границ их определения необходимо применить способ

устранения потенциального мешающего воздействия со стороны матричных компонентов и концентрирования искомым элементов. Для этих целей нами разработаны методики сорбционно - атомно-эмиссионного и сорбционно- атомно- абсорбционного анализа, включающие отделение искомым платиновых металлов от матрицы пробы.

Таблица 4.9 - Результаты рентгенофлуоресцентного определения матричного состава проб отработанных автокатализаторов на керамической основе

Номер пробы	Ориентировочное содержание, массовая доля, %*										
	Al	Si	Mg	Ce	Zr	Ti	Ca	Fe	Pd	Pt	Rh
НсП-1	20,6	19,3	7,2	2,8	2,1	0,6	0,1	0,1	0,05	≤ 0,01	≤ 0,01
НсП-2	30,3	17,2	6,2	3,7	3,0	0,3	0,1	0,3	0,15	0,03	≤ 0,01

* Относительное стандартное отклонение результатов анализа 20-30 %

Сорбционно-атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (САЭС-ИСП) и сорбционно - атомно-абсорбционный (СЭТААС) методы анализа отработанных автомобильных катализаторов [А.30-31, А.35, А.71, 73, 94]

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 %. В ходе исследований особое внимание уделено оценке селективности выбранного сорбента, изучена степень сорбции для платиноидов в зависимости от кислотности среды.

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

Процедура подготовки проб включала следующие этапы.

Навеску анализируемой пробы массой 0,5 – 1,0 г помещали в реакционный стакан аналитического автоклава, добавляли 10 см³ смеси хлористоводородной кислоты и пероксида водорода (4 : 1). Реакционный стакан закрывали крышкой и герметизировали в корпусе автоклава, после чего автоклав помещали в термостат и нагревали до 220 °С. Автоклав выдерживали при этой температуре в течение 1,5 ч, после чего переносили в устройство для охлаждения автоклавов. После охлаждения автоклав разгерметизировали и переносили содержимое реакционного стакана через фильтр «синяя лента» в стеклянный стакан вместимостью 150 см³, тщательно промывая стенки реакционного стакана и осадок на фильтре 2 – 3 М хлористоводородной кислотой. Полученный раствор пробы кипятили на

плитке в течение 30 мин для полного разложения пероксида водорода, добавляли 50 – 200 мг S,N-содержащего гетероцепного сорбента и проводили сорбцию в статическом режиме с использованием магнитной мешалки в течение 40 минут, поддерживая объем раствора постоянным. Сорбционный концентрат отделяли на фильтре «синяя лента», тщательно промывали разбавленным раствором хлористоводородной кислоты (0,1 М), растворяли в 10 – 15 см³ смеси кислот HCl : HNO₃ = 3 : 1. Полученный раствор переводили в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В Таблице 4.10 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 4.10 - Результаты применения прямых инструментальных методов для анализа нестереотипных проб ОАК (проба НсП-1)

Определяемый элемент	Массовая доля элемента, $x \pm \Delta$, %	
	Результаты, полученные методом АЭС-ИСП	Результаты, полученные методом ЭТААС
Pt	<0,01	<0,001
Pd	<0,01	0,01±0,002
Rh	<0,01	<0,001

В Таблице 4.11 приведены результаты применения САЭС-ИСП и СЭТААС для анализа пробы НсП-1. [А.83]

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

Определяемый элемент	Массовая доля элемента, $x \pm \Delta$, %	
	Результаты, полученные методом САЭС-ИСП	Результаты, полученные методом СЭТААС
Pt	$0,00048 \pm 0,00004$	$0,00050 \pm 0,00003$
Pd	$0,0088 \pm 0,0008$	$>0,001$
Rh	$0,00060 \pm 0,00007$	$0,00061 \pm 0,00004$

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.

***Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод
определения редких металлов***

Первичные данные о содержании редких металлов нами получены уже на стадии идентификационного испытания пробы рентгенофлуоресцентным методом. Погрешность определения Се и Zr методом РФА составляет 5-6 % отн. Для более точного определения нами разработана атомно-эмиссионная с

индуктивно связанной плазмой методика определения этих элементов. Как было упомянуто выше, при применении подготовки пробы ОАК на основе смеси хлористоводородной кислоты и пероксида натрия в автоклавах в анализируемый раствор переходят и церий, и цирконий.

Поэтому, определение редких элементов можно выполнять из тех же растворов, что предназначены для определения платиновых металлов. Точность определения Се и Zr методом АЭС-ИСП составляет 2 % отн.

Метрологические характеристики разработанной комбинированной методики определения благородных и редких элементов в отработанных автомобильных катализаторах приведены в Свидетельстве об аттестации в Приложении Б.

Отметим, что реализация данной методики позволила комплексно охарактеризовать один из самых сложных видов вторичного металлосодержащего сырья, востребованного как в производственной сфере, так и в торгово-экспортном обороте.

4.3 Комбинированная методика определения благородных металлов, примесных и сопутствующих элементов в отходах радиоэлектронной и радиотехнической промышленности и продуктах их переработки-метрологическая оценка
[А.26, А.81, А.91, А.92]

Отходы радиоэлектронной и радиотехнической промышленности-далее «электронный лом» (ЭЛ) - представляют собой сложный, экстремально нестереотипный и многокомпонентный вид возвратного металлосодержащего сырья. При этом объекты электронного лома содержат в себе благородные металлы, в основном Ag, Au, Pd, Pt, а также в меньших количествах Ir, Rh и Ru. Значительная часть золота сосредоточена в контактах разъемов различного типа. Массовое содержание золота в контактах составляет 0.3-10

% (в среднем 1-5 % мас.), серебра 2-8 % мас., палладия 0.5-2 % мас. В среднем доля элементов электроники, содержащих золото в количестве от 0.5% и выше, значительна, и их изъятие из лома позволяет выделить в относительно богатый продукт до 90 % всего золота. Изделия, содержащие платиновые металлы, в основном, представлены керамическими конденсаторами на основе титанатов бария или стронция. Содержание палладия в них составляет 3-7 % мас., а платины - преимущественно 0.3-0.6 % мас. Кроме того, палладий присутствует в качестве покрытия на некоторых типах разъемов (0.5-3 % мас. палладия), в переменных сопротивлениях, а платина - в контактах реле. В целом, содержание золота в объединенных партиях электронного лома составляет 0.001-5 % мас., серебра 0,0001-40 % мас., платины и палладия 0,0001- 0,05 % мас. В части матричного состава образцов электронного лома происходят постоянные изменения, но основная группа элементов является условно постоянной: Cu, Al, Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Cd.

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

В состав комбинированной методики анализа ЭЛ входят следующие индивидуальные методики, перечень которых приведен в Приложении Г:

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 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.

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

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

Предваряет решение этих задач обзорный рентгенофлуоресцентный анализ и определение влаги в образцах ЭЛ.

Первые две основные задачи, связанные с определением благородных и цветных металлов, решены нами путем комбинирования атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов анализа, а также их сорбционно-спектральных вариаций.

Определение токсичных элементов, третья задача, осуществляется по тому же сценарию с применением прямого АЭС-ИСП и САЭС-ИСП.

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.

Индивидуальные особенности выбранных для анализа ЭЛ методов и синергетический эффект их комбинирования подробно рассмотрены в Главе 2. Обобщение информации об области распространения методик и синергетическом эффекте SYN представлено в Таблице 4.12. Точность применяемых методов для определения благородных металлов можно ранжировать следующим образом (Рисунок 4.2): полуколичественный (наименее точный) метод РФА позволяет достичь 15 % отн., СЭТААС – 10% отн., ЭТААС – 9 % отн., САЭС-ИСП – 7% отн., МС-ИСП – 6 % отн., АЭС-ИСП – 1-3 %.

Метрологические характеристики комбинированной методики приведены в Свидетельстве об аттестации комбинированной методики анализа в Приложении В.

Пример контроля правильности определения платиновых металлов в электронном ломе с применением комбинированной методики приведен в Таблице 4.13

Таблица 4.12 - 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	A	A C D
			ЭТААС									
			СЭТААС									
		МС-ИСП										
Pt			АЭС – ИСП							A	A	A C D
			ЭТААС									
			СЭТААС									
		МС-ИСП										
Cu, Pb, Cd, Ni		АЭС – ИСП										
As, Se, Sb, Te, Bi			АЭС - ИСП							A B C		
	САЭС-ИСП											

*Примечание: SYN A- контроль правильности; SYN B-увеличение числа определяемых элементов; SYN C- снижение пределов определения; SYN D-повышение точности анализа.

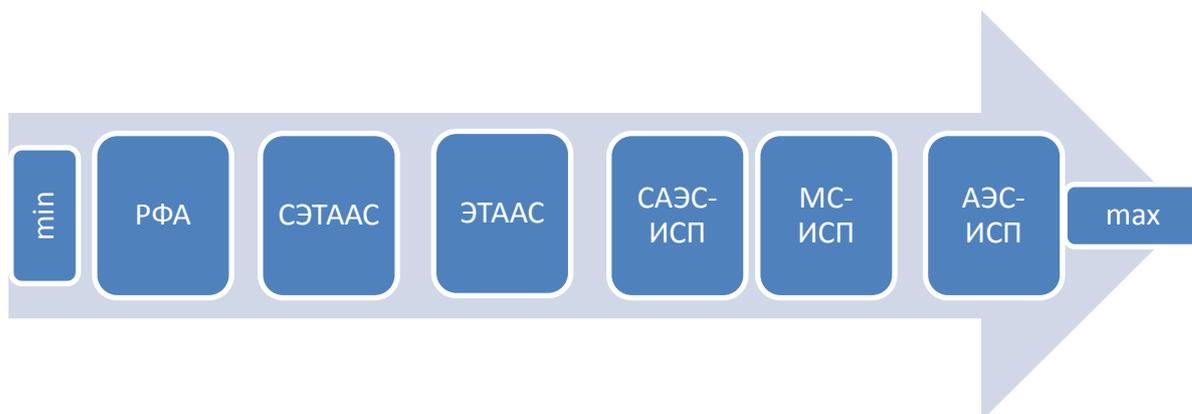


Рисунок 4.2 - Ранжирование применяемых для ЭЛ методов анализа по точности

Таблица 4.13 - 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	$0,0030 \pm 0,0008$	$0,0033 \pm 0,00016$
	2	$0,0033 \pm 0,0008$	$0,0030 \pm 0,00015$
Pt	1	$0,0016 \pm 0,0007$	$0,0015 \pm 0,00009$
	2	$0,0014 \pm 0,0007$	$0,0015 \pm 0,00009$
		СЭТААС	МС-ИСП
Pd	1	$\leq 0,00020$	$0,00015 \pm 0,00003$
	2	$\leq 0,00020$	$0,00020 \pm 0,00003$

Из Таблицы 4.13 видно, что поэтапное комбинирование аналитических методов для анализа электронного лома позволяет снизить границу определяемых содержаний и обеспечить правильность определения благородных металлов.

4.4 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, 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 экз.) 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 для контроля безопасности отходов по экотоксичным и радиоактивным элементам.

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

Для проведения анализов использовались аналитические приборы последних поколений – рентгеновские спектрометры фирмы ARL (Thermo Instruments, Швейцария), искровой масс-спектрометр JMS фирмы Jeol (Япония), атомно-эмиссионный спектрометр с фотодиодной регистрацией и МАЭС (Россия, Оптоэлектроника), анализатор углерода фирмы LECO (США). Методики анализа были адаптированы для золошлаковых проб.

Объединенные результаты по аналитическому изучению золоотвалов

В данной работе были исследованы отходы Железногорской, Гусиноозерской, Кумертаусской, Краснокаменской, Северской ТЭЦ. В качестве примера приведем исследование ЗШО по Железногорской теплоэнергоцентрали (ТЭЦ).

В Таблице 4.16 приведены результаты определения валового состава методом РФА с относительной погрешностью 10-20 %.

Таблица 4.16 - Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (все результаты анализов приведены в массовых долях, %)

Ж-1 С		Ж-1К		Ж-2К		Ж-2С		Ж-9С	
Si	21,82	Si	21,54	Si	21,49	Si	20,98	Si	18,22
Ca	14,51	Ca	19,60	Ca	19,18	Ca	16,98	Ca	24,6
Fe	12,45	Fe	6,31	Al	4,56	Fe	10,74	Al	5,67
Al	4,20	Al	4,21	Fe	5,78	Al	3,91	Fe	4,38
Mg	2,57	Mg	3,02	Mg	3,35	Mg	3,15	Mg	3,35
S	0,40	S	0,78	S	0,85	S	0,49	S	0,84
Ti	0,35	Sr	0,57	Sr	0,62	Ti	0,36	Ti	0,45
K	0,33	Ti	0,37	Ti	0,36	Sr	0,43	Sr	0,35
Mn	0,24	Na	0,36	Na	0,39	K	0,23	K	0,20
Sr	0,25	Ba	0,27	Ba	0,28	Ba	0,22	Na	0,14
Ba	0,16	K	0,20	K	0,22	Mn	0,18	Ba	0,14
Na	0,12	Mn	0,12	Mn	0,097	Na	0,13	Mn	0,071
Zr	0,024	P	0,013	P	0,015	Cr	0,048	P	0,023
Cr	0,019	Zr	0,019	Zr	0,018	P	0,014	Zr	0,015
P	0,014	Ni	0,008	Cd	0,008			Cr	0,009
Cd	0,010	Cr	0,006	Cr	0,006			Ni	0,008
Ni	0,006	Cd	0,007	Ni	0,007			Nd	0,009
Co	0,004	Nd	0,006	Nd	0,005			Ce	0,008

Y	0,003	Co	0,004	Pb	0,005		Co	0,005
Cu	0,003	Y	0,004	Cu	0,005		Cu	0,005
Pb	0,003	Cu	0,004	Co	0,004		Y	0,004
		Pb	0,004	Y	0,004		Zn	0,004
		Zn	0,003	Zn	0,004		Pb	0,005
							Cl	0,003
							V	0,001
Ж-8С		Ж-3С		Ж-4С		Ж-5С		
Si	21,35	Si	23,31	Si	16,73	Si	23,46	
Ca	19,77	Ca	16,43	Ca	23,89	Fe	16,96	
Al	5,50	Fe	8,45	Fe	7,28	Ca	12,15	
Fe	4,85	Al	3,67	Al	5,21	Al	2,18	
Mg	3,39	Mg	3,08	Mg	3,56	Mg	0,92	
S	0,56	S	0,39	S	0,70	K	0,51	
Ti	0,51	Ti	0,32	Ti	0,55	Ti	0,32	
Sr	0,58	Sr	0,40	Sr	0,50	Mn	0,37	
Na	0,14	K	0,20	K	0,41	S	0,41	
K	0,15	Na	0,16	Na	0,22	Sr	0,31	
Ba	0,12	Ba	0,19	Ba	0,23	Ba	0,23	
Mn	0,073	Mn	0,14	Mn	0,15	Cr	0,045	
P	0,039	Cr	0,058	P	0,021	Zr	0,036	
Zr	0,028	P	0,015	Zr	0,023	Na	0,031	
Nd	0,016	Zr	0,019	Cr	0,016	P	0,016	
Cr	0,0095	Ni	0,011	Ni	0,010	Cl	0,029	
Ni	0,0065	Cl	0,0077	Cu	0,006	Cd	0,012	
Y	0,0058	Nd	0,0063	Co	0,005	Ni	0,010	
Co	0,0048	Co	0,0043	Y	0,005	Co	0,005	
Cu	0,0038	Y	0,0036	Zn	0,004	Nd	0,006	
Zn	0,0038	Zn	0,0024	Ga	0,002	Cu	0,004	
V	0,0010	Pb	0,0026	Rb	0,002	Hf	0,004	
Hg	0,0001	Cu	0,0019	V	0,0007	Y	0,0033	
		Ga	0,001			Zn	0,0026	
						Rb	0,0020	
						V	0,0001	
Ж-6С		Ж-7С						
Si	21,48	Si	23,11					
Ca	18,32	Ca	18,51					
Al	6,51	Fe	6,03					
Mg	3,54	Al	4,49					
Fe	3,82	Mg	2,47					
S	0,91	S	0,50					
Ti	0,48	Ti	0,43					
Sr	0,46	K	0,38					
Na	0,33	Na	0,22					
K	0,24	Sr	0,22					
Ba	0,23	Ba	0,20					
Mn	0,051	Mn	0,13					

Окончание Таблицы 4.16

P	0,018	Zr	0,026
Zr	0,018	Cr	0,018
Cr	0,009	P	0,020
Ni	0,010	Ni	0,009
Nd	0,007	Co	0,006
Y	0,006	Y	0,006
Cl	0,006	Cl	0,007
Cu	0,004	Nd	0,005
Pr	0,004	Cu	0,003
Co	0,004	Pb	0,003
Zn	0,003	Rb	0,002
Gd	0,003	Ga	0,001
Ga	0,002		
V	0,001		
Rb	0,001		

Как показали результаты РФА, этот многокомпонентный объект, в своей основе, имеет Si, Ca, Al, Fe, Mg на уровне целых процентов и широкий набор элементов на уровне тысячных долей %.

Следующий этап исследования - дуговой атомно-эмиссионный спектральный метод, результаты которого, относительно точечных проб Железногорской ТЭЦ приведены в Таблице 4.17. Для проведения анализа были приготовлены градуировочные серии образцов сравнения на диоксиде кремния с добавлением градуировочных смесей элементов на графитовом порошке. Выбор комплектов градуировочных смесей осуществлялся на основе данных РФА.

Таблица 4.17 - Результаты атомно-эмиссионного анализа с дугой постоянного тока

Определяемая примесь	Ж9-С	Ж8-С	Ж7-С	Ж6-С	Ж5-С	Ж4-С
Si	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0
Ca	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0	> 5,0
Fe	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	1,0
Al	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	0,6
Mg	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0	> 1,0
Mn	0,1	0,09	0,07	0,08	0,1	0,05
Cr	0,005	0,005	0,02	0,005	0,08	0,005
Cd	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Ni	0,01	0,012	0,011	0,02	0,015	0,005

Метод АЭС-ДПТ, обладая большей чувствительностью, предоставил более подробную информацию о составе проб ЗШО с точностью 15-20 % отн. И показал, что ценных компонентов и тяжелых металлов в данном объекте на уровне чувствительности метода АЭС-ДПТ нет.

Подтверждение безопасности по наличию радиоактивных элементов и экотоксичных произведено методом искрового масс-спектрального анализа объединенной пробы. Результаты представлены на Рисунке .4.3.

Золоотвалы. Проба «Ж I-II» (Железногорская ТЭЦ)

Отбор пробы осуществлен заказчиком.
Химический состав определяли методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-VM2, производства фирмы JEOL (Япония). Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15-0,30.
Результаты анализов представлены в частях на миллион – ppm (1 ppm = 0,0001%).

Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс	Элемент	ppm масс
H	ND	Zn	30	Pr	10
Li	8	Ga	20	Nd	20
Be	0.1	Ge	< 0.01	Sm	8
B	600	As	3	Eu	5
C	ND	Se	< 0.01	Gd	6
N	ND	Br	1	Tb	1
O	ОСНОВА	Rb	60	Dy	8
F	190	Sr	300	Ho	1
Na	140	Y	30	Er	4
Mg**	0,9 %	Zr	100	Tm	< 0.05
Al**	4,9 %	Nb*	ND	Yb	< 0.05
Si**	22 %	Mo	4	Lu	< 0.05
P	500	Ru	< 0.03	Hf	< 0.05
S	8000	Rh	< 0.03	Ta*	ND
Cl	30	Pd	< 0.03	W	< 0.05
K**	0,5 %	Ag	< 0.03	Re	< 0.05
Ca**	18 %	Cd	< 0.03	Os	< 0.05
Sc	< 0.01	In	< 0.03	Ir	< 0.05
Ti	600	Sn	< 0.03	Pt	< 0.05
V	60	Sb	6	Au	< 0.05
Cr	60	Te	< 0.03	Hg	< 0.05
Mn	300	I	< 0.03	Tl	< 0.05
Fe**	9 %	Cs	2	Pb	3
Co	8	Ba	390	Bi	< 0.05
Ni	30	La	14	Th	1
Cu	30	Ce	18	U	1

* - Nb и Ta являются конструкционными материалами ионного источника.
**- Значение содержания ориентировочное

Рисунок 4.3 - Результаты искрового масс-спектрального анализа объединенной пробы ЗШО Железногорской ТЭЦ

В Таблице 4.18 представлены сводные результаты анализа проб ЗШО Железногорской ТЭЦ, позволяющие сделать следующее заключение:

1. Дорогостоящих редких и благородных металлов на уровне их рентабельного извлечения нет.

2. Содержание выделенных цветом ценных элементов позволяет учесть их при дальнейшем использовании.
3. Содержание токсичных и радиоактивных элементов ниже их предельно допустимого содержания - продукт химически и радиационно безопасен.
4. В объединенной пробе наблюдается высокое содержание углерода, что должно быть учтено конечным пользователем отходов в зависимости от целевого применения продукта.

Таблица 4.18 - Сводные результаты анализа золошлаковых отходов Железногорской ТЭЦ

Элемент	РФА, АЭС-ДПТ (масс, доля, %)			ИМС (масс, доля, %)	Влага; Углерод
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Объединенная проба	
Si	18,22	23,46	20,84	22	2,14 % масс. - содержание влаги в объединенной пробе Железногорской ТЭЦ, прошедших гомогенизацию и предварительное просушивание
Ca	14,51	24,60	19,56	18	
Fe	3,82	12,45	8,14	9	
Al	2,18	5,67	3,93	4,9	
Mg	0,92	3,35	2,14	0,9	
Sx	0,40	0,84	0,62	0,8	
Sr	0,22	0,62	0,42	0,03	
Ti	0,32	0,55	0,32	0,06	
K	0,20	0,51	0,35	0,5	
Mn	0,051	0,37	0,21	0,03	
Ba	0,14	0,28	0,21	0,039	
Na	0,031	0,39	0,21	0,014	
Zr	0,018	0,036	0,027	0,01	
Cr	0,009	0,048	0,029	0,006	
P	0,013	0,023	0,018	0,05	
Cd	0,007	0,010	0,0085	$<3*10^{-6}$	
Ni	0,006	0,012	0,009	0,003	
Co	0,0024	0,006	0,0042	0,0008	
Y	0,003	0,006	0,0045	0,003	
Cu	0,003	0,006	0,0045	0,003	
Zn	0,003	0,004	0,0035	0,003	
Nd	0,005	0,009	0,007	0,002	
Ga	0,002	0,002	0,002	0,002	
Rb	0,001	0,002	0,0015	0,006	
Sb	н/об	н/об	н/об	0,0006	
V	н/об	н/об	н/об	0,006	
Ru	н/об	н/об	н/об	$<3*10^{-6}$	
Ir	н/об	н/об	н/об	$<5*10^{-6}$	
Rh	н/об	н/об	н/об	$<3*10^{-6}$	
Pd	н/об	н/об	н/об	$<3*10^{-6}$	
Ag	н/об	н/об	н/об	$<3*10^{-6}$	

Окончание Таблицы 4.18

Au	н/об	н/об	н/об	$<5 \cdot 10^{-6}$
Pt	н/об	н/об	н/об	$<5 \cdot 10^{-6}$
La	н/об	н/об	н/об	0,0014
Ce	н/об	н/об	н/об	0,0018
Pr	н/об	н/об	н/об	0,0010
Sm	н/об	н/об	н/об	0,0008
Eu	н/об	н/об	н/об	0,0005
Gd	н/об	н/об	н/об	0,0006
Tb	н/об	н/об	н/об	0,0001
Dy	н/об	н/об	н/об	0,0008
Ho	н/об	н/об	н/об	0,0001
Er	н/об	н/об	н/об	0,0004
Pb	0,003	0,005	0,004	0,0003
Te	н/об	н/об	н/об	$<3 \cdot 10^{-6}$
As	н/об	н/об	н/об	0,0003
Hg	н/об	н/об	н/об	$<5 \cdot 10^{-6}$
Th	н/об	н/об	н/об	0,0001
U	н/об	н/об	н/об	0,0001

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.

4.5 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.

Заключение

Одна из главных особенностей наук о материалах – это экспоненциальное увеличение количества новых веществ и материалов, которые имеют важнейшее значение в современном научно-техническом прогрессе. Пригодность каждого материала для той или иной области его применения определяется в первую очередь химическим составом. Требования к чувствительности, точности и перечню контролируемых в современных материалах компонентов и примесей непрерывно растут. Какого-либо одного метода анализа для определения всех требуемых показателей качества не существует и вряд ли его можно будет найти в перспективе.

Поэтому рациональное комбинирование нескольких взаимодополняющих методов анализа в большинстве случаев оказывается единственно возможным выходом из положения. Но в этом случае необходимо иметь несколько видов дорогостоящего оборудования и высококвалифицированный персонал, что требует значительных затрат. Какой выход из этой ситуации можно предложить? Опыт показывает, что панорамные аналитические исследования, высокоточную оценку большого числа показателей качества необходимо производить на стадии разработки технологии материала. На этой стадии необходимо использовать возможности крупных, компетентных лабораторий исследовательских институтов и вузов. После завершения разработки технологии и ее внедрения в производство, необходимо, чтобы технология гарантировала требуемый состав материала, а постоянный аналитический контроль осуществлялся только за несколькими функционально важными компонентами, которые могут быть определены экспрессно одним аналитическим методом в производственной лаборатории. В ряде современных технологий такой подход уже давно реализуется, например, в современной микроэлектронике. Однако, для того, чтобы достичь такого уровня технологии, необходима ее

тщательная и всесторонняя разработка, которая применительно к материалам требует определения большого числа компонентов и примесей с высокой точностью, чувствительностью и экспрессностью. А для этого наука, образование и промышленность должны располагать достаточным количеством лабораторий, владеющих необходимым набором современных методов и оборудования. В свою очередь эти лаборатории должны располагать научным потенциалом для разработки новых комбинированных методик применительно к каждому материалу. Таким образом, общий подход к комбинированию аналитических методов должен в процессе разработки трансформироваться в индивидуальный с учетом особенностей исследуемого материала и предъявляемых к нему требований. В настоящей работе это сделано только применительно к высокочистым веществам и возвратному сырью на основе редких и благородных металлов. Но, как уже говорилось, номенклатура новых материалов, по- существу, безгранична, и столь же широка должна быть номенклатура методик анализа, отражающая уникальные особенности исследуемого объекта. В этом мы видим прежде всего дальнейшее развитие предложенных подходов и методов.

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 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

металлсодержащего 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, редких металлов, примесных и сопутствующих элементов 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 металлосодержащего 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** и повышении точности анализа за счет использования преимуществ каждого из комбинируемых методов- **SYN D** и, как следствие, обеспечение достоверности аналитического контроля в каждом конкретном случае.

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.

Список сокращений и условных обозначений

ААС	Атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС	Атомно-эмиссионная спектрометрия
АЭС-ДПТ	Атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока
АЭС-ИСП	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
БМ	Благородные металлы
ВМС	Возвратное металлосодержащее сырье
ВЧВ	Высокочистые вещества
ДПТ	Дуга постоянного тока
ЗШО	Золошлаковые отходы
ИМС	Искровая масс-спектрометрия
ИСП	Индуктивно связанная плазма
МПГ	Металлы платиновой группы
МС	Масс-спектрометрия
МС-ИСП	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
МСТР	Масс-спектрометрия с ионным источником в виде тлеющего разряда
РЗМ	Редкоземельные металлы
РЗЭ	Редкоземельные элементы
РМ	Редкие металлы
РСА	Рентгеноспектральный метод анализа
РФА	Рентгенофлуоресцентный метод анализа
РЭ	Редкие элементы
САЭС-ИСП	Сорбционно-атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
СЭТААС	Сорбционно-атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией
ХСА	Химико-спектральный анализ
ЭТААС	Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

Авторский перечень публикаций [А.(№п/п)]

1. Yu.A.Karpov, T.Yu. Alekseeva, V.B.Guseva (Baranovskaya), N.A.Arakelyan, E.S.Danilin. Interlaboratory evaluation of the analysis accuracy at the testing of a precious metal containing recoverable raw.//Abstracts. Argus –99, Odessa, Ukraine, -1999. –P.51.
2. 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.
3. Yuri A.Karpov, V.B.Baranovskaya, Valery E. Kvin, Natella A.Arakelyan. Proficiency Testing in Quality Assurance System for Analytical Control on Production of Precious Metals//Proceedings. Metrology – 2000, Jerusalem, Israel, 2000. –P. 257-262.
4. Yuri A.Karpov, V.B.Baranovskaya, T.Yu. Alekseeva, Natella A.Arakelyan, Valery E. Kvin. Interlaboratory comparisons in quality assurance system for analytical testing of precious metals./ Book of Abstracts. 10thRussian – Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry, Moscow, Russia, 2000. –P.27.
5. Yuri A.Karpov, V.B.Baranovskaya, Valery E. Kvin, Natella A.Arakelyan Proficiency Testing in Quality Assurance System for Analytical Control on Production of Precious Metals// Accreditation and Quality Assurance. –2001. – V.6. -№2. –P.66-71.
6. В.Б.Барановская, Ю.А. Карпов Определение Pd в отходах химического производства прямым атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением. //Сб. тезисов XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, Россия, 2001. –С.152.
7. В.Б.Барановская, О.А.Ширяева, Л.Н.Рязанова, Е.Г.Намврина, Ю.А.Карпов. Особенности аналитического контроля вторичного палладия и исходных продуктов для его получения. //Сб. тезисов XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, Россия, 2001. –С.192.
8. V.B.Baranovskaya, Yuri A.Karpov Atomic Emission analysis of recoverable raw materials containing precious metals.//Book of Abstracts, Argus-2001, Baikalsk, Russia, 2001. –P.43.
9. 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.
10. V.B.Baranovskaya, Yu.A.Karpov. Multielement atomic emission analysis of heterogeneous materials, containing precious metals. Book of Abstracts, Argus-2003, Hamburg, Germany, 2003.

11. Yu.A.Karpov, V.B.Baranovskaya, T.Yu.Alekseeva Russian Experience in Certification of Recoverable Raw Containing Precious Metals. Abstracts, 28th Annual Conference IPMI, Phoenix, Arizona, 2004
12. 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
13. 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
14. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. ЦКП-Испытательный аналитико-сертификационный центр Гиредмета – уникальность, компетентность, универсальность, признание.//Сборник тезисов III Всероссийской конференции центров коллективного пользования, 25-28 октября 2006. С.22
15. Yu.A.Karpov, E.G.Nomutova, V.B.Baranovskaya, N.A.Arakelyan, L.P.Ghitenko, V.P.Obrezumov. Recent national standards for precious metals (PM) analysis in Russia // Abstracts of Third International Conference on Metrology, 14-16.11.2006, Tel Aviv, Israel, P.4
16. Baranovskaya V.B.,V.A.Bukhryakov, Yu.A.Karpov Some approaches to analytical control on multielement and non-homogeneous materials (auto- and petroleum catalysts) International congress on Analytical sciences / Book of abstracts Moscow – Russia, June 25 – 30, 2006 – P 32
17. Карпов Ю. А. , А. С. Перельгин, Н. Е. Харьков. А. В. Кучкин, В. С. Богатырев, В. Б. Барановская, М. Н. Филиппов. Комплексный подход к идентификации материалов металлургического производства // Ж. Методы оценки соответствия, №10.-2007, С. 23-26.
18. Карпов Ю.А., Данилин Е.С., Барановская В.Б., Аракельян Н.А., Харьков Н.Е., Карманников В.П. Проблемы аналитического контроля производства платиновых металлов // Ж. «Вестник МИТХТ», 2007, Т.2, № 3, С. 22-28.
19. Yu.A.Karpov, A.S.Perelygin, N.E.Khar'kov, A.V.Kutchkin, V.S.Bogatyrev, V.B.Baranovskaya, M.N.Filippov Analytical identification of the mining and metallurgical industry products./Abstracts, METROCHEM IV International Congress on Chemical Measurement Traceability and Quality Assurance-Brazil (São Paulo July 16th-20th2007)
20. Барановская В.Б., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Дальнова Ю.С., Карандашев В.К. Исследование возможности применения сорбентов для определения платиновых металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященный 100-летию менделеевских съездов, Москва, 23-28 сентября 2007 г. С. 9.
21. Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Пархоменко Ю.Н., Филиппов М.Н. Проблемы аналитического контроля производства редких и драгоценных

- металлов // Материалы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященный 100-летию менделеевских съездов, Москва, 23-28 сентября 2007 г. С. 29.
22. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Филиппов М.Н. Проблемы аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов // Материалы IX Российско-китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии», Астрахань, 19-22 сентября, 2007 г., - Т. 1, С.97
 23. Карандашев В. К., В. Б. Барановская В. Б. , Овчинников С. В. . Перспективы применения масс-спектральных методов в аналитическом контроле металлургической продукции // Материалы IX Российско-китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии», Астрахань, 19-22 сентября, 2007 г., - Т. 1, С. 338.
 24. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Филиппов М.Н. Современные методы диагностики в производстве редких и драгоценных металлов // Материалы IX Российско-китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии», Астрахань, 19-22 сентября, 2007 г.
 25. 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
 26. Барановская В.Б., Марьина Г.Е., Молчанова Я.Н. Проблемы аналитического контроля вторичного сырья, содержащего благородные металлы //Сборник научных трудов 6-й международной специализированной выставки "ЛабораторияЭкспо-2008". - Москва, 2008.- С.31.
 27. В.Б. Барановская , Г.Е. Марьина, В.В. Орлов, Ю.А. Карпов Особенности аналитического контроля отработанных автомобильных нейтрализаторов, содержащих драгоценные металлы. Сборник докладов III международной научно-практической конференции «Материалы в автомобилестроении», Тольятти, 2008 г., Часть первая. С.345-353
 28. Барановская В.Б., Главин Г.Г., Овчинников С.В., Жерноклеева К.В., Петров А.М. Возможности совместного применения масс-спектрометрии и дугового атомно-эмиссионного метода анализа с МАЭС для анализа чистых неорганических веществ и материалов // Тезисы докладов. Новые высокочистые материалы. Симпозиум, посвященный 90-летию академика Г.Г. Девятовых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. - Нижний Новгород, 1-2 декабря 2008.-С. 50-52.
 29. V.V. Baranovskaya, T.Yu. Alekseeva, Yu. A. Karpov Particular properties of analytical control relating to waste catalysts containing precious metals // Abstracts. The 17th International Conference of the Israel Society for Quality.- Jerusalem, Israel.-Nov 18-20.- 2008.-P.161
 30. Барановская В.Б., Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Симанова С.А., Афонин М.В. Сорбционно-спектральные методы определения платиновых металлов, золота и серебра. Тезисы докладов 3

- Всероссийской конференции «Аналитические приборы» 22-26 июня 2008 г., Санкт-Петербург. С. 63-64.
31. Дальнова О.А., Жерноклеева К.В., Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов платиновой группы во вторичном сырье // Программа и тезисы докладов научного семинара с международным участием, посвященного 150-летию создания Кирхгофом и Бундзеном основ атомной спектроскопии.-Иркутск.-2009.-30 июня-4 июля.
 32. К.В. Жерноклеева, В.Б.Барановская. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой: особенности применения в аналитическом контроле редкоземельных металлов и их оксидов. Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2009 г.
 33. В.К. Карандашев, В.Б. Барановская, А.Н. Туранов, Я.Н. Молчанова. Анализ высокочистых веществ методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2009 г.
 34. В.Б.Барановская, Г.Г. Главин, С.В.Овчинников, К.В. Жерноклеева. Применение масс-спектральных методов для контроля примесного состава алюминия особой чистоты. Сборник тезисов докладов четвертого съезда ВМСО (III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»), г. Москва, 18-22 мая 2009 г.
 35. О.А. Дальнова, К. В. Жерноклеева, А.М. Петров, В. Б. Барановская, Ю.А. Карпов. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение платины, палладия, родия, иридия и рутения во вторичном и техногенном сырье. Материалы II международного симпозиума по сорбции и экстракции (с заочным участием) ISSE-2009, Владивосток
 36. А.М. Петров, В.Б. Барановская. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) для совершенствования метода дугового спектрального анализа цветных и редких металлов. Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» Новосибирск, Академгородок, 4-7 августа 2009 г.
 37. Внелабораторный химический анализ/под ред. Ю.А.Золотова Экспресс-контроль металлов и сплавов. Гл. 2.17.; Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.- М.: Наука, серия Проблемы аналитической химии, Т.13, 2010.- 564 с.
 38. В.Б. Барановская. Возможности современных методов анализа редких, цветных и благородных металлов. Тезисы докладов Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Клязьма, 26-30 апреля 2010 г.
 39. К.В. Жерноклеева, М.С. Семенова, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Тезисы

- докладов Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Клязьма, 26-30 апреля 2010 г.
40. А.М. Петров, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов. Особенности анализа чистых цветных и редких металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с фотодиодной регистрацией. Тезисы докладов Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Клязьма, 26-30 апреля 2010 г.
 41. Б.В. Шнейдер, Т.М. Малютин, Т.Ю. Алексеева, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов. Исследование систематических составляющих неопределенности при гравиметрическом анализе платиновых и палладий содержащих продуктов. Тезисы докладов Съезда аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», Клязьма, 26-30 апреля 2010 г.
 42. Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Метрологические аспекты разработки, аттестации методик химического анализа и аккредитации аналитической лаборатории (на примере аналитической службы института Гиредмет). 4-я конференция по метрологическому обеспечению измерений в Госкорпорации «Росатом», г. Сочи, 4-8 октября 2010 г.
 43. Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Ширяева О.А., Дальнова О.А., Житенко Л.П., Алексеева Т.Ю., Фадеева И.К., Волкова Е.А. Современное состояние и проблемы аналитической химии платиновых металлов. XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 4 – 8 октября 2010 г.
 44. Karпов Yu. A, Baranovskaya V.B. Accuracy control of chemical results by the joint use of analytical methods. The 18th International Conference of the Israel Society for Quality. Tel Aviv, Israel, November 15-17, 2010
 45. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Карандашев В.К., Туранов А.Н. Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для контроля чистоты редкоземельных металлов и их соединений. Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 8-10 ноября 2010 г
 46. 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
 47. Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ чистых цветных и редких металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с фотодиодной регистрацией. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, № 9, 2011, том 77, стр. 4-10
 48. В.Б.Барановская, Ю.А.Карпов. /V. B. Baranovskaya and Yu. A. Karпов. Метрологические аспекты разработки, аттестации методик химического

- анализа и аккредитации аналитической лаборатории в институте «Гиредмет». «Измерительная техника» - №9, 2011, стр. 61-64/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
49. А.М. Петров, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов. /A.M. Petrov, V. B. Baranovskaya and Yu. A. Karpov. Оценка метрологических характеристик при разработке и аттестации методик дугового атомно-эмиссионного анализа цветных и редких металлов с фотодиодной регистрацией (МАЭС). «Измерительная техника» - №9, 2011, стр. 65-68 /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
50. Карпов Ю.А., Ковалев И.Д., Лазукина О.П., Барановская В.Б., Главин Г.Г., Карандашев В.К., Филиппов М.Н. / Yu. A. Karpov, I. D. Kovalev, O. P. Lazukina, V. B. Baranovskaya and G. G. Glavin, et al. Стандартные образцы высокочистых веществ для метрологического обеспечения аналитического контроля наноматериалов и их высокочистых прекурсоров. «Измерительная техника» - №9, 2011, стр. 40-44/ 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
51. К.В. Жерноклеева, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов Оценка бюджета неопределенности при анализе иттрия и его оксида с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. «Измерительная техника» - №9, 2011, стр. 69 / 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
52. 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
53. Карпов Ю.А., Ковалев И.Д., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Потапов А.М., Пименов А.Г., Барановская В.Б., Главин Г.Г., Карандашев В.К. Стандартные образцы состава высокочистых веществ для метрологического обеспечения аналитического контроля наноматериалов и их высокочистых прекурсоров, XIV Всероссийская конференция и VI Школа молодых ученых. «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород 30 мая – 2 июня 2011, стр. 58-59
54. Жерноклеева К. В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Совместное применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для контроля

- чистоты РЗМ и их оксидов, XIV Всероссийская конференция и VI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород 30 мая – 2 июня 2011, стр. 61-62
55. Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Применение фотодиодной регистрации спектров для атомно-эмиссионного определения примесей в чистых металлах, XIV Всероссийская конференция и VI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Нижний Новгород 30 мая – 2 июня 2011, стр.67-68
56. Жерноклеева К.В., Карандашев В.К., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Исследование аналитических возможностей метода химико-масс-спектрального определения тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. Тезисы докладов III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. г. Краснодар, 2–7 октября 2011 г., с. 112.
57. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль материалов металлургического производства – современная постановка задачи. Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября, с. 282
58. Дальнова О.А., Петров А.М., Семенова М.С., Филатова Д.Г., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Применение S- и S,N- содержащих сорбентов для выделения и концентрирования мышьяка, селена, теллура и сурьмы. Тезисы докладов III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. г. Краснодар, 2–7 октября 2011 г., с 108
59. 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.
60. 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
61. 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
62. Семенова М.С., Ширяева О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение неорганических экотоксикантов в возвратном сырье. Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 23-29 сентября 2012 г., с.73

63. 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 спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том 79, 2013, № 8, стр. 3-7
64. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии / Сборник докладов Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТЕСТМАТ-2013», г. Москва, 28 февраля – 1 марта 2013 г.
65. Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Чистое вещество – основной способ установления прослеживаемости в неорганическом химическом анализе / I Международная научная конференция "Стандартные образцы в измерениях и технологиях", г. Екатеринбург, 10-14 сентября 2013г. – с. 57-58
66. Барановская В.Б. Современный этап в развитии аналитической химии редких и драгоценных металлов / Сборник тезисов Второго Съезда аналитиков России, г. Москва, 23-27 сентября 2013 г. – с.346
67. Карпов Ю. А., Житенко Л. П., Барановская В. Б., Алексеева Т. Ю., Харьков Н. Е., Фадеева И. К., Волкова Е. А. Современное состояние и проблемы аналитического контроля в производстве драгоценных металлов / XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, г. Красноярск, 7-12 октября 2013 г. – с.12
68. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Анализ высокочистых веществ – от рекордов к повседневной практике / 2-ой Симпозиум и 7-я Школа молодых ученых «НОВЫЕ ВЫСОКОЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ», посвященные 25-летию Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, г. Нижний Новгород, 29-30 октября 2013 г.
69. М.С. Доронина, О.А. Ширяева, Д.Г. Филатова, А.М. Петров, О.А. Дальнова, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов/M. S. Doronina , O. A. Shiryayeva, D. G. Filatova, A. M. Petrov, O. A. Dal'nova, V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение As, Bi, Sb, Se и Te в возвратном металлосодержащем сырье / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том 79, 2013, № 11, стр. 3-7 / 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
70. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Чистые редкие и драгоценные металлы – под контролем ЦКП института «Гиредмет» / Нанотехнологии. Экология. Производство. 2013, № 3 (22), стр. 28-29
71. Барановская В.Б., Жерноклеева К.В. Стадия разделения в комбинированных методах анализа продуктов производства редких и драгоценных металлов и ее метрологическая оценка / IV Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар 28 сентября – 04 октября 2014 г

72. Дальнова О.А., Дальнова Ю.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю. Модификация сорбентов для расширения ряда извлекаемых элементов / IV Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар 28 сентября – 04 октября 2014 г.
73. Дьячкова А.В., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Химическая пробоподготовка в атомно-спектральном анализе вторичного сырья платиновых металлов / IV Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, Краснодар 28 сентября – 04 октября 2014 г.
74. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов / XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, г. Казань, 6-10 октября, 2014 г.
75. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. состояние и проблемы аналитического контроля качества в производстве черных, цветных, редких и драгоценных металлов / Международный практический семинар «Совершенствование аналитического контроля в металлургии и материаловедении». Термо Техно, Москва, 27-28 октября 2014 г.
76. Барановская В.Б. Разделение и концентрирование в комбинированных методах анализа. Приборный и методический потенциал лабораторий / Международный семинар «О создании и развитии в НИТУ МИСиС новой аналитической лаборатории разделения и концентрирования микроэлементов, микро- и наночастиц», г. Москва, 11 ноября 2014 г.
77. В. В. Еськина, О. А. Дальнова, В. Б. Барановская, В. А. Филичкина. / Eskina V. V., Dalnova O. A., Baranovskaya V. B., Filichkina V. A. 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/ Analysis of the incinerator waste emissions of the toxic elements by sorption atomic absorption method with electrothermal atomization and continuum source / Journal of Analytical Chemistry, 2015, Vol. 70, No. 10, pp. 1083–1086.
78. V.V. Eskina, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya. Analysis of the emission of incinerators by sorption atomic absorption method // The 18th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society Isranalytica 2015 // Tel Aviv, 13-15 January 2015

79. Еськина В.В., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Атомно-абсорбционное определение примесей в высокочистом пентаоксиде ниобия // XV Конференция, VIII Молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы, получение, анализ, применение», г. Нижний Новгород, 26-29 мая, 2015 г.
80. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю. Прямой дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов: проблемы и перспективы / XV Конференция, VIII Молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы, получение, анализ, применение», г. Нижний Новгород, 26-29 мая, 2015 г.
81. V.V. Eskinina, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov. Advanced S,N-containing complex-forming sorbents for separation and concentration of platinum group elements, gold and silver // 21st International Symposium on Separation Sciences 2015, // Ljubljana, June 30 - July 3, 2015
82. Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская. Возможности и проблемы современной аналитической химии неорганических материалов / Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 8, с. 1989 – 1995.
83. Еськина В.В., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Аналитические возможности электротермической атомно-абсорбционной спектрофотометрии с непрерывным источником спектра применительно к анализу вторичного и техногенного сырья на содержание благородных металлов и токсичных элементов // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии, г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015 г.
84. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Губанова Т.Ю., Алексеева Т.Ю. Возможности атомно-эмиссионного анализа в контроле состава нефтехимических катализаторов // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии, г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015 г.
85. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Метрологические аспекты применения атомно-спектральных и масс-спектральных методов в анализе высокочистых веществ // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии, г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015 г.
86. V.V. Eskinina, M.S. Ermolin, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya. Field-flow fractionation of highway dust to determine ecotoxicological impurities // 17th International Symposium on Advances in Extraction Technologies // Guangzhou, 7-11 November, 2015
87. Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Ковалев И.Д. Анализ высокочистых веществ – от рекордов к повседневной практике / Цветные металлы, 2015, № 11, с. 52 – 55.
88. 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
89. 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.

90. Еськина В.В., Дальнова О.А., Турсунов Л.Х., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение натрия в высокочистом графите методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения и непрерывным источником спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2016, № 1, с. 5-7.
91. 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.
92. 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.
93. М.Ю. Медведевских, А.С. Сергеев, О.С. Шохин, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов. Особенности определения состава высокочистых кристаллогидратов лантаноидов // Журнал аналитической химии, 2016, т. 71, № 6, стр. 589–596 (M. Yu. Medvedevskikh, A. S. Sergeev, O. S. Shokhina, V. V. Baranovskaya, and Yu. A. Karpov. Specific Features of Determinations of the Composition of High-Purity Lanthanide Crystal Hydrates / Journal of Analytical Chemistry, 2016, Vol. 71, No. 6, pp. 561–568).
94. Vasilina V. Eskina, 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 theirs 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
95. 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.
96. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль как прикладной сегмент аналитической химии (Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control as applied segment of analytical chemistry) / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 26 - 30 сентября 2016 г., Екатеринбург
97. Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Горбатова Л.Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов / XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 14-18 ноября 2016 г., г. Верхняя Пышма

Список литературы

1. Твердохлебова Т.В., Усова Е.А. Мировой и российский рынок редких металлов: текущее состояние и перспективы развития./ Экономическая глобализация и проблемы национальной безопасности. С.102-105
2. Дробот Д.В., Буслаева Т.М. Редкие и платиновые металлы в XX-XXI вв./ Рос.хим.ж, 2001, т.XLV, №2, -С.46-55
3. Сажин Н.П. Редкие элементы и технический прогресс. М.:Знание, 1967, 47 с.
4. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А., Metallургия редких металлов, М., 1973;
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К. А. Большакова, т. 2, М., 1969
6. Шелагуров В. Почему редки у нас редкие металлы./ Металлы Евразии, №6, 2005
7. Солодов Н. Редкие металлы- будущее новой техники.//Наука и жизнь, №6, 1999
8. Иванов Д.Н. О соотношении запасов, добычи, извлечения полезных компонентов и их потребления в российской минерально- сырьевой базе (на примере редкоземельных металлов)//Тезисы докладов Международной конференции «Геология, тектоника и минерагения Центральной Азии, г.Санкт-Петербург, ФГУП «ВСЕГЕИ», 06-08 июня 2011 г.
9. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики //Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» г. Суздаль, Россия, 4-8 октября 2010 г.
10. Юркова Т.И Экономика цветной металлургии.//Курс лекций, Красноярск: Гос. ун-т цветных металлов и золота, 2004. - 114 с.
11. «Металлы и сплавы в электротехнике», 3-изд., т.1-2, М.-Л., 1957

12. Энциклопедия электронного портала «Академик» // dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/812247
13. Портнов А. Нужны ли России редкие металлы для современных технологий.// Промышленные ведомости, № 10-11, 2008
14. Карпов Ю.А., Алимарин И.П. Новый этап в аналитической химии веществ высокой чистоты // Журнал аналитической химии, 1979, Т.34.С.1402;
15. Yu. A. Zolotov, M. Grasserbauer. General aspects of trace analytical methods: Part VI. Trace analysis of semiconductor materials - Part A: Bulk analysis// Pure and Applied Chemistry, 1985, V. 57, Issue 8, P. 1133–1152
16. M. Grasserbauer, Yu. A. Zolotov, G. H. Morrison. General aspects of trace analytical methods: Part VII. Trace analysis of semiconductor materials. Part B: Distribution analysis// Pure and Applied Chem., 1985, V.57, Issue 8, P.1153-1170
17. Devyatykh G.G., Karpov Yu.A. The analysis of solid and liquid high-purity substances.// Talanta, V.34, №1, 1987, P.123-131,
18. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье/ Под ред. Г.В.Остроумова.М.: Недра, 1983, 252 с.
19. Бусев А.И. и др. Руководство по аналитической химии редких элементов.- 2-ое изд., 1978
20. Алимарин И.П., Билимович Г.Н. В сб.: Методы определения и анализа редких элементов.М.: Изд-во РАН СССР, 1961. С.487
21. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. -М.: Химия, 1969, 386 с.
22. Сендел Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. -М.: Мир, 1964, 902 с.
23. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1966, 415 с.

24. Голубева И.А., Добкина Б.М. Определение и анализ ниобия и тантала. - М.: Цветметинформация, 1971.30с.
25. Солодовник С.М., Ноткина М.А. Спектральный анализ тугоплавких редких металлов. Обзор литературы. -М.: Цветметинформация, 1974. 48с.
26. Полуэктов Н.С. Методы анализа в фотометрии пламени. 2-е Изд.,-М.: Химия, 1967, 307 с.
27. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. -М.:Химия, 1971. 295 с.
28. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник под ред. Барышниковой И.Ф., Поповой Н.Н., и др., 2-е изд. -М.:Металлургия, 1978, 432 с.
29. Анализ благородных металлов. /Труды шестого совещания по анализу благородных металлов, под ред. Звягинцева О.Е., Барышникова И.Ф. - М.:ЦИНТИ легкой промышленности, 1965, 260 с.
30. Metallurgy благородных металлов. Учебник для вузов/ Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. 2-е изд. –М.:Металлургия, 1987, 432 с.
31. С.И.Гинзбург, К.А.Гладышевская, Н.А.Езерская и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. –М.:Наука, 1965, 314 с.
32. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей/ Сост. и ред. Ю.А.Золотов, Г.М.Варшал, В.М.Иванов. –М.: Едиториал УРСС, 2003.-592 с.
33. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов.-М.:Мир, 1969, Ч.1 и Ч.2
34. Макаров Ю.Б., Макаров С.Б., Воронков В.А. и др. Совершенствование пробирного определения золота и серебра в малосульфидных кварцевых рудах./Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на

- предприятиях золотодобывающей промышленности» 17-19 октября 1988 г., С.11.
35. Пирожникова Г.Г., Малыгина Н.Ф., Попова Н.М. Пробирно-потенциометрическое определение золота в серебряно-золотых сплавах./Сборник тезисов докладов к Всесоюзному научно-техническому совещанию «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» 17-19 октября 1988 г., С.19.
36. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. –М.:Наука, 1973, 236 с.
37. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. –М.:Наука, 1975, 302 с.
38. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. –М.:Наука, 1972, 612 с.
39. И.В. Пятницкий, В.В. Сухан Аналитическая химия серебра. -М.:Наука, 1975, 264 с.
40. Пробоотбирание и анализ благородных металлов/Под ред. И.Ф.Барышникова. 2-е изд.-М.,1978
41. Soundar Rajan S.C., Appala Raju N. Titrimetric determination of gold by precipitation with hydroquinone// Talanta, Volume 22, Issue 2, February 1975, Pages 185-189
42. Житенко Л.П., Обрезумов В.П., Бухрякова С.К., Горбатова Л.Д., Ильюша Т.Г., Землянко Т.П., Хабеев И.А. Современное состояние и проблемы определения высоких содержаний платиновых металлов в сплавах и изделиях (обзор).// Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №8, 2008, Т.74, С.4-15
43. Пшеницын Н.К., Юзько М.И., Сальская Л.Г. Анализ благородных металлов. –М.: Изд-во АН СССР, 1959, С.29

44. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Корсакова Н.В. // Заводская лаборатория.1984. Т.50, №1. С.8
45. ГОСТ 12562.1-82 Сплавы золотоплатиновые. Метод определения золота.
46. Спектральный анализ чистых веществ./ Под ред. Х. И. Зильберштейна.- СПб: Химия, 1994. –336 с.
47. Физические методы анализа следов элементов./пер. с англ. под ред. акад.И.П.Алимарина. -М.: Мир, 1967, 416 с.
48. Получение и анализ веществ особой чистоты./пер. с немецкого под ред д.х.н. Е.А.Божевольнова. –М.:Металлургия, 1968, 247 с.
49. Петров А.А., Пушкарева Е.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн.2: Анализ конденсированной фазы.-СПб.:Химия, 1993, 344 с.
50. Методы анализа высокочистых веществ. Сер.: «Проблемы аналитической химии». Том VII/Сб. статей под. ред. д.х.н. Ю.А.Карпова. -М.:Наука, 1987, 311 с.
51. Солодовник С.М., Ноткина М.А.Спектральный анализ тугоплавких редких металлов. Обзор литературы./ ОНТИ.-М., 1974
52. Методы концентрирования и определения благородных металлов. Сборник методик –М.: ГЕОХИ РАН, 1986
53. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. –М.: Недра, 1978. –400 с.
54. Калинин С.К., Файн Э.Е. Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья.-М.:Недра, 1969, 248 с.
55. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений.-Л.:Недра, 1969, 296 с.
56. Reddi G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials.//Analyst.-1999.-V.124.-P.1531-1540.
57. Barefoot R.R., Van Loon J.C. Последние достижения в определении металлов платиновой группы и золота.// Talanta.-1999.-V.49.-P.1-14.

58. Карпов Ю. А., Хомутова Е.Г., Аванесова А.С. Современное состояние фонда государственных стандартов на редкометаллическую продукцию и методы ее аналитического контроля.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №12, 2002, Т.68, С.62-68
59. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конференции, Нижний Новгород, 26-29 мая 2015 г./ Под.ред. академика М.Ф.Чурбанова. Нижний Новгород: Печатная Мастерская РАДОНЕЖ, 2015.-216 с.
60. Карпов Ю.А. Анализ веществ высокой чистоты.//Журнал аналитической химии, Т.47, №9, 1992, С.1572-1573
61. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль.2013, Т.17, №2. С.170-176
62. Специальный выпуск журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» №1, Ч.2, 2012.
63. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №8, 2008, Т.74, С.15-17
64. Gschneider K.A., Eyring Jr., Eyring L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol.21.Elsevier Science B.V. 1995
65. Петрова Н.И., Корда Т.М., Коренев С.В., Новоселов И.И. Атомно-абсорбционное определение Ge, Bi, Pt и Se в техническом оксиде германия. // Аналитика и контроль. - 2004. - Т. 8, № 2. - С. 104-107.
66. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. – М.: Metallurgia, 1992. – 288 с.
67. Лисин В.С, Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высшая школа, 1998. – 447 с.

68. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга III: Учебник для вузов. – М.: МИСиС, 2003. – 440 с.
69. Постановление Правительства Российской Федерации № 442 от 17 июля 2003 г. «О трансграничном перемещении отходов» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 27.11.2006 № 718, от 14.12.2006 № 767, от 30.12.2006 № 839, от 26.01.2007 № 50, от 30.12.2008 № 1079, от 14.02.2009 № 108, от 08.12.2010 № 1002, от 15.02.2011 № 78).
70. Об отходах производства и потребления: Федер. Закон Рос. Федерации от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ.
71. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии / В. И. Мосичев, И. П. Калинин, Г. И. Николаев; под ред. В. И. Мосичев, И. П. Калинин, Б. К. Барахтин. – СПб.: Профессионал, 2007. – 1091 с.
72. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Книга 2. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2005. – 392 с.
73. Стрижко Л.С., Лолейт С.И. Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2009. – 160 с.
74. Лобачева Г.К., Желтобрюхов В.Ф., Прокопов И.И., Фоменко А.П. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. Учебное пособие. – Волгоград: ВолГУ, 2005. – 176 с.
75. Лолейт С.И. Аналитический контроль и сертификация вторичного сырья на ОАО «Щелковский завод вторичных драгоценных металлов». // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75. – №6. – С.69-74.

76. Проблемы переработки «электронного» лома, содержащего драгоценные металлы // Обзорная информация. – М.: РОСВТОРДРАГМЕТ, 1995. – Вып.2. – 65 с.
77. Карпухин А.И. Пуск и освоение технологии аффинажа золота на Колымском аффинажном заводе / А.И. Карпухин, И.И. Стелькина, Л.А. Медведева и др. // Цветные металлы. – 1999. – №10. – С.21-23.
78. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. Учебник для вузов. – М.: Metallurgia, 1987. – 528 с.
79. Купряков Ю.П. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии. Справочник. – М.: Экономика, 1984. – 151 с.
80. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья / А.Б. Макаров // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С.76-80.
81. ГОСТ 28192-89 Отходы цветных металлов и сплавов. Методы отбора, подготовки проб и методы испытаний. – М.: Издательство стандартов, 2001 – 15 с.
82. Кусельман И.И. Структура метрологического обеспечения аналитического контроля во вторичной металлургии // Серия «Вторичная металлургия цветных металлов. Обзорная информация». Выпуск 3. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1990. – 44 с.
83. ГОСТ 1639-2009 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2011 – 66 с.
84. Т.М. Малютина, Т.Ю. Алексеева, А.В. Дьячкова, Г.С. Кудрявцева, Л.Д. Берлинер, Ю.А. Карпов. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. –Т.75. –№1. – С.4-7.

85. А.В. Дьячкова, Т.М. Малютина, Т.Ю. Алексеева, Ю.А. Карпов. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77. – №6. – С.3-9.
86. О.А. Дальнова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов, Т.Ю. Алексеева, А.А. Ширяев, В.С. Куликаускас, Д.Г. Филатова. Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75. – №7. – С.3-7.
87. ОСТ 153-39.2-032-2003 Отработанные катализаторы алюмоплатиновые монометаллические и полиметаллические и отходы производства катализаторов. – М.: Министерство энергетики Российской Федерации, 2003. – 12 с.
88. ТУ 64-5-103-89 Катализатор палладиевый отработанный. Технические условия. – Министерство медицинской промышленности СССР, 1989. – 19 с.
89. A.I. Puig, J.I. Alvarado . Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. // Spectrochimica Acta, Part B. – 2006. – Vol.61. – P.1050-1053.
90. Ю.А. Карпов, В.А. Орлова. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т.73. – №1. – С.4-11.
91. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: МИСиС, 2003. – 243 с.

92. В.А. Филичкина, Т.Ю. Алексеева, Т.А. Чемлева, Ю.А. Карпов, В.Г. Мискарьянц. Разработка методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения платиновых металлов в шамотных отходах с автоклавной пробоподготовкой и планированием эксперимента // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т.77. – №2. – С.11-15.
93. Г.Л. Бухбиндер, Т.М. Корда, М.Г. Демидова, Е.А. Гуськова, В.Г. Торгов. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб. // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. – № 6. – С. 611-619.
94. А.В. Дьячкова, А.Д. Кириллов, Т.Ю. Алексеева, Ю.А. Карпов. Разложение проб отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе в аналитических автоклавах с резистивным нагревом// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012.– Т.78. – №2. – С.24-27.
95. Корндорф Б.А. Техника высоких давлений в химии. – Л., Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. – 443 с.
96. L.A. Simpson, R. Hearn, T. Catterick. The development of a high accuracy method for the analysis of Pd, Pt and Rh in auto catalysts using a multi-collector ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2004. – V.19. – №12 – P.1244-1251.
97. M. A. Palacios, M. M. Gómez, M. Moldovan, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, J. Laserna, P. Lucena, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, S. Lustig, M. Zischka, U. Wass, B. Stenbom, M. Luna, J. C. Saenz, et al. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces // The Science of The Total Environment. – 2000. – Vol.257. – №1. – P.1-15.

98. Rao C. R. M., Reddy G. S. Platinum-group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / Trends Anal. Chem. – 2000. – Vol.19. – №9. – P.565-586.
99. M.E. Kylander, S. Rauch, G.M. Morrison, K.J. Andam. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana // Env. Monit. – 2003. – №5. – P.91-95.
100. R. Djingova, H. Heidenreich, P. Kovacheva, B. Markert. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion // Analytica Chimica Acta. – 2003. – Т.489. – №2. – P. 245-251.
101. О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62. – № 7. – С. 679-695.
102. Juvonen R. Analysis of gold and the platinum group elements in geological samples. 2001.
103. В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, О.В. Белоусов, А.К. Трофимчук. Определения платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т.71. – №2. – С.16-18.
104. В.Н. Лосев, С.И. Метелица, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N-пропилмочевинными группами // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т.64. – № 9. – С. 926-932.
105. О.А. Дальнова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов, Т.Ю. Алексеева, А.А. Ширяев, Д.Г. Филатова. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах.//

- Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75. – №8. – С.18-22.
106. М.В. Афонин, С.А. Симанова, Н.М. Бурмистрова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов, Ю.С. Дальнова, Н.С. Панина. Сорбционное извлечение хлорокомплексов иридия (III) и иридия (IV) новым сероазотсодержащим сорбентом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т.74. – №9. – С.3-7.
107. М.В. Афонин, С.А. Симанова, О.В. Швецова, Н.М. Бурмистрова, Ю.А. Карпов, О.А. Ширяева, О.А. Дальнова. Особенности сорбционного концентрирования хлорокомплексов палладия (II) гетероцепными сорбентами поликонденсационного типа. // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева) «Аналитика России», 2009. – Краснодар. – С.184.
108. М.В. Афонин, С.А. Симанова, Ю.А. Карпов, О.А. Ширяева, О.А. Дальнова. Особенности сорбционного концентрирования хлорокомплексов родия (III) серо- и сероазотсодержащими гетероцепными сорбентами поликонденсационного типа. // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева) «Аналитика России», 2009. – Краснодар. – С.185.
109. Д.Г. Филатова, О.А. Дальнова, А.А. Ширяев, Ю.А. Карпов, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков. Сорбционное извлечение рутения S-N-содержащими полимерными сорбентами. // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева) «Аналитика России», 2009. – Краснодар. – С.217.
110. Д.Г. Филатова, О.А. Дальнова, Ю.А. Карпов, О.А. Ширяева. Определение палладия и рутения методом ICP-MS после сорбционного выделения S,N-содержащими сорбентами поликонденсационного типа // Материалы II Всероссийской конференции с международным участием (к

- 75-летию академика Ю.А. Золотова) «Аналитика России», 2007. – Краснодар. – С.218.
111. И.Е. Васильева, Ю.Н. Пожидаев, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков, Ю.А. Филипченко. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-ЗТ. // Аналитика и контроль. – 2010. – Т.14. – № 1. – С. 16-24.
112. О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова. Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т.62. – № 5. – С. 454-458.
113. В.А. Шестаков, Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин, Е.В. Марчева, Н.К. Эсенова, Ю.И. Муринов, Ю.Е. Никитин, Ю.А. Золотов. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов с использованием полимерного тиоэфира. // Журнал аналитической химии. – Т.38. – Вып.12, 1983. – С.2131-2136.
114. T. Duan, J. Kang, H. Chen, X. Zeng Determination of ultra-trace concentrations of elements in high purity tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry after $\text{Fe}(\text{OH})_3$ coprecipitation. // Spectrochimica Acta, Part B. – 2003. – V.58. – P.1679.
115. L. Abranko, Z. Stefanka, P. Fodor. Possibilities and limits of the simultaneous determination of As, Bi, Ge, Sb, Se and Sn by flow injection-hydride generation-inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometry (FI-HG-ICP-TOFMS). // Analytica Chimica Acta. – 2003.– Vol. 493. – №5. – P. 13-21.
116. К.В. Осколок, О.В. Моногарова . Предельные аналитические возможности гибридных сорбционно-рентгенофлуоресцентных методик определения тяжелых металлов в водах.// VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск, 2011. – С.171.

117. О.А. Дальнова, А.В. Дмитриева, Н.В. Иванникова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов Определение токсичных элементов (Hg, As, Se) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. // Тезисы докладов Съезда аналитиков России и Школы молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Москва, пансионат «Клязьма», 2010. – С. 94.
118. J.R. Castillo, A.Lopez.-Moliner, T. Sucunza . Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry.// Microchim. Acta. – 1986. – V. 35. – № 4. – P. 330-332.
119. А.Н. Савельева, Т.Е. Агапова. Определение мышьяка в медных сернокислых электролитах и электролитной меди методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии . // Заводская лаборатория. – 1990. – Т. 56. – №4. – С. 40-42.
120. Mullen, J.D. Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. – 1977. – V. 24. – № 10. – P. 657-658.
121. В.Н. Лакота, В.И. Макаревич, С.С. Архутик, Н.Д. Коломиец, В.И. Мурох. Определение мышьяка, ртути и селена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т.54. – №3. – С. 285-287.
122. P. Pohl, W. Zyrnicki. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V.468. P. 71–79.
123. B. Field Determination of Trace Metals in High-Purity Copper Using the GTA-95 Graphite Tube Atomizer // Agilent Technologies, Inc., USA, 2010. AA027. – 6 с.
124. Zh. Zhang, Sh. Chen, H. Yu, M. Sun, W. Liu. Simultaneous determination of arsenic, selenium, and mercury by Ion exchange-vapor generation-

- inductively coupled plasma-mass spectrometry. // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V.513. – P. 417–423.
125. И.И.Назаренко, И.В. Кислова, Л.И. Кашина, Т.В. Бахарева, Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин, Ю.И. Муринов, Ю.А. Золотов. Атомно-абсорбционное определение ртути в водах после сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире. // *Журнал аналитической химии*. – Т.29. – Вып.8. – 1986. – С.1385-1389.
126. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 352 с.
127. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982.
128. Айсуева, Т.С. Определение Pd, Pt, Re в катализаторах рентгенофлуоресцентным методом // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск, 2011. – С.82
129. Л.Н. Шабанова, Е.Г. Образовский, Г.И. Акулова, Т.Б. Срывцева. Пробоотбор и определение благородных металлов в технологических продуктах и отходах производства. // Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», 2004. – Новосибирск. – С.96.
130. В.А. Шестаков, Н.А. Архипов, Д.Ф. Макаров, Ю.Н. Кукушкин. Рентгеноспектральный анализ шламов и платиновых концентратов на благородные металлы // *Журнал аналитической химии*. –1974. – Т.29. – Вып.12. – С.2176-2180.
131. Ю.В. Антонова, Ю.А. Карпов. Применение рентгенофлуоресцентного метода анализа для сертификации вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. // VII Всероссийская конференция по

- рентгеноспектральному анализу. Сборник тезисов докладов. – Новосибирск, 2011. – С.83.
132. Е.Г. Образовский, Г.И. Акулова, Т.Б. Срывцева. Комплексный подход к анализу катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и продуктов их переработки.// Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004», 2004. – Новосибирск. – С.97.
133. Ганеев А.А. Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие.-М.Лань, 2011.-304 с.
134. Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
135. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
136. Николаев Г.Н., Немец А.М. Атомно-абсорбционная спектроскопия в исследовании испарения металлов. – М.: Metallurgia, 1982. – 151 с.
137. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. – М.: Высшая школа, 1999.
138. О.А. Дальнова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов, Т.Ю. Алексеева, А.А. Ширяев, В.С. Куликаускас, Д.Г. Филатова. Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75. – №7. – С.3-7.
139. Л.Д. Куликова, О.А Ширяева, Ю.А. Карпов. Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в автомобильных катализаторах.// Latvijas Kimijas zurnals. – 2003. –№2. – Р.154-158.
140. Stafilov, T. Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2000. – V.55. – №7. – P. 893-906.
141. И.В.Кубракова, Г.В. Мясоедова, Т.В. Шумская, Т.Ф. Кудинова, Е.А. Захарченко, О.Б. Моходоева Определение следов благородных металлов в

- природных объектах комбинированными методами. // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.60. – № 5. – С.536.
142. Е.А. Голубова, М.П. Лосева. Использование атомно-эмиссионного плазменного спектрометра SPECTRO CIROS в анализе материалов, содержащих платиновые металлы. // Аналитика и контроль. – 2003. – Т.7. – №2. – С. 182-183.
143. Peter S. Doidge Determination of Trace Impurities in High-Purity Copper by Sequential ICP-OES with Axial Viewing // Agilent Technologies, Inc., USA, 2010. ICPES-25. – 4 с.
144. В.Н. Савкина, И.М. Долганюк, Н.Н. Пейхвассер, Н.М. Ивлева, Н.Н. Сапрыкина, Л.П. Проскурина Использование атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой для контроля примесных элементов в продуктах металлургического производства ОЭМК. // Аналитика и контроль. – 2004. – Т.8. – №1. – С. 51-55.
145. И.В. Глинская, В.Б. Горбунов, Г.С. Подгородецкий, А.Э. Теселкина. Аналитический контроль металлургического процесса переработки красного шлама. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – №9. – С. 17-21.
146. А.А. Хилько, Л.М. Симонян, И.В. Глинская, А.Э. Теселкина. Особенности изучения состава электросталеплавильной пыли.// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – №1. – С. 9-13.
147. Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials – identification of the secondary factor / George C.-Y. Chan, Gary M. Nieftje // Spectrochimica Acta Part B. – 2006. –V. 61. –P. 642-659.
148. Брицке, М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
149. Thomas, R. Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy). – Marcel Dekker, 2004.

150. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю.А.Золотова/(отв.ред. Л.К.Шпигун); ИОНХ РАН.-М.Наука, 2007, -391 с.
151. H. Kaiser Zur Definition von Selektivität, Spezifität und Empfindlichkeit von Analysenverfahren.// Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 17. VII. 1972, Volume 260, Issue 3, pp 252-260
152. Ю.В.Антонова, В.А.Бухряков, О.И.Лямина, Ю.А.Карпов, Т.А.Куприянова, М.Н.Филиппов. Прямое рентгенофлуоресцентное определение платины и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №12, Т.79, 2013, С.6-9
153. Постановление Правительства Российской Федерации № 442 от 17 июля 2003 г. «О трансграничном перемещении отходов» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 27.11.2006 № 718, от 14.12.2006 № 767, от 30.12.2006 № 839, от 26.01.2007 № 50, от 30.12.2008 № 1079, от 14.02.2009 № 108, от 08.12.2010 № 1002, от 15.02.2011 № 78).
154. Об отходах производства и потребления: федер. закон Рос. Федерации от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ.
155. Федеральный закон ФЗ-102 «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 г.
156. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты..-М.:Наука, 2003.-236 с.
157. Carter S., Fisher A.S., Goodall P. S., Hinds M. W., Lancaster S., Shore S. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials / J. Anal. At. Spectrom. 2010. Vol. 25. P. 1808-1858.
158. Becker J. S., Dietze H.-J.. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials / Int. J. of Mass Spectrometry. 2003. Vol.228. P.127–150.
159. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-

- спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме / Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1106-1117.
160. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / ed. by A. Montaser, New York.: Wiley-VCH. 1998. 964 p.
161. Taylor H.E. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques. San Diego: Academic Press, 2001. 294 p.
162. De Laeter J.R. Applications of Inorganic Mass Spectrometry / John Wiley & Sons, 2001. 474 p.
163. ICP Mass Spectrometry Handbook / Ed. by Nelms S.M., Oxford (UK), Carlton (Australia) Blackwell Publishing Ltd., CRC Press 2005. 485 p.
164. Mora J., Maestre S., Hernandis V., Todolí J.L. Liquid-sample introduction in plasma spectrometry. Trends in Analytical Chemistry. 2003. Vol. 22. № 3. P. 123-132.
165. Суриков В.Т. Стандартные концентрические пневматические распылители для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2007. Т.11. № 4. С.211-241.
166. Суриков В.Т. Пневматические распылители с пересекающимися потоками для аналитической спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2010. Т.14. №3. С.108-156.
167. E. Hoffmann, V. Stroobant. Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3rd Edition. Paperback. 2007.- 502 p.
168. Tanner S. D., Baranov V. I., Bandura D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review / Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. № 9. P. 1361-1452.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю и наставнику чл.-корр. РАН 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. Отдельную огромную благодарность автор выражает своим коллегам-аналитикам из ИХВВ РАН.