

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»

На правах рукописи



Кошель Елизавета Сергеевна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Барановская В.Б.

Москва – 2018

Оглавление

Введение	6
Глава 1 Аналитический контроль редкоземельных металлов и их оксидов – актуальность, текущее состояние и направления совершенствования	11
1.1 Общие сведения о редкоземельных металлах	11
1.1.1 Химическая характеристика редкоземельных металлов	11
1.1.2 Минеральные запасы и производство редкоземельных металлов	12
1.1.3 Области применения редкоземельных металлов и их оксидов	14
1.1.4 Требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов.....	17
1.2 Методы аналитического контроля редкоземельных металлов и материалов на их основе	19
1.2.1 Современные методы аналитической химии редкоземельных металлов и их оксидов	19
1.2.2 Стандартные методы анализа редкоземельных металлов и их оксидов	30
1.3 Метод дугового атомно-эмиссионного анализа.....	33
1.3.1 Принципы метода, аналитические возможности и современная аппаратура	34
1.3.2 Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и материалов на их основе – прошлое и настоящее	39
1.4 Заключение к главе 1	45
1.5 Постановка задачи исследования	46
Глава 2 Общий методический подход к дуговому атомно-эмиссионному анализу чистых редкоземельных металлов и их оксидов	48
2.1 Выбор объектов исследования	48
2.2 Физико-химические особенности дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	48
2.3 Методические особенности инструментального дугового атомно-	

эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	52
2.4 Методические особенности химико-спектрального анализа редкоземельных металлов и их оксидов	53
2.5 Оценка метрологических характеристик и разработка методик дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	54
Глава 3 Исследование аналитических возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов	56
3.1 Используемая аппаратура, реактивы и материалы	56
3.1.1 Аппаратура	56
3.1.2 Реактивы и материалы	58
3.2 Исследование влияния условий проведения анализа и параметров спектрометра на аналитический сигнал	59
3.2.1 Исследование влияния основы оксидов РЗМ на кинетику испарения примесей	60
3.2.2 Исследование влияния графитового порошка на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий	63
3.2.3 Исследование влияния различных носителей на кинетику парообразования примесей	69
3.2.4 Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал	74
3.2.5 Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал	77
3.2.6 Исследование динамики поступления примесей в плазму дугового разряда	81
3.2.7 Исследование влияния межэлектродного расстояния на аналитический сигнал	85
3.2.8 Выбор аналитических линий	86
3.3 Оценка пределов обнаружения и определения примесей	89

Глава 4 Исследование аналитических возможностей дугового химико-атомно-эмиссионного анализа чистых оксидов редкоземельных металлов	93
4.1 Характеристика сорбента	94
4.2 Условия проведения сорбционного концентрирования	94
4.2.1 Зависимость степени извлечения примесных элементов от кислотности раствора	94
4.2.2 Кинетика извлечения примесных элементов	96
4.3 Получение сорбционного концентрата для последующего дугового атомно-эмиссионного анализа	98
4.4 Выбор условий проведения дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата	100
Глава 5 Разработка методик спектрального и химико-спектрального дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов	106
5.1 Методика прямого атомно-эмиссионного определения примесей в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах	106
5.2 Методика химико-атомно-эмиссионного определения примесей в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах	119
Глава 6 Применение дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества высокочистых нанодисперсных оксидов европия и гадолиния	120
6.1 Применение дугового атомно-эмиссионного анализа для входного контроля исходного сырья	121
6.1.1 Качественный дуговой атомно-эмиссионный анализ исходных оксидов европия и гадолиния (идентификация)	121
6.1.2 Входной контроль исходных оксидов европия и гадолиния	124
6.2 Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксидов европия и гадолиния на стадии очистки	126
6.3 Дуговой атомно-эмиссионный анализ прекурсоров – нитратных солей европия и гадолиния	128

6.4 Дуговой атомно-эмиссионный анализ нанодисперсных оксидов европия и гадолиния	130
Выводы	134
Список литературы	136
Приложение А Методика дугового атомно-эмиссионного определения алюминия, висмута, кадмия, кальция, церия, хрома, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, гольмия, железа, лантана, свинца, лютеция, магния, марганца, неодима, никеля, празеодима, самария, тербия, тулия, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, сурьмы, молибдена, кобальта, кремния, теллура, олова, титана в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах	152
Приложение Б Методика дугового химико-атомно-эмиссионного определения мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах	180

Введение

Важная парадигма XXI века состоит в том, что технический прогресс без редкоземельных металлов (РЗМ) невозможен. РЗМ имеют стратегическое значение для всех развитых стран мирового сообщества. Без них не обходится современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика. Мировые цены на редкоземельные металлы и их оксиды нестабильны и зависят от основных поставщиков, первым из которых является Китай, ставший в настоящее время в этой сфере сырьевым монополистом. Однако общая тенденция есть всегда – области применения и цена на материал напрямую зависят от его чистоты. В связи с этим контроль химического состава – неотъемлемая часть производства и потребления РЗМ и материалов на их основе.

Исторически от открытия редкоземельных элементов и до конца прошлого века большую роль в анализе РЗМ играла дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия (ДАЭС). Однако, требования как к промышленному получению индивидуальных РЗМ, так и их селективному определению привели к тому, что ДАЭС потеснили методы с растворением проб: масс-спектрометрия (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Свой вклад в этот процесс внесло несовершенство спектральной аппаратуры, отсутствие информатизации процесса дугового анализа. Ситуация кардинальным образом изменилась с появлением линейки новых спектрометров с фотодиодной регистрацией и многоканальным анализатором эмиссионных спектров, а также с использованием стабильных дуговых генераторов, компьютерных технологий и программного обеспечения для управления спектральным оборудованием и обработки полученной информации. Усовершенствование приборной базы позволяет открыть новые возможности в дуговом атомно-эмиссионном анализе редкоземельных металлов и их оксидов.

В настоящее время актуальным в аналитическом контроле РЗМ и их оксидов является расширение круга определяемых примесных элементов и увеличение чувствительности анализа. Для этого необходимо решение методических задач, обусловленных многолинейчатостью спектров практически всех РЗМ, широким кругом определяемых элементов, обладающих различными физико-химическими свойствами. При этом необходимо подобрать компромиссные условия возбуждения атомов (ионов) более чем 30 элементов, рассмотреть возможные варианты очистки аналитических сигналов примесных элементов от матричного и межэлементного воздействия. В связи с этим, особенно остро встает вопрос о разработке усовершенствованных методик дугового атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов, включающих как прямое определение примесных элементов, так и комбинирование инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов, их гармонизации с возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением.

Цель и задачи исследования.

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

В рамках поставленной цели предусмотрено решение следующих **задач**:

- изучить особенности РЗМ как объекта анализа;

- исследовать процесс испарения примесей в различных оксидах РЗМ;
- изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы, разработать способы уменьшения мешающего матричного влияния;
- выбрать условия анализа и параметры спектрометра для разработки универсальных дуговых атомно-эмиссионных методик анализа;
- исследовать и разработать инструментальный метод определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в оксидах РЗМ;
- исследовать возможности группового концентрирования примесей посредством сорбции и выбрать условия их количественного определения в сорбате;
- разработать и аттестовать атомно-эмиссионные и химико-атомно-эмиссионные методики анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов с улучшенными метрологическими характеристиками;
- внедрить разработанные методики в практику Испытательного аналитико-сертификационного центра Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Научная новизна

1. Выявлено и исследовано влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения редкоземельных и нередкоземельных примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.
2. Предложены и реализованы способы минимизации мешающего матричного влияния и снижения пределов определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.
3. Предложен и разработан способ высокочувствительного определения примесей с предварительным сорбционным концентрированием.

Теоретическая и практическая значимость

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

2. Систематизированы экспериментальные данные по кинетике изменения интенсивности аналитических линий определяемых элементов, обосновано применение спектрального буфера и носителей при определении редкоземельных и редкоземельных примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.

3. Найдены условия проведения анализа оксидов иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия, позволяющие определять редкоземельные и редкоземельные примеси с улучшенными метрологическими показателями.

4. Разработан способ группового сорбционного выделения и концентрирования примесей.

5. Разработаны и аттестованы методики:

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

– методика химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Sb, Cu, Te в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах в диапазоне $5 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %.

Положения, выносимые на защиту

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

2. Результаты исследования возможностей современного дугового атомно-эмиссионного анализа применительно к контролю качества чистых редкоземельных металлов и их оксидов.

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

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

5. Аттестованные методики дугового атомно-эмиссионного и химико-атомно-эмиссионного анализа примесного состава иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов.

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

Глава 1 Аналитический контроль редкоземельных металлов и их оксидов – актуальность, текущее состояние и направления совершенствования

1.1 Общие сведения о редкоземельных металлах

1.1.1 Химическая характеристика редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы (РЗМ) – одна из уникальных групп элементов в современной химии, объединившая в себе 17 элементов (скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) побочной подгруппы III периода Периодической системы Д.И. Менделеева.

Все они обладают близкими химическими и физическими свойствами и в природных условиях встречаются совместно. Причина сходства и в то же время особенностей свойств РЗМ и их соединений заключается в электронной структуре. Для электронных оболочек РЗМ характерно последовательное заполнение 4f-оболочки, которое начинается после лантана и заканчивается у лютеция. Согласно правилу максимальной мультипликативности, заполнение 4f-уровня у редкоземельных элементов (РЗЭ) происходит так, что у первых семи элементов (от Ce до Gd) спины электронов параллельны, а у последующих элементов от (Tb до Lu) спины антипараллельны. Такой порядок заполнения электронами 4f-уровня является физической основой деления группы РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы.

Редкоземельные элементы чаще всего проявляют степень окисления +3, однако в особых условиях некоторые РЗЭ способны проявлять другую, «аномальную» валентность: +4 для церия, празеодима и тербия; +2 для самария, европия и иттербия. При нагревании в атмосфере кислорода лантаноиды загораются, образуя оксиды. Сродство к кислороду понижается с возрастанием порядкового номера. Растворяются в серной и соляной кислотах любой концентрации, а также в концентрированной азотной кислоте. Щелочи на них не действуют даже при нагревании. С галогенами взаимодействуют при сравнительно высокой температуре; интенсивность взаимодействия уменьшается

от фтора к йоду. Редкоземельные металлы – хорошие восстановители; восстанавливают многие оксиды до металла [1-3].

1.1.2 Минеральные запасы и производство редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы относительно широко распространены в земной коре, однако при этом редко встречаются в концентрациях, подходящих для их добычи. Основными источниками РЗМ являются минералы бастнезит, монацит, лопарит (преобладают элементы цериевой группы), а также ксенотим, эвксенит (преобладают элементы иттриевой группы). Массовая доля оксидов РЗМ в этих минералах составляет: в бастнезите – 70-75 %, в монаците – 55-60 %, в ксенотиме – 55-62 %, в лопарите – 30-35 %, в эвдиалите (2,3-2,7 %) и апатите (до 1,5 %). На долю бастнезитовых и монацит-бастнезитовых руд приходится около 80 % всех запасов РЗМ [4-7].

Рынок РЗМ является одним из самых молодых и быстроразвивающихся. Объем производства и потребления за последние 50 лет увеличился в 25 раз. Прогнозируется что к 2020 г. спрос вырастет еще в 1,5 раза и составит порядка 180-200 тыс. т/год [8]. Монополистом на мировом рынке РЗМ, в значительной мере, является Китай. Доля Китая в мировой добыче РЗМ составила в 2016 году 83,2%. Кроме Китая в 2016 году РЗМ добывали Австралия с долей 11%, Индия, Малайзия, Вьетнам, Тайланд, Бразилия и Россия. Общий мировой объем добычи редкоземельных металлов в 2016 году оценивается в 126 тыс. тонн [9]. Ключевыми потребителями РЗМ являются страны с развитым высокотехнологическим сектором экономики: Китай (54 %), Япония и Южная Корея (24 %), Германия и Франция (13 %), США (8%) [10].

Россия находится на втором месте по запасам РЗМ в мире – 19 млн. тонн (17% мировых запасов). Основные запасы РЗМ России находятся в трех регионах страны: Мурманской области (более 40 % запасов РЗМ содержится в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы, 25,6 % запасов РЗМ в лопаритовых рудах

Ловозерского месторождения), Республике Саха (Якутия) (16,7 % запасов РЗМ содержится в карбонатитовых рудах Селигдарского и Томторского месторождения), Иркутской области (6 % российских запасов РЗМ в апатит-ниобиевом Белозиминском месторождении). Однако подавляющая часть запасов РЗМ заключена в месторождениях, в рудах которых РЗМ является попутными компонентами. В настоящее время в России потребление составляет в лучшем случае 1-2 тыс. тонн в год (0,5-1% общемирового производства, по данным 2015 года), предпринимаются попытки наладить собственную промышленность, заявлена политика импортозамещения [11-13].

Сегодня в России действует государственная программа «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», рассчитанная до 2020 года. Разрабатываются новые подходы и пути оптимизации процессов добычи и переработки рудных месторождений РЗМ. Помимо этого интерес вызывают технологии переработки фосфогипса (побочный продукт при производстве минеральных удобрений). Перспективность данного направления заключается в том, что с одной стороны, можно получать гипс, который может быть использован в строительстве и редкоземельные металлы: тербий, диспрозий, самарий и гадолиний, а с другой стороны, решить экологическую проблему, которая заключается в возможности утилизировать техногенные отходы. В отвалах промышленных предприятий России накоплено около 320 миллионов тонн фосфогипса, в которых содержится около 800 тысяч тонн редкоземельных металлов [14-16].

Производство и потребление РЗМ ориентировано на выпуск чистых металлов или их групп согласно общепринятой классификации. Получение, разделение и очистка РЗМ из минералов – сложный и многоступенчатый процесс, включающий в себя совокупность химических и физико-химических методов. Выбор конкретной технологической схемы зависит от исходного сырья, имеющихся ресурсов, времени, необходимой степени чистоты получаемых РЗМ. Для разделения РЗМ применяют жидкостную экстракцию, ионный обмен и

дробное осаждение. В настоящее время экстракционные методы являются основными в схемах разделения РЗМ. Ионообменная хроматография – дополнительный метод, используемый для получения преимущественно тяжелых РЗМ высокой степени чистоты. «Классические» методы дробного осаждения и кристаллизации сейчас практически не используются. Современные тенденции потребления не стоят на месте, требуя, в конечном счете, получение индивидуальных химически чистых и особо чистых РЗМ. Вакуумная, зонная, электронно-лучевая плавки, экстракция, дистилляция, электроперенос в твердом состоянии, сорбция на веществах с развитой удельной поверхностью – лишь малая часть методов очистки, применяемых в производстве чистых и особо чистых редкоземельных металлов [3,17].

1.1.3 Области применения редкоземельных металлов и их оксидов

Научный прогресс в технологиях получения чистых и высокочистых редкоземельных металлов и материалов на их основе и выявление их уникальных свойств определили широкое применение в различных важнейших областях науки и техники. В настоящее время РЗМ и материалы на их основе нашли свое применение в различных технологических процессах и производствах: для получения специальных сплавов, люминофоров, полупроводников, различных электронных устройств, ядерной техники, керамики и оптических стекол, катализаторов в нефтехимических процессах, полировальных порошков и так далее. (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Основные сферы использования индивидуальных РЗМ в производстве [18]

РЗМ	Область применения
Скандий	Высокопрочные сплавы, электронно-лучевые трубки, люминофоры
Иттрий	Конденсаторы, люминофоры, микроволновые фильтры, стекла, кислородные сенсоры, радары, лазеры, сверхпроводники

Продолжение Таблицы 1.1

Лантан	Стекла, керамика, автомобильные катализаторы, люминофоры, пигменты, аккумуляторы
Церий	Полировальные порошки, керамика, люминофоры, стекла, катализаторы, пигменты, мишметалл, УФ-фильтры
Празеодим	Керамика, сверхпроводники, стекла, пигменты
Неодим	Постоянные магниты, катализаторы, ИК-фильтры, пигменты для стекла, лазеры
Прометий	Источники для измерительных приборов, миниатюрные ядерные батареи, люминофоры
Самарий	Постоянные магниты, микроволновые фильтры, атомная промышленность
Европий	Люминофоры, сверхпроводники, сплавы черной и цветной металлургии
Тербий	Люминофоры
Диспрозий	Люминофоры, керамика, атомная промышленность
Гольмий	Керамика, сверхпроводники, лазеры, атомная промышленность
Эрбий	Керамика, красители для стекла, оптические волокна, лазеры, атомная промышленность
Иттербий	Металлургия, химическая промышленность
Лютеций	Монокристаллические сцинтилляторы
Тулий	Электронно-лучевые трубки, медицина
Гадолиний	Медицина, керамика, стекла, лазеры

Все без исключения РЗМ проявляют высокое химическое сродство к неметаллическим примесям, в связи с этим эффективно применяются в качестве раскислителей и десульфаторов различных сталей и сплавов [19-20]. Церий и мишметалл благоприятно влияют на структуру стали, повышая ее прочность и коррозионную устойчивость, а также жидкотекучесть и обрабатываемость [21-22]. Жаропрочные магниевые сплавы РЗМ применяются для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, управляемых снарядов и оболочек искусственных спутников Земли [23]. Неодим и самарий обладают уникальными природными магнитными свойствами, с их помощью создают магниты большой мощности, которые используют в самых разнообразных сферах: компьютеры, связь, информатика, автомобильная промышленность, электротехника и медицина [10,24].

В стекольной промышленности РЗМ применяются для окрашивания и обесцвечивания стекла, а также для изготовления специальных стекол [25]. В частности, церий используется для изготовления стекол, защищающих от излучения в ядерных реакторах. Весьма перспективно применение РЗМ в

производстве керамики для ракето- и авиастроения. Оксиды РЗМ нашли широкое применение в качестве абразивных материалов для полировки листового и зеркального стекла, телевизионных трубок, биноккулярных линз, прецизионных оптических стекол, объективов киносъёмочных аппаратов и т.д [26-27].

Крупной сферой потребления РЗМ является производство различных видов катализаторов. Оксид церия необходим для улучшения характеристик каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей. [28-29]. РЗМ используются для поддержания различных каталитических реакций углеводородов в нефтеперерабатывающей промышленности и производстве пластмасс. Церий и лантан применяются в катализаторах для каталитического крекинга в псевдооживленном слое, содержащих цеолиты, в процессе переработки сырой нефти в нефтепродукты [30-31].

Важной областью применения РЗМ иттриевой группы является производство люминесцирующих материалов, или люминофоров. Электронная структура атомов редкоземельных элементов обеспечивает их особую эффективность при высокоэнергетическом возбуждении катодными лучами, гамма-лучами, рентгеновским или ультрафиолетовым излучением с целью получения узкополосного люминесцентного свечения в видимой области спектра [32].

Одна из относительно новых областей применения редкоземельных элементов – ядерная техника. Некоторые изотопы гадолиния, самария и европия обладают очень высоким сечением захвата тепловых нейтронов, в связи с этим, успешно применяются в регулирующих стержнях атомных реакторов, а металлический иттрий, имеющий небольшое сечение захвата тепловых нейтронов и не вступающих во взаимодействие с расплавленным ураном, служит конструкционным материалом для атомных реакторов [11,33].

Редкоземельные металлы поистине верно называют «витаминами промышленности». Каждый день из разных точек мира появляется новая информация об инновационных разработках, связанных с применением РЗМ. Сферы потребления расширяются, возможности использования далеко не

исчерпаны. Любое применение РЗМ подразумевает использование веществ с четко заданными уровнями химической чистоты. Примесный состав сильно влияет на свойства получаемых веществ и материалов, поэтому даже незначительное превышение допустимых значений делает материал негодным к целевому применению.

1.1.4 Требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов

Редкоземельная продукция достаточно широко представлена разнообразием форм химических соединений. На мировом рынке пользуются спросом, как металлы, так и различные соединения РЗМ (оксиды, мишметаллы, хлориды, фториды, карбонаты, нитриды, ацетаты и др.). Редкоземельная продукция относится к малотоннажному производству. С этим, в большей степени, связано практическое отсутствие стандартов, регламентирующих химический состав, физические характеристики материала, методы испытания, правила приемки, упаковки, транспортировки и хранения.

В большинстве случаев редкоземельная продукция производится под конкретного заказчика, а химические и физические характеристики материала изложены в условиях договора. Уровень чистоты РЗМ по данным каталогов иностранных фирм 99,999 %, лишь для некоторых оксидов (иттрий, скандий, празеодим, неодим) максимальная степень чистоты составляет 99,9995 %. В основном в них контролируется содержание примесей распространенных элементов (алюминия, кальция, меди, железа, магния, кремния) на уровне 10^{-3} % масс. и редкоземельных примесей не более 10^{-2} % масс [34].

В России производство редкоземельной продукции регламентировано отраслевыми стандартами [35-52]. Данные технические условия имеют небольшую номенклатуру выпускаемых марок, и регламентируют контроль достаточно узкого круга примесей. Контролируются редкоземельные примеси, но не все, а лишь элементы той подгруппы, в которую входит анализируемый редкоземельный металл (оксид). Для цериевой группы контролируется

содержание лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, для иттриевой подгруппы – гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулий, иттербий, лютеция (на уровне содержаний $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс). Также контролируются редкоземельные примеси: Fe, Ca, Cu, Si, Cl (содержание $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ % масс.), реже для более химически чистых марок V, Mn, Cr, Co, Ni, Ti, S, F (содержание $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % масс.). В настоящее время во многих странах принята оценка чистоты материала по содержанию основного вещества, определяемого как разница между 100 % и суммой примесных элементов, выраженная, как правило, в процентах по массе (% масс.) [53].

Уровень мировых цен на редкоземельные металлы и их соединения задает сырьевой монополист – Китай. Цена на материал зависит от разных факторов и составляющих, но в первую очередь обуславливается его чистоты. В таблице 1.2 приведены несколько редкоземельных материалов, которые наиболее ярко характеризуют эту зависимость, цены приведены в US \$, согласно данным Stanford Materials Corporation [54].

Таблица 1.2 – Зависимость цены материала от его чистоты [54]

Материал	Цена, US \$		
	99,9 %	99,99 %	99,999 %
Sc	7,1/g	7,65/g	10,64/g
Sc ₂ O ₃	1,3/g	1,88/g	2,82/g
Y ₂ O ₃	83,00/kg	85,00/kg	89,00/kg
Pr ₆ O ₁₁	56,50/kg	256,00/kg	1660,00/kg
Eu	1980,00/kg	2240,00/kg	-
Eu ₂ O ₃	450,00/kg	524,00/kg	-
Dy	216,00/kg	365,00/kg	-
Dy ₂ O ₃	168,00/kg	735,00/kg	1980,00/kg
Er	562,50/kg	624,20/kg	-
Er ₂ O ₃	82,00/kg	246,00/kg	526,00/kg
Tm	8,42/g	11,50/g	-
Tm ₂ O ₃	1,82/g	1,98/g	32,50/g
Yb ₂ O ₃	160,00/kg	198,00/kg	274,00/kg
Lu	5,89/g	6,88/g	-
Lu ₂ O ₃	-	1,98/g	3,20/g

В связи с этим контроль химического состава – важная и неотъемлемая часть производства и потребления РЗМ и материалов на их основе. Для

достоверной оценки качества РЗМ-продукции применяют весь арсенал современных аналитических методов анализа. Однако большинство из них не имеют необходимого метрологического обеспечения, либо были разработаны более 40 лет назад и не отвечают современным требованиям.

1.2 Методы аналитического контроля редкоземельных металлов и материалов на их основе

Анализ РЗМ и материалы на их основе, начиная от истоков открытия и исследования первых разделенных редкоземельных оксидов визуальным методом и заканчивая современным состоянием аналитической науки и техники, остается одним из наиболее трудоемких и сложных в аналитической химии. Стабильный интерес к проблеме определения РЗМ в различных объектах, подтверждается большим числом обзорных публикаций, посвященных данной тематике [55-61]. Однако, в большей степени они рассматривают широкий круг объектов, а проблемы и методы анализа самих РЗМ и материалов на их основе описаны второстепенным образом.

1.2.1 Современные методы аналитической химии редкоземельных металлов и их оксидов

Флагманами среди методов анализа РЗМ и материалов на их основе являются методы, требующие перевода пробы в раствор: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Наряду с прямыми методиками анализа, большую роль играют химико-спектральные и химико-масс-спектральные методики с предварительным разделением и концентрированием примесей, включающие в себя разнообразные варианты экстракции и хроматографического разделения. Сводная информация по методам анализа РЗМ и материалов на их основе, начиная с 2000 года, представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Современные методы и подходы к анализу РЗМ и материалов на их основе

Объект	Метод	Определяемые элементы	Особенности методики	Метрологические показатели методики	Литература
Pr ₆ O ₁₁	ИСП-МС	Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	Матрицу празеодима отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенной фазой, в качестве модификатора использовали лаурилсульфонат натрия.	C _н = 1 мкг/г; ОСКО = 2 – 5 %	63
Eu ₂ O ₃	ИСП-МС	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu	В работе оптимизированы рабочие параметры прибора, исследованы спектральные помехи и матричные эффекты. В качестве внутреннего стандарта выбраны Ga и Rh.	C _н = 0,013 – 0,085 нг/мл	64
Er ₂ O ₃	ИСП-МС	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu	В работе спектральные помехи устранены за счет корректировки разрешение квадрупольного масс-анализатора с 0,7 до 0,3 а.е.м. Для учета матричного эффекта использовали внутренний стандарт In.	C _н = 0,009 – 0,025 мг/г; ОСКО = 2,5-6,7 %	65
La ₂ O ₃	ИСП-МС	Ce, Nd, Pr, Sm	Матрицу лантана от церия отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы использовали 2-этилгексил водорода 2-этилгексильный эфир фосфиновой кислоты, подвижной – HNO ₃ .	C _н < 1 мкг/г; ОСКО < 10 %	66
Nd ₂ O ₃	ИСП-МС	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu	Определено оптимальное содержание Nd ₂ O ₃ в растворе, при котором не происходит подавление сигнала от примесей. Для количественного определения использован метод добавок.	C _н = 1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻⁵ % масс.	67
La ₂ O ₃	ИСП-МС	Sc, Y, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Матрицу лантана отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенной фазой, в качестве модификатора использовали лаурилсульфонат натрия.	C _н = 0,5 – 12 пг/мл, ОСКО = 2 – 5 %	68
Nd ₂ O ₃	ИСП-МС	Sc, Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,	Матрицу неодима отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с обращенной фазой, в качестве модификатора использовали лаурилсульфонат натрия.	C _н = 0,8 – 10 нг/г; ОСКО = 2 – 5 %	69
Sm ₂ O ₃	ИСП-МС	Y, La, Ce, Nd, Pr, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Матрицу самария отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, в качестве модификатора использовали лаурилсульфонат натрия.	C _н = 0,2 – 10 нг/г; ОСКО = 0,9 – 1,5 %	70

Продолжение Таблицы 1.3

Sm ₂ O ₃	ИСП-МС	La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu и Y, определяли без отделения матрицы Sm, в качестве внутреннего стандарта использовали In. Dy, Ho, Er, Tm и Yb, проводили после полного удаления матрицы Sm экстракционно-хроматографическим методом с помощью водородэтилгексилового эфира фосфиновой кислоты.	C _н = 0,01 – 0,07 мкг/г; ОСКО = 2 – 3,2 %	71
Er ₂ O ₃ , EuI ₂ , Dy	ИСП-МС	Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te	Исследованы аналитические возможности метода МС-ИСП с предварительным экстракционным или экстракционно-хроматографическим отделением примесей. Для отделения примесных элементов использовали их экстракцию триоктилфосфиноксидом в дихлорэтаноле из солянокислых сред и реэкстракцию щавелевой кислотой.	C _н = 0,001 – 0,1 мкг/г	72
Y ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , Nd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	ИСП-МС	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu	Растворение пробы проводили в HNO ₃ . Примеси определяли с использованием одной серии стандартных растворов. Оптимальная концентрация матричного элемента в исходных растворах 100 мг/л. В качестве внутреннего стандарта использовали In.	C _н = 1 – 21 нг/л; ОСКО = 2,9 – 7,8 %	73
La ₂ O ₃	ИСП-МС-ЭТА	Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Предложен метод МС-ИСП с электротермической атомизацией. В качестве химического модификатора использовали политетрафторэтилен. Исследованы масс-спектральные помехи и матричные эффекты La. Проведено сравнение матричных эффектов при МС-ИСП-ЭТА и обычном пневматическом распылении, а также МС-ИСП-ЭТА и АЭС-ИСП-ЭТА.	C _н = 0,5 – 7,5 нг/л; ОСКО = 7 – 12 %	74
Pr ₆ O ₁₁ , Er ₂ O ₃	ИСП-МС-ЭТА	Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Предложен метод МС-ИСП с электротермической атомизацией. В качестве хелатирующего реагента использовали дипивалоилметан.	C _н = 0,2 – 0,7 нг/л; ОСКО = 2,4 – 7,7 %	75
Nd, Sm, Eu и их соединения	МС-ИСП	Dy, Ho, Tm, Er, Yb, Lu	Для уменьшения спектральных помех от оксидных и гидроксидных ионов основы использовали двухзарядные ионы определяемых элементов. Данный прием позволяет снизить ПО в неодиме Dy и Ho, в самарии Ho, Tm, Er, в европии Tm на 1-2 порядка.	C _н = 1,7 – 50 мкг/г	76
Nd, Eu, Sm, Gd, Dy, Er	МС-ИСП	Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re	Для подавления оксидных, гидроксидных и гидридных спектральных наложений, возникающих при анализе образцов РЗМ в работе использовали реакционно-столкновительную ячейку. Это позволило снизить значения фоновых концентраций от гидридных матричных ионов в несколько раз и от оксидных и гидроксидных матричных ионов более чем на два порядка величины.	C _н = 5,2 · 10 ⁻³ – 10 ⁻⁷ %	77

Продолжение Таблицы 1.3

Sc, Y, и их оксиды	АЭС-ИСП, МС-ИСП	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr	Выбраны наиболее свободные от наложений аналитические линии и изотопы определяемых элементов. Изучено влияние на аналитический сигнал определяемых примесей матричного элемента. Показана возможность одновременного определения редкоземельных примесей (РЗП) и нередкоземельных примесей (НРЗП) с высокой чувствительностью и без дополнительной стадии химического преобразования проб.	ИСП-АЭС: $C_H = 1 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-3} \% \text{ масс.}$, $\Delta = 5 - 20 \% \text{ отн.}$; ИСП-МС: $C_H = 1 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4} \% \text{ масс.}$, $\Delta = 5 - 15 \% \text{ отн.}$	78
Нанопорошки Nd:Y ₂ O ₃	АЭС-ИСП	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V и Zn	Выбрано оптимальное содержание матричных элементов в пробе (~1 %). Значительные матричные помехи учтены применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких по матричному составу растворам проб.	$C_H = 10^{-5} - 10^{-4} \% \text{ масс.}$	79
Соединения Eu, Y, La	АЭС-ИСП	Al, Mg, Fe, Ca, Ni, Y, Dy, Yb, Mn, Cr, Cu, Zn, Ti, V, Mo, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Lu, Sm, Eu, Zr, T	Оптимизирована мощность плазмы (950 Вт), обоснован выбор аналитических линий определяемых примесей и концентраций матричного элемента (500 мкг/мл).	$C_H = 10^{-6} - 10^{-3} \% \text{ масс.}$ $\Delta < 25 \%$	80
Sc, Y, Gd, Nd, Sm, Eu, Dy, Er и их оксидах	АЭС-ИСП, МС-ИСП	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, V, Zn	Выбраны наиболее свободные от наложений аналитические линии и изотопы определяемых элементов. Изучено влияние на аналитический сигнал определяемых примесей матричного элемента. Для контроля правильности и метрологической оценки показателей точности разработанной методики использовали модельные растворы, а также сопоставление с результатами анализа проб известного состава.	$C_H = 10^{-5} - 10^{-3} \% \text{ масс.}$ $\Delta = 5 - 20 \% \text{ отн.}$	81
Y ₂ O ₃	АЭС-ИСП	Al, Bi, Cr, Fe, Si, As, Be, Co, Cu, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc, Yb	Разработана методика анализа чистого Y ₂ O ₃ методом АЭС-ИСП с предварительным концентрированием примесей из нитратного раствора пробы сосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия.	$C_H = 10^{-7} - 10^{-4} \% \text{ масс.}$	82

Продолжение Таблицы 1.3

Gd	АЭС-ИСП	Ag, B, Cd, Dy, Eu, Sm	Экстракционно-хроматографическое отделение основы с моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфиновой кислоты (PC-88A) в качестве подвижной фазы и адсорбирующей смолой XAD-16 в качестве стационарной фазы.	ОСКО = 1,0 – 15,4 %	83
Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃	АЭС-ИСП	La, Ce, Nd и Y	Разработан чувствительный и быстрый он-лайн метод определения La, Ce, Nd и Y АЭС-МП в сочетании с предварительным концентрированием на ионообменных смолах (катионообменные смола содержащая активные группы —SO ₃ H (Type 732) и анионообменный смола N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻ (Type 717). Степень извлечения примесей 95,1–104,8%.	C _н = 0,78 – 2,02 мкг/л; ОСКО = 1,54 – 4,95 %	84
CeO ₂	АЭС-ИСП-ЭТА	Y, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Матрицу церия отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы использовали смолу 2-этилгексил водорода 2-этилгексильный эфир фосфиновой кислоты, подвижной – HNO ₃) с последующим АЭС-ИСП с электротермическим испарением.	C _н = 0,8 – 36 нг/мл	85
La ₂ O ₃	АЭС-ИСП-ЭТА	Y, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Матрицу лантана отделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (в качестве неподвижной фазы использовали смолу 2-этилгексил водорода 2-этилгексильный эфир фосфиновой кислоты, подвижной – HNO ₃) с последующим АЭС-ИСП с электротермическим испарением.	C _н = 0,8 – 48 нг/мл	86
Оксиды РЗМ	ЛЮМ	Tb	Методика основана на измерении интенсивности полос спектра люминесценции Tb в комплексе с метилэтиловым эфиром сульфосалициловой кислоты. Подобраны оптимальные условия комплексообразования.	C _н = n·10 ⁻⁸ – n·10 ⁻¹² г/мл	95
Оксиды РЗМ	ЛЮМ	Eu	Методика основана на люминесцентной реакции красного цвета европия в комплексе с метилэтиловым эфиром сульфосалициловой кислоты в мицеллярной среде. Подобраны оптимальные условия комплексообразования.	C _н = n·10 ⁻⁸ – n·10 ⁻¹² г/мл	96
Y ₂ O ₃	ЛЮМ	Eu	Методика основана на люминесцентной реакции европия в комплексе с N,N',N''-три-(2,4-дигидроксиацетофенон) - триаминотриэтиламинол. Подобраны оптимальные условия комплексообразования	C _н = 4,5·10 ⁻¹² моль/г	97
La(CH ₃ COO) ₃	ЛЮМ	Gd	Разработан кинетический люминесцентный метод на основе реакции каталитического влияния Gd (III) на окисление сафрона Т пересульфатом калия в ацетатном буферном растворе.	C _н = 7,27·10 ⁻⁴ мкг/мл	98
Концентраты РЗМ	РФА	Y ₂ O ₃	Для уменьшения влияния общего состава пробы на интенсивность аналитической Kα- линии пробу концентрата разбавляли Ta ₂ O ₅ (1:9).	ОСКО = 1,13%	100

Продолжение Таблицы 1.3

Технологические растворы РЗМ	РФА	Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Pr ₆ O ₁₁ , CeO ₂ , La ₂ O ₃ , BaO	Разработаны два способа рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ и бария по способу двойного внутреннего стандарта (по длинам волн и массовым коэффициентам поглощения).	_____	101
Sc	НАА	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mn, Cu, Co, Cr, Zn	Матрицу скандия отделяли с помощью сорбционного концентрирования примесей. В работе применяли колонки с ионообменными смолами Dowex 1X8 (в качестве элюента использовали смесь азотной кислоты и метанола) и Dowex 50X8 (в качестве элюента использовали смесь соляной кислоты и ацетона) для разделения РЗП и НРЗ соответственно. Адсорбцию разделенных примесей проводили на Dowex 50X8. Гранулы смолы после фильтрации и сушки подвергали анализу.	$C_H \sim 1 \cdot 10^{-6} \% \text{ масс.}$	105
Смесь РЗМ	СФМ	Pr	В качестве реагента для спектрофотометрического определения Pr предлагается ципрофлоксацин.	$C_H = 0,56 \text{ мкг/см}^3$	108
Концентраты РЗМ	АЭС-ТР	Y ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃	Показана возможность определения оксидов РЗМ в смеси. В качестве проводящего материала выбран медный порошок, который смешивали с пробой в соотношении (1:9).	ОСКО = 4 – 5 %	109
Смесь РЗМ	ЛИЭС	CeO ₂ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃	Выбраны оптимальные условия регистрации аналитического эмиссионного сигнала по соотношению сигнал/шум. Проведено построение одномерных и многомерных градуировочных моделей. Для анализа сложных смесей РЗМ, показана перспективность использования многомерных моделей.	$C_H = n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1} \% \text{ масс.}$	111
ОСКО – Относительное стандартное отклонение; C_H – Предел определения; Δ – Точность определения примесей					

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. За последние два десятка лет ИСП-МС стала одним из ведущих методов анализа веществ и материалов. По данным авторов [58] методу ИСП-МС посвящено чуть менее половины зарубежных публикаций. Это связано с высокими метрологическими показателями метода, такими как чувствительность ($C_n = 10^{-8} - 10^{-6} \% \text{ масс.}$), селективность и точность.

На практике, при анализе РЗМ и материалов на их основе, реализовать высокие возможности метода получается далеко не всегда, матричные эффекты, спектральные интерференции, неконтролируемое загрязнение на стадии растворения образцов – усложняют процедуру анализа, иногда требуя введения дополнительных процедур подготовки проб.

Влияние матричных и сопутствующих элементов на результаты анализа в методе МС-ИСП значительно более существенно, чем, скажем, в ИСП-АЭС. Это выражается в подавлении сигнала ионов определяемого элемента даже при сравнительно невысокой концентрации матричных элементов в анализируемом растворе (на уровне 0,1-1 г/л), необходимость разбавления растворов приводит к увеличению нижних границ диапазонов определяемых содержаний. Введение внутреннего стандарта [63-64], метод добавок [65] позволяют частично учесть влияние элемента-основы, но добиться $C_n < 10^{-3} - 10^{-5} \% \text{ масс.}$ для широкого круга определяемых примесей можно лишь с применением процедуры разделения и концентрирования определяемых элементов [66-72].

Достаточно серьезной проблемой, ограничивающей возможности метода ИСП-МС, являются спектральные интерференции, связанные с присутствием в плазме однозарядных ионов определяемых элементов, ионов аргона, водорода, кислорода и других, а также некоторого количества двух- и трехзарядных ионов.

Для снижения мешающего влияния спектральных интерференций, обусловленных многообразием образующихся ионов, применяют различные приемы: оптимизация параметров работы масс-спектрометра [64, 73]; увеличение спектрального разрешения квадрупольных масс-спектрометров [65]; применение

сочетания ИСП-МС с электротермическим испарением [74-75]; использование для определения содержания примесей их двухзарядных ионов [76]; применение реакционно-столкновительной ячейки в квадрупольных ИСП-масс-спектрометрах [77]. Однако, данные приемы работают лишь в каждом конкретном случае и лишь для узкого круга определяемых примесей.

Одним из эффективных, хотя и трудоемким, путей решения указанных проблем является отделение определяемых элементов от основы. Наиболее распространенными и подходящими для последующего ИСП-МС анализа РЗМ методом является высокоэффективная жидкостная хроматография [63,64,66,68-71]. Хроматография предлагает преимущество разделения отдельных редкоземельных элементов в одностадийном режиме. Жидкостная хроматография является привлекательной, поскольку она обеспечивает гибкость выбора подходящей стационарной фазы и подвижной фазы в зависимости от разделяемых элементов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

В контроле качества РЗМ и материалов на их основе ИСП-АЭС находит свое применение в инструментальном варианте для определения НРЗП в диапазоне концентраций от целых процентов до 10^{-5} – 10^{-4} % масс. [78-81], химико-спектральный вариант ИСП-АЭС позволяет, помимо НРЗП определять РЗП на уровне 10^{-3} – 10^{-5} % масс. [82-88].

Основные сложности при прямом ИСП-АЭС анализе РЗМ связаны с тем, что спектры имеют большое число линий, соответственно, остро встает проблема спектральных интерференций [88-94]. Еще одним аспектом мешающим определению примесей в АЭС-ИСП является наличие неспектральных помех, вызванных матричными элементами, и ионизационных помех, обусловленных влиянием кислот и легкоионизируемых элементов на аналитический сигнал. Для минимизации мешающих влияний применяют различные подходы: многократное разбавление анализируемых растворов и использование для калибровки адекватных по матричному составу образцов сравнения и внутренних стандартов

[79-80], метод добавок [81-82] и предварительное химическое отделение матрицы (в основном хроматографическими методами) [82-87]. Для увеличения чувствительности определения примесей и уменьшения спектральных интерференций в сочетании с АЭС-ИСП применяют метод электротермического испарения примесей [85-87], но, несмотря на чувствительность и экспрессность данных методик, они требуют специального оборудования, и имеют некоторые трудности, связанные с неэффективным испарением и потерями атомного пара при переносе вещества в ИСП.

Люминесцентный метод анализа (ЛЮМ). Обеспечивает селективное определение отдельных РЗМ в смеси с низкими пределами обнаружения ($C_n = 10^{-3} - 10^{-6}$ % масс.). Современные методики основаны на использовании люминесценции ионов РЗЭ в растворах комплексов с органическими реагентами [95-98]. Широкое распространение метода связано с высоким уровнем развития органической химии и, как следствие, разработкой большого числа реагентов. При всем при этом метод является одноэлементным, с ограниченной сферой применения.

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА). РФА применяют для анализа редкоземельных концентратов, смесей оксидов РЗЭ и сплавов содержащих РЗЭ [99]. Основное преимущество РФА заключается в прямом анализе твердого материала. Метод подходит для количественного определения высоких содержаний определяемых элементов ($>1\%$ масс.), при этом основная трудность рентгеноспектрального определения РЗМ связана с их взаимным влиянием и влиянием сопутствующих элементов на интенсивность аналитического сигнала. Для уменьшения влияния общего состава пробы на интенсивность аналитических линий применяют различные подходы, одним из которых является разбавление анализируемой пробы такими веществами как Fe_2O_3 , CuO , Ta_2O_5 , W и другие [100], что позволяет получать удовлетворительные результаты, не зависящие от выбора образца сравнения и способа учета фона. Уменьшение влияния химического состава пробы на результаты измерений и

проведение анализа различных по химическому составу проб по одной методике с несложной по исполнению подготовкой и на основании одного набора стандартных образцов можно добиться за счет дополнительной математической обработки спектральной информации. В частности, для анализа технологических растворов РЗМ применяют способ двойного внутреннего стандарта [101].

Другие методы. Широко распространенные для анализа различных объектов окружающей среды, биологических, геологических и других проб нейтронно-активационный анализ (НАА) и атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), крайне редко применяются для анализа РЗМ и материалов на их основе.

Трудности применения НАА связаны с необходимостью длительного облучения проб из-за аномально высокого сечениями радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами лантаноидов [102-103]. Более эффективным является применение НАА после процедуры отделения определяемых примесей от редкоземельной основы [104-105]. Но, несмотря на высокие метрологические характеристики ($C_n = 10^{-5} - 10^{-7} \% \text{ масс.}$), такие ограничения, как низкая производительность и наличие интерференций, связанных с существованием побочных реакций, труднодоступность оборудования, необходимость работы с радиоактивным материалом не позволяют включить этот метод в состав широко применяемых.

ААС исторически применяют для определения натрия, калия и кальция во всех РЗМ и в оксидах РЗЭ (кроме церия) при атомизации раствора анализируемой пробы в воздушно-ацетиленовом пламени, значения $C_n = 5 \cdot 10^{-4} \% \text{ масс.}$ [106]. Более низкие значения достигаются при атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией анализируемой пробы в графитовой кювете (ААС-ЭТА). Однако определение затруднено из-за интенсивных процессов карбидообразования, взаимного перекрытия абсорбционных полос и линий, влияния посторонних ионов, а также невозможности многократного использования кюветы из-за приплавления пробы и пропитки графита анализируемым материалом. В настоящее время, ААС-ЭТА для анализа РЗМ и

материалов на их основе применяется лишь в качестве альтернативного метода для проверки правильности результатов определения примесей НРЗП на уровне $10^{-3} - 10^{-5}$ % масс. [82].

Спектрофотометрия (СФМ), так же как и люминесцентный метод, используется для определения содержаний РЗМ в смеси других РЗМ, однако уступает в чувствительности определения и также не дает полной картины о химическом составе пробы [107-108].

Далеко не часто применяемой разновидностью твердотельного анализа РЗМ и материалов на их основе, является использование в качестве источника возбуждения пробы тлеющего разряда в атомно-эмиссионном (АЭС-ТР) [110] и масс-спектральном (МС-ТР) [110] варианте, а также лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) для анализа различных РЗМ и материалов на их основе [111].

Проведенный обзор литературы показывает, что в современной аналитической химии наблюдаются тенденции к расширению возможностей методов с предварительным переводением твердых проб в раствор. Большая часть методик включает достаточно трудоемкую процедуру пробоподготовки, в том числе отделение определяемых элементов от основы пробы, требующее большого количества различных реактивов. При этом реактивы, используемые для растворения образцов, вода и лабораторная посуда в следовых количествах содержат загрязняющие примеси, поэтому достичь низких пределов обнаружения, особенно для широко распространенных элементов (Ca, Fe, Sn, Mg и другие), не всегда просто. Прямое определение примесей с низкими пределами определения возможно далеко не всегда, и требует индивидуального подхода в каждом конкретном случае, а также сложной процедуры математической обработки спектральной информации, либо дополнительной аппаратуры. В этой связи не все опубликованные методики достаточно эффективны для высокочувствительного, многоэлементного, точного и универсального контроля качества РЗМ.

1.2.2 Стандартные методы анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Значение редкоземельных металлов и материалов на их основе для современной высокотехнологичной промышленности и темпы роста потребления сложно переоценить. В то же время нормативная база по аналитическому контролю редкоземельных металлов и их оксидов, как бы это парадоксально не звучало, была разработана, в основном, в 70-х годах прошлого века и практически не претерпевала изменений. Стандартами регламентируются методы: дуговой атомно-эмиссионный, эмиссионной и атомно-абсорбционной пламенной фотометрии, люминесцентный, нейтронно-активационный, колориметрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, спектрофотометрический, ионометрический, полярографический, вольтамперометрический, турбидиметрический и другие методы анализа для интервала содержаний определяемых примесей $5 \cdot 10^{-8} - 1$ % масс. (Таблица 1.4) [35,36,112].

Таблица 1.4 – Методы анализа РЗМ и их соединений

Метод определения примесей	Основа	Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний (масс. доля, %)	Нормативный документ
Атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением спектров в дуге постоянного тока	Sc	Zr, Ti, Y, Fe, Cu, Al, Ca, Mg, Yb, Si	$1 \cdot 10^{-4} - 1$	ТУ 48-4-483-87
	Оксид Sc	Fe, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, V, Yb, Y	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	ТУ 48-4-417-87
	РЗМ и их оксиды	Оксиды РЗМ	$1 \cdot 10^{-3} - 1$	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	Окиси 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
	La, Ce, Eu, Gd, Lu, Y и их оксиды	V, Fe, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ti, Cr, Zn, Zr	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.5-79
Метод эмиссионной и атомно-	РЗМ и их оксиды, кроме Ce и его оксида	Na, K, Ca	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.6-79

Продолжение Таблицы 1.4

абсорбционной пламенной фотометрии	La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и их оксиды	Ca	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	
Химико- спектральный	Оксид скандия	Nd, Dy, Ho, Er, Tm	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	ТУ 48-4-417-87
	РЗМ и их оксиды, кроме Pr и его оксида	Оксиды РЗМ	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	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, Ti, Cr	$2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.10-79
	РЗМ и их оксиды, кроме Ce и его оксида	V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$	
	РЗМ и их оксиды, кроме Ce и его оксида	V, Fe, Co, , Mn, Cu, Ni	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.11-79
	Ce и его оксид	Fe, Co, Mn, Cu, Ni	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.12-79
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	Окиси Nd, Sm, Eu, Er	$1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.14-79
	Y и его оксид	Окиси Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.15-79
	РЗМ и их оксиды	Ce, Tb	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.16-79
Нейтронно- активационный	Pr и его оксид	La, Ce, Nd, Sm	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.17-79
Химико- активационный метод	Nd и его оксид	La, Pr, Sm, Eu	$5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.18-79
	Gd и его оксид	Eu	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	
Колориметричес- кий	La, Sm, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb, Y и их оксиды	Cr	$3 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	ГОСТ 23862.21-79
	Pr, Nd, Tb, Ho, Er и их оксиды		$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	ГОСТ 23862.22-79
	РЗМ и их окиси, кроме Ce и его оксида	Ni	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.26-79
Колориметричес- кий и кинетический	РЗМ и их оксиды, кроме Ce и его оксида	Mn	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.23-79
	La, Sm, Eu, Gd, Dy Tm, Yb, Lu, Y и их окиси		$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	

Продолжение Таблицы 1.4

Экстракционно-фотометрический	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	Ti	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.19-79
	РЗМ и их оксиды	Fe, Cu	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.24-79
		Co	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.25-79
Атомно-абсорбционный	РЗМ и их оксиды	Fe, Cu	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.24-79
Фотометрический	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	Fe	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.20-79
		V	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	
		Co, Ni	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	
	Y и его оксид	Ni	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.26-79
	La, Y и его оксид		$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4}$	
	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	Nb	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.27-79
		Mo, W	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.28-79
		Mo	$2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	ГОСТ 23862.29-79
		Ta	$2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.30-79
		Si	$2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.33-79
		P	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.34-79
		РЗМ и их оксиды	F	$2,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
	Th		$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.31-79
Спектрофотометрический	Nd и его оксид	Pr	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	
Ионометрический	Оксиды РЗМ	F	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	ГОСТ 23862.32-79
Полярграфический	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида	S Zn Eu	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.35-79
		Cl	$2 \cdot 10^{-3} - 1$	ГОСТ 23862.36-79
Вольтамперометрический	Оксиды La, Eu	Оксид Се	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	ГОСТ 23862.35-79
	Оксиды Y, Nd		$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	
Турбидиметрический	La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y и их оксиды	Cl	$5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-1}$	ГОСТ 23862.36-79
Турбидиметрический с предварительной отгонкой	РЗМ и их оксиды, кроме Се и его оксида		$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	

Как видно из таблицы 1.4 большинство методов морально и физически устарели. За почти 40 лет с момента издания ГОСТ 23862-79 произошли значительные изменения в аналитической химии, появление новых чувствительных, информативных и более точных методов анализа вытеснило из аналитической практики такие методы как колориметрический, ионометрический, вольтамперометрический, турбидиметрический.

Дуговой атомно-эмиссионный анализ всегда играл важную роль в аналитическом контроле качества РЗМ и материалов на их основе. Однако из-за низких темпов развития спектральной аппаратуры возможности метода перестали соответствовать требованиям, предъявляемым к нему. Появление новых спектрометров с модернизированной системой регистрации эмиссионных спектров, современных стабилизированных генераторов, вычислительной техники и разработка программного обеспечения для управления процедурой анализа позволяет открыть новые возможности в дуговом атомно-эмиссионном анализе редкоземельных металлов и их соединений.

1.3 Метод дугового атомно-эмиссионного анализа

Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ входит в число лидирующих методов анализа, широко применяется для контроля в промышленном производстве, поиске и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Это связано, в первую очередь, с такими достоинствами метода как высокая чувствительность ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-6}$ % масс.), 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, экспрессность, а также высокая производительность.

В течение более чем 150 лет, прошедших со времени создания Кирхгофом и Бунзенем первого спектрографа (1859 г.), развитие спектральной аппаратуры метода шло по линии разработки и совершенствования диспергирующего элемента, фотоприемника и оптической схемы прибора. Так в 1950-70-х гг. прошлого века ДАЭА занимал ведущую позицию среди аналитических методов, в этот период написано подавляющее число статей и монографий, посвященных исследованию аналитических возможностей спектральной аппаратуры, изучению физико-химических особенностей анализа разнообразных веществ и материалов. В это время создана и внедрена большая часть нормативной базы анализа металлургических, химических и геологических объектов, действующая по настоящее время.

Начиная с 90-х гг. ДАЭС потеснили методы с растворением проб, в частности, широкое развитие получила индуктивно связанная плазма, как источник возбуждения спектров, в вариации атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии. Долгое время научные исследования, связанные с применением ДАЭС, имели лишь эпизодический характер. Существенные изменения произошли в последние 10-15 лет. Возможности метода расширились и это преимущественно связано с успехами в микроэлектронике и компьютерной технике, и, особенно, за счет применения многоэлементных полупроводниковых приемников излучения в качестве регистрирующего устройства.

1.3.1 Принципы метода, аналитические возможности и современная аппаратура

Дуговой атомно-эмиссионный анализ основан на изучении испускания света анализируемым веществом. Анализируемую пробу переводят с помощью дугового разряда в «атомарный пар». При столкновении атомов с электронами происходит их возбуждение, релаксация возбужденных атомов сопровождается испусканием света в видимом, ближнем УФ- и ИК-диапазоне. Каждому виду атомов соответствует характеристическое излучение, поэтому по спектральным

линиям определяют качественный состав пробы, а по их интенсивностям – содержание элементов [113].

Дуга постоянного тока представляет собой относительно сильноточный, низковольтный разряд между двумя электродами, в один из которых помещена анализируемая проба; разряд происходит в воздухе или некоторых других газовых смесях при атмосферном давлении. Разряд, образующийся между электродами, нагревает электрод с пробой, и ее пары поступают в область высокотемпературного разряда (плазму), где происходит атомизация и возбуждение. Атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными (обладающими большей кинетической энергией) атомами и молекулами в источнике – это сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбужденный атом затем может (как один из путей) потерять приобретенную энергию в процессе излучения (испуская квант света) и вернуться в первоначальное состояние. Энергия излучаемого фотона равна разности энергии электронных энергетических уровней, между которыми произошел переход. Кроме этого перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, не обязательно оканчивающиеся на основном уровне. Это приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента. Обычно, наиболее вероятными являются один и более переходов, оканчивающихся в основном электронном состоянии; эти переходы дают одну из характеристических эмиссионных длин волн (линий) наибольшей интенсивности (резонансные линии).

Разложение в спектр оптического излучения, возбужденного в источнике света, производится с помощью оптических спектральных приборов. Это спектрографы, монохроматоры, спектрометры с различными диспергирующими элементами – призмами, разного типа дифракционными решетками и др. Регистрация спектра в спектрографах старого типа осуществлялась фотографическим путем на фотопластинки или фотопленки. Позже началось

использование для регистрации спектров фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) и систем регистрации на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ).

Полная совокупность всех процессов, происходящих в источнике излучения, очень сложна и многообразна, однако все они, в конечном итоге, в той или иной степени оказывают влияние на интенсивность линий. Зависимость интенсивности аналитических линий от абсолютного содержания элемента или концентрации в анализируемой пробе в общем виде описывается эмпирической формулой Ломакина-Шайбе [114]:

$$I = aC^b \quad (1.1)$$

где I – средняя интенсивность аналитической линии, установленная по нескольким спектрам данного образца (за вычетом накладывающихся на нее интенсивности фона и посторонних линий);

c – концентрация (или абсолютное количество) элемента в пробе;

a и b – некоторые постоянные, зависящие от конкретных условий и параметров метода, в частности от общего состава и свойств пробы, способа регистрации аналитических сигналов.

В логарифмической форме градуировочная зависимость (1.1) принимает вид:

$$\text{Lg}I = b\text{Lg}C + \text{Lg} a \quad (1.2)$$

То есть связь между логарифмом чистой интенсивности аналитических линий и логарифмом содержания данного элемента в пробе будет линейной. Верхняя граница линейного интервала лимитируется начинающимися с некоторой концентрации элемента самопоглощением излучения аналитической линии, возрастающим с ростом содержания элемента в пробе, а также свойствами приемника излучения. Нижняя граница линейного интервала лимитируется

фоновым излучением и его флуктуациями, а также флуктуациями аналитического сигнала, чувствительностью и шумами приемно-регистрирующего устройства.

Практически конкретный вид зависимости (1.1) и соответствующих градуировочных графиков устанавливается с помощью стандартных образцов или образцов сравнения, матричный состав которых идентичен или близок к таковому в анализируемых пробах и, в принципе, свободен от загрязнений определяемыми элементами, а последние введены в известных количествах, перекрывающих весь подлежащий определению интервал их содержаний в анализируемых пробах.

Многолетний опыт исследований общих принципов атомно-эмиссионного анализа нашел свое отражение в большом количестве фундаментальных работ, позволивших установить природу и свойства эмиссионных спектров, изучить связь интенсивности спектральной линии с концентрацией элемента в облаке разряда и с основными параметрами плазмы, способы введения пробы и условия возбуждения спектров [115-123].

Современные тенденции в дуговом спектральном анализе связаны с модернизацией спектрального оборудования в части регистрации аналитического сигнала. Замена устаревшего фотографического способа началась с использования для регистрации фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) [124-128]. Это дало возможность, непосредственно передавая сигнал в компьютер, ускорить процесс анализа и увеличило динамический диапазон регистрации полезного сигнала. Но ФЭУ не лишены недостатков, они уступают фотопластинкам в многоэлементности и возможности одновременно с аналитической линией регистрировать близлежащий спектральный фон. Использование для регистрации многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) – линейных и матричных – произвело подлинную революцию. Регистрация спектров ТДИ открыла новые возможности метода, позволила снизить пределы обнаружения, повысить точность анализа, эффективно учитывать спектральные наложения. В современных зарубежных и отечественных атомно-эмиссионных спектрометрах применяются охлаждаемые линейные и матричные ТДИ – приборы с зарядной

связью (ПЗС), приборы с зарядной инжекцией (ПЗИ), фотодиодные детекторы [129]. Так на основе многолинейчатых сборок фирма Spectro (Германия) создала оптический эмиссионный спектрометр с искровым/дуговым возбуждением спектр SPECTROLAB и регистрацией на детектор с зарядовой связью (англ.: charge-coupled device, CCD) [130]. Фирма Teledyne Leeman Labs выпускает эмиссионный спектрометр с дугой постоянного тока Prodigy DC-Arc с регистрацией спектра с помощью CID детектор L-PAD (инжекцией заряда (англ.: charge injection device, CID) [131]. Отечественные фирмы «Морс» (г. Троицк), «Славна» (г. Заречный), «Спектральная лаборатория» (г. Санкт-Петербург) и другие изготавливают многолинейчатые сборки для замены устаревших систем регистрации спектров в существующих спектральных приборах. «ОКБ СПЕКТР» (г. Санкт-Петербург) занимается разработкой, производством и обслуживанием спектральных приборов, ранее выпускавшихся ЛОМО, широко известных МФС, ДФС в различных модификациях [132].

С конца прошлого века отечественной компанией «ВМК-Оптоэлектроника» проводится работа по созданию и совершенствованию линейного анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов. [133]. Анализатор включает в себя многокристальную сборку, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер. Изображение спектра, получаемое на выходе спектрального прибора, формируется на фоточувствительной поверхности многокристальной сборки. Фотодиоды линеек в многокристальных сборках регистрируют спектр одновременно. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке как зарегистрированный спектр. Преимущества анализатора МАЭС по сравнению с другими приборами аналогичного назначения при многоканальной записи дуговых атомно-эмиссионных спектров заключаются в наличии минимальных (около 1%) потерь спектральной информации за счет небольшого числа "плохих" диодов и

незначительных (около 1%) потерь спектральной информации в "мертвых" зонах на стыках фотодиодных линеек в микросборках. По сравнению с фотопластинкой и фотоумножителями МАЭС имеет высокую квантовую эффективность, широкий диапазон спектральной чувствительности, позволяет вести обработку сигнала в реальном времени с учетом фона аналитической линии, а также автоматически корректировать температурный сдвиг спектров по реперным линиям [134]. МАЭС широко используется для модернизации существующей отечественной и зарубежной спектральной аппаратуры, а современные спектрометры типа «Гранд», предназначенные для проведения прямого анализа твердых металлических и порошковых проб, занимают ведущее место в аналитических лабораториях предприятий России и СНГ [135].

На сегодняшний день аппаратная база ДАЭА полностью модернизирована, программное обеспечение позволяет управлять процессом на разных стадиях анализа. Современное состояние метода позволяют открыть новые возможности в ДАЭА РЗМ и материалов на их основе.

1.3.2 Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и материалов на их основе – прошлое и настоящее

Анализ РЗМ и материалов на их основе дуговым атомно-эмиссионным методом исторически являлся одним из самых распространенных в аналитической химии. Применение этого метода к анализу РЗМ и материалов на их основе представляет значительные трудности. Они обусловлены помехами со стороны анализируемых основ, имеющих многолинейчатый спектр, в связи с чем не всегда удается воспользоваться наиболее чувствительными линиями определяемых элементов. Для снижения нижних границ определяемых содержаний прибегают к различным приемам позволяющим ослабить мешающее влияние элемента-основы и усилить интенсивность аналитических линий определяемых элементов.

Оксиды РЗМ – медленно испаряющиеся вещества, в ряду летучести в угольной дуге расположены в конце ряда. [119] Несмотря на схожие физические и химические свойства, оксиды РЗМ имеют существенные различия при возбуждении и атомизации в плазме дугового разряда, различие в летучести оксидов РЗМ обусловлено процессами в кратере угольного электрода [136-137].

Состав плазмы влияет на температуру дугового разряда и на концентрацию электронов, следовательно, и на интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Добавление в плазму различных носителей с низким потенциалом ионизации, в основном это соли щелочных и щелочноземельных элементов является одним из основных способов оптимизации условий возбуждения пробы. [138-140]. Применение «носителя» уменьшает диффузию атомов примесей из зоны разряда, способствует концентрированию атомов примесей и, в конечном счете, приводит к увеличению интенсивности их спектральных линий, при этом позволяет уменьшить влияние основы за счет фракционной дистилляции примесей. В качестве носителей применяют широкий круг веществ Ga_2O_3 , H_3BO_3 , $BaCO_3$, $NaCl$, $AgCl$, S , порошок фторопласта, LiF и др. [141-145]. При этом выбор того или иного носителя зависит как от элемента-основы, так и перечня определяемых примесей. Для определения примесей Cu , Mn , Cr , Co , Ni , Fe , Al , Ca , Si ($C_H = 10^{-5} - 10^{-3}$ % масс.) в оксидах Nd , Sm , Dy показана эффективность Ga_2O_3 в качестве носителя [141]. Для оксидов Er и Yb этот носитель непригоден, так как не обеспечивает фракционной дистилляции примесей от основы, но достаточно эффективным является $NaCl$ [142].

Благоприятное влияние носителя Ga_2O_3 на аналитический сигнал определяемых элементов отмечается при определении легколетучих примесей (Pb , Sn , Bi , Sb , Cd) в оксиде лантана [143] и при определении примесей V , Fe , Co , Mn , Cu , Ni в оксиде церия. Определение примесей в оксиде церия на уровне $C_H = 10^{-4} - 10^{-5}$ % масс. возможно прямым методом в электроде специальной формы при испарении смеси с графитовым порошком, содержащим носитель Ga_2O_3 [144]. Для определения примесей на более низком уровне содержаний ($C_H = 10^{-5} -$

10^{-6} % масс.) применяют методику с экстракционным извлечением церия из азотнокислых растворов трибутилфосфатом, включающую предварительную обработку трибутилфосфата раствором брома в азотной кислоте [145]. После экстракции остаток помещают в канал угольного электрода типа «рюмка», в качестве носителя используют хлорид серебра, верхний электрод заполняют смесью (1 часть KCl + 9 частей графитового порошка).

Для определения отдельных РЗМ в смеси оксидов других РЗМ в ДАЭА пробу предварительно разбавляют веществом, поступление которого в облако дуги происходит одновременно с элементами редкоземельной группы [143]. Для уменьшения перекрытия аналитических линий при определении Y и Yb используют оксид кальция и разбавление пробы в 50 раз. Интервал определяемых содержаний составляет 0,05 – 50 % масс., погрешность определения при этом не превышает 10 %.

Возможности прямого спектрального анализа с дуговым источником возбуждения спектров для определения РЗП зачастую ограничиваются $C_n = 10^{-1} - 10^{-3}$ % масс. Снижение до $C_n = 10^{-4} - 10^{-5}$ % масс. при прямом спектральном анализе оксидов РЗМ на содержание некоторых РЗП возможно при фракционном испарении РЗМ из кратера угольного электрода за счет смешивания пробы с графитовым порошком [146] и нахождения оптимальных условий стабилизации дугового разряда и испарения пробы [147-148].

Одним из приемом в ДАЭА является анализ пробы не в твердотельном варианте, а из растворов. Так как азотнокислые соли РЗЭ при повышении температуры легко превращаются в труднолетучие оксидные соединения, то анализ проводили из солянокислых растворов, при упаривании которых образуются сравнительно легколетучие хлориды РЗМ. На торец электрода, предварительно обработанный раствором полистирола в бензоле, наносили каплю анализируемого раствора, спектры возбуждали в дуге переменного тока. Данный вариант ДАЭА позволяет проводить определение примесей от $n \cdot 10^{-3}$ до 5 % масс., с погрешностью 3 – 5 % отн. [116,149].

Более чувствительными являются химико-атомно-эмиссионные (ХАЭ) методики анализа, основанные на предварительном концентрировании определяемых примесей. Для концентрирования примесей РЗЭ наибольшее применение находит метод экстракционной хроматографии. Достоинства этого метода обусловлены наличием экстракционных систем, характеризующихся достаточно высокими факторами разделения соседних РЗЭ, хорошей кинетикой процесса разделения и простой техникой работы, которая сводится к фильтрованию раствора, содержащего разделяемые элементы через слой сорбента, помещенного в хроматографическую колонку.

Для аналитического концентрирования РЗЭ наибольшее применение находят ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и трибутилфосфат (ТБФ). Эти экстрагенты достаточно селективны, устойчивы и малорастворимы в растворах минеральных кислот, прочно удерживаются гидрофобизированным силикагелем. Методики, основанные на экстракционно-хроматографическом разделении с Д2ЭГФК в качестве экстрагента весьма универсальные, позволяют проводить концентрирование практически всех РЗП из всех оксидов РЗМ. ДАЭА выделенных концентратов проводят двумя способами: при испарении анализируемого концентрата, выделенного на коллекторе, из кратера угольного электрода в воздушной атмосфере (значение C_n составляет $10^{-3} - 10^{-5}$ % масс.) и при испарении анализируемого концентрата из тонкого слоя на торце угольного электрода в атмосфере кислород-аргон (значение C_n составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ % масс.) [150-154]. Продолжительность стадии концентрирования в зависимости от анализируемого оксида РЗМ от 3 до 10 часов.

С целью увеличения количества определяемых элементов в работе [155] при анализе иттрия и его оксида предложено экстракционное отделение большей части основы в системе 100%-ный трибутилфосфат – 13-Н азотная кислота. Примеси собирают на коллекторе – нитрате иттрия, упаривая досуха водную фазу. Эта методика имеет некоторые ограничения, связанные с опасностью загрязнения концентрата при анализе иттрия повышенной чистоты.

Альтернативной может быть методика [156] с экстракционным отделением основы иттрия от примесей в системе триизоамилфосфиноксид (ТИАФО) – разбавленная азотная кислота. В качестве коллектора примесей использовали чистый графитовый порошок. Предел обнаружения находится на уровне 10^{-5} – 10^{-6} % масс. Основным недостатком данных методик является то, что в концентрате примесей остается несколько миллиграммов элемента-основы, что создает помехи при проведении ДАЭА концентрата.

Этот недостаток в значительной степени устранен в методе группового концентрирования НРЗП (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), основанном на сорбции диэтилдитиокарбаминатов и меркаптохинолинов пористым политетрафторэтиленом, с последующей их десорбцией ацетоном, упариванием концентрата примесей на графитовом порошке и спектральном анализе концентрата ДАЭА. Остаточное содержание анализируемого РЗЭ в концентрате при этом примесей не превышает 0,1 % и не влияет на результаты спектрального анализа [157].

При ХАЭ анализе оксидов РЗМ на содержание НРЗП для их концентрирования применяют экстракцию, осаждение, сорбцию. Весьма распространенным способом является экстракция диэтилдитиокарбаминатов, оксихинолинов и меркаптохинолинов [158-160]. При анализе оксида лантана концентрирование примесей Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Pb, Ta, Ti, W, V основано на флокуляции коллоидных растворов диэтилдитиокарбаминатов, тииоксинатов или гидроксидов микропримесей с помощью полиакриламида в присутствии графитового порошка [159]. Наибольшее затруднение при этом вызывает определение следов Mn, Ni, Co, и Cu. В связи с эти элементы концентрируют 8-меркаптохинолином (тхиоксин), образующим с элементами группы сероводорода и сульфида аммония малорастворимые внутрикомплексные соединения, экстрагируемые органическими растворителями [158].

Начиная с 1990-х гг. исследования в части определения примесного состава РЗМ и материалов на их основе методом ДАЭА практически отсутствуют.

За последние десять лет работы по данной тематике касаются лишь определения примесных РЗМ в геологических объектах [161-164]. Большая часть публикаций по тематике ДАЭА связана с изучением новых возможностей оборудования после модернизации фотографической системы регистрации спектра на МАЭС [165-167]. Часть работ посвящена оптимизации условий проведения анализа [168-170], особое внимание при разработке современных методик уделяется изучению кривых испарения примесей [171-172] и действия различных носителей на аналитический сигнал [173-175]. Рассматриваются возможности применения различных способов отделения основы и концентрирования примесей [176-179].

В дуговом атомно-эмиссионном анализе наметилась четкая тенденция к ежегодному увеличению количества публикаций. Возможности метода постоянно расширяются, как в части улучшения метрологических показателей разрабатываемых методик, так и в части расширения номенклатуры объектов анализа. При этом комплексные исследования возможностей метода в части анализа РЗМ и материалов на их основе не проводились практически с 80-х годов прошлого века. Все описанные исследования выполнены на устаревшем оборудовании с фотографической регистрацией спектра. Появление современного аппаратного комплекса для ДАЭА открывает новые возможности метода, а именно, позволяет расширить круг определяемых элементов, снизить пределы обнаружения примесей, расширить диапазон определяемых содержаний, улучшить метрологические характеристики, сократить время выполнения анализа, получать результаты, отвечающие требованиям современных отраслей промышленности.

1.4 Заключение к Главе 1

Проведенный литературный обзор показал, что современное состояние дугового атомно-эмиссионного метода анализа позволяет рассматривать его как достойное дополнение к широко распространенным методам ИСП-АЭС и ИСП-МС для анализа РЗМ и материалов на их основе. Благодаря наличию ряда преимуществ, таких как экспрессность, отсутствие необходимости растворения пробы, низкие пределы обнаружения, возможность определения большого числа элементов в широком диапазоне концентраций ДАЭА представляется перспективным для анализа РЗМ и их оксидов.

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

Исследования по ДАЭА РЗМ и их оксидов должны включать изучение процессов испарения и возбуждения спектров в дуговом разряде. Важным этапом которого является изучение действия спектральных буферов на поведение примесей в зоне разряда и носителей для фракционного испарения примесей. Необходима оптимизация процесса возбуждения спектров и установление индивидуального времени экспозиции для корректного расчета величины аналитического сигнала редкоземельных примесей (РЗП) и редкоземельных примесей (НРЗП), а также рассмотрение современных возможностей программного обеспечения для управления оборудованием и обработкой спектральной информации. Многие детали процессов возбуждения и испарения

до сих пор остаются недостаточно изученными, несмотря на то, что именно они влияют на пределы обнаружения и определения, а также на точность анализа.

1.5 Постановка задачи исследования

Уникальные свойства РЗМ и материалов на их основе обуславливают их широкое применение в различных важнейших областях науки и техники. Одним из этапов производства и потребления РЗМ и материалов на их основе является контроль содержания в них примесных элементов. Задачи аналитического контроля сводятся, с одной стороны, к необходимости определения в РЗМ и их оксидах целевых примесей, регламентируемых нормативно-технической документацией на продукцию, с другой – установления возможно более полного примесного состава исследуемого вещества для последующей оценки химической чистоты.

Для решения указанных задач необходимо кардинальное обновление методической базы аналитического контроля РЗМ, исследование и разработка новых методик с улучшенными метрологическими характеристиками. В данной работе выбран дуговой атомно-эмиссионный метод, позволяющий с высокой чувствительностью, без предварительного растворения пробы определять примесный состав высокочистых РЗМ и их оксидов. Внедрение современной аппаратуры позволяет повысить точность и чувствительность анализа.

С этой целью в диссертации планируется решение следующих задач:

- изучить особенности РЗМ как объекта анализа;
- исследовать кинетику испарения примесей в различных оксидах РЗМ;
- изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала, разработать способ устранения мешающего матричного влияния;
- выбрать компромиссные условия анализа и параметры спектрометра для разработки универсальных дуговых атомно-эмиссионных методик анализа;

- исследовать и разработать инструментальный метод определения редкоземельных и редкоземельных примесей в РЗМ и их оксидах;
- исследовать возможности группового концентрирования примесей посредством сорбции и выбрать условия их количественного определения в сорбате;
- разработать и аттестовать дуговые атомно-эмиссионные и химико-атомно-эмиссионные методики анализа РЗМ и их оксидов;
- внедрить разработанные методики в практику аналитического контроля производства чистых и высокочистых РЗМ и их оксидов.

Глава 2 Общий методический подход к дуговому атомно-эмиссионному анализу чистых редкоземельных металлов и их оксидов

2.1 Выбор объектов исследования

В качестве объектов исследования выбраны редкоземельные металлы иттрий, гадолиний, неодим, европий, скандий и их оксиды. Выбор этих элементов связан с быстрорастущей динамикой их потребления по отношению к другим РЗМ.

РЗМ представляют собой серебристо-белые (исключение составляет неодим, имеющий коричневый оттенок) тугоплавкие вещества. РЗМ в чистом виде на влажном воздухе в результате взаимодействия с CO_2 и парами воды, содержащимися в атмосфере, довольно быстро превращаются в основные гидратированные карбонаты переменного состава $x\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot y\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Оксиды РЗМ представляют собой тугоплавкие и нелетучие вещества ($T_{\text{пл}}$ 2200-2500 °С, $T_{\text{кип}}$ 3300-3800 °С). При хранении на воздухе оксиды Ln_2O_3 реагируют с H_2O и CO_2 с образованием оксо- или гидроксокарбонатов переменного состава [1–2].

Специфика свойств РЗМ обуславливает трудность как возбуждения металлических проб, так и изготовления образцов сравнения для ДАЭА из металлических проб. Для создания идентичных условий возбуждения и испарения, анализируемые металлы переводят в оксиды. Перевод в оксиды металлических иттрия, гадолиния, неодима, европия осуществляют в соответствии с ГОСТ 23862.0 -79.

2.2 Физико-химические особенности дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Учитывая чрезвычайную сложность спектров практически всех РЗМ, наличие сильных матричных и межэлементных влияний, методический подход к анализу включает выбор условий ДАЭА и параметров спектрометра, влияющих

на аналитических сигнал примесных элементов, исследование новых аппаратурных возможностей применительно к анализу чистых РЗМ и материалов на их основе, изучение аналитических характеристик прямого многоэлементного анализа, поиск способов очистки аналитического сигнала от мешающего воздействия матричного элемента, разработку новых химико-спектральных вариантов на основе сорбционного концентрирования отдельных элементов и метрологическую обработку полученных результатов.

Исследование и разработку метода ДАЭА применительно к РЗМ и материалам на их основе условно можно разделить на четыре этапа. Первый этап включает в себя исследование физико-химических особенностей РЗМ, с целью выбора оптимальных условий возбуждения пробы для улучшения метрологических показателей метода.

Аналитический сигнал в виде интенсивности спектральных линий определяемых элементов зависит не только от концентрации элементов в анализируемой пробе, но и от процессов, обуславливающих излучение линий при испарении вещества в источнике возбуждения спектра. Процессы, влияющие на интенсивность спектральных линий, представлены на рисунке 2.1. (указанные в газовой фазе процессы развиваются практически одновременно, изложенная схематическая последовательность их представления сделана для удобства рассмотрения).

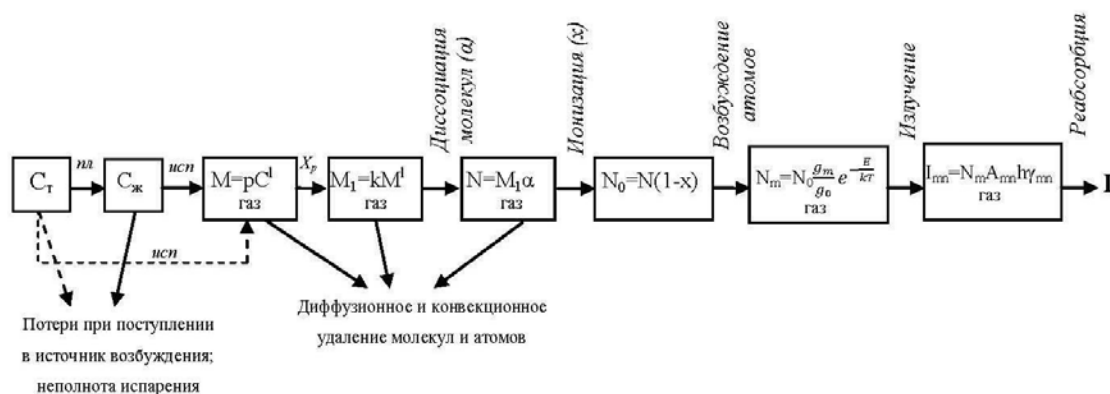


Рисунок 2.1 – Процессы, влияющие на интенсивность спектральных линий [101]

$пл$ – плавление; $исп$ – испарение; X_p – химическая реакция; C – атомная концентрация; M – молекулярная концентрация; N – общая атомная концентрация; N_0 – концентрация нейтральных атомов; N_m – концентрация возбужденных атомов; I – интенсивность линий

В начале данной цепи происходит испарение пробы после ее расплавления, вызывающее появление в плазме дугового разряда молекул элементов, конвекция которых определяется скоростью их испарения из расплава пробы и скоростью конвекционного и диффузионного удаления их из плазмы. Быстро протекающие в дальнейшем и обусловленные составом и температурой плазмы дугового разряда химические реакции приводят к образованию новых молекул и определяют их конвекцию в плазме дугового разряда. Концентрация атомов в плазме определяется дальнейшими процессами диссоциации молекул, зависящими от температуры и состава плазмы дугового разряда, энергии диссоциации и концентрации молекул. Процессы ионизации, зависящие от температуры и состава плазмы дугового разряда, а также от концентрации атомов и их ионизационного потенциала и приводящие к уменьшению концентрации нейтральных атомов в результате образования из них ионизированных атомов.

Концентрация $n_{ат}$ остающихся в облаке дуги нейтральных атомов выражается:

$$n_{ат} = N(1 - x) \quad (2.1)$$

где N – общая концентрация атомов и ионов в плазме дугового разряда;

x – степень ионизации атомов.

Концентрация $n_{ион}$ однократно ионизированных атомов в плазме дугового разряда выражается:

$$n_{ион} = N \cdot x \quad (2.2)$$

Затем следуют процессы возбуждения нейтральных и ионизированных атомов и высвечивание ими спектральных линий. Интенсивность спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов определяется выражением:

$$I_I = \frac{h\gamma_{mn}A_{mn}g_m}{Z_a} \cdot n_{ам} e^{-\frac{E_I}{kT}} \quad (2.3)$$

$$I_{II} = \frac{h\gamma_{kl}A_{kl}g_k}{Z_i} \cdot n_{ион} e^{-\frac{E_{II}}{kT}} \quad (2.4)$$

где h – постоянная Планка;

γ – частота излучаемого света;

A_{mn} , A_{kl} – вероятность спонтанного перехода между энергетическими уровнями m и n , k и l соответственно;

g_m , g_k – статистические веса возбужденных уровней;

Z_a , Z_i – суммарные значения статистических весов уровней для атомов и ионов;

E_I , E_{II} – энергии возбужденного состояния уровней m и k соответственно;

k – постоянная Больцмана;

T – температура газа.

Температура и эффективный ионизационный потенциал плазмы дуги определяется в значительной степени потенциалом ионизации и концентрацией присутствующих в облаке дуги атомов, то есть зависят от состава анализируемой пробы и процессов ее испарения. Основными процессами, сопровождающими испарение оксидов РЗМ из кратера электрода, являются реакции термической диссоциации полуторных оксидов до монооксидов или металлов. По средней скорости и типу парообразования все оксиды РЗМ условно можно разделить на три группы [142]:

- первая группа, сравнительно легколетучие оксиды: Sm, Eu, Yb;
- вторая группа, оксиды средней летучести: Nd, Dy, Tm;
- третья группа, труднолетучие оксиды: Pr, Ce, Ho, Er, Lu, La, Tb, Gd;

Оксиды РЗМ характеризуются высокими температурами плавления и кипения и переходят в газообразное состояние преимущественно без изменения состава конденсированной фазы. Это свойство оксидов РЗМ ограничивает

возможность проведения химических реакций в кратере электрода с целью образования более летучих, чем оксиды соединений РЗМ [147].

Изменение любого из процессов, представленных на рисунке 2.1, вызывает изменение интенсивности аналитических линий. От этих процессов в значительной степени зависят и чувствительность, и точность спектральных определений. Поэтому, для выбора наилучших условий и приемов дугового атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов с целью получения требуемой точности и чувствительности необходимо исследовать влияние условий проведения анализа на аналитический сигнал.

2.3 Методические особенности инструментального дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Второй этап связан с исследованием возможностей прямого (инструментального) определения примесей в чистых РЗМ и материалах на их основе методом дугового атомно-эмиссионного анализа. Все РЗМ характеризуются сложным многолинейчатым спектром, наличием сильных матричных влияний, спектральными интерференциями. В связи с этим, изучаются все ограничения, связанные с необходимостью очистки искомого аналитического сигнала от мешающего воздействия со стороны матричных и сопутствующих элементов.

К основным варьируемым условиям ДАЭА относятся: выбор аналитических линий; определение массы и состава навески; выбор формы и размера электродов; определение силы тока и режима работы генератора; установление времени экспозиции; определение межэлектродного расстояния. Особое значение при возбуждении РЗМ, обладающих низкими потенциалами ионизации, имеет выбор спектрального буфера и носителей. Добавление к пробе некоторых соединений может ослабить или усилить испарение определяемого компонента. Этим явлением пользуются для минимизации мешающего матричного влияния и

повышения чувствительности определения за счет изменения термических и электрических параметров плазмы дугового разряда.

Состав проб РЗМ и их оксидов характеризуется широким кругом элементов, обладающих высокой, средней и низкой летучестью в угольной дуге. Поэтому при проведении анализа и для повышения чувствительности определения примесей важную роль играет дополнительная обработка полученной спектральной информации. Современные возможности программного обеспечения позволяют учитывать мешающее матричное и межэлементное влияние, выбирать корректный способ вычисления интенсивности в каждом конкретном случае, записывать участок спектра для всех накоплений полного времени экспозиции и для каждой спектральной линии устанавливать собственные настройки расчета величины аналитического сигнала, учитывая летучесть элементов-примесей. Использование данных приемов – необходимое условие при работе со сложными спектрами РЗМ.

2.4 Методические особенности химико-атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Третий этап посвящен исследованиям и разработке дугового химико-атомно-эмиссионного метода анализа, включающего выбор способа выделения искомым элементов из матрицы пробы, подбор условий анализа концентрата, разработку способа контроля правильности получаемых результатов. Есть ряд элементов, где прямое дуговое атомно-эмиссионное определение затруднено, таким, например, является мышьяк.

Мышьяк принадлежит к числу наиболее легко испаряемых элементов в дуговом разряде, испаряется в первые же секунды после зажигания дуги и обнаружить присутствие каких-либо его соединений в электроде после 10 секунд горения дуги не удается. Дуговой спектр мышьяка обладает небольшим числом спектральных линий, находящихся в основном в коротковолновой области, что

зачастую требует применения дополнительных операций по настройке прибора, однако и при этом достичь удовлетворительной чувствительности не удается.

Мышьяк имеет высокое сродство к сере. Серосодержащие соединения мышьяка – форма, пригодная для его выделения и концентрирования. В связи с этим, в качестве сорбента для выделения и концентрирования As из оксидов РЗМ целесообразно и перспективно использовать S,N-содержащих сорбенты.

Использование S,N-содержащего полимерного гетероцепного комплексообразующего сорбента для разделения и концентрирования мышьяка позволяет в десятки раз увеличить чувствительность и точность определения. При этом из любого исследуемого РЗМ и их оксидов можно количественно выделить попутно Bi, Sb, Cu, Te, что является положительным фактором и может быть использовано для проверки правильности получаемых результатов прямого ДАЭА.

ДАЭА полученного сорбата проводят в определенных условиях, где важным является стабилизация пробы в процессе возбуждения. Это связано с тем, что состав сорбента включает в себя преимущественно легколетучую серу, при возбуждении которой, даже при сравнительно низких значениях силы тока, происходят выбросы в процессе экспозиции. Чтобы исключить потери сорбата во время анализа в процессе сорбции вводят буфер – графитовый порошок. Проверку правильности результатов химико-атомно-эмиссионного анализа проводят посредством анализа стандартных образцов состава или межметодных сличений.

2.5 Оценка метрологических характеристик и разработка методик дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Завершающей стадией является оценка метрологических характеристик разработанных методик в соответствии с Рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61-2010 и их экспериментальная

апробация с контролем правильности на основе стандартных образцов, межметодных и межлабораторных сличений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Внедрение методик спектрального и химико-спектрального анализа РЗМ и их оксидов позволяет экспрессно, без предварительного растворения пробы проводить количественный химический анализ в широких диапазонах концентраций ($n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ % масс.). Использование методик ДАЭА позволяет проводить оперативный контроль качества РЗМ-продукции на разных технологических стадиях и оперативно реагировать на отклонения химического состава от установленных норм.

Глава 3 Исследование аналитических возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов

3.1 Используемая аппаратура, реактивы и материалы

3.1.1 Аппаратура

Для проведения исследований атомно-эмиссионным методом с дуговым источником возбуждения тока в работе применялся многоканальный спектрометр высокого разрешения «Гранд» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Спектрометр создан по схеме Пашена-Рунге на основе неклассической вогнутой дифракционной решетки и двух анализаторов МАЭС с 12 и 8 линейками фотодиодов. Кристаллы линеек расположены по дуге с радиусом 500 мм. Технические параметры прибора представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Технические параметры спектрометра «Гранд»

Технический параметр	Числовое значение
Количество измерительных каналов	51600
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 350, 385 – 470
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012
Минимальное время экспозиции, мс	80
Дифракционная решетка (вогнутая, нарезная)	
Частота штрихов, штр/мм	2400
Радиус кривизны, мм	1000
Рабочий порядок спектра	первый
Направление угла блеска, нм	220
Угол падения, град.	26,5
Размер заштрихованной области, нм	60×50

Для возбуждения дуговых спектров в состав спектрального комплекса входит генератор «Шаровая молния» со спектроаналитическим штативом «Глобула». Основные параметры приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Технические параметры генератора «Шаровая молния»

Технический параметр	Числовое значение
Диапазон регулировки тока дуги, А	2 ÷ 40
Амплитуда тока в импульсе, А	2 ÷ 40
Дискретность задания тока, А	0,1
Частота импульсов разряда, Гц	1 ÷ 1000
Скважность, %	1 ÷ 100
Точность стабилизации тока дуги, %	0,1
Количество режимов на экспозицию	8
Длительность каждой ступени разряда, с	1 ÷ 1000
Скорость нарастания тока в разряде, А/мкс	0,1
Длительность разрядного импульса, мкс	20
Максимальная энергия импульса, Дж	1
Диапазон рабочих частот выходного переменного тока, Гц	1 ÷ 500
Диапазон рабочих частот выходного однополярного, прерывистого тока, Гц	1 ÷ 1000
Максимальная выходная мощность, Вт	2000
Сеть питания	однофазная, 220 В, 50 Гц

Для обработки спектров использовалась программа «АТОМ 3.3», позволяющая выполнять всю необходимую обработку атомно-эмиссионных спектров и вычисление концентраций.

Спектрометр предназначен для выполнения прямого количественного и качественного спектрального анализа различных веществ и материалов (порошки, металлы, растворы).

В качестве дополнительного оборудования в работе использовались:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 фирмы ThermoElectronCorp. (США) с радиальным наблюдением плазмы.

2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электротермической атомизацией Z 3030 (PerkinElmer).

3. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой X-7 (Thermo Electron Corp., США).

В качестве вспомогательного оборудования в работе использовались:

1. Весы лабораторные торсионные ВТ-500, предназначенные для взвешивания грузов массой от 10 мг и до 500 мг, цена наименьшего деления 1 мг, абсолютная погрешность показаний, не более 1 мг.

2. Весы аналитические Sartorius CPA 224S предназначенные для взвешивания грузов массой от 0,01 г до 220 г, предел допускаемой погрешности в интервале взвешивания от 0,01 до 50 г составляет $\pm 0,5$ мг.

3. Печь муфельная СНОЛ 6/10, максимальная температура нагрева 1050 °С.

4. Электроплитка с закрытой спиралью Лаб-ПН-02, максимальная температура нагрева 375°С.

5. Станок для заточки графитовых электродов.

6. Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения РНО-250.

3.1.2 Реактивы и материалы

В процессе дугового атомно-эмиссионного анализа использовали следующие материалы и реактивы:

- графитовые стержни ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм;
- электроды графитовые с шейкой, диаметром 6мм, с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 3 мм;
- электроды графитовые с шейкой, диаметром 6мм, с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм;
- графит порошок особой чистоты по ГОСТ 23463-79;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87, дважды перегнанный в кварцевом перегонном аппарате;
- натрий хлористый ОСЧ 6-4 по ТУ 6-09-3658-74;
- оксид галлия (ХЧ) по ТУ 6-09-3729-80;
- натрий фтористый (Ч.Д.А.) по ГОСТ 4463-76;
- сера элементарная ОСЧ 15-3 по ТУ 6-09-2546-77;
- оксиды металлов, имеющие квалификацию х.ч. или ос.ч.
- калька бумажная по ГОСТ 892-89;
- отраслевой стандартный образец состава порошка графитового ОСО 48-4-39-94;
- стандартный образец состава высокочистого скандия ОСО № 01-94;

- стандартный образец состава оксида иттрия ОСО 48-4-10-85;
- стандартный образец предприятия оксида иттрия СО-1/5/10;
- стандартный образец предприятия оксида европия СО-1/3/10;
- стандартный образец предприятия оксида гадолиния СО-1/1/10;
- стандартный образец предприятия наноразмерного оксида европия СОП ЕВР-НМ-1;
- стандартный образец предприятия наноразмерного оксида гадолиния СОП ГДО-НМ-1;

При сорбционном концентрировании использовали:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72;
- азотную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 11125-84;
- хлористоводородную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14261-77;
- серную кислоту марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14262-78;
- S,N-содержащий сорбент ЭДМ;
- фильтры бумажные «белая лента».

3.2 Исследование влияния условий проведения анализа и параметров спектрометра на аналитический сигнал

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

3.2.1 Исследование влияния основы оксидов РЗМ на кинетику испарения примесей

Как уже отмечалось выше, все РЗМ относятся к веществам, имеющим сложный многолинейчатый спектр. Очевидно, что высокие значения пределов определения примесей связаны с влиянием на интенсивность аналитических линий РЗМ-основы.

Для изучения влияния оксидов РЗМ на интенсивность спектральных линий НРЗП (Al, As, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, V, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn) и РЗП (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb, Y) модельную смесь на основе графитового порошка, содержащую 0,01 % масс. каждой исследуемой примеси, помещали в тонкостенный электрод диаметром 2 мм и глубиной 3 мм, служащий верхним электродом, в нижний электрод в форме рюмка диаметром 4 мм и глубиной 4,5 мм помещали 50 мг смеси исследуемого оксида РЗМ и графитового порошка в различных соотношениях (0, 20 %, 40%, 60 %, 80 %, 100%). Между электродами зажигали дугу переменного тока силой 15А и частотой 50 Гц. Зависимость интенсивности спектральных линий определяемых примесей от содержания оксидов иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия представлены на рисунках 3.1 – 3.2.

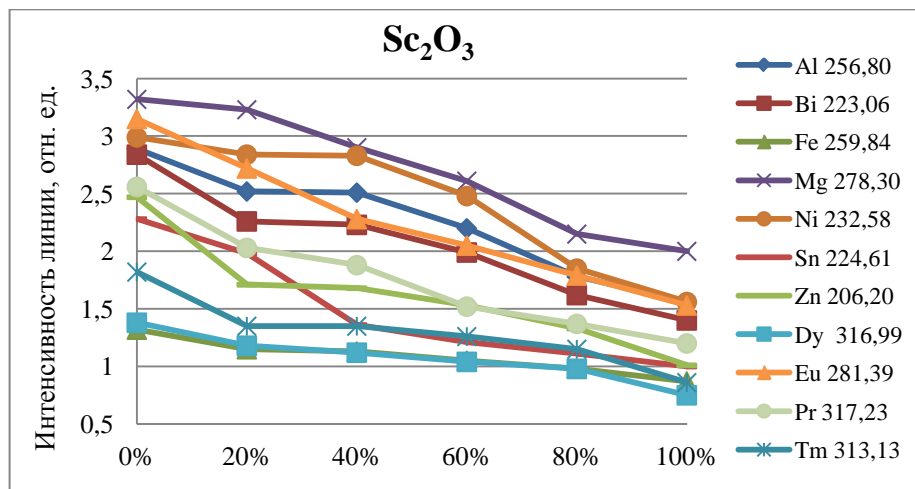


Рисунок 3.1 – Зависимость интенсивности спектральных линий примесных элементов от концентрации оксида скандия

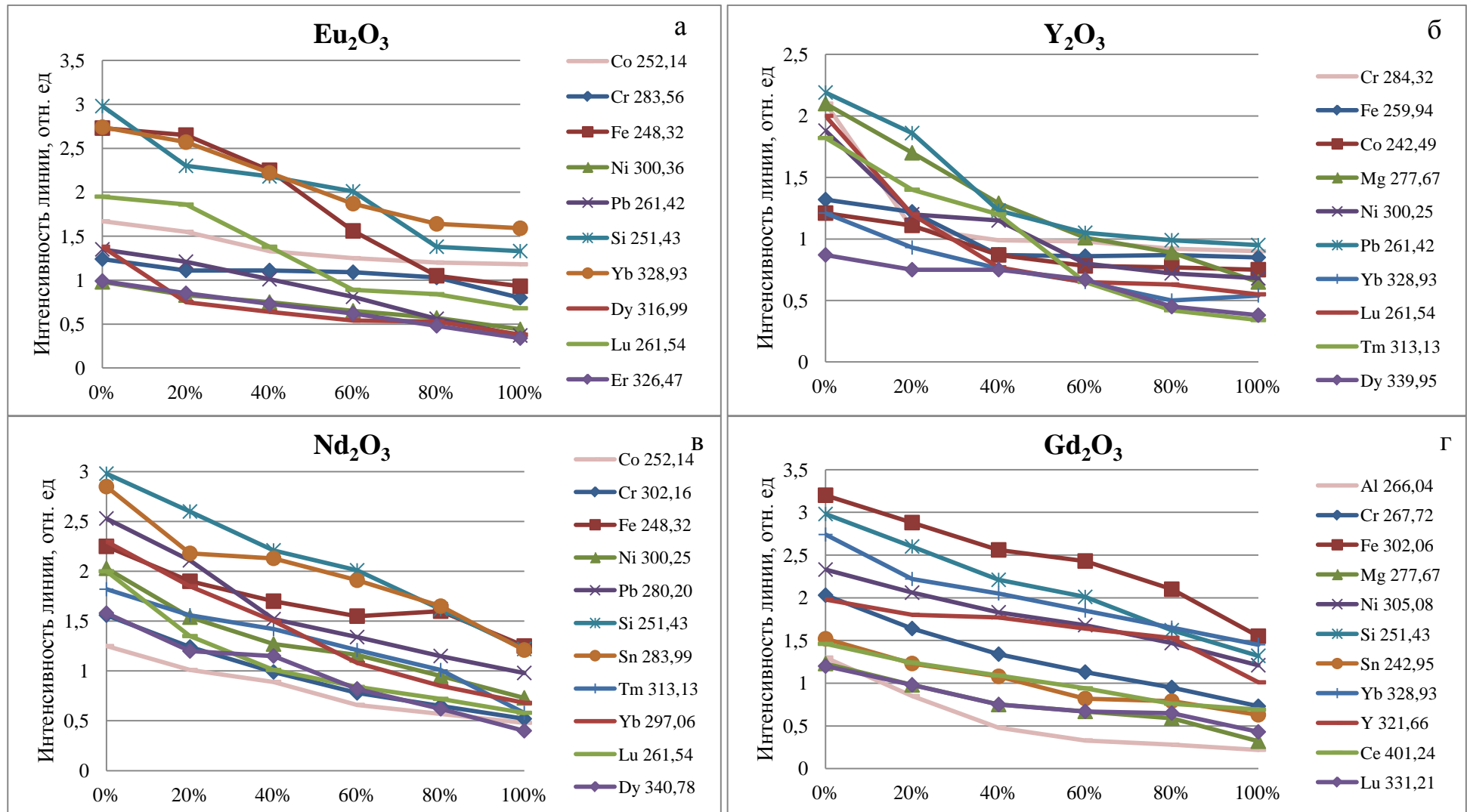


Рисунок 3.2 – Зависимость интенсивности спектральных линий примесных элементов от концентрации: а – оксида европия; б – оксида иттрия; в – оксида неодима; г – оксида гадолиния

Из приведенных данных видно, что при увеличении количества испаряемого оксида РЗМ в плазме дугового разряда наблюдается уменьшение интенсивности линий всех исследуемых примесей. Подобное влияние основы на интенсивность линий примесных элементов можно объяснить нарушением локального термодинамического равновесия плазмы за счет захвата элементом основы быстрых электронов, что приводит к ухудшению условий возбуждения примесных элементов [180]. Однако только нарушением локального термодинамического равновесия трудно объяснить это влияние, так как в присутствии одного и того же элемента основы наблюдается различное изменение интенсивности линий примесных элементов.

Ослабление интенсивности линий примесных элементов с увеличением концентрации элемента основы можно объяснить исходя из представлений о подавлении флуоресценции примесных атомов (ионов) за счет ударов второго рода между возбужденными атомами (ионами) примесного элемента и невозбужденными атомами (ионами) элемента основы. Теория подавления флуоресценции заключается в том, что в газах возбужденный атом (ион) А, испытывая соударения второго рода с невозбужденным атомом (ионом) Б, имеющим равную или несколько меньшую энергию возбуждения, практически полностью затрачивает свою энергию на возбуждение атома Б. При этом атом А переходит в нормальное состояние без излучения [181].

Спектры РЗМ обладают большим числом линий с чрезвычайно близкими энергиями возбуждения, а чем ближе энергии возбуждения соударяющихся атомом (ионов), тем больше подавление флуоресценции. Это позволяет объяснить разнообразие зависимостей интенсивностей линий примесных элементов от концентрации элементов основы. Степень уменьшения интенсивности линий примесных элементов при увеличении концентрации основы говорит о наличии или отсутствии в спектре элемента основы переходов с энергиями возбуждения, близкими к энергии возбуждения рассматриваемой линии.

3.2.2 Исследование влияния графитового порошка на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий

Интенсивность спектральной линии и фона в спектре является функцией, как электрических параметров дугового разряда, так и состава анализируемого образца. Поэтому в ДАЭА довольно часто в пробу вводят различные добавки, называемые буферами и носителями. Спектроскопический буфер применяют для устранения влияния состава пробы на результаты количественного анализа. Буфер регулирует как процессы поступления пробы из электрода в разряд, так и процессы, происходящие в дуговой плазме.

Как правило, при определении примесей в редкоземельных оксидах, их смешивают с графитовым порошком в некотором соотношении. Однако это далеко не всегда позволяет получить низкие пределы определения исследуемых примесей, особенно в части определения примесных РЗМ [147]. В связи с этим нами было исследовано влияние количества графитового порошка на поведение исследуемых примесей в зоне разряда и соответственно на величину аналитического сигнала, с целью снижения пределов определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.

Оксиды РЗМ обладают низкой летучестью, поэтому при испарении их в смеси с графитовым порошком, заметное влияние на формирование температуры и эффективный потенциал ионизации будут оказывать атомы углерода. Примеси при содержании на уровне 10^{-2} – 10^{-3} % масс. не оказывают существенного влияния на параметры плазмы дугового разряда [114].

Для оценки влияния содержания графитового порошка на поведение исследуемых примесей каждый исследуемый оксид РЗМ смешивали с графитовым порошком в различных пропорциях $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$ (5:1, 2:1; 1:1; 1:2; 1:5). Температуру плазмы дугового разряда вычисляли по данным

измерения относительной интенсивности I_1/I_2 для двух атомных линий с длиной волны λ_1 и λ_2 , с известными энергиями возбуждения ε_1 и ε_2 , статическими весами возбужденных состояний и вероятностями излучательных переходов $(gA)_1$ и $(gA)_2$ по следующей формуле:

$$T = \frac{5040(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\lg[(gA)_1/(gA)_2] - \lg(\lambda_1/\lambda_2) - \lg(I_1/I_2)} \quad (3.1)$$

Подходящими термодинамическими парами линий для измерения температуры в угольной дуге в атмосфере воздуха являются атомные линии цинка (Zn 307,59 нм – Zn 307,21 нм и Zn 307,59 нм – Zn 328,20 нм). Цинк в виде оксида вводился в смесь графитового порошка и исследуемого оксида РЗМ. Наличие атомов цинка в плазме дугового разряда на протяжении всего времени экспозиции обеспечивалось испарением его из ступенчатого электрода и оценивалось по кривым выгорания. Диаметр нижнего кратера составлял 2 мм, диаметр верхнего – 4 мм. Глубина нижнего кратера составляла 3 мм, верхнего 4 мм.

Результаты измерения температуры плазмы дугового разряда представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Температура дуги (К) при силе постоянного тока 15 А, для оксидов РЗМ с различным соотношением $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}}$

Основа	Чистый оксид	Значение $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}}$				
		5	2	1	0,5	0,2
Y ₂ O ₃	5700	5800	6250	6300	6350	6550
Sc ₂ O ₃	4800	4950	5250	5400	5450	5600
Eu ₂ O ₃	5000	5100	5150	5200	5450	5750
Gd ₂ O ₃	5700	5800	5950	6300	6500	6700
Nd ₂ O ₃	5400	5450	5600	5650	6350	6600

Из таблицы 3.3 видно, что с увеличением содержания графитового порошка в смеси с оксидом РЗМ температура плазмы увеличивается, что влияет на интенсивность аналитических линий примесных элементов. Для исследования этого влияния температуры плазмы дугового разряда на поведение исследуемых примесей нами было изучено изменение интенсивности их аналитических линий, а также кривые испарения НРЗП и РЗП.

Изменение интенсивности линий примесных элементов:

– в оксиде иттрия интенсивность аналитических линий уменьшается при увеличении содержания графитового порошка, максимальные значения интенсивности наблюдаются при минимальном $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 5:1$;

– в оксиде гадолиния интенсивность аналитических линий уменьшается при увеличении содержания графитового порошка, максимальные значения интенсивности наблюдаются при минимальном $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 5:1$ (рисунок 3.3 а);

– в оксиде неодима как для РЗП, так и для НРЗП максимальные значения интенсивности наблюдаются при $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 2:1$ (рисунок 3.3 б);

– в оксиде европия интенсивность аналитических линий монотонно увеличивается с увеличением содержания графитового порошка и достигает максимального значения при $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 1:5$ (рисунок 3.3 в);

– в оксиде скандия интенсивность аналитических линий НРЗП и РЗП достигает максимальных значений при соотношении $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 1:1$ (рисунок 3.4 г).

Следовательно, оптимальная температура, при которой наблюдаются максимальные значения интенсивности исследуемых примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия составляет 5400-5800 °С.

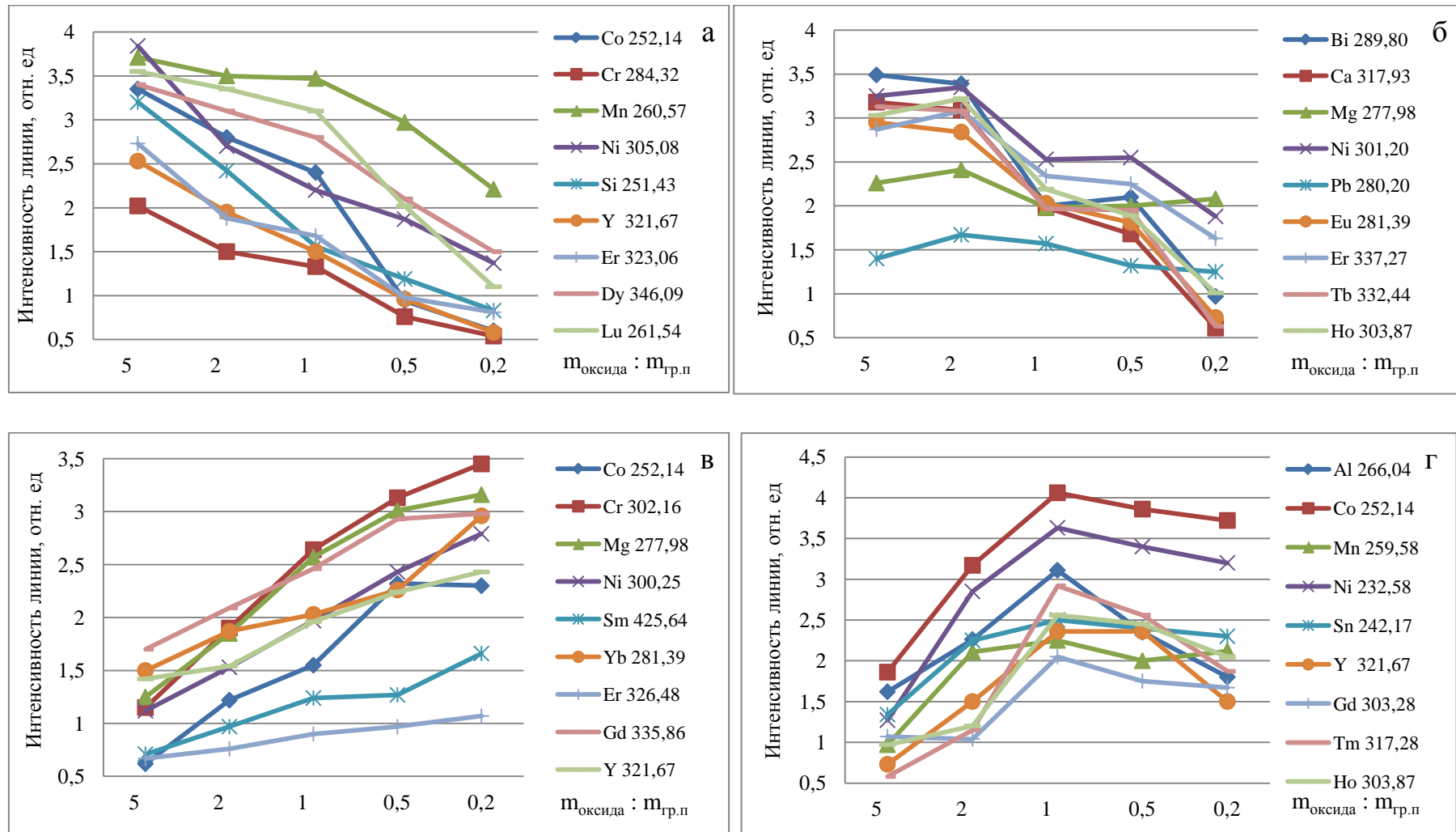


Рисунок 3.3 – Изменение интенсивности линий примесных элементов от отношения $m_{\text{оксида}}:m_{\text{Гр.п}}$: а – оксид гадолиния; б – оксид неодима; в – оксид европия; г – оксид скандия

Изменение интенсивности аналитических линий РЗП при различном содержании графитового порошка в пробе, не связано с динамикой поступления элемента в процессе экспозиции, как видно на кривых выгорания (Рисунок 3.4).

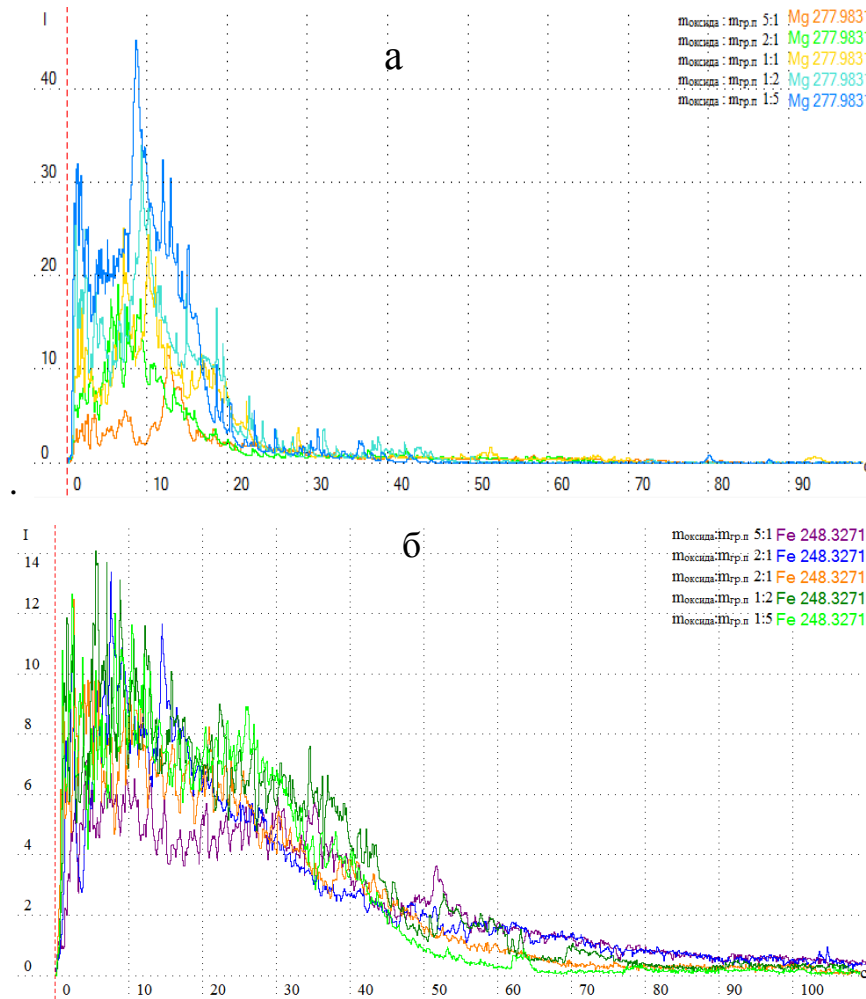


Рисунок 3.4 – Кривые испарения Mg 277,98 в оксиде европия (а) и Fe 248,33 (б) в оксиде неодима

Кривые испарения РЗП в различных оксидах РЗМ несколько меняются в зависимости от содержания графитового порошка. Так на рисунке 3.5 представлены кривые выгорания Eu 281,39 нм оксиде неодима и Er 326,48 нм в оксиде европия, из которых видно, что увеличение содержания графитового порошка приводит к изменению в динамике поступления примесей.

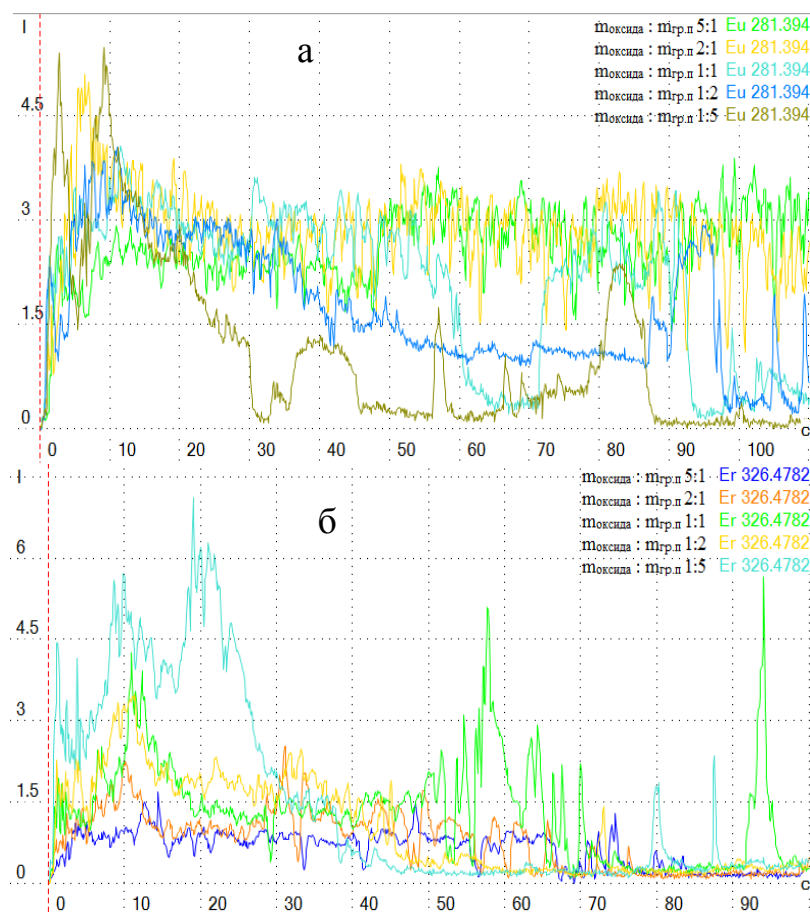


Рисунок 3.5 – Кривые испарения Eu 281,39 нм в оксиде неодима (а) и Er 326,48 нм (б) в оксиде европия

Эти изменения в кинетике испарения примесей объясняются не только изменением температуры плазмы дугового разряда. Известно [136], что оксиды РЗМ в присутствии графитового порошка могут восстанавливаться до низших оксидов и металлов, а также взаимодействовать с углеродом, образуя карбидные соединения, влияющие на скорость и последовательность поступления примесей в плазму дугового разряда. Добавление к пробе некоторых соединений, помимо графитового порошка, может ослабить или усилить испарение определяемого компонента. Наличие в пробе сравнительно легко ионизируемых элементов может в процессе горения разряда изменить температуру на 1000 – 2000 °С. Для уменьшения влияния состава пробы на температуру разряда и стабилизацию ее во времени к пробе добавляют соединения элементов с достаточно высокой летучестью в угольной дуге.

3.2.3 Исследование влияния различных носителей на кинетику парообразования примесей

Положительное действие носителя на аналитический сигнал РЗП и НРЗП примесей отмечается в подавляющем количестве работ [114, 136, 138 – 144]. Введение легкоионизируемых элементов в плазму дугового разряда вызывает:

- снижение температуры плазмы;
- увеличение электронной концентрации;
- уменьшение степени ионизации определяемых элементов с низким и средним значением потенциала ионизации;
- замедление их выноса из столба разряда (увеличение среднего времени пребывания частиц в разряде);
- более равномерное и стабильное пространственное их распределение.

Основными критериями выбора носителя было то, что он должен увеличивать интенсивность аналитических линий. Так же рассматривалась возможность носителя обеспечивать фракционное испарение примесей из основы, имеющей многолинейчатый спектр. В рамках данной работы были исследованы следующие носители: NaCl, NaF, S, Ga₂O₃, которые могут изменять электрические и термические параметры дуги, увеличивать эффективное время пребывания возбужденных атомов примесей, изменяя при этом условия диффузии.

Для исследования механизма влияния носителей на аналитический сигнал, время испарения примесей, а также на термические условия в плазме дугового разряда, к 15 мг исследуемых оксидов РЗМ добавляли 15 мг графитового порошка содержащего 0,01 % масс. каждой исследуемой примеси и 5 % изучаемого носителя, смесь помещали в электрод с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм, служившим анодом, в качестве катода использовали электрод, заточенный на усеченный конус, между электродами зажигали дугу постоянного тока силой 15 А.

При исследовании кривых испарения оксидов иттрия, скандия, гадолиния, неодима и европия в присутствии различных носителей, для всех рассматриваемых оксидов наблюдается фракционность в поступлении элемента-основы в присутствии NaCl, Ga₂O₃ и NaF, в первые 20 – 30 с горения дуги (рисунок 3.6). Сера практически не оказывает влияния на динамику поступления элемента-основы.

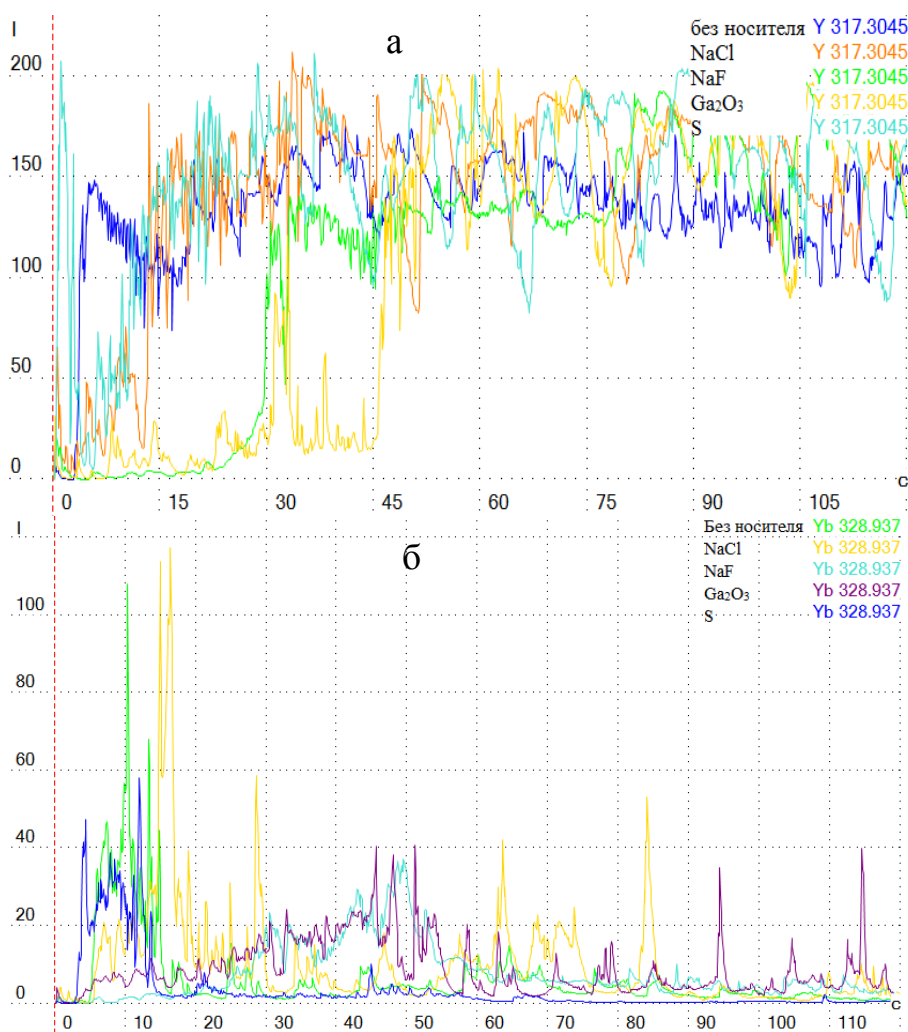


Рисунок 3.6 – Кривые испарения основы Y₂O₃ (а) и Yb 328,94 из Y₂O₃ (б) в присутствии различных носителей

Влияние носителей на кинетику испарения НРЗП в исследуемых оксидах РЗМ связано с принадлежностью элемента к группе летучести. На легколетучие и среднелетучие элементы (Al, Mg, Bi, Pb, Zn, Sn, Mn, Fe и др.) присутствие NaCl,

NaF, Ga₂O₃ оказывает влияние, приводя к увеличению времени пребывания примесей в зоне разряда, что видно на кривых испарения, представленных на рисунке 3.7, при этом наблюдается увеличение интенсивность аналитических линий (Рисунок 3.8 а).

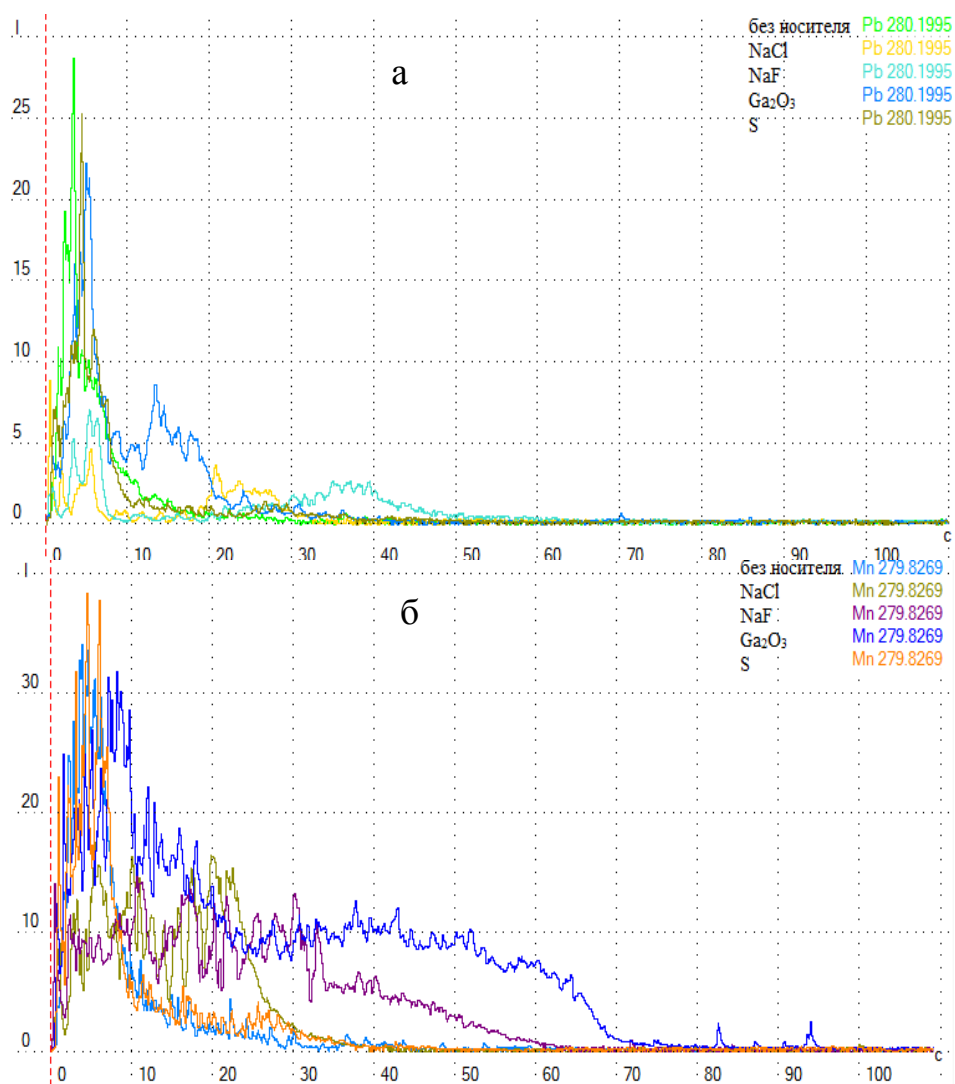


Рисунок 3.7 – Кривые испарения в присутствии различных носителей из Nd₂O₃:
а – Pb 280,19; б – Mn 279,83

Поведение труднолетучих НРЗП (V, Cr, Ti, Mo и др.) и РЗП (Y, Ho, Er, Tm и др.) в присутствии носителей, практически, аналогично поведению РЗМ основы – сера не оказывает влияния на динамику поступления примесей, в присутствии NaCl, NaF, Ga₂O₃ происходит сдвиг начала активного парообразования примесей.

Наибольшие значения интенсивности для РЗП при этом наблюдаются при введении в плазму дугового разряда NaCl (рисунок 3.8 б).

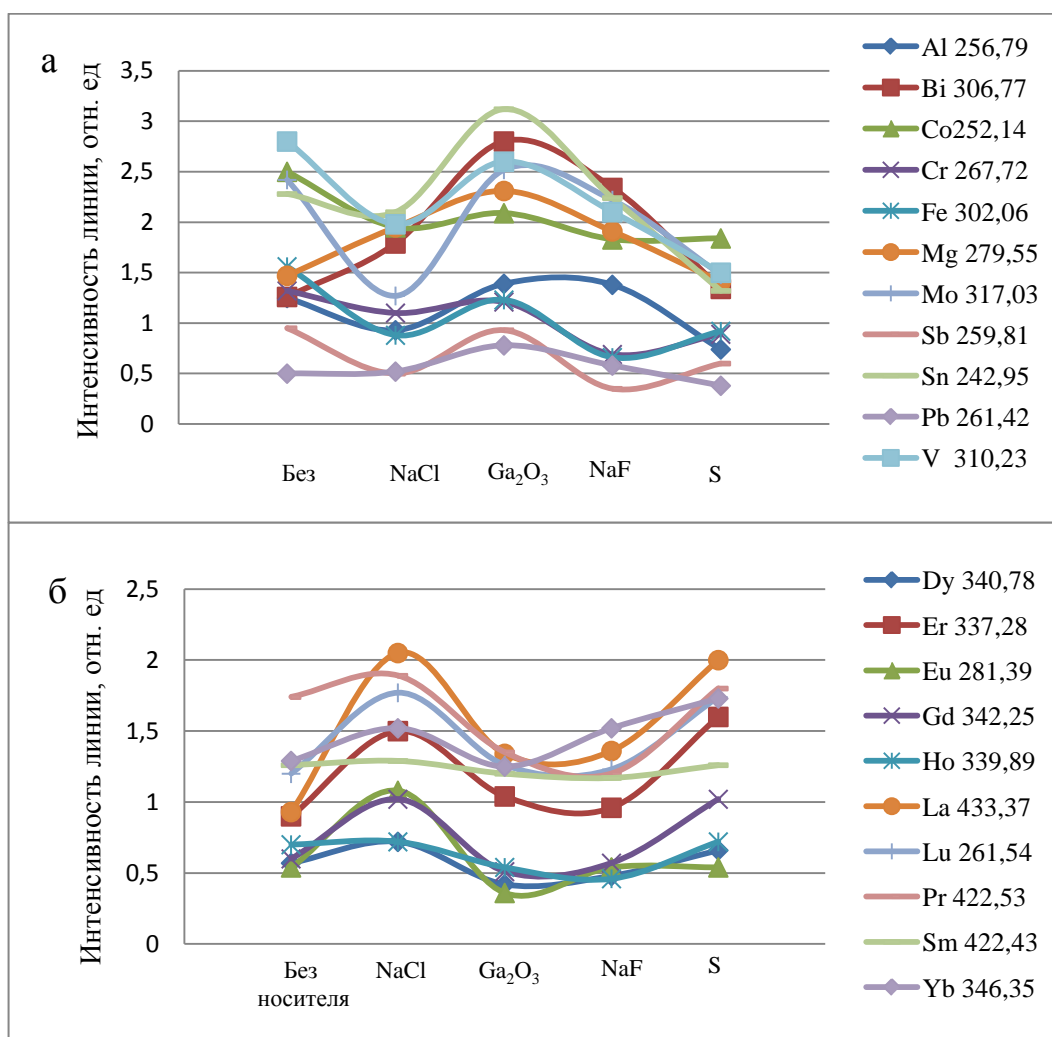


Рисунок 3.8 – Относительная интенсивность спектральных линий элементов-примесей в Y_2O_3 в присутствии различных носителей

Особенности увеличения интенсивности линий примесных элементов из-за присутствия в дуге NaCl и Ga_2O_3 изучали по динамике изменения температуры плазмы T , электронной концентрации n_e . Для их вычисления использовали интенсивность спектральных линий, усредненную во времени испарения элементов из канала электрода. Температуру плазмы дугового разряда вычисляли из соотношения интенсивности линий Zn 307,59 и Zn 307,20 нм, электронную концентрацию – Mg 279,55 и Mg 285,21 нм, для которых известны вероятности

переходов, статические веса возбужденных уровней и потенциалы возбужденных линий.

Для этого в ступенчатый электрод с диаметром нижнего кратера – 2 мм, глубиной 3 мм; диаметр верхнего – 4 мм, глубина – 4 мм помещали 10 мг угольного порошка, содержащего 0,05 % ZnO и 0,1 % MgO, что полностью заполняло нижний кратер электрода и 30 мг исследуемого оксида смешенного с графитовым порошком (I:I), содержащим 0,01 % масс. каждой из исследуемых примесей и 5 % соответствующего носителя (NaCl, Ga₂O₃), служившим анодом, в качестве катода использовали электрод, заточенный на усеченный конус, между электродами зажигали дугу постоянного тока силой 15 А.

Значения электронной концентрации вычисляли по формуле [114]:

$$\log n_e = -\log \frac{I_{Mg\ 279,55}}{I_{Mg\ 285,20}} - 7,72 \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \log T + 15,754 \quad (3.2)$$

Результаты расчета температуры плазмы дугового разряда и электронной концентрации представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Температура и электронная концентрация в плазме дугового разряда

Основа	Без носителя		5 % NaCl		5 % Ga ₂ O ₃	
	Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}$, см ⁻³	Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}$, см ⁻³	Температура, К	$n_e \cdot 10^{14}$, см ⁻³
Y ₂ O ₃	6300	2,1	5500	7,6	5350	7,8
Sc ₂ O ₃	5400	3,2	4750	4,5	4500	4,6
Eu ₂ O ₃	5200	4,4	4500	6,9	4400	7,1
Gd ₂ O ₃	6300	1,2	5400	3,6	5350	3,7
Nd ₂ O ₃	5650	0,7	4800	2,3	4450	2,5

Анализ результатов показывает, что при введении 5 % NaCl температура дуги снижается на 650 – 900 К, при этом в 1,5 – 3 раза в среднем возрастает

электронная концентрация. Одной из причин увеличения концентрации атомов РЗП в зоне разряда при введении в пробу NaCl является возрастание струйности течения паров в связи с высокой упругостью паров Na. С другой стороны, соприкосновение с горячей плазмой дуги паров NaCl приводит к их диссоциации. Присутствие в зоне разряда атомов хлора, обладающих большим сродством к электрону, вероятнее всего приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗП в зоне разряда.

Повышение интенсивности линий НРЗП в присутствии Ga₂O₃ помимо стабилизации горения дуги и установления температуры, которая оптимальна для возбуждения многих примесей, может быть связано с условиями удаления примесей из зоны разряда. Известно, что концентрация атомов в плазме разряда определяется как скоростью поступления их из пробы, так и удаления атомов из зоны разряда, зависящей от диффузии и уноса конвекционными потоками [116]. При поступлении в плазму дугового разряда атомов и ионов Ga₂O₃, очевидно, происходит замедление процесса диффузии и конвекционного уноса, что приводит к повышению концентрации атомов примесей в плазме и, соответственно, возрастанию интенсивности их линий.

3.2.4 Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал

Форма и размер угольных (графитовых) электродов влияют на скорость испарения пробы, параметры плазмы и интенсивность линий определяемых элементов. Все оксиды РЗМ – медленно испаряющиеся вещества, и в ряду летучести оксидов в угольной дуге расположены в конце ряда вместе с торием, ниобием, танталом и другими малолетучими оксидами. В связи с этим целесообразно использовать тонкостенные электроды или электроды с узкой перетяжкой ниже дна углубления (электроды в форме «рюмка»).

На скорость испарения также влияет размер диаметра электрода. Увеличение диаметра канала и соответственно навески пробы, содержащей

буферное соединение легкоионизируемого элемента, при неизменности всех остальных условий анализа приводит к снижению мощности и температуры дуги, увеличению электронной концентрации и интенсивности линий ряда определяемых элементов-примесей. Уменьшение толщины стенок канала сопровождается возрастанием скорости поступления пробы, сокращением времени ее полного сжигания, усилением линий, ослаблением цианового фона.

Исходя из свойств оксидов РЗМ, выбраны электроды марки ОСЧ 7-3 с различными вариациями внутреннего диаметра, глубины кратера, а также формы электрода (рисунок 3.9):

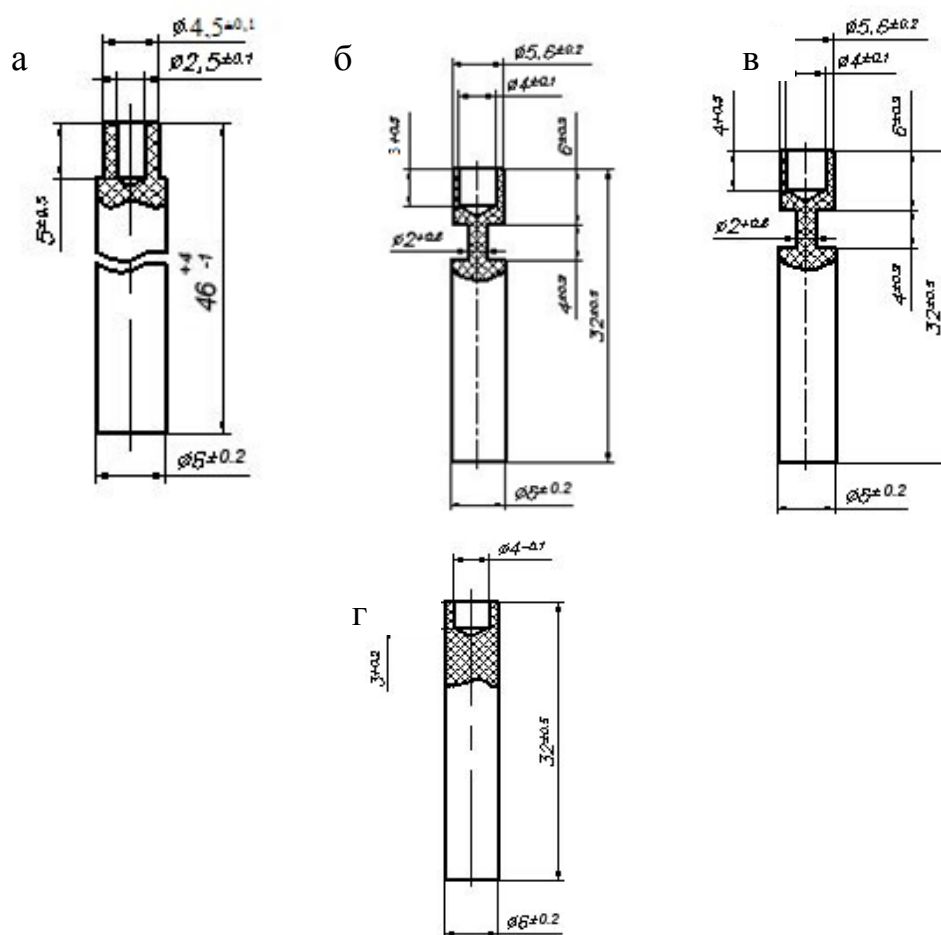


Рисунок 3.9 – Электроды нижние для спектрального анализа

– электрод с высотой заточенной части 10 мм, внутренним диаметром кратера 2,5 мм, глубиной кратера 5 мм, толщиной стенок 1 мм (Рисунок 3.9 а);

- электрод с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 3 мм (Рисунок 3.9 б);
- электрод с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм (Рисунок 3.9 в);
- электрод с внутренним диаметром 4 мм, глубиной кратера 3 мм (Рисунок 3.9 г).

В качестве верхнего электрода были рассмотрены электроды, заточенные на конус и на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм (рисунок 3.10). В случае использования электрода с формой усеченный конус разряд более стабилен и равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения.

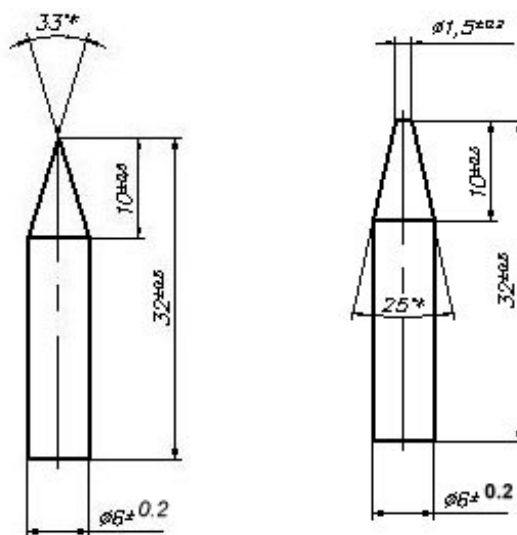


Рисунок 3.10 – Электроды верхние для спектрального анализа

При выборе электродов для анализа оксидов иттрия, скандия, европия, гадолиния, неодима было установлено, что:

- при анализе оксида иттрия наилучшие показатели чувствительности и воспроизводимости были достигнуты при испарении пробы из электрода с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм;
- при анализе оксида скандия электрод с внутренним диаметром 4 мм, глубиной кратера 3 мм приводит к увеличению интенсивности большинства

линий определяемых элементов по сравнению с электродами типа «рюмка» или тонкостенными электродами, при этом минимизируются выбросы пробы в первые секунды горения дуги;

– при анализе оксида европия наилучшие результаты были получены в обточенном электроде диаметром 2,5 мм и глубиной кратера 5 мм, тщательная утрамбовка пробы приводит к хорошей воспроизводимости результатов по сравнению с другими формами и размерами электродов.

– при анализе оксида гадолиния наилучшие результаты по чувствительности определения НРЗП и РЗП были получены в электроде с шейкой с внутренним диаметром 3,5 мм и глубиной кратера 3 мм;

– при анализе оксида неодима высокие значения интенсивности аналитических линий исследуемых примесей были достигнуты при испарении пробы из электрода с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм.

3.2.5 Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал

Современные генераторы позволяют устанавливать полярность, плотность тока и длительность импульсного разряда, а также формировать импульсы заданной формы. Компьютерное управление позволяет оперативно менять любой параметр тока разряда и комбинировать режимы работы генератора во время экспозиции.

Для выбора режима работы генератора и силы тока было проведено сравнение интенсивностей линий примесных компонентов, полученных при возбуждении 30 мг навески исследуемого оксида и графитового порошка (1:1), содержащего 0,01 % масс. каждой из исследуемых примесей при варьировании различных режимов. В таблице 3.5 представлены исследуемые режимы работы генератора.

Таблица 3.5 – Режимы работы генератора

№	Режим тока	Сила тока, время экспозиции
1	Постоянный ток	8-20 А, до полного выгорания пробы
2	Переменный ток, частота 50 Гц	8-20 А, до полного выгорания пробы
3	Переменный ток, частота 100 Гц	8-20 А, до полного выгорания пробы
4	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50%, положительный ток	15 А – до полного выгорания пробы
5	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75%, положительный ток	15 А – до полного выгорания пробы
6	Переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 %	15 А – до полного выгорания пробы
7	Переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 %	15 А – до полного выгорания пробы

В исследуемых оксидах РЗМ при варьировании режимов работы генератора наблюдается увеличение среднего времени пребывания НРЗП в дуге переменного тока по сравнению с дугой постоянного тока (Рисунок 3.11).

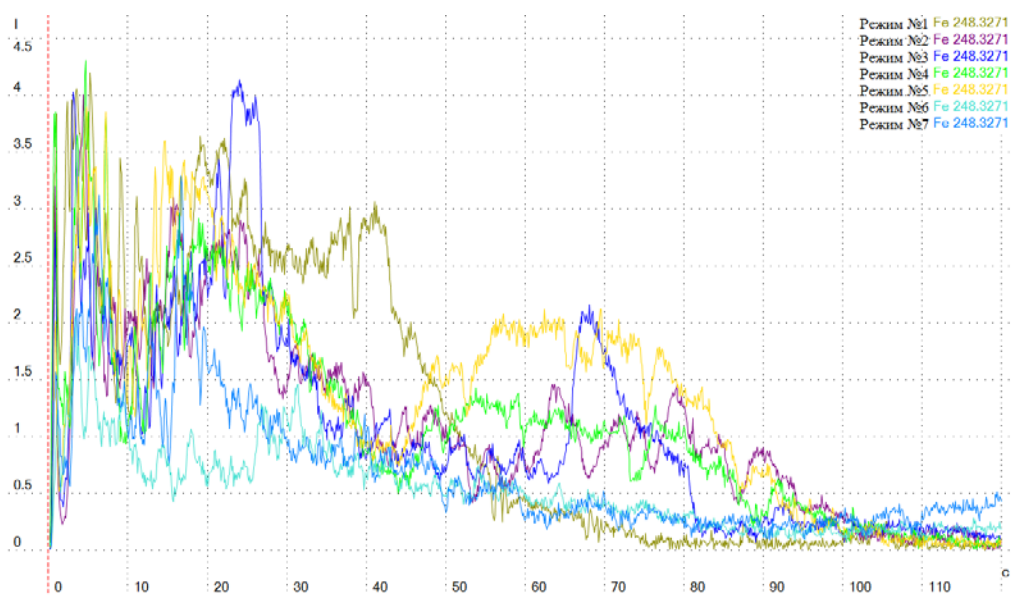


Рисунок 3.11 – Кривые выгорания Fe 248,33 в оксиде европия

Очевидно, в дуге переменного тока определяющим является диффузионный механизм выноса частиц разряда. Роль осевого электрического поля в этом смысле ослаблена вследствие периодического изменения направления поля, диффузионный вынос также несколько замедлен из-за возможного охлаждения плазмы во время пауз тока. Для легколетучих элементов при этом наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий в режиме №3 при силе тока 12 А (таблица 3.5). В однополярном прерывистом режиме работы генератора динамика поступления НРЗП схожа с динамикой переменного тока.

Для элементов, находящихся в середине и конце ряда летучести, наибольшее значение интенсивности наблюдается при режиме работе генератора «постоянный ток» (№1) и силе тока 15 А. С увеличением силы тока от 8 до 15 А интенсивность линий следов элементов, как правило, всегда возрастает и возможность их обнаружения улучшается. Основной причиной является возрастание скорости испарения пробы, приводящее к уменьшению температуры и увеличению электронной концентрации.

Снижению пределов обнаружения элементов при увеличении силы тока способствует также уменьшение флуктуаций интенсивности линий, которые обязаны своим происхождением, главным образом, нестабильности поступления пробы из электрода в разряд. С ростом силы тока увеличивается размер анодного пятна, электрод нагревается более равномерно, флуктуации в динамике испарения пробы уменьшаются. Однако с возрастанием силы тока непрерывно увеличивается интенсивность и флуктуации сплошного фона, что, в конце концов, ухудшает условия обнаружения слабых спектральных линий. Компромиссной, в данном случае, является сила тока 15-16 А.

Начало активного парообразования РЗП при использовании переменного тока и «однополярных» режимов начинается во второй половине экспозиции (Рисунок 3.12). Это приводит к увеличению времени выгорания пробы по сравнению с режимом работы генератора «постоянный ток», при этом не наблюдается увеличение интенсивности аналитических линий. Для всех РЗП во

всех исследуемых оксидах РЗМ максимальное значение интенсивности достигается в режиме работы генератора «постоянный ток» и силе 15-16 А.

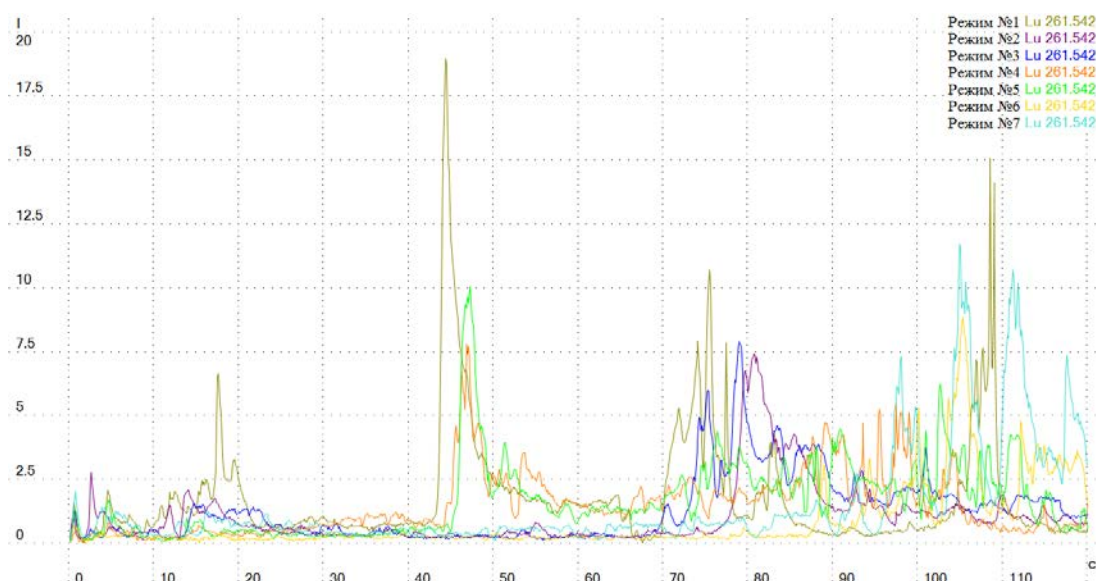


Рисунок 3.12 – Кривые выгорания Lu 261,54 в оксиде европия

Выпускаемые в настоящее время дуговые генераторы дают возможность комбинировать в одной экспозиции несколько режимов тока. Это позволяет менять условия парообразования пробы в определенные интервалы времени внутри одной экспозиции. Так как состав проб оксидов РЗМ включает элементы разных групп летучести, применение комбинированного режима работы генератора может позволить добиться фракционного поступления элементов, тем самым минимизировать матричные и межэлементные влияния. В таблице 3.6 приведены варианты комбинирования режимов работы генератора.

Таблица 3.6 – Комбинированные режимы работы генератора

№	Режим тока	Сила тока, время экспозиции
1	Постоянный ток Постоянный ток	8 -10 А – 40-60 секунд 15-20 А – до полного выгорания пробы
2	Переменный ток, частота 50 Гц Постоянный ток	8-15 А – 40-60 секунд 15-20 А – до полного выгорания пробы
3	Переменный ток, частота 100 Гц Постоянный ток	8-15 А – 40-60 секунд 15-20 А – до полного выгорания пробы

Продолжение Таблицы 3.6

4	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50%, положительный ток Постоянный ток	15 А – 40-60 секунд 15 А – до полного выгорания пробы
5	Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75%, положительный ток Постоянный ток	15 А – 40-60 секунд 15 А – до полного выгорания пробы

Положительный эффект комбинирования режимов работы генератора в процессе экспозиции наблюдается лишь для легколетучих и среднелетучих НРЗП. В результате комбинирования переменного тока с пониженной силой (8-10 А) в первой части экспозиции и постоянного тока с большим значение силы тока (15-18 А) во второй можно добиться увеличения фракционности в испарении примесей. Данный эффект отчетливо наблюдается при исследовании труднолетучих оксидов гадолиния, неодима и иттрия. Для скандия и европия, летучесть которых выше наибольшие значения интенсивности наблюдаются в одностадийном режиме. При анализе всех исследуемых оксидов РЗМ на РЗП максимальное значение интенсивности наблюдается в режиме «постоянный ток».

При этом для повышения чувствительности определения НРЗП при работе с комбинированным режимом работы генератора расчет величины аналитического сигнала необходимо проводить с учетом выгорания элементов примесей.

3.2.6 Исследование динамики поступления примесей в плазму дугового разряда

Как уже говорилось выше, оксиды РЗМ – медленно испаряющиеся вещества, полное время выгорания 30 мг оксидов РЗМ превышает 2 минуты. При этом примесный состав пробы требует определения большого круга примесей с различным потенциалом ионизации. Как правило, основной расчет аналитического сигнала в методиках ДАЭА производится интегральным

способом, то есть за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора. Современная версия программного обеспечения «Атом» обеспечивает записи участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиции и для каждой спектральной линии позволяет устанавливать собственные настройки расчета величины аналитического сигнала.

Условия возбуждения всех исследуемых оксидов РЗМ, требуют установления высоких значений силы постоянного и переменного тока. В таком режиме анализа легколетучие элементы в исследуемых пробах испаряются в первые секунды горения дуги. Так, на рисунке 3.12 представлены кривые выгорания легколетучих кадмия, магния, свинца и сурьмы в оксиде иттрия. Видно, что время выгорания линии Cd 228,80 составляет всего 20 – 30 с., Mg 277,67 – 30с, Pb 261,42 – 20с., что объяснимо, с учетом того, что температура плавления кадмия составляет 321 °С и кипения 770 °С, магния – 651 °С и 1090 °С, свинца – 327 °С и 1749 °С соответственно. Температура плавления элемента коррелируется с временем поступления его в плазму дугового разряда.

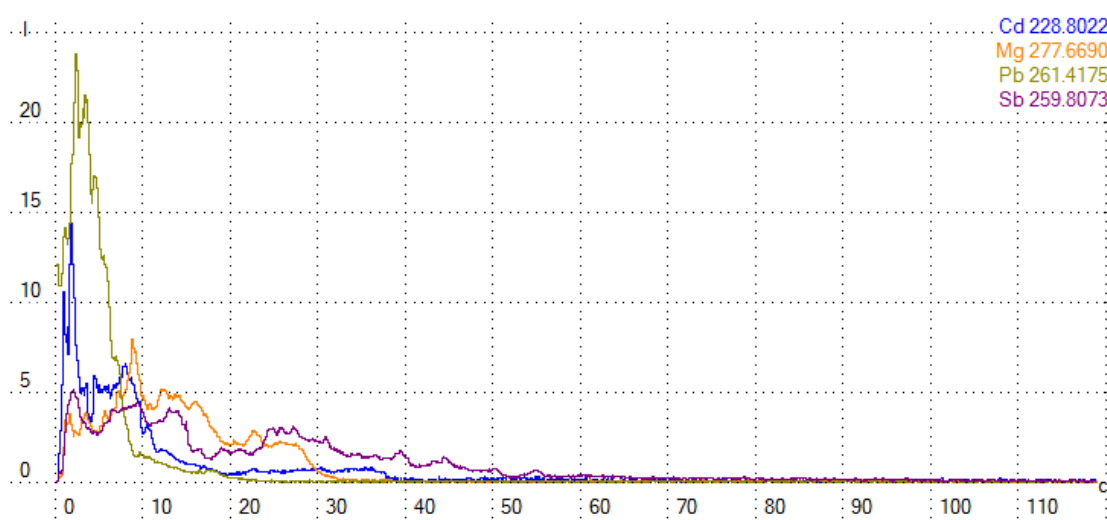


Рисунок 3 – Кривые выгорания примесей в оксиде иттрия

На рисунке 3.13 приведены кривые выгорания для тербия, тулия и гадолиния с температурами плавления оксидов 2565 °С, 2665 °С, 2595 °С соответственно. На кривых видно смещение времени начала активного

поступления элементов в плазму дугового разряда и увеличение времени выгорания.

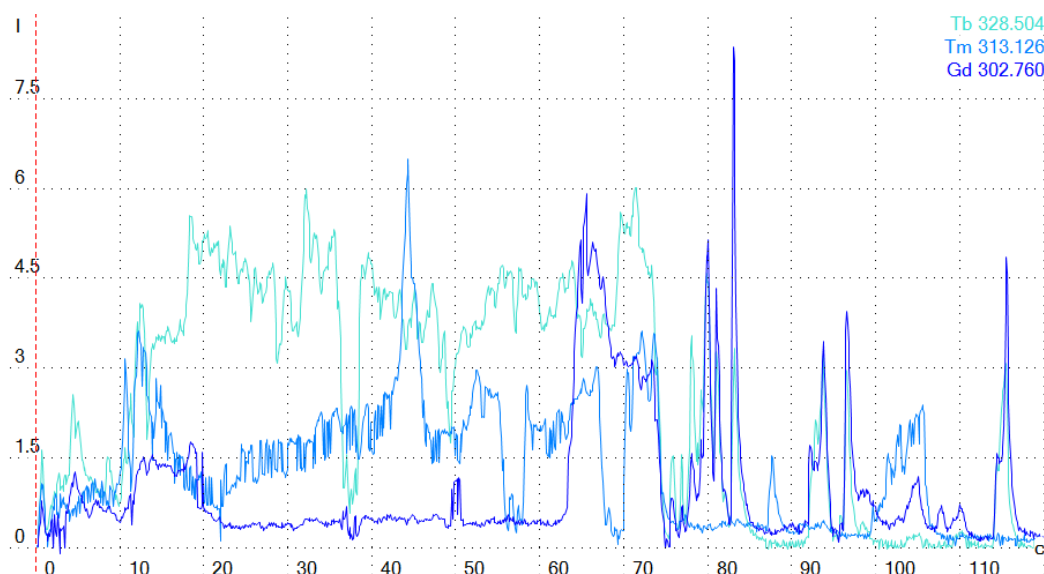


Рисунок 3.13 – Кривые выгорания примесей в оксиде европия

В результате исследования кривых испарения в исследуемых оксидах РЗМ установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси, используемое для расчета величины аналитического сигнала. В таблице 3.7 представлено индивидуальное время экспозиции элементов-примесей в ранее выбранных условиях при силе постоянного тока 15 А.

Таблица 3.7 – Индивидуальное время экспозиции (с) примесных элементов в оксидах РЗМ

Определяемый элемент	Объект анализа				
	Оксид иттрия	Оксид гадолиния	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Al	0-60	0-50	0-60	0-80	0-40
As	0-15	0-15	0-15	0-15	0-15
Bi	0-20	0-20	0-20	0-20	0-20
Ca	0-20	0-20	0-20	0-20	0-30
Cd	0-15	0-20	0-20	0-20	0-20
Co	0-60	0-80	0-60	0-60	0-60
Cr	0-90	0-60	0-60	0-60	0-60

Продолжение Таблицы 3.7

Cu	0-70	0-60	0-40	0-60	0-40
Fe	0-70	0-70	0-70	0-70	0-70
Mn	0-60	0-60	0-40	0-50	0-40
Mg	0-20	0-30	0-40	0-70	0-40
Mo	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100
Ni	0-80	0-60	0-100	0-80	0-60
Pb	0-20	0-25	0-40	0-15	0-20
Sb	0-40	0-30	0-30	0-30	0-40
Si	0-80	0-80	0-80	0-80	0-60
Sn	0-60	0-50	0-40	0-40	0-40
Te	0-30	0-30	0-30	0-30	0-30
Ti	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100
Zn	0-20	0-20	0-30	0-20	0-15
V	0-100	0-100	0-100	0-100	0-100
Y	-	0-120	0-120	0-110	0-110
La	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Ce	0-100	0-100	0-120	0-110	0-110
Pr	0-120	0-100	0-120	0-110	0-110
Nd	0-120	0-120	-	0-110	0-110
Sm	0-120	0-100	0-120	0-110	0-110
Eu	0-120	0-120	0-120	-	0-110
Gd	0-120	-	0-120	0-110	0-110
Tb	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Dy	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Ho	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Er	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Tm	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Yb	0-120	0-120	0-120	0-110	0-110
Lu	0-120	0-100	0-120	0-100	0-110

Использование кривых выгорания для расчета величины аналитического сигнала позволило снизить пределы обнаружения и определения примесей. В качестве примера в таблице 3.8 представлены результаты полученных пределов определения с учетом фракционного поступления элементов и при интегральном способе расчета интенсивностей.

Видно, что способ расчета величины аналитического сигнала с учетом выгорания элемента позволяет в разы снизить предел определения исследуемых примесей.

Таблица 3.8 – Пределы определения примесей в оксидах РЗМ с разными параметрами учета фракционного поступления

Элемент	Основа	Предел определения, % масс.	
		Экспозиция с учетом выгорания	Полная экспозиция (интегральный способ)
Bi 223,06	Sc ₂ O ₃	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Cu 223,01	Sc ₂ O ₃	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Cd 228,80	Y ₂ O ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Pb 280,20	Gd ₂ O ₃	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Cr 283,56	Eu ₂ O ₃	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Mn 279,48	Nd ₂ O ₃	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Поэтому, при сильном различии в летучести элементов примесей учет фракционного поступления примесей – это простой вариант корректного вычисления интенсивностей, который позволяет снизить мешающее влияние основы, обеспечивает снижение пределов обнаружения и при этом не требует дополнительных действий при подготовке проб или изменению условий возбуждения спектров.

3.2.7 Исследование влияния межэлектродного расстояния на интенсивность аналитических линий примесей

С увеличением дугового промежутка напряжение на нем повышается, а сила тока падает. Следовательно, изменение величины дугового промежутка может влиять на характер спектра и на интенсивность поступления вещества из электродов в промежуток. Важно, чтобы величина промежутка сохранялась постоянной. Увеличение длины межэлектродного промежутка ведет к значительному ослаблению интенсивности линий определяемых элементов и ухудшению пределов обнаружения. Уменьшение длины межэлектродного промежутка способствует пространственной стабилизации разряда.

Современные версии программного обеспечения позволяют контролировать и устанавливать автоматическое поддержание величины межэлектродного

промежутка. Варьирование межэлектродного расстояния для исследуемых оксидов РЗМ показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

3.2.8 Выбор аналитических линий

Спектры РЗМ сильно отличаются от других элементов своей сложностью. Характер спектров в атомах РЗЭ обуславливается изменением прочностью связи f-, s- и d-электронов. Для электронных оболочек РЗЭ характерно последовательное заполнение 4f-оболочки, которое начинается после лантана и заканчивается у лютеция. Скандий, иттрий и лантан не являются типичными РЗЭ, так как нормальные конфигурации их нейтрального атома и ионов не содержат 4f-электронов. Большая часть РЗЭ в нейтральном состоянии имеет электронную конфигурацию $4f^k 6s^2$, возбужденным же состояниям соответствуют конфигурации $4f^{k-1} 5d 6s 6p$, $4f^{k-1} 5d 6s^2$. Наиболее вероятными для нейтральных атомов таких РЗЭ являются переходы между двумя группами термов, соответствующие конфигурациям $4f^k 6s 6p \rightarrow 4f^k 6s$. Эти переходы сопровождаются появлением в спектре ярких линий, возникающих первыми при тепловом возбуждении. При этом образуется простой спектр. Более сложные спектры состоят из большого числа менее интенсивных линий, возникающих при переходах, связанных с возбуждением 4f- и 5d-электронов [136].

Выбор аналитических линий определяемых элементов ограничивается составом пробы, характеристиками используемых спектрометров и приемником излучения. При определении малых содержаний элементов аналитические линии обычно выбирают из числа наиболее интенсивных (чувствительных) линий его спектра, к ним принадлежат линии с наименьшими значениями потенциала возбуждения.

При анализе РЗМ и материалов на их основе, выбор аналитических линий затруднен мешающими матричными и межэлементными влияниями. Поиск

свободных от прямых спектральных наложений аналитических линий, удовлетворяющих требованиям по чувствительности, осуществляли в рабочем спектральном диапазоне спектрометра «Гранд» (190 – 346 и 386 – 470 нм). Для этого были изучены спектры исследуемых оксидов иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия, содержащие 0,1; 0,001; 0,0001 % масс. РЗП и 0,01; 0,001; 0,00001 % масс. НРЗП. Спектры были получены при полном испарении пробы в следующих условиях: масса навески – 30 мг (1:1 оксид РЗМ : образец сравнения на графитовом порошке); нижний электрод – электрод с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4 мм, верхний электрод – электрод, заточенный на усеченный конус с площадкой 1,5 мм; сила постоянного тока 15 А, межэлектродное расстояние 3 мм.

Основные наиболее чувствительные линии НРЗП находятся в области 250 – 350 нм, в этой области относительно мало сильных аналитических линий РЗЭ, что позволяет выбрать минимум две линии определяемого элемента. Чувствительные линии РЗП находятся в интервале 300 – 450 нм, из-за присутствия в этой области многочисленных линий элемента-основы и линий других РЗМ выбор достаточно ограничен.

В таблице 3.9 представлены наиболее чувствительные и свободные от прямых спектральных наложений аналитические линии определяемых элементов.

Таблица 3.9 – Выбранные длины волн аналитических линий, нм

Определяемый элемент	Объект анализа				
	Оксид иттрия	Оксид гадолиния	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Al	256,79; 257,51	256,79	256,79; 308,21	266,04; 309,27	256,79; 265,25;308,22
As	278,02; 286,04	193,70; 234,98	234,98	234,98; 278,02	234,98
Bi	306,77	223,06; 289,80	223,06; 306,77	223,06; 289,80 306,77	223,06
Ca	272,16; 317,93	317,93	317,93; 393,37	315,89; 317,93	239,86; 299,73;317,93
Cd	326,11; 340,36	214,44; 326,11;	214,44	214,44	214,44; 226,50
Co	252,14; 306,18	237,86; 241,16; 252,14	242,49; 252,14	304,40; 306,18; 340,51	242,49; 252,14

Продолжение Таблицы 3.9

Cr	267,72; 301,49	267,72; 302,16	267,72; 284,32; 301,49	283,56; 302,16; 301,49	267,72; 286,51
Cu	324,75; 327,40	324,75	324,75; 327,40	324,75; 327,40	223,01; 282,44;
Fe	248,33; 296,69; 302,06	248,33; 296,69; 302,06	248,33; 259,94; 302,06	296,69; 302,06	247,98; 248,33; 302,06
Mn	293,31; 279,83	260,57; 279,83	257,60; 279,48	279,83; 293,31; 280,11	262,56; 280,91
Mg	277,67; 279,55	277,98; 280,27	277,67; 280,27	277,67; 279,55	277,98; 278,30; 279,55
Mo	317,03	317,03	319,40	315,82; 319,40	313,26
Ni	299,26; 301,20; 305,08	303,79; 305,08	300,25; 300,36; 301,20	299,26; 300,36; 305,08	231,23; 232,58; 232,99
Pb	261,42; 283,31; 287,33	280,20; 287,33	261,42; 280,20; 283,31	261,42; 280,20	239,38; 261,42; 280,20
Sb	259,81	217,58; 259,81	217,58; 231,15	217,58; 231,15	217,58; 259,81
Si	243,52; 251,43; 288,16	243,52; 251,43; 288,16	251,43; 288,16	288,16	243,52; 220,80; 250,70; 251,60
Sn	242,95; 283,99	242,95; 286,33	242,95; 283,99	242,95; 283,99	235,48; 242,17
Te	214,28; 238,33	214,28; 238,58	214,28	214,28; 238,58	208,12
Ti	264,11; 308,80	308,80; 323,45	295,61; 324,19	319,19; 323,45; 324,19	308,86
Zn	213,86; 334,50	213,86	328,23	330,26; 334,50	206,20; 202,55
V	310,23; 318,40	309,31; 318,40	310,23; 318,40	310,23; 318,40	242,01; 268,79
Y	основа	430,96; 410,20	324,228; 319,561	320,03; 321,66; 324,23; 332,79	298,43; 321,67; 324,23
La	433,37	394,91	433,37	399,57; 427,56	289,31; 338,09; 333,75
Ce	322,12; 422,26	424,86	422,26	439,17; 428,94	322,12; 320,17
Pr	422,53	422,29	317,23	422,29; 411,18 317,23	312,16; 422,29
Nd	430,36; 424,74	399,47; 430,36	основа	401,22	430,36
Sm	442,43	425,64	336,59	425,64	321,86
Eu	281,39; 290,67; 272,78; 459,44	290,67; 272,78; 271,70; 459,44	281,39	основа	272,78; 281,39; 290,67
Gd	342,25; 335,05; 333,14	основа	303,28; 310,05	301,01; 303,28; 335,86	301,01; 303,28
Tb	332,44	433,84	332,44	321,89; 332,44	332,44; 321,89
Dy	340,78; 343,44; 339,35	338,50; 330,89; 418,68	340,78; 338,50	338,50; 339,36; 346,09	339,36; 302,76
Ho	339,89; 341,65; 342,53	345,60; 345,31	345,314	339,89; 345,60	339,89; 345,31
Er	337,28; 326,66; 337,45	337,27; 323,06	337,28; 312,27	312,27; 326,48; 337,42	291,04; 322,07
Tm	313,13; 325,80; 3 26,66; 337,45	313,13; 324,02; 330,98	336,26; 313,13	313,13; 326,48; 329,10; 336,26	313,13; 336,26
Yb	346,35; 328,94 289,14; 303,11	328,94; 289,14; 331,21	328,94; 297,06; 289,14	289,14; 328,94	275,05; 289,14; 328,94
Lu	261,54	327,90; 307,76	328,18	337,65	261,54; 337,65

В большинстве случаев, выбрано несколько спектральных линий свободных от прямых спектральных наложений, при этом для некоторых элементов подобрать наиболее чувствительные линии оказалось затруднительно. Это связано с мешающим влиянием основы, для устранения данного воздействия необходима дополнительная обработка спектра.

При невозможности выбрать линию, свободную от прямых спектральных наложений, с помощью программного обеспечения учитывали вклад мешающего влияния. Процедуру учета проводили как в ручном режиме – с помощью ручной установки пика и обеих его границ (левой и правой), так и автоматическом – в программе анализа, указывая способы поиска центра и границ линий, зону поиска (в диодах), параметры вычисления фона.

3.3 Оценка пределов обнаружения и определения примесей

На основании проведенной работы исследованы условия анализа, влияющие на аналитический сигнал определяемых примесей, на поведение элемента-основы, предложены пути минимизации мешающего матричного влияния. По результатам в каждом конкретном случае выбраны условия проведения анализа, позволяющие снизить матричные эффекты и спектральные интерференции и повысить чувствительность определения РЗП и НРЗП. В выбранных условиях анализа оценены пределы обнаружения и определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.

По рекомендации Международного Союза прикладной химии ИЮПАК, в данной работе пределы обнаружения и определения рассчитаны по $3S$ -критерию: пределы обнаружения рассчитывались как трёхкратное стандартное отклонение десяти результатов измерений сигнала фона холостой пробы, в качестве холостой пробы был использован чистый графит; пределы определения рассчитывались по аналогичной формуле, только в качестве холостой пробы использовали смесь чистого по определяемым примесям оксида матричного элемента, графитового

порошка и носителя (для РЗП – NaCl, для НРЗП – Ga₂O₃). Результаты расчета пределов обнаружения и определения показаны в таблицах 3.10 – 3.11.

Таблица 3.10 – Пределы обнаружения элементов, массовая доля, %

Определяемый элемент	Объект анализа				
	Оксид иттрия	Оксид гадолиния	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Al	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
As	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Bi	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$
Ca	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Co	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Cu	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
Mg	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Mo	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
Pb	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Sb	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$
Si	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Sn	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Te	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
Ti	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$
Zn	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$
V	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Y	основа	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
La	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Pr	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Nd	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	основа	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Sm	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Eu	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	основа	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Gd	$1,1 \cdot 10^{-5}$	основа	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Tb	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Dy	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Ho	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
Er	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Tm	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Yb	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Lu	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$

Таблица 3.11 – Пределы определения элементов, массовая доля, %

Определяемый элемент	Объект анализа				
	Оксид иттрия	Оксид гадолиния	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Al	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
As	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Bi	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
Mg	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Mo	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
Ni	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Pb	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
Sb	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Si	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
Sn	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Te	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Ti	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Zn	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$
V	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Y	основа	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
La	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
Ce	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Pr	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$
Nd	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	основа	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Sm	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
Eu	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	основа	$7,2 \cdot 10^{-6}$
Gd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	основа	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
Tb	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
Dy	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
Ho	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Er	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
Tm	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Yb	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$
Lu	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$

Из приведенных данных по оценке пределов определения видно, что при анализе иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия и их оксидов нижняя граница диапазона определения элементов составляет $n \cdot 10^{-7}$ % масс., для большинства элементов она находится в интервале $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % масс., что существенно ниже, чем в действующих методиках прямого дугового атомно-эмиссионного анализа. Это свидетельствует об эффективности предложенных подходов к анализу РЗМ и их оксидов.

Глава 4 Исследование аналитических возможностей дугового химико-атомно-эмиссионного анализа чистых оксидов редкоземельных металлов

Современные области науки и техники требуют постоянного расширения номенклатуры анализируемых веществ и определяемых в них примесей. С течением времени требования к примесному составу чистых и высокочистых веществ ужесточаются. Ранее требовались вещества, чистые лишь по отношению к небольшой группе примесей. В последнее время некоторые отрасли науки нуждаются в веществах, сертифицированных практически по всем возможным примесям. Кроме того, для различных применений одного и того же вещества необходимо контролировать содержание различных групп примесей с низкими пределами определения. Во многих случаях инструментальной чувствительности для ряда элементов оказывается недостаточной, и для ее повышения приходится использовать предварительное отделение и концентрирование примесей.

На основании проведенных исследований по изучению возможностей инструментального варианта ДАЭА, удалось добиться удовлетворительных пределов определения ($n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ % масс.) по всем определяемым НРЗП кроме мышьяка. Дуговое атомно-эмиссионное определение As сопряжено с рядом трудностей. Мышьяк относится к наиболее летучим элементам в угольной дуге, занимая место в начале ряда после фосфора и ртути и перед менее летучими кадмием, цинком и сурьмой. Немногочисленные спектральные линии As находятся в основном в коротковолновой области, при этом дополнительная обработка спектра и учет фракционного испарения с носителем не позволяют проводить определение на требуемом уровне $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ % масс., нижняя граница определяемых содержаний находится на уровне $n \cdot 10^{-3}$ % масс. В связи с этим, для достижения требуемой чувствительности определения мышьяка в РЗМ и их оксидах необходимо проводить предварительное концентрирование мышьяка.

4.1 Характеристика сорбента

В качестве сорбента предложен S,N-содержащий сорбент, который образован на основе первичного этилендиамина и получен по реакции тиометилирования полиаминов [184]

Возможность создания прочных комплексных соединений некоторых примесей с S,N-содержащим сорбентом способствует необратимости сорбционных процессов, что позволяет без потерь извлекать в сорбат исследуемые примеси для их последующего определения после растворения сорбционного концентрата или в твердой фазе [182], что весьма удобно для ДАЭА. Данный сорбент обладает высокой емкостью, имеет хорошие кинетические свойства, устойчив к действию кислот (соляной, серной). Селективность сорбента по отношению к ионам различных металлов определяется не только химическими свойствами самих аналитов, но и условиями их сорбционного извлечения (состав раствора, кислотность среды, температура и т.п.), а также структурой самих сорбентов.

Так, при выборе условий сорбционного концентрирования As было необходимо: определить оптимальную кислотность среды для проведения сорбции, установить время выделения As в концентрат, выявить и учесть факторы, влияющие на полноту сорбции, определить круг элементов, которые попутно можно количественно выделить с помощью данного сорбента из РЗМ и их оксидов.

4.2 Условия проведения сорбционного концентрирования

4.2.1 Зависимость степени извлечения примесных элементов от кислотности раствора

Для установления степени извлечения As при варьировании кислотности раствора, а так же для определения сопутствующих элементов, которые количественно можно выделить с помощью используемого сорбента, были

приготовлены модельные растворы. Оксиды исследуемых РЗМ, чистые по примесям, массой 1 г помещали в стакан вместимостью 100 мл, смачивали водой, приливали 20 мл соляной кислоты и нагревали при температуре 60 – 70 °С до полного растворения, переводили в колбу на 500 мл, примеси (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Se, Tb, Tm, V, Yb, Zn, Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zn) вводили в качестве растворов с концентрацией 100 мкг/мл. Сорбцию проводили из солянокислых и сернокислых сред в статическом режиме. Время контакта фаз – 60 мин, температура 100 °С. Кислотность раствора варьировали от 0,1 до 3 М HCl и 0,1 до 3 М H₂SO₄. Соотношение объема раствора и массы сорбента 1:1 (100 мл : 100 мг). На рисунке 4.1 приведены данные по полноте извлечения As из растворов исследуемых РЗМ различной кислотности.

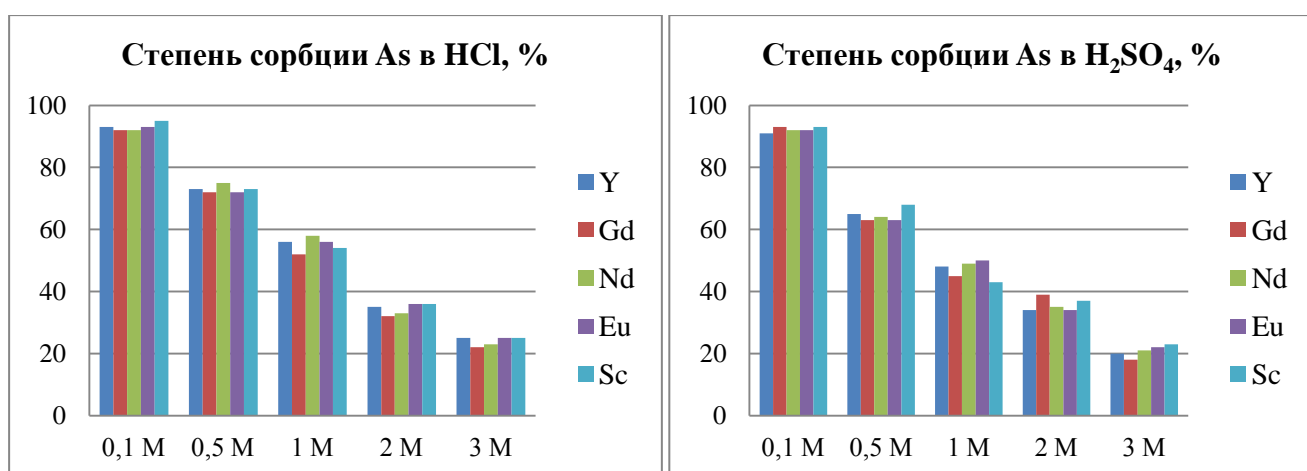


Рисунок 4.1 – Влияния кислотности раствора на степень сорбции мышьяка

Из полученных данных видно, что на степень сорбции As влияет кислотность раствора, при увеличении молярности кислот наблюдается уменьшение степени сорбции. Высокие значения извлечения (92-95 %) наблюдаются при использовании, как 0,1 М HCl, так и 0,1 М H₂SO₄.

Также высокие значения степени сорбции в 0,1 М HCl наблюдаются для Bi (99 %), Te (96%), Cu (92 %), Sb (98%), частичная сорбция наблюдается для Nb (65%), Sn (79%), при этом в 0,1 М H₂SO₄ степень сорбции этих элементов

несколько ниже, обобщенные результаты представлены на рисунке 4.2. РЗМ не вступают в реакции с активными центрами сорбента, что позволяет полностью отделять сорбируемые элементы от РЗМ-основы.

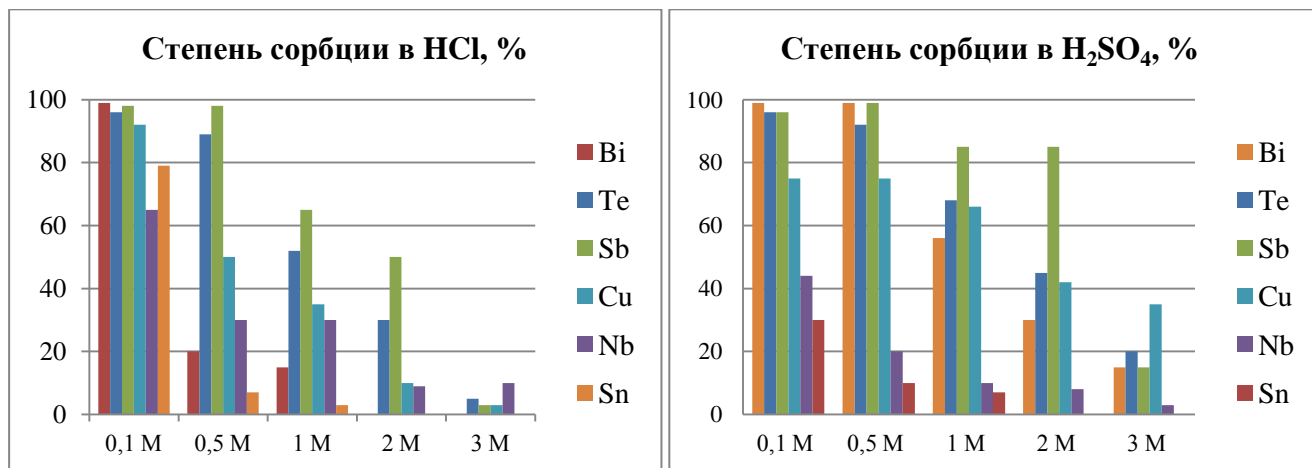


Рисунок 4.2 – Влияния кислотности раствора на степень сорбции элементов

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

4.2.2 Кинетика извлечения примесных элементов

Кинетику извлечения примесей из раствора 0,1 М HCl в сорбат изучали путем измерения их содержания через каждые 15 минут. Полученные кинетические кривые извлечения аналита S,N-содержащим сорбентом приведены на рисунке 4.3.

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

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

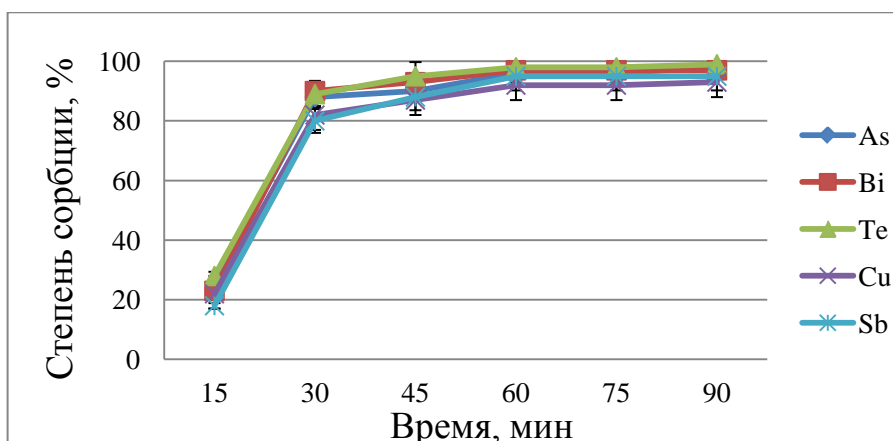


Рисунок 4.3 – Кинетические кривые извлечения примесей S,N-содержащим сорбентом

Схема получения сорбционного концентрата представлена на рисунке 4.4.

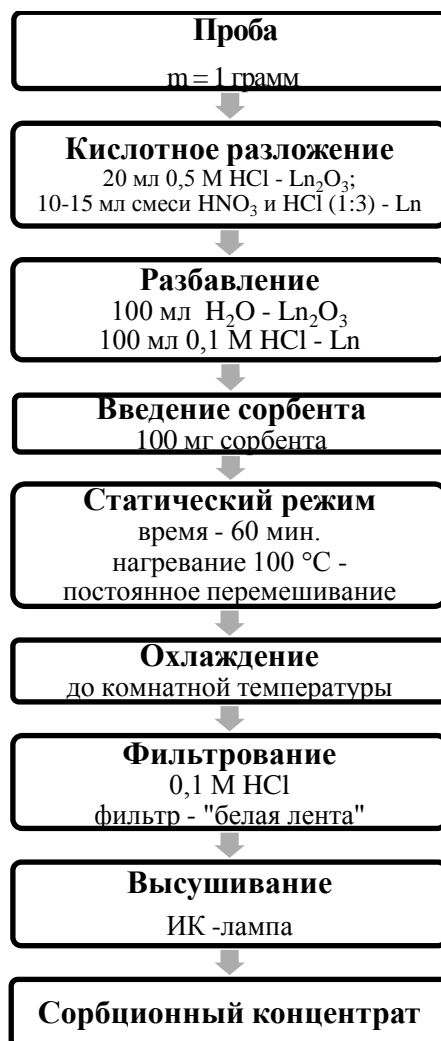


Рисунок 4.4 – Схема получения сорбционного концентрата

Таким образом, экспериментально установлены условия сорбционного концентрирования примесей из иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов.

4.3 Получение сорбционного концентрата для последующего дугового атомно-эмиссионного анализа

В ДАЭА полученный концентрат примесей после сорбции должен иметь форму, удобную для непосредственного возбуждения спектра определяемых элементов, то есть примеси должны быть сконцентрированы в объеме коллектора малой массы или локализованы на небольшой поверхности. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов часто используют графитовый порошок. Это связано с относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью.

Для оптимизации процедуры проведения ДАЭА концентрата примесей рассмотрены различные схемы проведения сорбционного концентрирования и последующей обработки полученного концентрата.

Схема №1. Прямой анализ сорбционного концентрата.

Полученный в выбранных условиях сорбционный концентрат отфильтровывали, промывали разбавленным раствором кислоты и высушивали на воздухе. Далее сорбат подвергали спектральному анализу.

При этом добиться удовлетворительных результатов при данной схеме анализа не удалось из-за неконтролируемых выбросов пробы в процессе экспозиции, что приводит к низкой повторяемости полученных результатов даже при варьировании различных условий проведения анализа и параметров спектрометра (форма и размер электрода, сила тока и режим работы генератора). Поэтому для повышения стабильности поступления сорбционного концентрата во время всей экспозиции целесообразно его разбавлять графитовым порошком.

Схема №2. Прямой анализ сорбционного концентрата с добавлением графитового порошка.

Смешивание сорбционного концентрата с графитовым порошком благоприятно влияет на аналитический сигнал исследуемых примесей. Сорбционный концентрат смешивали с графитовым порошком в соотношениях (5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3). Стабильность поступления пробы и интенсивность спектральных линий синхронно усиливается в сторону увеличения графитового порошка, при соотношении 1:1 наблюдается стабильное поступление элементов пробы в плазму дугового разряда. Дальнейшее увеличение содержания графитового порошка не приводит к усилению величины аналитического сигнала, но может служить источником дополнительных ошибок, связанных с разбавлением пробы при определении низких содержаний исследуемых примесей.

Данная схема проста в исполнении, не требует дополнительных стадий подготовки и занимает минимальное количество времени на выполнение.

Схема №3. Добавление графитового порошка в процессе растворения сорбата.

Полученный сорбционный концентрат, помещали в кварцевую чашку, добавляли 2-5 мл разбавленной азотной кислоты и нагревали до полного растворения. По мере нагревания компоненты матрицы С, N и S окисляются до оксидов и выделяются из раствора, а исследуемые примеси в виде комплексных соединений остаются в растворе. Содержимое чашки нагревали на водяной бане до начала выделения паров SO_3 , добавляли 1 – 2 мл смеси HCl и HNO_3 и 100 мг порошкового графита и упаривали досуха.

Данная схема имеет недостаток: для получения концентрата с графитовым порошком его необходимо упаривать досуха, что может привести к потере легколетучих соединений мышьяка и теллура и исказить результаты анализа.

Схема №4. Введение графитового порошка в процессе сорбции.

По данной схеме, сорбционный концентрат разбавляли графитовым порошком непосредственно в процессе сорбции. Для этого к 100 мг сорбента

добавляли 100 мг графитового порошка и проводили сорбцию в ранее выбранных условиях. Введение графитового порошка усложняет процедуру фильтрования полученного сорбционного концентрата, однако обеспечивает равномерное распределение составляющих полученного сорбционного концентрата, который может быть напрямую подвергнут процедуре ДАЭА. Следовательно, отсутствует стадия тщательного перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, как это предполагается в схеме №2.

Рассмотренные выше способы подготовки сорбционного концентрата для последующего ДАЭА, показывают, что схемы №2 и №4 наиболее просты в исполнении и обеспечивают полноту сорбции исследуемых аналитов. Однако схема №2 имеет дополнительную стадию механического перемешивания сорбционного концентрата с графитовым порошком, что может вызвать неконтролируемые загрязнения концентрата. Поэтому в данной работе выбрана схема №4.

4.4 Выбор условий проведения дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата

Аналитические линии исследуемых элементов находятся, в основном, в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра. Сорбент полностью селективен к РЗЭ, при анализе сорбционного концентрата не выявлены матричные влияния, поэтому, при выборе спектральных линий, руководствовались лишь требованиями чувствительности определения примесей.

В таблице 4.2 представлены выбранные наиболее чувствительные аналитические линии для исследуемых примесей.

Таблица 4.2 – Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм
As	234,98; 278,02; 286,04
Bi	223,06; 293,87; 306,77

Продолжение Таблицы 4.2

Cu	324,75; 327,39
Sb	231,15;276,99;287,79
Te	214,28; 238,57; 238,6

Так как сорбат преимущественно состоит из серы – легколетучего вещества в угольной дуге, а As, Bi, Te, Sb, Cu имеют сравнительно высокие потенциалы возбуждения спектральных линий, то целесообразно применять достаточно глубокий электрод без обточенной части.

В рамках данной работы изучили три размера электродов:

- электрод диаметром 4 мм, глубиной кратера 4 мм;
- электрод диаметром 4 мм, глубиной кратера 6 мм;
- электрод диаметром 4 мм, глубиной кратера 9 мм.

Исходя из массы полученного сорбционного концентрата, целесообразно использовать массу навески 30 мг, при использовании электрода диаметром 4 мм, глубиной кратера 4 мм необходимо тщательно утрамбовывать пробу, так как данная навеска полностью заполняет электрод. Это приводит к тому, что происходит выброс порядка 20-30 % пробы в первые секунды горения дуги, даже при пониженных значениях силы тока (5-8 А). Использование электрода диаметром 4 мм и глубиной кратера 6 мм позволяет добиться равномерного поступления компонентов пробы в плазму дугового разряда, что приводит к хорошей сходимости результатов. В электроде диаметром 4 мм, глубиной кратера 9 мм проба залегает на глубине порядка 4 мм от края, что приводит к неравномерному разогреву и, соответственно, поступлению пробы. В связи с этим, выбран электрод диаметром 4 мм, глубиной кратера 6 мм.

При выборе силы тока исследовали кривые выгорания примесей и интенсивность аналитических линий. На рисунке 4.5 представлены кривые выгорания As, Bi, Sb, Te и Cu, из которых видно, что при силе тока 8 А поступление элементов наблюдается в первые 10-15 секунд.

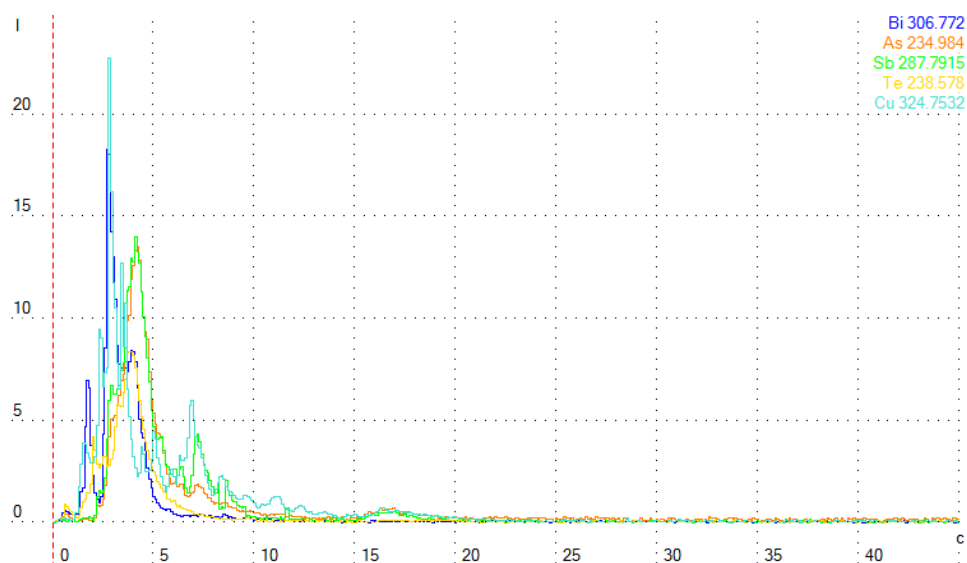


Рисунок 4.5 – Кривые испарения примесей из сорбционного концентрата

Увеличение силы тока приводит к уменьшению времени пребывания исследуемых элементов в плазме дугового разряда, при этом наблюдается ухудшение чувствительности определения примесей.

На основании кривых выгорания примесей и интенсивности аналитических линий исследуемых примесей, выбрана сила тока 8 А, межэлектродное расстояние 3 мм, время экспозиции 20 секунд, в течение которых происходит полное выгорание всех исследуемых примесей.

Для получения достоверных результатов ДАЭА, необходимо, чтобы состав образцов сравнения (ОС) был максимально приближен к составу анализируемых проб. Для этого чистый сорбент смешивали с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1:1 (15 мг сорбента : 15 мг образца сравнения на графитовом порошке). Построение градуировочных зависимостей проводили по серии ОС на графитовой основе с содержанием As, Bi, Cu, Sb и Te в интервале $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс. В качестве примера на рисунке 4.6 представлены градуировочные графики определения Te, Sb, Bi, As.

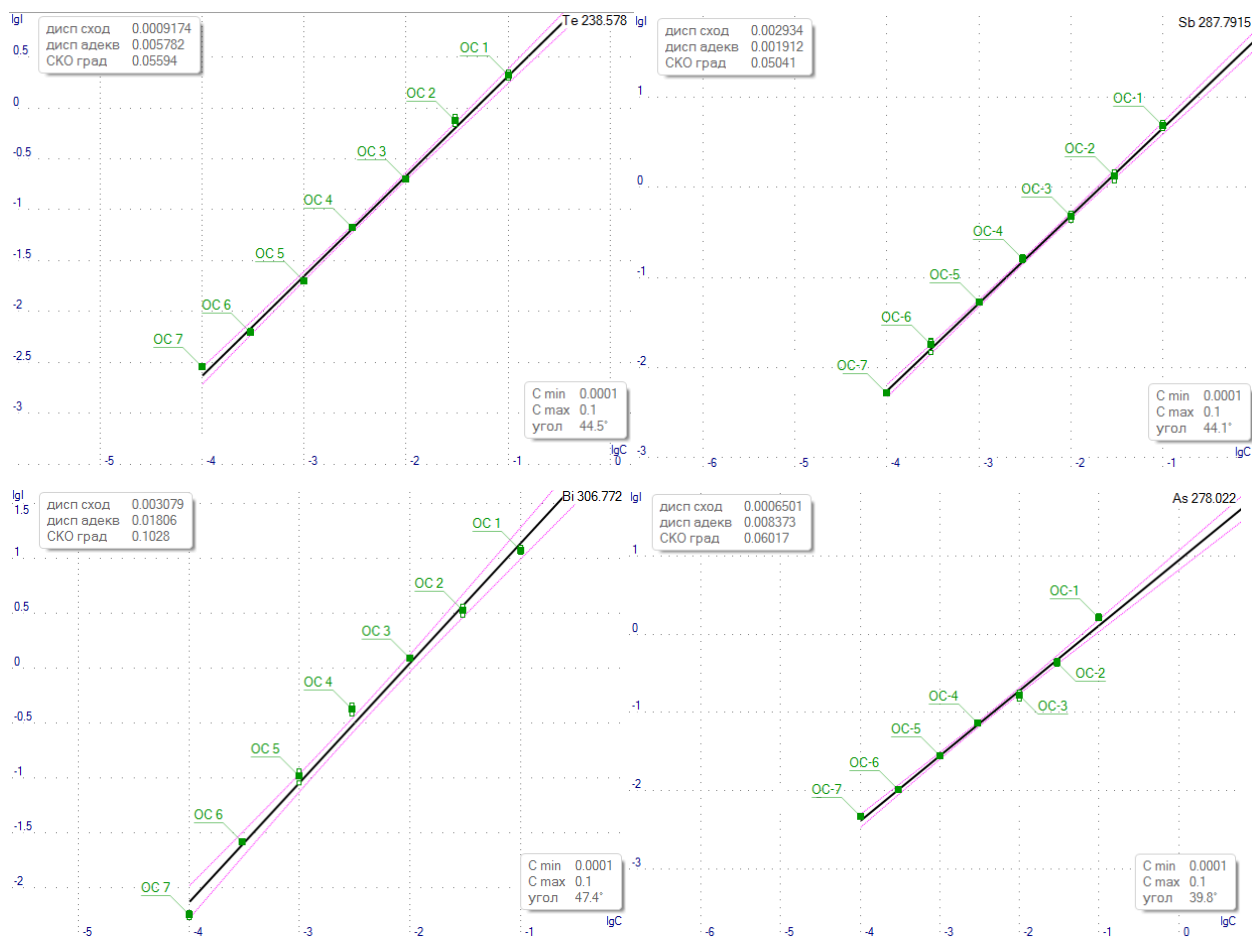


Рисунок 4.6 – Градуировочные графики для определения Te, Sb, Bi, As

В результате проведенного исследования выбраны условия ДАЭА сорбционного концентрата примесей As, Bi, Cu, Sb и Te в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс., условия представлены в таблице 4.3

Таблица 4.3 – Условия проведения анализа

Масса навески, мг	Электрод, мм	Режим работы генератора	Сила тока, А	Аналитический промежуток, мм	Экспозиция, с
30	Ø 4, ↓6	ПОСТОЯННЫЙ ТОК	8	3	20

Проверку правильности получаемых результатов проводили с использованием стандартных образцов состава и посредством межметодных сличений. В качестве примера в таблицах 4.4 и 4.5 представлены результаты

анализа стандартного образца состава высокочистого скандия (ОСО № 01-94) и пробы оксида неодима после сорбции S,N-содержащим сорбентом. Для получения результатов методом АЭС-ИСП использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp. (США) с радиальным наблюдением плазмы.

Таблица 4.4 – Результаты анализа скандия (ОСО № 01-94)

Определяемый элемент	Массовая доля, %	
	ДАЭА, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95)	Аттестованные значения
As	<0,0001	0,000029 ± 0,000016
Bi	0,00006 ± 0,00002	0,000052 ± 0,000020
Cu	0,0012 ± 0,0003	0,0013 ± 0,0006
Sb	<0,00005	<0,000007
Te	<0,00005	<0,00002

S_r – Стандартное отклонение повторяемости

Таблица 4.5 – Результаты анализа оксида неодима

Определяемый элемент	Массовая доля, %		
	ДАЭА, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95)	АЭС-ИСП, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95)	Аттестованные значения
As	0,00047 ± 0,00013	0,00048 ± 0,00007	0,00050 ± 0,00005
Bi	0,00061 ± 0,00017	0,00059 ± 0,00008	0,00065 ± 0,00005
Cu	0,0089 ± 0,0017	0,0091 ± 0,0012	0,0090 ± 0,0008
Sb	0,00051 ± 0,00015	0,00046 ± 0,00009	0,00050 ± 0,00005
Te	0,0075 ± 0,0015	0,0081 ± 0,0012	0,0080 ± 0,0013

S_r – Стандартное отклонение повторяемости

Из приведенных данных видно, что результаты, полученные методом ДАЭА, АЭС-ИСП и аттестованные значения согласуются между собой. Отсутствие значимых различий результатов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов или из твердой фазы после применения группового концентрирования As, Bi, Sb, Cu, Te с использованием S,N-

содержащих сорбентов, подтверждает эффективность применения ДАЭА для РЗМ и материалов на их основе.

По результатам проведенного исследования разработана методика химико-атомно-эмиссионного анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов, включающая в себя групповое концентрирование As, Bi, Cu, Sb и Te с использованием S_3N – содержащего комплексообразующего сорбента и позволяющая проводить дуговое атомно-эмиссионное определение примесей в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %.

Глава 5 Разработка методик дугового атомно-эмиссионного и химико-атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов

Разработка методики анализа осуществлялась на основании результатов исследования аналитических возможностей инструментального ДАЭА и ДАЭА с предварительным сорбционным концентрированием примесей. Диапазон определяемых содержаний в исследуемых РЗМ и их оксидах ($n \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.) установлен как в результате применения 3S-критерия по рекомендациям ИЮПАК (для нижней границы), так и по результатам изучения концентрационного хода градуировочных графиков (для верхней границы).

Правильность анализа контролировали использованием стандартных образцов состава (СО), в том числе стандартных образцов предприятия, а также сопоставлением с результатами, полученных другими методами анализа.

5.1 Методика прямого атомно-эмиссионного определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия

В результате проведенных исследований было установлено, что, несмотря на близость физико-химических свойств оксидов РЗМ, достижение высоких значений чувствительности и точности определения примесей происходит лишь в индивидуально подобранных условиях анализа и параметрах спектрометра. При этом поведение РЗП и НРЗП в одинаковых условиях ДАЭА различно. В связи с чем, определение РЗП и НРЗП было решено проводить отдельно.

Определение примесей в иттрии и его оксиде. Исследование поведения примесей при варьировании условий проведения ДАЭА и параметров спектрометра, влияющих на величину аналитического сигнала, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Tb, Tm, V, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %.

Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра при анализе оксида иттрия

Условия анализа	РЗП	НРЗП
Режим измерения	Постоянный ток	Переменный ток – Постоянный ток
Сила тока, А	15	Режим 1 – 10 (частота 100 Гц) Режим 2 – 15
Масса (состав) навески, мг	30 (5 мг ГП + 25 мг АП)	30 (5 мг ГП + 25 мг АП)
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃
Полное время экспозиция, с	120	100(Режим 1 – 45; Режим 2 – 55)
Аналитический промежуток, мм	3	3
Электроды, внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм	Рюмка, Ø 4, ↓ 4	Рюмка Ø 4, ↓ 4
ГП – Графитовый порошок АП – Анализируемая проба		

Контроль правильности методики проводили с использованием отраслевого стандартного образца оксида иттрия ОСО 48-4-10-85 оксида иттрия и стандартный образец предприятия (СОП) оксида иттрия СО-1/5/10. Результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты анализа отраслевого стандартного образца оксида иттрия ОСО 48-4-10-85 и СОП оксида иттрия СО-1/5/10

Элемент	Результат анализа ($X_i \pm \Delta_i$)* при P = 0,95, массовая доля, %	Значение аттестованной характеристики СО ($C_{i ат} \pm \Delta_{i ат}$)** при P = 0,95, массовая доля, %
ОСО 48-4-10-85		
Nd	0,0014 ± 0,0004	0,0012 ± 0,0002
Sm	<0,0003	0,000024 ± 0,000009
Gd	0,00031 ± 0,00011	0,00029 ± 0,00002
Dy	<0,0003	0,000027 ± 0,000009
Tb	<0,0003	0,000011 ± 0,000004

Продолжение Таблицы 5.2

Fe	$0,0017 \pm 0,0003$	$0,0021 \pm 0,0005$
Mn	$0,000083 \pm 0,000028$	$0,000090 \pm 0,000027$
Cu	$0,000035 \pm 0,000011$	$0,000039 \pm 0,000010$
CO-1/5/10		
Mg	$0,0013 \pm 0,0002$	$0,0012 \pm 0,0002$
Ce	$<0,001$	$0,0003 \pm 0,00002$
La	$0,0013 \pm 0,0004$	$0,0010 \pm 0,0002$
Pr	$0,0017 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0004$
Yb	$0,00063 \pm 0,00012$	$0,00075 \pm 0,00009$
Er	$0,00072 \pm 0,00014$	$0,00070 \pm 0,00016$
Tm	$0,00022 \pm 0,00005$	$0,00020 \pm 0,00004$
Lu	$0,00012 \pm 0,00003$	$0,00010 \pm 0,000009$
Eu	$0,00035 \pm 0,00007$	$0,00030 \pm 0,00005$
Ho	$0,00058 \pm 0,00019$	$0,00050 \pm 0,00009$
Al	$0,00062 \pm 0,00010$	$0,00070 \pm 0,00015$
Ca	$0,0016 \pm 0,0004$	$0,0020 \pm 0,0003$
Si	$0,00068 \pm 0,00014$	$0,00070 \pm 0,00010$
Zn	$<0,0001$	$0,000040 \pm 0,000007$
V	$0,00009 \pm 0,00002$	$0,000083 \pm 0,000020$
Cr	$<0,00002$	$<0,00001$
Ti	$0,00026 \pm 0,00006$	$0,00030 \pm 0,00005$
Co	$<0,000002$	$<0,000001$
Ni	$0,00018 \pm 0,00004$	$0,00020 \pm 0,00003$
Mo	$0,00010 \pm 0,00003$	$0,00015 \pm 0,00003$
Cd	$<0,0001$	$<0,000002$
Sn	$0,00022 \pm 0,00005$	$0,00020 \pm 0,00003$
Sb	$0,000061 \pm 0,000017$	$0,000060 \pm 0,000007$
Te	$<0,0001$	$<0,00004$
Pb	$0,00045 \pm 0,00008$	$0,00050 \pm 0,00007$
Bi	$0,000021 \pm 0,000006$	$0,000025 \pm 0,000005$
<p>*X_i – результат анализа CO, Δ_i – доверительные границы погрешности анализа CO; **$C_{i ат}$ – значение аттестованной характеристики – массовой доли элемента CO, $\Delta_{i ат}$ – доверительные границы погрешности аттестованной характеристики CO.</p>		

Как видно из таблиц 5.2, между полученными результатами и аттестованными значениями в анализируемых стандартных образцах нет значимого различия.

Определение примесей в гадолинии и его оксиде. Проведенные исследования по минимизации мешающего матричного влияния и выбор

компромиссных условий проведения ДАЭА и параметров спектрометра, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Y, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Tb, Tm, V, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $2 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %. Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра при анализе оксида гадолиния

Условия анализа	РЗП	НРЗП
Режим измерения	Постоянный ток	Переменный ток – Постоянный ток
Сила тока, А	16	Режим 1 – 12 (частота 100Гц); Режим 2 – 16
Масса (состав навески) навески, мг	30 (5 мг ГП + 25 мг АП)	30 (5 мг ГП + 25 мг АП)
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃
Полное время экспозиция, с	120	100 (Режим 1 – 45; Режим 2 – 55)
Аналитический промежуток, мм	3	3
Электроды, внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм	Рюмка, Ø 4, ↓ 3	Рюмка Ø 4, ↓ 3
ГП – Графитовый порошок АП – Анализируемая проба		

Контроль правильности методики проводили с использованием СОП оксида гадолиния СО-1/1/10. Результаты представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты анализа СОП оксида гадолиния СО-1/1/10

Элемент	Результат анализа ($X_i \pm \Delta_i$)* при $P = 0,95$, массовая доля, %	Значение аттестованной характеристики СО ($C_{i ат} \pm \Delta_{i ат}$)** при $P = 0,95$, массовая доля, %
СОП СО-1/1/10		
Al	$0,00049 \pm 0,00008$	$0,00050 \pm 0,00004$
Bi	$0,0048 \pm 0,0009$	$0,0050 \pm 0,0003$

Продолжение Таблицы 5.4

Ca	$0,00031 \pm 0,00010$	$0,00026 \pm 0,00006$
Co	$0,0046 \pm 0,0005$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cr	$0,000022 \pm 0,000007$	$0,000020 \pm 0,000004$
Fe	$0,0087 \pm 0,0012$	$0,0090 \pm 0,0007$
Mg	$0,0040 \pm 0,0007$	$0,0045 \pm 0,0006$
Mn	$0,00010 \pm 0,00003$	$0,00011 \pm 0,00001$
Mo	$0,00010 \pm 0,00005$	$0,00010 \pm 0,00002$
Ni	$0,0049 \pm 0,0005$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cd	$0,0047 \pm 0,0007$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cu	$0,00015 \pm 0,00003$	$0,00010 \pm 0,00001$
Pb	$0,0051 \pm 0,0008$	$0,0050 \pm 0,0003$
Sb	$<0,00002$	$<0,000002$
Sn	$0,0052 \pm 0,0008$	$0,0050 \pm 0,0004$
Si	$0,0046 \pm 0,0007$	$0,0048 \pm 0,0006$
Ti	$0,00012 \pm 0,00005$	$0,00010 \pm 0,00003$
Zn	$<0,00002$	$<0,00002$
V	$0,00052 \pm 0,00016$	$0,00050 \pm 0,00010$
Te	$<0,0001$	$<0,000002$
Nd	$0,0093 \pm 0,0025$	$0,0100 \pm 0,0005$
Eu	$0,0095 \pm 0,0020$	$0,0100 \pm 0,0005$
Dy	$0,0043 \pm 0,0010$	$0,0050 \pm 0,0002$
Ho	$0,0013 \pm 0,0004$	$0,0010 \pm 0,0003$
Er	$0,0046 \pm 0,0011$	$0,0050 \pm 0,0002$
Tm	$0,0043 \pm 0,0010$	$0,0050 \pm 0,0003$
Yb	$0,0054 \pm 0,0012$	$0,0050 \pm 0,0003$
Y	$0,0047 \pm 0,0011$	$0,0050 \pm 0,0002$
Ce	$0,0032 \pm 0,0010$	$0,0026 \pm 0,0005$
La	$0,0010 \pm 0,0005$	$0,0010 \pm 0,0002$
Lu	$0,00030 \pm 0,00011$	$0,00026 \pm 0,00006$
Pr	$<0,003$	$<0,00001$
Sm	$0,00040 \pm 0,00014$	$0,00035 \pm 0,00005$
Tb	$0,0042 \pm 0,0013$	$0,0034 \pm 0,0007$

* X_i – результат анализа СО,
 Δ_i – доверительные границы погрешности анализа СО;
** $C_{i\text{ ат}}$ – значение аттестованной характеристики – массовой доли элемента СО,
 $\Delta_{i\text{ ат}}$ – доверительные границы погрешности аттестованной характеристики СО.

Как видно из таблиц 5.4, между полученными результатами и аттестованными характеристиками в анализируемых стандартных образцах нет значимого различия.

Определение примесей в неодиме и его оксиде. Исследование по минимизации мешающего матричного влияния и выбор компромиссных условий проведения ДАЭА и параметров спектрометра, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Y, Ho, Fe, Pb, Lu, Mg, Mn, Gd, Ni, Tb, Tm, V, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %. Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра при анализе оксида неодима

Условия анализа	РЗП	НРЗП
Режим измерения	Постоянный ток	Переменный ток – Постоянный ток
Сила тока, А	15	Режим 1 – 12 (частота 100Гц); Режим 2 – 15
Масса (состав навески) навески, мг	30 (10 мг ГП + 20 мг АП)	30 (10 мг ГП + 20 мг АП)
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃
Экспозиция, с	120	100 (Режим 1 – 45; Режим 2 – 55)
Аналитический промежуток, мм	3	3
Электроды, внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм	Рюмка, Ø 4, ↓ 4	Рюмка Ø 4, ↓ 4
ГП – Графитовый порошок АП – Анализируемая проба		

Контроль правильности результатов, полученных по разработанной методике, проводили с использованием межметодных сличений. В качестве методик сравнения использовали методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой. Результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты анализа оксида неодима

Элемент	Результат анализа ($X_i \pm \Delta_i$)* при $P = 0,95$, массовая доля, %		
	ДАЭА	ИСП-АЭС	ИСП-МС
Mg	0,00020 ± 0,00004	0,00018 ± 0,00003	–
Al	0,012 ± 0,002	0,0100 ± 0,0009	–
Ca	0,015 ± 0,003	0,017 ± 0,002	–
Ti	0,00092 ± 0,00029	–	0,00093 ± 0,00008
Cr	0,0030 ± 0,0005	0,0029 ± 0,0004	–
Mn	0,0015 ± 0,0004	0,0013 ± 0,0002	0,0014 ± 0,0001
Fe	0,011 ± 0,001	0,0129 ± 0,0006	–
Ni	0,035 ± 0,005	0,036 ± 0,001	–
Cu	0,0085 ± 0,0011	0,0078 ± 0,0007	0,0071 ± 0,0004
Zn	0,00055 ± 0,00018	0,00055 ± 0,00010	–
Bi	0,0013 ± 0,0002	0,0011 ± 0,0002	–
Cd	0,00062 ± 0,00020	0,00070 ± 0,00013	–
Co	0,00030 ± 0,00006	0,00026 ± 0,00004	–
Pb	0,00018 ± 0,00005	0,00023 ± 0,00004	–
V	0,00045 ± 0,00015	0,00054 ± 0,00009	–
Sb	0,00030 ± 0,00006	–	0,00028 ± 0,00003
Mo	0,00021 ± 0,00007	–	0,00023 ± 0,00003
Si	0,0035 ± 0,0008	0,0033 ± 0,0006	–
Te	0,00084 ± 0,00026	0,00091 ± 0,00015	–
Sn	0,00030 ± 0,00007	–	0,00032 ± 0,00004
Tb	0,0010 ± 0,0004	–	0,0015 ± 0,0002
Lu	0,0012 ± 0,0004	–	0,0015 ± 0,0003
Gd	0,00033 ± 0,00013	–	0,00035 ± 0,00008
Eu	0,00050 ± 0,00017	–	0,00046 ± 0,00007
Y	0,0025 ± 0,0007	–	0,0022 ± 0,0002
Er	0,00049 ± 0,00017	–	0,00051 ± 0,00007
Dy	<0,001	–	0,00010 ± 0,00002
Ho	0,0020 ± 0,0006	–	0,0022 ± 0,0002
Tm	0,0010 ± 0,0004	–	0,0013 ± 0,0001
Yb	0,0013 ± 0,0004	–	0,00110 ± 0,00009
* X_i – результат анализа, Δ_i – доверительные границы погрешности анализа.			

Как видно из таблиц 5.6, между полученными результатами методами ДАЭА, ИСП-АЭС и ИСП-МС нет значимого различия.

Определение примесей в европии и его оксиде. Проведенные исследования по изучению фракционности поступления примесных элементов и основы, выбор компромиссных условий проведения ДАЭА и параметров

спектрометра, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Gd, Y, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Tb, Tm, V, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %. Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра при анализе оксида европия

Условия анализа	РЗП	НРЗП
Режим измерения	Постоянный ток	Постоянный ток
Сила тока, А	15	15
Масса (состав навески) навески, мг	30 (15 мг ГП + 15 мг АП)	30 (15 мг ГП + 15 мг АП)
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃
Экспозиция, с	110	100
Аналитический промежуток, мм	3	3
Электроды, внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм	Обточенный – толщина стенок 1 мм, Ø 2,5, ↓ 5	Обточенный – толщина стенок 1 мм Ø 2,5, ↓ 5
ГП – Графитовый порошок АП – Анализируемая проба		

Контроль правильности методики проводили с использованием СОП оксида европия СО-1/3/10 и аттестованной смеси (АС) на основе отраслевого стандартного образца состава графитового порошка ОСО 48-4-39-94. Результаты представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Результаты анализа СОП оксида европия СО-1/3/10 и АС на основе ОСО 48-4-39-94

Элемент	Результат анализа ($X_i \pm \Delta_i$)* при $P = 0,95$, массовая доля, %	Значение аттестованной характеристики СО ($C_{i ат} \pm \Delta_{i ат}$)** при $P = 0,95$, массовая доля, %
СОП оксида европия СО-1/3/10		
Sm	$0,0020 \pm 0,0006$	$0,0025 \pm 0,0006$
Gd	$0,0013 \pm 0,0003$	$0,00100 \pm 0,00015$
Tb	<0,001	$0,00030 \pm 0,00007$
Dy	$0,00095 \pm 0,00025$	$0,00100 \pm 0,00015$
Ho	<0,0003	$0,00020 \pm 0,00004$

Продолжение Таблицы 5.8

Er	$0,00055 \pm 0,00015$	$0,00060 \pm 0,00020$
Tm	$0,00016 \pm 0,00005$	$0,00020 \pm 0,00007$
Yb	$0,00052 \pm 0,00014$	$0,00050 \pm 0,00018$
Lu	$<0,0003$	$<0,0001$
La	$0,0010 \pm 0,0004$	$0,0015 \pm 0,0003$
Nd	$0,0017 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0004$
Ce	$<0,001$	$<0,0001$
АС на основе СО 48-4-39-94		
Al	$0,00048 \pm 0,00008$	$0,00053 \pm 0,00004$
Bi	$0,0044 \pm 0,0007$	$0,0050 \pm 0,0003$
Ca	$0,0099 \pm 0,0017$	$0,0093 \pm 0,0006$
Co	$0,0054 \pm 0,0008$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cr	$0,0050 \pm 0,0005$	$0,0050 \pm 0,0002$
Fe	$0,0086 \pm 0,0014$	$0,0091 \pm 0,0007$
Mg	$0,0050 \pm 0,0008$	$0,0046 \pm 0,0006$
Mn	$0,00015 \pm 0,00004$	$0,00011 \pm 0,00001$
Mo	$0,0094 \pm 0,0017$	$0,0100 \pm 0,0006$
Ni	$0,0045 \pm 0,0007$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cd	$0,0048 \pm 0,0007$	$0,0050 \pm 0,0003$
Cu	$0,00014 \pm 0,00004$	$0,00011 \pm 0,00001$
Pb	$0,0050 \pm 0,0008$	$0,0051 \pm 0,0003$
Sb	$0,014 \pm 0,002$	$0,0100 \pm 0,0005$
Sn	$0,0043 \pm 0,0007$	$0,0050 \pm 0,0004$
Si	$0,0051 \pm 0,0008$	$0,0048 \pm 0,0006$
Ti	$0,0096 \pm 0,0017$	$0,0100 \pm 0,0007$
Zn	$0,015 \pm 0,003$	$0,0100 \pm 0,0006$
V	$0,0055 \pm 0,0009$	$0,0050 \pm 0,0002$
<p>*X_i – результат анализа СО, Δ_i – доверительные границы погрешности анализа СО; **$C_{i ат}$ – значение аттестованной характеристики – массовой доли элемента СО, $\Delta_{i ат}$ – доверительные границы погрешности аттестованной характеристики СО.</p>		

Как видно из таблиц 5.8, между полученными результатами и аттестованными характеристиками в анализируемых образцах нет значимого различия.

Определение примесей в скандии и его оксиде. Проведенные исследования и выбор компромиссных условий проведения ДАЭА и параметров спектрометра, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Y, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Ni, Sm, Tb, Tm, V,

Yb, Zn, Sb, Mo, Si, Sn, Ti, Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей, %. Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра при анализе оксида скандия

Условия анализа	РЗП	НРЗП
Режим измерения	Постоянный ток	Постоянный ток
Сила тока, А	15	15
Масса (состав навески) навески, мг	30 (15 мг ГП + 15 мг АП)	30 (15 мг ГП + 15 мг АП)
Носитель	NaCl	Ga ₂ O ₃
Экспозиция, с	110	100
Аналитический промежуток, мм	3	3
Электроды, внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм	Ø 4, ↓ 3	Ø 4, ↓ 3
ГП – Графитовый порошок АП – Анализируемая проба		

Контроль правильности методики проводили с использованием СОП скандия СК/11-10. Результаты представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Результаты анализа СОП скандия СК/11-10

Элемент	Результат анализа ($X_i \pm \Delta_i$)* при $P = 0,95$, массовая доля, %	Значение аттестованной характеристики СО ($C_{i ат} \pm \Delta_{i ат}$)** при $P = 0,95$, массовая доля, %
Al	$0,00080 \pm 0,00025$	$0,00082 \pm 0,00008$
Bi	$0,000045 \pm 0,000013$	$0,000055 \pm 0,000009$
Ca	$0,015 \pm 0,003$	$0,013 \pm 0,001$
Co	$0,000016 \pm 0,000007$	$0,000024 \pm 0,000004$
Cr	$0,0030 \pm 0,0004$	$0,0035 \pm 0,0002$
Cu	$0,0015 \pm 0,0002$	$0,0015 \pm 0,0001$
Dy	$0,00075 \pm 0,00027$	$0,00072 \pm 0,00006$
Er	$0,00070 \pm 0,00021$	$0,00063 \pm 0,00008$
Eu	$0,00012 \pm 0,00004$	$0,00010 \pm 0,00001$
Fe	$0,015 \pm 0,004$	$0,018 \pm 0,001$
Gd	$0,00060 \pm 0,00018$	$0,00057 \pm 0,00007$

Продолжение Таблицы 5.10

Ho	$0,00020 \pm 0,00007$	$0,00015 \pm 0,00002$
Lu	$0,00015 \pm 0,00005$	$0,00014 \pm 0,00002$
Mg	$0,0029 \pm 0,0006$	$0,0034 \pm 0,0003$
Mn	$0,0031 \pm 0,0004$	$0,0032 \pm 0,0001$
Ni	$0,0016 \pm 0,0003$	$0,0014 \pm 0,0001$
Pb	$0,0018 \pm 0,0004$	$0,0016 \pm 0,0002$
Si	$0,0027 \pm 0,0006$	$0,0024 \pm 0,0002$
Sm	$0,00031 \pm 0,00013$	$0,00033 \pm 0,00005$
Sn	$0,00036 \pm 0,00007$	$0,00040 \pm 0,00004$
Tb	$0,00010 \pm 0,00006$	$0,000097 \pm 0,000018$
Ti	$0,0020 \pm 0,0006$	$0,0025 \pm 0,0004$
Tm	$0,00010 \pm 0,00004$	$0,000093 \pm 0,000017$
V	$0,000035 \pm 0,000015$	$0,000044 \pm 0,000006$
Y	$0,0012 \pm 0,0003$	$0,0015 \pm 0,0002$
Yb	$0,00085 \pm 0,00025$	$0,00089 \pm 0,00011$
Zn	$0,00065 \pm 0,00020$	$0,00069 \pm 0,00009$
<p>*X_i – результат анализа СО, Δ_i – доверительные границы погрешности анализа СО; **$C_{i ат}$ – значение аттестованной характеристики – массовой доли элемента СО, $\Delta_{i ат}$ – доверительные границы погрешности аттестованной характеристики СО.</p>		

Как видно из таблиц 5.10, между полученными результатами и аттестованными характеристиками в анализируемых стандартных образцах нет значимого различия.

Комплексное применение новых подходов и современных возможностей спектрального оборудования и программного обеспечения позволило разработать методики анализа чистых иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов без предварительного растворения пробы с расширенным кругом определяемых примесей и улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизованными методиками. В таблице 5.11 представлены диапазоны определяемых содержаний примесей по разработанной и стандартизованным методикам [112].

Таблица 5.11 – Диапазоны определяемых содержаний примесей в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии

Определяемые элементы	Диапазон определяемых содержаний, %	
	По стандартизованной методике	По разработанной методике
<i>Оксид европия*</i>		
Al, Bi, Ca, Cd, Mg, Mo, Sb, Sn, Te, Zn	–	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Co, Cr, Fe, Pb, Si, V	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ni, Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cu, Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ce, La, Nd, Sm, Tb	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Dy, Er, Gd, Lu, Pr, Ho	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
Tm, Y, Yb	$4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
<i>Оксид неодима*</i>		
Al, Bi, Cd, Mg, Sb, Sn, Ca, Zn, Te	–	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Co, Cr, Fe, Pb, Si, V	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ni, Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cu, Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
Eu, Gd, Ho,	$3 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
Dy, Tm, Lu, Tb	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Er, Yb, Y	$4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
<i>Оксид гадолиния*</i>		
Al, Bi, Cd, Mg, Sb, Sn, Ca, Zn, Te	–	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Co, Cr, Fe, Pb, Si, V	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ni, Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cu, Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ce, Pr, Nd, Tb, La	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Y, Sm, Dy, Ho, Er, Lu, Eu	$3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
Tm, Yb	$9 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
<i>Оксид иттрия*</i>		
Al, Bi, Cd, Mg, Sb, Sn, Ca, Zn, Te	–	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
Co, Cr, Fe, Pb, Si, V	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Ni, Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cu, Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho	$4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$
Yb, Eu, Er, Tm, Lu	$4 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Tb, Ce, Pr	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$

Продолжение Таблицы 5.11

Оксид скандия**		
Ti, Y, Al, Si	$1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Fe, Ca	$1 \cdot 10^{-2} - 1$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Cu	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
Yb	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	
Ni, Sn	–	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$
Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Sb, Si, V, Zn	–	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$
* ГОСТ 23862.2-79; ГОСТ 23862.4-79		
**ТУ 48-4-483-87		

Сопоставляя диапазоны определяемых содержаний стандартизованных методик и разработанной методики, видно, что для большинства РЗП примесей удалось в разы снизить нижнюю границу определяемых содержаний, а для НРЗП в десятки раз.

Текст разработанной методики «Методика атомно-эмиссионного определения алюминия, висмута, кадмия, кальция, церия, хрома, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, гольмия, железа, лантана, свинца, лютеция, магния, марганца, неодима, никеля, празеодима, самария, тербия, тулия, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, сурьмы, молибдена, кобальта, кремния, теллура, олова, титана в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах» приведен в приложении А.

5.2 Методика химико-атомно-эмиссионного определения примесей

Применение сорбционного концентрирования для определения мышьяка в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и в их оксидах позволило улучшить чувствительность и точность определения дуговым атомно-эмиссионным методом анализа, которое было затруднительно ввиду матричных влияний со стороны РЗМ-основ. На основании проведенных исследований по выбору условий проведения сорбции достигнута степень извлечения As (95 ± 4) %, а выбранные условия анализа сорбционного концентрата позволяют

проводить определение As на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}$ массовых долей, %. Попутно, количественно можно выделить из РЗМ-основ Bi, Sb, Cu, Te, степень извлечения 92 – 98 %.

Оценка правильности разработанной методики определения примесей As, Bi, Sb, Cu, Te была проведена с помощью межметодного сравнительного эксперимента. В качестве методов сравнения использованы атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Результаты сравнительного анализа пробы европия приведены в таблицах 5.12

Таблица 5.12 – Сравнительный анализ пробы европия, массовые доли, %

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

S_r – Стандартное отклонение повторяемости

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

Текст разработанной методики «Методика дугового химико-атомно-эмиссионного определения мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах» приведен в приложении Б.

Глава 6 Применение дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества высокочистых нанодисперсных оксидов европия и гадолиния

Редкоземельные металлы в природе встречаются совместно, в сырье они находятся в сочетаниях с другими элементами, из которых их трудно выделить. Как уже говорилось ранее, все элементы этой группы обладают очень близкими химическими свойствами, и их разделение – технологическая и аналитическая проблемы высшей категории сложности. При этом уникальные свойства РЗМ и их соединений проявляются только при достижении их высокой химической чистоты, как по элементам-аналогам, так и по остальным примесям.

В настоящее время масштабы производства и номенклатура выпускаемой продукции расширяются, возрастающие требования к качеству продукции подразумевают разработку новых технологических схем получения материалов на основе РЗМ с заданной степенью чистоты. В связи с этим необходимо применение современных, экспрессных и экономически эффективных методик анализа РЗМ и материалов на их основе на разных стадиях технологического процесса.

Метод дугового атомно-эмиссионного анализа с многоканальной регистрацией спектра по своим аналитическим возможностям в полной мере удовлетворяет требованиям производства высокочистых РЗМ, при условии разработки соответствующих методик. Разработанные нами методики ДАЭА внедрены для контроля качества веществ, получаемых в процессе производства нанодисперсных оксидов европия и гадолиния (размер частиц 20 – 50 нм). Выбор данной технологии обусловлен тем, что наноматериалы являются основным направлением развития перспективных технологий последнего десятилетия.

Технология получения оксидов РЗМ с соответствующей микроструктурой основывается на твердотельном методе, который базируется на термическом разложении химических соединений – карбонатов, оксалатов и гидроксидов РЗМ, взятых в качестве исходных веществ. Процесс получения наноразмерных порошков оксидов РЗМ состоит из нескольких стадий: растворение исходного

сырья и очистка раствора (оксида РЗМ), осаждение карбоната РЗМ, сушка и прокалка полученного оксида. Схема технологического процесса получения нанодисперсных оксидов европия и гадолиния представлена на рисунке 6.1. Данная технология универсальна и может применяться для получения других оксидов РЗМ.

6.1 Применение дугового атомно-эмиссионного анализа для входного контроля исходного сырья

Выбор исходных оксидов европия и гадолиния необходимо проводить с учетом требуемой чистоты к готовой продукции. Это объясняется тем фактом, что разделение редкоземельных элементов – многостадийная и трудная задача, поэтому для того чтобы оценить необходимость проведения частичного или полного цикла возможных операций очистки необходимо максимально полно исследовать химический состав исходного сырья.

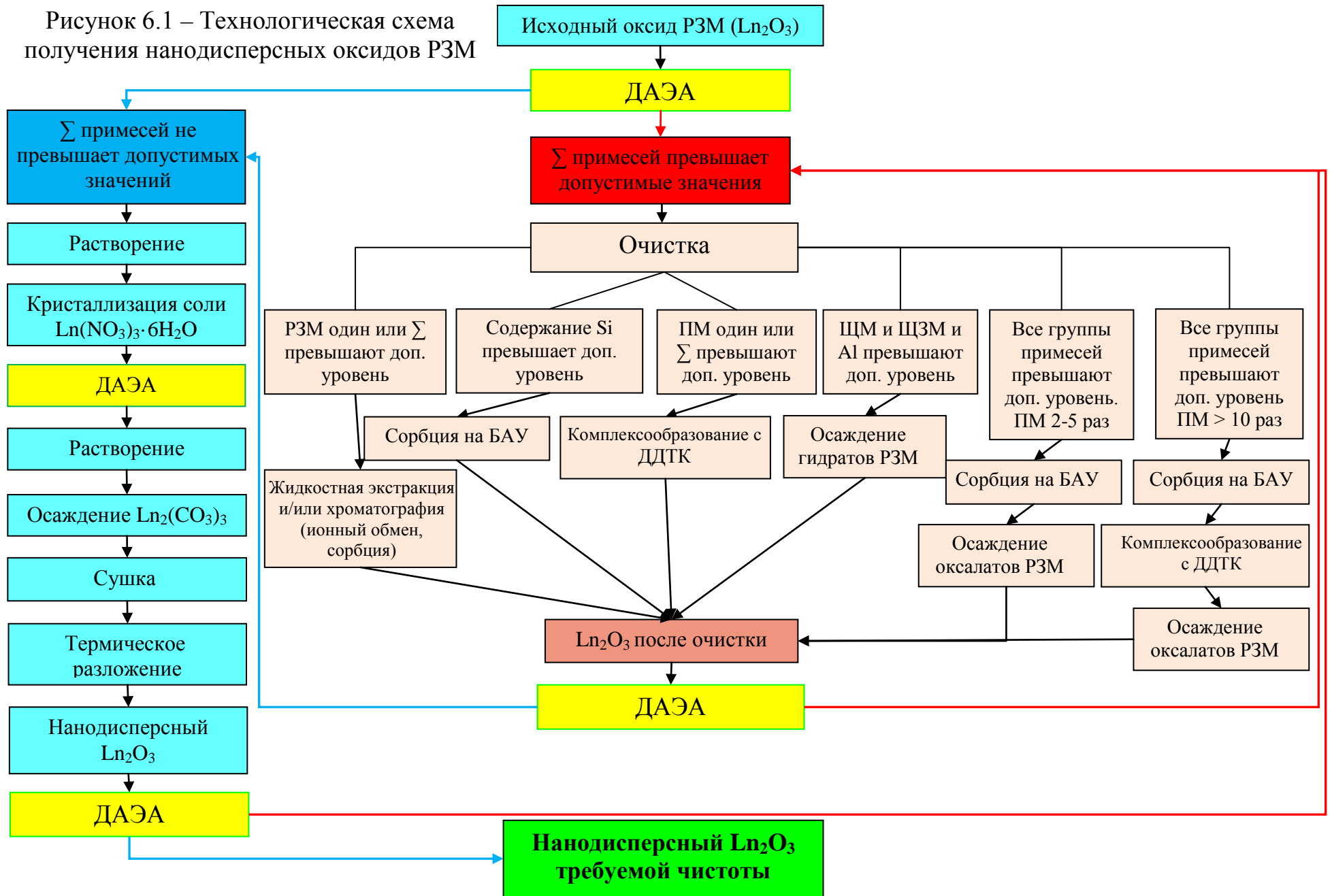
Заявленными требованиями по чистоте конечных наноразмерных оксидов европия и гадолиния являются:

- сумма редкоземельных примесей (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) не должна превышать $5 \cdot 10^{-2}$ % масс.;
- сумма нередкоземельных примесей (K, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu) не должна превышать $5 \cdot 10^{-3}$ % масс.

6.1.1 Качественный дуговой атомно-эмиссионный анализ исходных оксидов европия и гадолиния (идентификация)

Для выполнения заявленных требований, исходное сырье в виде оксидов РЗМ подвергается ДАЭА в режиме «качественный анализ». Это необходимо для оценки материала по химическому составу по всем возможным в рамках метода

Рисунок 6.1 – Технологическая схема получения нанодисперсных оксидов РЗМ



элементам, определения диапазонов содержаний элементов, пригодности выбранной методики анализа для дальнейшего количественного анализа.

Качественный ДАЭА обычно выполняется путем сопоставления спектральных линий, обнаруженных в эмиссионном спектре пробы, с известными линиями элементов из базы данных программного обеспечения или общепризнанных таблиц спектральных линий. Идентификация линий примесных элементов в столь сложных и многолинейчатых спектрах РЗМ особенно трудоемкая работа. Обычно, качественный анализ проводят с помощью специальных программных инструментов, основанных на построении кросс-корреляционной функции для линий спектра пробы и линий искомого элемента из базы данных. Обзорный анализ химического состава материала по максимально возможному перечню элементов необходим для конкретизации объекта, оценки возможной суммы по регламентируемым примесям и примесям, не входящих в перечень заявленных, что тоже важно при выборе объекта исследования, так как содержание неконтролируемых в конечной продукции примесей >1 % масс. требует учета при составлении технологической схемы. Схема процесса контроля качества на данной технологической стадии представлена на рисунке 6.2.

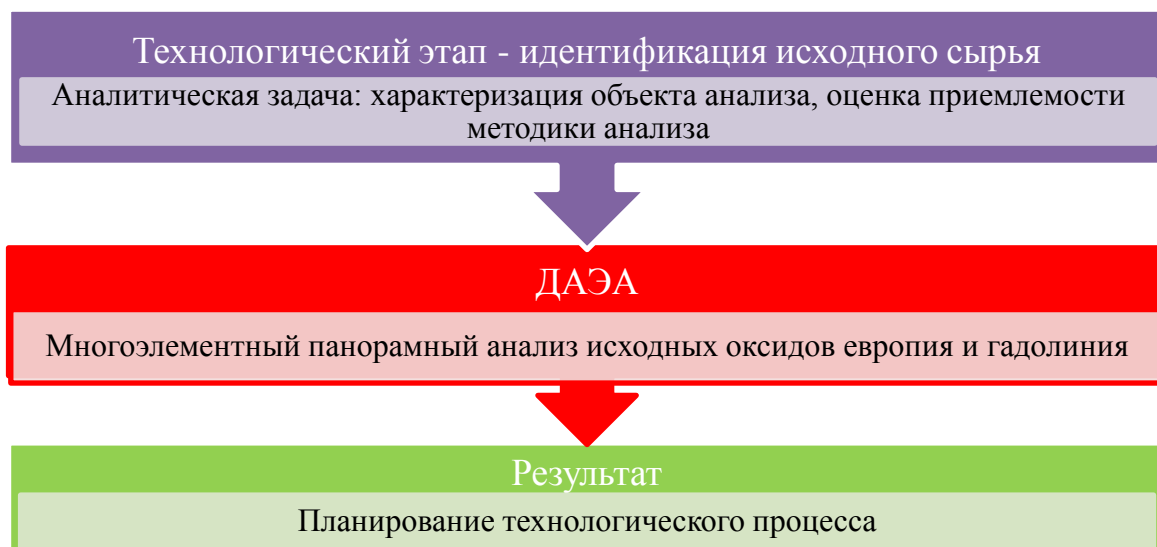


Рисунок 6.2 – Роль ДАЭА в технологическом процессе на стадии идентификации исходного сырья

Довольно часто при работе с широким кругом объектов (исходное сырье, прекурсоры, чистые и высокочистые вещества) приходится сталкиваться с тем, что объект выходит за рамки действия методики анализа (по диапазону содержаний, перечню определяемых элементов) и требуется быстро реагировать на эти отклонения. Возможности современного ДАЭА позволяют выявлять эти особенности и в режиме реального времени применять различные подходы при подготовке пробы и обработке полученной спектральной информации в программе анализа, что является неотъемлемым условием при аналитическом контроле стадий технологического процесса.

6.1.2 Входной контроль исходных оксидов европия и гадолиния

Аналитические возможности метода позволяют быстро, без дополнительных стадий подготовки (химических и механических) провести исследование состава оксидов европия и гадолиния на контролируемые НРЗП и РЗП примеси. Схема процесса контроля качества на данной технологической стадии представлена на рисунке 6.3.

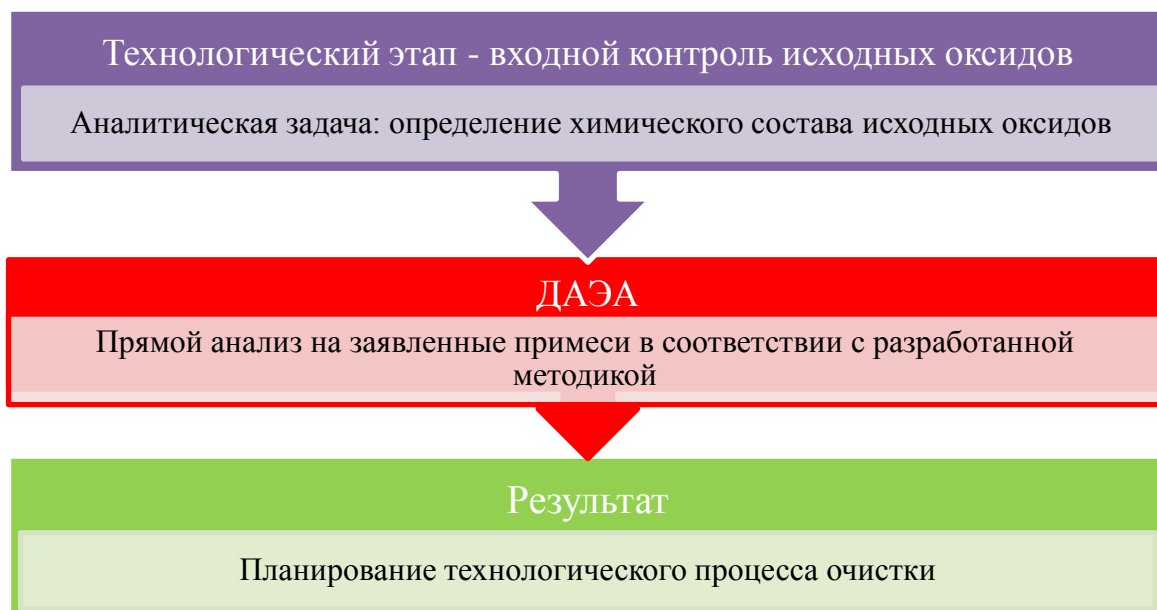


Рисунок 6.3 – Роль ДАЭА в технологическом процессе на стадии входного контроля исходного сырья

Результаты ДАЭА исходных оксидов европия и гадолиния представлены в таблице 6.1

Таблица 6.1 – Примесный состав исходных оксидов европия и гадолиния

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %		Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %	
	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃		Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
K*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	Y	$3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
Na*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	La	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$8,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	Ce	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$	Pr	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Si	$1,2 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	Nd	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	Sm	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Eu	основа	$< 3 \cdot 10^{-4}$
V	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Gd	$< 3 \cdot 10^{-4}$	основа
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6}$	Tb	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$7,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	Ho	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Co	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Er	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Ni	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Tm	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3,2 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	Lu	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Σ примесей	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Σ примесей	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$11,5 \cdot 10^{-3}$

* Определено методом ААА

Заявленными требованиями к нанодисперсным порошкам оксидов европия и гадолиния являются чистота по РЗП не менее 99,95 % масс., чистота по установленным НРЗП – 99,995 % масс. Из таблицы 6.1 видно, что сумма по НРЗП примесям не соответствует заявленным показателям качества (сумма $< 5 \cdot 10^{-3}$ % масс.) **оба исследуемых оксида необходимо очищать от НРЗП** для получения требуемой чистоты конечных нанодисперсных порошков, содержание РЗП удовлетворяет заявленным требованиям. В связи с этим, **проводить очистку от РЗП нет необходимости.**

6.2 Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксидов европия и гадолиния на стадии очистки

Учитывая технологическую необходимость применения комбинации способов очистки и варьирования циклов очистки в зависимости от содержания примесей, необходим оперативный контроль качества получаемых веществ, практически после каждой стадии.

Условно имеющиеся примеси в оксидах РЗМ можно разделить на четыре группы относительно подходов к очистке от них:

1 группа: примеси редкоземельных металлов – жидкостная экстракция и/или хроматография (ионный обмен, сорбция);

2 группа: примеси кремния и органических веществ (неразложившихся остатков ионообменных смол или экстрагентов, использовавшихся при разделении суммы РЗМ) – сорбция на угле БАУ (березовый активированный уголь);

3 группа: примесей переходных металлов (ПМ) – Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Pb – метод осаждения органическим комплексообразователем – диэтилдитиокарбаматом (ДДТК) натрия.

4 группа: примесей щелочных металлов (ЩМ) – Na, K; щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) – Mg, Ca; Al – метод осаждение гидратов с последующей их прокалкой и повторным растворением оксида.

По результатам анализа, представленным в таблице 6.1, вначале необходимо провести сорбцию на угле БАУ, чтобы очистить исходные оксиды от избыточного содержания кремния. В процессе этой очистки содержание Si может снизиться недостаточно, поэтому необходимо будет проводить дополнительную очистку по методу осаждения оксалатов. От избыточного содержания Cu, Ni, Fe избавлялись осаждением с ДДТК натрия их трудно растворимых комплексов. В случае Gd_2O_3 , достичь необходимого уровня содержания K и Ca возможно только с помощью гидратного осаждения. После этого исследуемые пробы прокаливали,

образующиеся оксиды европия и гадолиния подвергали процедуре ДАЭА (Рисунок 6.4).

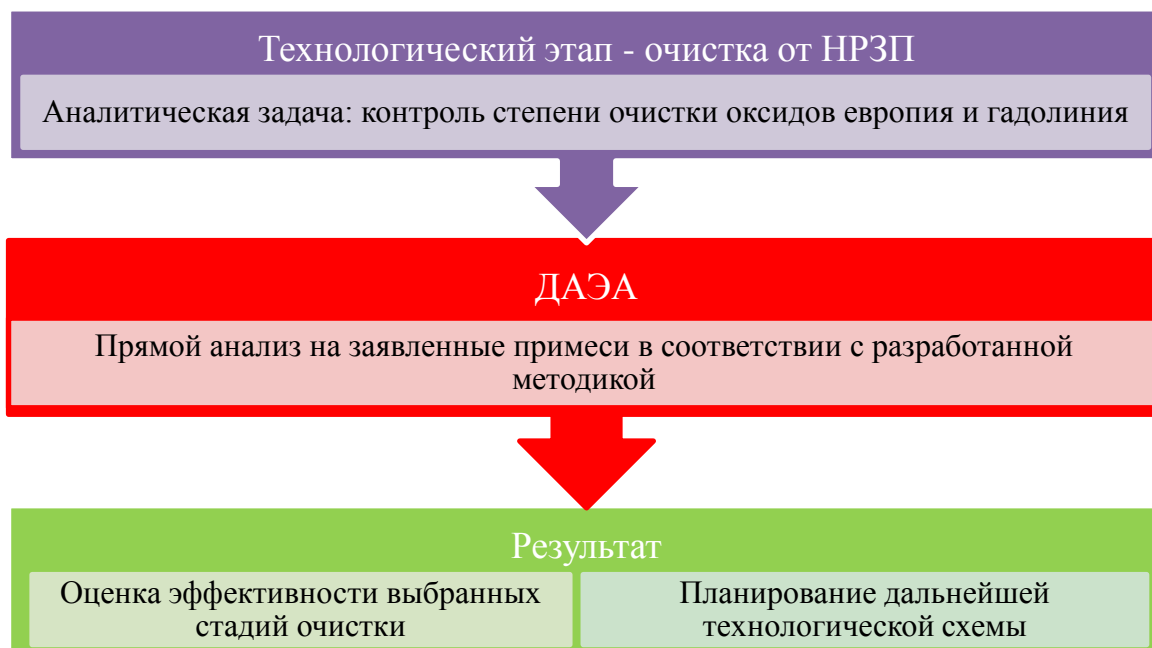


Рисунок 6.4 – Роль ДАЭА в технологическом процессе на стадии очистки исходных оксидов европия и гадолиния

Результаты анализа проб оксидов европия и гадолиния после проведенной очистки представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Содержание редкоземельных примесей после очистки

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %	
	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Na*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
K*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Mg	$4,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$
Si	$6,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
V	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Mn	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Fe	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Таблицы 6.2

Co	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$7,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6} \pm 3,1 \cdot 10^{-6}$
Σ примесей	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
* Определено методом ААА		

Из таблицы 6.2 видно, что полученные оксиды по сумме НРЗП отвечают заявленным требованиям (сумма $< 5 \cdot 10^{-3}$ % масс.) и **пригодны для дальнейшего получения нанодисперсных оксидов.**

6.3 Дуговой атомно-эмиссионный анализ прекурсоров – нитратных солей европия и гадолиния

Нитраты европия и гадолиния являются исходными солями – прекурсорами – для получения наноразмерных оксидов, они образуются при растворении соответствующих оксидов в азотной кислоте. При упаривании растворов выделяются твердые кристаллические нитраты, при обычных условиях содержащие 6 молекул кристаллизационной воды ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Технология получения нитратов гадолиния и европия имеет риск загрязнения материала в процессе растворения и упаривания, что может привести к превышению допустимого уровня содержания примесей и, в конечном счете, к невыполнению заявленных требований к конечному продукту. Поэтому, полученные прекурсоры нанодисперсных оксидов европия и гадолиния необходимо проверить на возможные загрязнения по установленным примесям (Рисунок 6.5).

Все нитраты гигроскопичны, со временем на воздухе превращаются в основные, не растворимые в воде соли общей формулы $\text{Ln}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поэтому, непосредственно напрямую проводить анализ дуговым атомно-эмиссионным методом не представляется возможным. Проведена процедура предварительного приведения пробы в оптимальное для ДАЭА состояние, а

именно, оксидов РЗМ. При нагревании до 800 – 850 °С нитраты РЗМ легко теряют воду и разлагаются, превращаясь в соответствующие оксиды. После этого, полученные оксиды европия и гадолиния были подвергнуты ДАЭА и оценке содержания примесей.

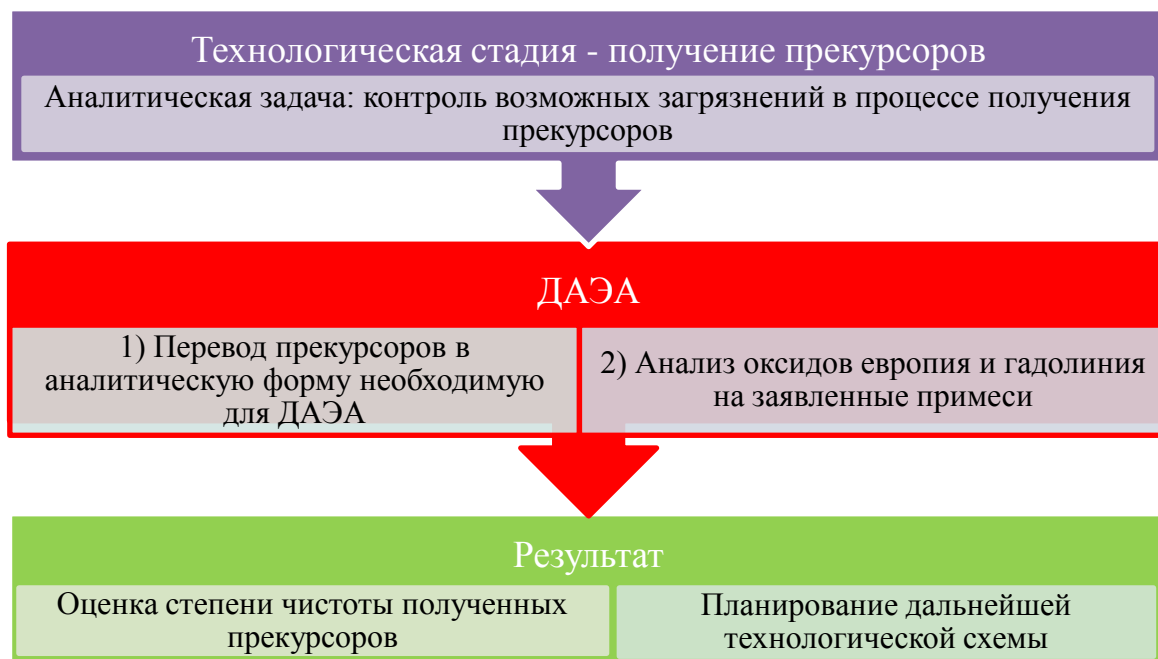


Рисунок 6.5 – Роль ДАЭА в технологическом процессе на стадии получения прекурсоров нанодисперсных оксидов европия и гадолиния

Результаты анализа полученных оксидов европия и гадолиния представлены в таблице 6.3. Проверку правильности получаемых результатов проводили сопоставлением результатов полученных ДАЭА по предложенной схеме с результатами, полученными методом ИСП-МС после растворения нитратных солей европия и гадолиния.

Таблица 6.3 – Содержание редкоземельных примесей в нитратах РЗМ – прекурсорах наноразмерных порошков оксидов европия и гадолиния

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %			
	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	
	ДАЭА	ИСП-МС	ДАЭА	ИСП-МС
Na*	< 1·10 ⁻⁴	–	< 1·10 ⁻⁴	–

Продолжение Таблицы 6.3

K*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	–	$< 1 \cdot 10^{-4}$	–
Mg	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$
Al	$5,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$
Si	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5} \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$
V	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Mn	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5} \pm 8 \cdot 10^{-6}$
Fe	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Co	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$7,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6} \pm 2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$
Σ примесей	$1,3 \cdot 10^{-3}$	–	$1,2 \cdot 10^{-3}$	–

* Определено методом ААА

Из представленных данных видно, что результаты, полученные двумя методами, с разной процедурой пробоподготовки согласуются между собой. Таким образом, данный подход может быть применен к анализу нитратных солей РЗМ методом ДАЭА. Сумма НРЗП примесей соответствует заявленным требованиям по чистоте (сумма $< 5 \cdot 10^{-3}$ % масс.), соответственно полученные *прекурсоры – нитратные соли европия и гадолиния пригодны для дальнейшего получения нанодисперсных оксидов.*

6.4 Дуговой атомно-эмиссионный анализ нанодисперсных оксидов европия и гадолиния

Исходную суспензию готовили из раствора нитрата гадолиния (европия), нитрата аммония и карбоната аммония. Эту смесь перемешивали магнитной мешалкой и использовали в качестве рабочего раствора, закачиваемого в распылительную сушку. Высушенный карбонат собирали в стеклянном сборнике, перемешивали и помещали в кварцевый тигель с крышкой (или в несколько тиглей) и выдерживали в муфельной печи при 680 – 700 °С в течение 4 часов. Полученные после термического разложения нанодисперсные оксиды европия и

гадолия подвергали процедуре анализа для подтверждения заявленных требований к готовым продуктам (Рисунок 6.6).

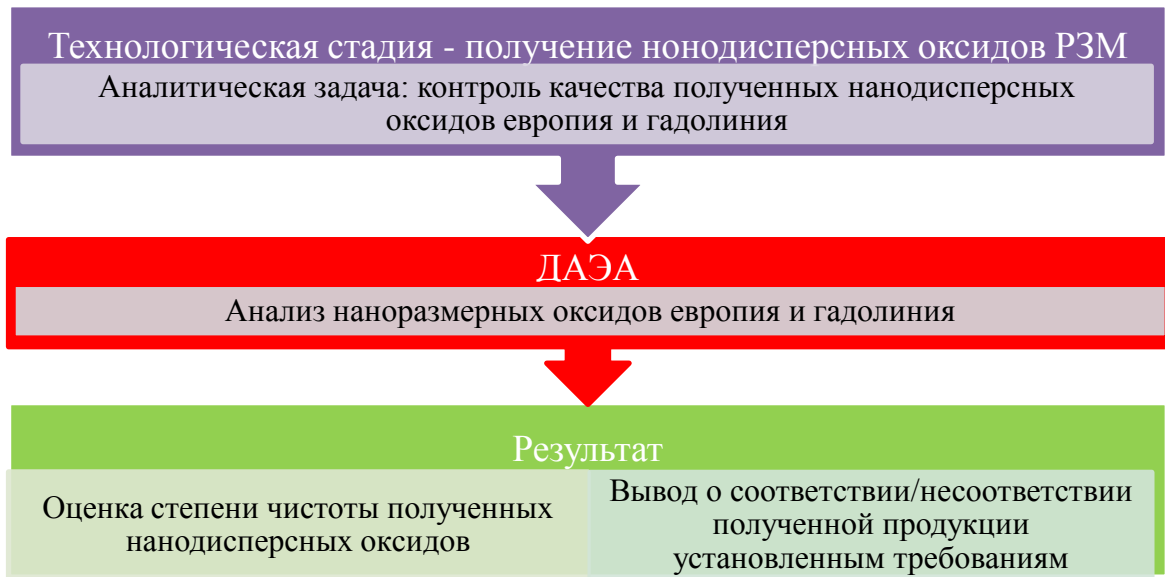


Рисунок 6.6 – Роль ДАЭА в контроле качества готовой продукции

Проведенные исследования по сопоставлению процесса испарения проб с микронной и нанометровой размерностью не выявили значимых различий, анализ СОП наноразмерных оксидов европия (СОП ЕВР-НМ-1) и гадолия (СОП ГДО-НМ-1) по разработанной методике показывает ее приемлемость для нанодисперсных оксидов РЗМ (Таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Результаты анализа СОП нанодисперсных оксидов европия и гадолия

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %			
	СОП ЕВР-НМ-1		СОП ГДО-НМ-1	
	ДАЭА	Аттестованное значение	ДАЭА	Аттестованное значение
Mg	$5,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$
Al	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6}$
Si	$3,5 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
Ca	$1,2 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
Ti	$8,1 \cdot 10^{-4} \pm 2,1 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 6.4

V	$9,4 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5,1 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$6,3 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3,5 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,2 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
Ni	$7,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5} \pm 9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,2 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,8 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6} \pm 2,4 \cdot 10^{-6}$
Y	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-5} \pm 2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4} \pm 7 \cdot 10^{-5}$
Er	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,9 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-4}$
Yb	$5,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$
Dy	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3} \pm 6 \cdot 10^{-4}$
Pr	$5,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 9 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-5}$
Ho	$8,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,3 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-4}$

Результаты ДАЭА полученных нанодисперсных оксидов европия и гадолиния представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Результаты анализа нанодисперсных оксидов европия и гадолиния

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %		Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %	
	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃		Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Na*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Y	$3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$
K*	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	La	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mg	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	Ce	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Al	$5,5 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Pr	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Si	$6,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	Nd	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	Sm	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Eu	основа	$< 3 \cdot 10^{-4}$
V	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	Gd	$< 3 \cdot 10^{-4}$	основа
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Tb	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Dy	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Ho	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Co	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Er	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Ni	$7,7 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Tm	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Σ примесей	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Σ примесей	$7 \cdot 10^{-3}$	$11,5 \cdot 10^{-3}$

*Определено методом ААА

Полученные нанодисперсных оксиды европия и гадолиния, как видно из таблицы 6.5, по химическому составу *отвечают заявленным требованиям по чистоте* (сумма НРЗП $< 5 \cdot 10^{-3}$ % масс., сумма РЗП $< 5 \cdot 10^{-2}$ % масс.).

Таким образом, на примере данного технологического процесса по получению нанодисперсных оксидов европия и гадолиния, показаны возможности дугового атомно-эмиссионного анализа для контроля качества оксидов РЗМ на разных стадиях процесса. Разработанные методики эффективны, универсальны и применимы для широкого круга объектов производства веществ и материалов на основе РЗМ. Минимальные временные затраты на процедуру анализа позволяют гибко реагировать на отклонения результатов по химическому составу от заданных значений, что дает возможность принимать решения по ходу процесса, не включая в технологическую схему дополнительные стадии (например, очистки) и обеспечивая ощутимую экономическую составляющую.

Выводы

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

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

3. Выявлено, что высокие значения пределов обнаружения примесей связаны с влиянием на интенсивность аналитических линий РЗМ-основы. Исследовано влияние спектрального буфера на термические параметры плазмы дугового разряда. Показано, что на интенсивность спектральных линий влияет не только температура, но и состав плазмы дугового разряда. Изучена фракционная последовательность поступления РЗП и НРЗП примесей из кратера электрода в присутствии носителей. Обоснован выбор в качестве носителя NaCl при определении РЗП и Ga_2O_3 при определении НРЗП.

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

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

6. Найдены компромиссные условия анализа иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия и их оксидов, позволяющие определять более 30 элементов в широком диапазоне концентраций. Оценены пределы обнаружения и определения Al, Bi, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Fe, La, Pb, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, V, Y, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах (нижняя граница определения элементов находится в интервале $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$ % масс.).

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

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

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

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

Список литературы

1. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов, часть II / под ред. Большакова К.А – М.: Высшая школа, 1976. – 3 – 77.
2. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия, книга 1. – М.: Химия, 2001. – 131 – 173.
3. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1987. – 232.
4. Швей И.В. Основные вопросы геохимии редкоземельных элементов и иттрия в эндогенных процессах / Геология месторождений редких элементов. – Выпуск 15. – М.: Госгеолыздат, 1962. – 106.
5. Малютина Т.М., Конькова О.В. Технический анализ в металлургии цветных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
6. Коровин С.С., Зими́на Г.В. Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. – кн.1. – М.: МИСиС, 1996. – 376 с.
7. Б. Ежовска-Тршебятowska, С. Копач, Т. Микульский. Редкие элементы. Распространенность и технология извлечения. – М.: Мир, 1979. – 369 с.
8. Исследование мирового и российского рынка редкоземельных металлов и соединений 2017 года // MetalResearch LLC Аналитическая группа "Металлургические исследования". – 2017. – Режим доступа: <http://www.metalresearch.ru/page52.html>.
9. Самсонов Н.Ю., Семягин И.Н. Обзор мирового и российского рынка редкоземельных металлов // ЭКО. – 2014. – № 2. – С.45 – 54.
10. Чередниченко И.В., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бузенков А.В. Материалы для постоянных магнитов (обзор) // Новости материаловедения. наука и техника. – 2016. – №4. – С. 58 – 76.
11. Кременецкий А. А., Усова Т. Ю., Левченко Е. Н. Состояние, проблемы и пути развития минерально-сырьевой базы редких металлов // Руды и металлы. – 2009. – № 1. С. 38 – 44.
12. Петров И.М., Наумов А.В. Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 2. – С.61 – 71.
13. Самонов А. Е., Мелентьев Г. Б. «Витамины» промышленности (перспективы комплексного освоения эвдиалитовых руд Ловозерского горнопромышленного комплекса) // Химия и бизнес. – 2007. – № 5. – С. 36 – 38.

14. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. О перспективах и очередности освоения минерально-сырьевого потенциала редкоземельного и скандиевого сырья России // Разведка и охрана недр. – 2016. – № 8. – С. 3 – 8.
15. Семенов А.А., Галиева Ж.Н., Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галанцев А.В., Быданов Б.А. Получение диоксида церия из редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 5-3. – С. 169 – 173.
16. Локшин Э.П., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при переработке хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. – 2016. – № 7. – С. 52 – 58.
17. Михайличенко А.И., Краузе И.Э. Успехи в технологии редкоземельных металлов / Гиредмет на службе научно-технического прогресса. – М.: Гиредмет, 1981. с. 79 – 87
18. А.В. Наумов. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов Цветная металлургия. – 2008. – № 1. – С. 22 – 31.
19. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – № S2. – С.3 – 10.
20. Fan J, Chen Z, Yang W, Fang S, Xu B. Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys // Journal of Rare Earths. – 2012. – Vol. 30, № 1. – P.74 – 78.
21. Zhao M., Zhou Z., Ding Q., Zhong M., Arshad K. Effect of rare earth elements on the consolidation behavior and microstructure of tungsten alloys // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol.48. – P.19 – 23.
22. Мовенко Д.А., Котельников Г.И., Семин А.Е. Совершенствование режимов обработки трубной стали церием // Электрометаллургия. – 2012. – № 8. – С.7 – 12.
23. Wu.X, Zhang G, Wu F, Wang Z. Influence of neodymium addition on microstructure, tensile properties and fracture behavior of cast Al-Mg₂Si metal matrix composite // Journal of Rare Earths. – 2013. – Vol. 31, № 3. – P.284 – 289.
24. Vereschagin Y.A., Kudrevatykh N.V., Malygin M.A., Emelina T.N. Rare-earth magnets in Russia: raw materials, processing, properties control and output issues // Journal of Iron and Steel Research, International. – 2006. – Vol. 13, № 1. – P.23 – 32.
25. Лемешев Д.О., Лукин Е.С., Макаров Н.А. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе иттрия и иттрий-алюминиевого граната // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С.25 – 27.

26. Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William Davenport. Chapter 12 – Polishing with Rare Earth Oxides mainly cerium oxide CeO₂ // Rare Earth (science, technology, production and use). – 2015. – P.191 – 212.
27. Kar J.K., Stevens R., Bowen C.R. Rare-earth cuprates for ceramic colouring application-an investigation // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 455, № 1-2. – P.121 – 129.
28. Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Денисов С.П. и др. Разработка термостабильной композиционной системы Al₂O₃-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей//Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С.25 – 34.
29. Shinjoh H. Rare earth metals for automotive exhaust catalysts // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 408-412. – P.1061 – 1064.
30. Brykin A.V., Kolegov K.A., Artemov A.V. Analysis of the market of Rare-Earth elements (rees) and ree catalysts // Catalysis in industry. 2014. – Т. 6. – № 1. – P.1 – 7.
31. Сарычев Г. А., В.Д. Косынкин, Глебов В.А. Ключевые элементы модернизации // Цветные металлы. – 2011. – № 4. – С.38 – 44.
32. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 12. – С. 1193 – 1215.
33. Сарычев Г. А., Тананаев И. Г. Положение редкоземельных металлов в Периодической таблице Д. И. Менделеева // Цветные металлы. – 2012. – № 3. – С.24 – 31.
34. Карпов Ю.А., Хомутова Е.Г., Никитина А.А., Богатырев В.С. Сравнительный анализ номенклатуры и требований по качеству редкоземельной продукции в России и за рубежом. Химическая технология. – 2004. – № 6. – С.43 – 47.
35. ТУ 48-4-417-87 Скандия окись марки СКО-99,998. Технические условия. – Гиредмет, 1992.
36. ТУ 48-4-483-87. Скандий кристаллический. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 - 5. – Гиредмет, 2007.
37. ТУ 48-4-524-90 Окиси редкоземельных металлов: гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, иттрия. – Янв. 2016 с изм. 1 - 5. – Гиредмет, 2016.
38. ТУ 48-4-210-72. Гадолиний. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
39. ТУ 48-4-209-72. Тербий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
40. ТУ 48-4-214-72. Диспрозий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.

41. ТУ 48-4-211-72. Гольмий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8 – Гиредмет, 2007.
42. ТУ 48-4-212-72. Эрбий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
43. ТУ 48-4-213-72. Тулий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
44. ТУ 48-4-204-72. Иттербий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
45. ТУ 48-4-206-72. Лютеций. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
46. ТУ 48-4-523-90 Окиси редкоземельных металлов: лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия. – Гиредмет, 1991. – 45 с.
47. ТУ 48-4-218-72. Лантан. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 - 8. – Гиредмет, 2007.
48. ТУ 48-4-216-72. Церий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 - 8. – Гиредмет, 2007.
49. ТУ 48-4-215-72. Празеодим. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 9. – Гиредмет, 2007.
50. ТУ 48-4-205-72. Неодим. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 9. – Гиредмет, 2007.
51. ТУ 48-4-207-72. Самарий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
52. ТУ 48-4-217-72. Европий. Технические условия. – Янв. 2007 с изм. 1 – 8. – Гиредмет, 2007.
53. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А, Осипов Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. – М.: Наука, 2003. – 236 с.
54. Stanford Materials Corporation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stanfordmaterials.com>.
55. Rao T. P., Biju V. M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples / Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2000. Vol. 30, N2–3. P. 179 – 220.
56. G. Adachi, N. Imanaka, Z.C. Kang Binary Rare Earth Oxides / Springer Netherlands. – 2005. – 257 p.

57. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review // JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2011. – Vol. 26, № 12. – P. 2373 – 2390.
58. Горбатенко А. А., Ревина Е. И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – № 4. – С. 7 – 19.
59. Ganjali, M.R., Gupta, V.K., Faridbod, F., Norouzi, P., Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods / Elsevier. – 2016. – P 189 – 214.
60. Rao T. P., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides // Talanta. – 2004. – Vol. 63. – P.949 – 959.
61. De Godoi Pereira M., Arruda M. A. Z. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques // Microchimica Acta. –2003. –Vol. 141. – P. 115 – 131.
62. 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 – 2012. – Т.78. – №1. С.17 – 30
63. W.R. Pedreira, J.E.S. Sarkis, C. Rodrigues, I.A. Tomiyoshi, C.A. da Silva Queiroz, A. Abrao. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 323 – 324. – P. 49 – 52.
64. Zhang A., Liu X., Zhang W., Determination of rare earth impurities in high purity europium oxide by inductively coupled plasma-mass spectrometry and evaluation of concentration values for europium oxide standard material // European journal of mass spectrometry. – 2004. –V. 10. – №5. P. 589–598.
65. X. Zhang, Y. Yi, Y.Liu, X. Li, J.i Liu, Y. Jiang, Y. Su. Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta. – 2006. – Vol. 555, № 1. – P.57 – 62
66. S. Qin, Z. Jiang, B. Hu, Y. Qin, S. Hu. HPLC combined with ICP-MS for the determination of trace amounts of rare earth impurities in high-purity La₂O₃ by using 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphonate resin as a stationary phase. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 367, № 3. – P.250 – 253.
67. Харитонов П.С., Степанов А.И., Рамендик Г.И., Карманников В.П.. Определение примесей редкоземельных элементов в высокочистом оксиде неодима методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67. – № 8. – С.18 – 20.

68. W.R. Pedreira, J.E.S. Sarkis, C. Rodrigues, I.A. Tomiyoshi, C.A. da Silva Queiroz, A. Abrao. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 344, № 1 – 2. – P. 17 – 20.
69. W. R. Pedreira, J. E. S. Sarkis, C. A. da Silva Queiroz, C. Rodrigues, I. A. Tomiyoshi and A. Abrão. Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – Vol. 171, № 1 – 2. – P. 3 – 6.
70. W.R. Pedreira, C.A. Queiroz, A. Abrao, S.M. Rocha, M.E. de Vasconcellos, G.R. Boaventura, M.M. Pimentel. Trace amounts of rare earth elements in high purity samarium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. Vol. 418, № 1 – 2. P. 247 – 250.
71. X. Zhang, J. Liu, Y. Yi, Y. Liu, X. Li, Y. Su, P. Lin. Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation. *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2007. – Vol. 260, № 1. – P. 57 – 66.
72. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67. – №4. – С. 383 – 392.
73. M. He, B. Hu, Y. Zeng, Z. Jiang. ICP-MS direct determination of trace amounts of rare earth impurities in various rare earth oxides with only one standard series // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 390, № 1 – 2. – P. 168 – 174.
74. Yin, J., Hu, B., He, M., and Jiang, Z.C, Micro-sampling, high sensitivity ETV-ICP-MS method for the determination of trace rare earth impurities in high purity lanthanum oxide // *Atomic Spectroscopy*. – 2005. Vol. 26, №. 5. – P. 197 – 202.
75. Yin, J., Hu, B., and Jiang, Z.C, Chelation-assisted electrothermal vaporization for the ICP-MS determination of trace rare earth impurities in high purity Pr_6O_{11} and Er_2O_3 // *Atomic Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 27, № 6. P.207 – 213.
76. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Карпов Ю.А. Использование двухзарядных ионов при определении некоторых редкоземельных элементов в неодиме, самарии, европии и их соединениях методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – Т. 78. – № 12. – С.5 – 10.

77. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – № 5. – С.6 – 9.

78. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. 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. – 2010. – Т. 76. – № 11. – С. 20 – 26.

79. 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.

80. Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И. Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – №2. – С. 185 – 190.

81. Жерноклеева К.В. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой: дис. ...канд.тех.наук:02.00.02 / Жерноклеева Ксения Вадимовна. – М.: Гиредмет, 2011. – С. 90-103.

82. Евдокимов И. И., Пименов В. Г. Анализ оксида иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и концентрированием примесей соосаждением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т.82. – №9. – С.5 – 11.

83. Choi K.S., Lee C.H., Kim J.G., Kim W.H., Kang J.G. Separating Ag, B, Cd, Dy, Eu, and Sm in a Gd matrix using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester extraction chromatography for ICP-AES analysis // Talanta. – 2007. – Vol.71, №2. – P. 662 – 667.

84. Qiong Jia , Xiangfei Kong, Weihong Zhou, Lihua Bi Flow injection on-line preconcentration with an ion-exchange resin coupled with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements // Microchemical Journal. – 2008. – Vol.89, №1. – P.82 – 87.

85. S. Qin, H. Bin, Q. Yongchao, R. Wanjuan, J. Zucheng. Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexylhydrogen 2-ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase. JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2000. – Vol. 15, № 10. – P.1413 – 1416.

86. Q. Shuai, Y. Qin, B. Hu, H. Xiong and Z. Jiang, Determination of Rare Earth Impurities in High-purity Lanthanum Oxide Using Electrothermal Vaporization/ICP-AES after HPLC Separation // *Analytical Sciences*. – 2000. – Vol.16, № 9. – P.957 – 961.

87. C. Shizhong, P. Tianyou, J. Zucheng, L. Zhenhuan, H. Bin. Direct determination of rare earth impurities in lanthanum oxide by fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling // *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1999. – Vol. 14, № 11. – P.1723 – 1726.

88. Daskalova N., Velichkov S., Krasnobaeva N., Slavova P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. –1992. – Vol. 47, № 14. – P.1595 – 1620.

89. Velichkov S., Daskalova N., Slavova P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry—II: Praseodymium and samarium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. –1993. – Vol. 48, № 14. – P. 1743 – 1789.

90. Daskalova N., Velichkov S., Slavova P. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in «pure» rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry Part III. Europium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*. –1996. – Vol. 51, № 7. – P. 733 – 768.

91. Velichkov S., Kostadinova E., Daskalov N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in “pure” rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part IV. Lutetium and yttrium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*. –1998. – Vol. 53, №14. – P.1863 – 1888.

92. Kostadinova E., Aleksieva L., Velichkov S., Daskalova N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in 'pure' rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part V - gadolinium and erbium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*. – 2000. – Vol.55, №6. – P. 689 – 729.

93. Aleksieva L., Daskalova N., Velichkov S. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in «pure» rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: part VI-ytterbium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*. – 2002. – Vol.57, №8. – P. 1339 – 1350.

94. Kolibarska I., Velichkov S., Daskalova N. Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively

coupled plasma atomic emission spectrometry. part VII - terbium, dysprosium, holmium and thulium // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*. – 2008. – Vol.63, №5. P. 603 – 606.

95. Алакаева Л.А., Тхамоков А.К. Эфиры производных сульфосалициловой кислоты как новые люминесцентные реагенты на тербий // *Известия высших учебных заведений. серия: химия и химическая технология*. – 2013. – Т 56. – № 6. – С. 16 – 19.

96. Алакаева Л.А., Срукова Д.Х. Внутримолекулярное возбуждение иона европия в мицеллярной среде // *Цветная металлургия*. – 2013. – №6. – С. 58 – 63.

97. Yang, T. and Qin, W, Fluorimetric determination of traces of europium (III) using a new chelator and acetate or phosphate in dimethylsulfoxide as enhancers // *Microchimica Acta*. – 2006. – Vol. 157, №. 1–2. – P.55 – 61.

98. Chen J., Liu Y., and Gao Y., Determination of trace gadolinium by catalytic kinetic fluorimetry // *Rare Metals*. – 2015. – Vol. 34, №8. P. 595 – 599.

99. Wu Wenqi, Xu Tao, Hao Qian, Wang Qiang, Zhang Shujie, Zhao Changy Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China // *Journal of rare earths*. – 2010. – Vol. 28, spec. Issue. – P. 30 – 36.

100. Цветянский А. Л., Еритенко А. Н. Рентгенофлуоресцентное определение высоких содержаний иттрия в редкоземельных концентратах // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2006. – Т. 72. – №6. – С.25 – 27.

101. Красильников И.М., Лапшин В.М., Нежданов А.Н. Рентгеноспектральный экспресс анализ технологических растворов на редкоземельные элементы и барий по способу двойного внутреннего стандарта // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2001. – Т. 67. – №8. – С.11 – 17.

102. Шманенкова Г.И. Комплекс методов аналитического контроля производства редкоземельной продукции (обзор) // *Заводская лаборатория*. – 1981. – Т.47. – №9. – С.15 – 26.

103. D. E. Becknell and A. F. Voigt. Neutron activation analysis of heavy rare earths. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1971. – Vol. 8, № 1. – P.89 – 99.

104. N. Vansuc, H.B. Desai, R. Parthasarathy, S. Gangadharan. Rare earth impurities in high purity lanthanum oxide determined by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1992. – Vol.164, № 5. – P.321 – 325.

105. Swain K.K., Kayasth S. High purity scandium and ion-exchangers: application in neutron activation analysis // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2004. – Vol. 260, № 3, P. 595 – 599.

106. Блинова Э.С., Гузеев И.Д., Недлер В.В., Хохрин В.М. Атомно-абсорбционный анализ объектов редкометаллической промышленности с электротермической атомизацией (обзор) // *Заводская лаборатория*. – 1981. – Т.47. – №9. – С.31 – 35.

107. Bosch Ojeda C., Sanchez Rojas F. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. Vol. 518, № 1-2. – P.1 – 24.
108. W. Jiang, N.X. Wang, Q.J. Men, Z.K. Si, X.Q. Xu, F.X. Liu, B. Wu Study of the absorption spectra of the 4f electron transitions of the praseodymium complex with ciprofloxacin and its analytical application // *Analyst*. – 2001. – Vol.126, №8. – P.1440 – 1443.
109. W. Huang, B. Hu, Z. Jiang, L. Wang Analysis of non-conducting powders by direct current glow discharge atomic emission spectrometry and application to the determination of rare earth elements // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 366, № 1. – P.36 – 40.
110. Fumio Hirose, Shinji Itoh, Haruno Okochi Determination of Rare-earth Elements in Metallic La, Pr, Nd, Gd and Tb by Glow Discharge Mass Spectrometry // *Tetsu-to-Hagane*. – 1991. – Vol. 77, № 4. – P. 598 – 604.
111. Chet R. Bhatt, Fang Y. Yueh, Jagdish P. Singh Univariate and multivariate analyses of rare earth elements by laser-induced breakdown spectroscopy // *Applied Optics*. – 2017. – Vol. 56. – №8. – P. 2280 – 2287.
112. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. ГОСТ 23862.0-17 - ГОСТ 23862.36-79. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 276 с.
113. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
114. Беков Г.И., Бойцов А.А., Большов М.П. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И. Зильберштейна. – 2-е изд., перераб. и доп. – Спб.: Химия, 1994. – 336 с.
115. Мандельштам С.Л. Введение в спектральный анализ. – М.-Л.: Постехтеориздат, 1946. – 260 с.
116. Зайдель А.Н., Калитиевский Н.И., Липис Л.В., Чайка М.П. Спектральный анализ атомных материалов. – М.-Л.: Физматгиз, 1960. – 686 с.
117. Кустанович И.М. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1962. – 400с.
118. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1980. – 158с.
119. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа Руд и минералов. – М.: Недра, 1971. – 360 с.
120. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа: Учеб.пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 213 с.
121. Буравлев Ю.М. Атомный эмиссионный спектральный анализ вещества. Учебное пособие. – Киев: УМК ВО, 1989. – 140 с.
122. Терек Т., Мика И., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. – М.: Мир, 1982. Ч.1, – 280 с. Ч.2, – 464 с.

123. Спектроскопические методы определения следов элементов. / Под ред. Дж. Вайнфорднера. – М.: Мир, 1979. – 494 с.
124. Борзов В.П. Использование фотоэлектрических приборов при спектральном анализе. – Л.: ЛДНТП, 1965. – 28 с.
125. Трилесник И.И., Подмошенская С.В., Орлова С.А., Москалева Н.С. Новые отечественные фотоэлектрические установки для эмиссионного спектрального анализа. – Л.: ЛДНТП, 1971. – 43 с.
126. Файнберг Л.М., Шлепкина З.И. Из опыта применения фотоэлектрических установок МФС-3 для спектрального анализа металлов, сплавов и порошковых проб. – Л.: ЛДНТП, 1972. – 31 с.
127. Москалева Н.С., Орлова С.А., Подмошенская С.В., Трилесник И. И. Новые фотоэлектрические установки для эмиссионного спектрального анализа. – Л.: ЛДНТП, 1979. – 16 с.
128. Фотоэлектрические системы с ЭВМ для эмиссионного спектрального анализа. – Л.: ЛДНТП, 1987. – 32 с.
129. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» – Новосибирск. – 2011. – С.8.
130. Официальный сайт группы компании «Спектро ТС». – Режим доступа: <http://www.spectrots.ru/ru>.
131. Официальный сайт «Teledyne Leeman Labs». – Режим доступа: <http://www.teledyneleemanlabs.com>.
132. Официальный сайт «ОКБ СПЕКТР». – Режим доступа: <http://okb-spectr.ru>.
133. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск. – 2016. – С.15.
134. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров/ Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. – С. 110 – 115.
135. Лабусов В.А., Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Саушкин М.С. Многоканальные спектрометры «Гранд». Современное состояние. Вакуумный вариант спектрометра / Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – Новосибирск. – 2009. – С.7 – 12.

136. Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактионова Н.В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. – М., «Наука», 1974. – 3 – 53.
137. Карякин А.В., Лактионова Н.В., Павленко Л.И. Влияние редкоземельных окислов при их спектральном анализе на примеси // Журнал аналитической химии. – 1968. – Т. 23. – №12. – С. 1829 – 1833.
138. Лактионова Н.В., Карякин А.В., Агеева Л.В. Химические реакции в кратере угольного электрода при эмиссионном спектральном анализе оксидов редкоземельных элементов // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т.29. С. 1549 – 1552.
139. Лактионова Н.В., Карякин А.В., Агеева Л.В. Механизм действия хлорида натрия как носителя на интенсивность линий редкоземельных элементов при химико-спектральном определении // Журнал аналитической химии. – 1975. – Т.30. – С.703 – 706.
140. Меламед Ш.Г. О механизме влияния хлористого натрия на дуговые спектры РЗЭ. – В сб.: Научные труды Гиредмета. – М.: Металлургия, 1968. – Т. 22. – С. 296 – 307.
141. Павленко Л.И., Лактионова Н.В., Складенко Ю.С. Определение микропримесей в оксидах неодима, самария и диспрозия // Журнал аналитической химии. – 1967. – Т. 22. – № 1. – С. 104 – 110.
142. Карякин А.В., Павленко Л.И., Лактионова Н.В., Симонова Л.В. Определение примесей в оксидах эрбия и иттербия с повышенной чувствительностью // Журнал аналитической химии. – 1969. – Т. 24. – № 2. – С. 190 – 193.
143. Поляков П.М., Русанов А.К., Спектрографический анализ редкоземельных элементов // Заводская лаборатория. – 1957. – №5. – С.564 – 569
144. Костюкова Е.С. – в кн.: Прикладная спектроскопия. М., «Наука», 1968. – Т.1. – С. 402 – 406.
145. Егорова В.А., Кириллова З.П., Кочерба Л.В., Мерисова Ю.И. Экстракционно-спектральное определение примесей нередкоземельных элементов в двуокиси церия повышенной чистоты // Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47.– №4. – С.31 – 33.
146. Штенке А.А., Пупышев А.А., Скоблина Н.М. Влияние процессов восстановления в кратере электрода на интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т. 34. – №9. – С. 1756 – 1763.
147. Штенке А.А. Усовершенствование спектрального метода определения примесей РЗЭ в оксидах редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Штенке Андрей Андреевич. – М.: Гиредмет Минцветмета СССР, 1980.
148. Штенке А.А., Пупышев А.А., Влияние физических свойств углерода на испарение окислов редкоземельных металлов из кратера электрода // Журнал аналитической химии. – 1979. – Т. 34. – №10. – С. 1969 – 1763.

149. Кустас В.Л., Лазебная Г.В. Определение примесей редкоземельных элементов в самарии и европии спектральным методом // Журнал аналитической химии. – 1960. – Т.15. – №1. – С. 57 – 60.

150. Земскова М.Г., Лебедев Н.А., Меламед Ш.Г. и др. Применение экстракционной хроматографии для повышения чувствительности анализа иттрия на содержание примесей редкоземельных элементов // Заводская лаборатория. – 1967. – Т.33. – №8. – С.967 – 970.

151. Шманенкова Г.И., Земскова М.Г., Меламед Ш.Г. и др. Химико-спектральный и химико-люминесцентный метод определения микроколичеств РЗЭ с применением экстракционной хроматографии // Заводская лаборатория. – 1969. – Т.35. – №8. – С.897 – 902.

152. Шманенкова Г.И., Земскова М.Г., Плешакова Г.П. и др. Определение редкоземельных примесей в окисях редких земель и скандия химико-спектральным методом. – В сб.: Научные труды Гиредмета. – М.: Гиредмет, 1976. – Т. 71. – С. 112 – 118.

153. Шманенкова Г.И., Земскова М.Г., Щелкова В.П. и др. Определение примесей РЗЭ в оксиде лантана химико-спектральным методом с применением экстракционной хроматографии. – В сб.: Научные труды Гиредмета. – М.: Гиредмет, 1978. – Т. 86. – С. 78 – 81.

154. Антонов А.В., Дрыгин А.И., Калмыков Ю.А. Химико-спектральный метод определения примесей лантана, празеодима, неодима в чистой двуокиси церия // Заводская лаборатория. – 1967. – Т.33. – №8. – С.967 – 970.

155. Слюсарева Р.Л., Кондратьева Л.А., Пейзулаев Ш.И. Химико-спектральный анализ иттрия и его окиси на содержание примесей // Заводская лаборатория. – 1965. – № 5. – Т.31. – С. 557 – 559.

156. Горянская Г.П., Каплан Б.Я., Мерисов Ю.И. и др. Химико-спектральное определение примесей в окиси иттрия // Заводская лаборатория. – 1972. Т. 38.– №11. – С.1315 – 1317.

157. Глинская И.В., Мерисов Ю.И. Групповое концентрирование примесей редкоземельных металлов при химико-спектральном анализе оксидов редкоземельных элементов высокой чистоты // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т.38. – №4. – С. 614 – 618.

158. Харковер М.З., Десяткова М.А., Барковский В.Ф., Митропольская Н.А., Ганопольская Т.А. Химико-спектральное определение микропримесей марганца, никеля, кобальта и меди в окиси лантана // Журнал аналитической химии. – 1966. – Т.21. – № 1. – С. 94 – 97.

159. Каплан Б.Я., Кириллова З.П., Мерисов Ю.И. и др. Химико-спектральное определение примесей редкоземельных элементов в лантане и его окиси // Заводская лаборатория. – 1974. – №3. – С.256 – 259.

160. Мищенко В.Т., Ковальчук Л.И., Понамаренко Л.П., Смирнова Л.В. Химико-спектральное определение примесных элементов в высокочистом иодиде скандия // Заводская лаборатория. – 1981. Т.47.– №12. – С.22 – 24.

161. Русакова В.А., Кузнецова А. И. Применение многоканального анализатора МАЭС при определении Cr, Ni, Co, V, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и почвах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т.74. – №1. – С.16 – 21.

162. Чумакова Н.Л., Смирнова Е.В., Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Том 76. – № 3. – С.3 – 8.

163. Сафронова Н. С., Гришанцева Е. С., Гаранин В. Г., Федорова Л. П. Атомно-эмиссионное определение редкоземельных и редких элементов в эколого-геологических объектах с использованием анализатора МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Том 83. – № 1. – С.109 – 120.

164. Чумакова Н.Л., Зарубина О.В. Совершенствование дугового атомно-эмиссионного метода определения редкоземельных элементов, иттрия и скандия в геологических объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Том 83. – № 8. –С. 10 – 14.

165. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Том 81. – № 1. – С. 22 – 29.

166. 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. – 2011. – Том 77. – № 9. – С. 4 – 11.

167. Пивоварова О.А., Светличная О.О., Алексеева Е.А., Исхакова Г.Р. Применение МАЭС для количественного атомно-эмиссионного анализа элементов-примесей в иридии // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – 2013. – С. 88 – 92.

168. Пухова О.Е., Васекина Т. Ф. Унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Том 84. – № 4. – С. 22 –26.

169. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Том 78. – № 1 – 2. – С. 82 – 85.

170. М. И. Хамдеев, О. Н. Васильева, В. М. Чистяков, Е. А. Ерин Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Том 81. – № 1, ч. II. – С. 65 – 68

171. Гаранин В.Г., Рашенко В.В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Том 78. – № 1 – 2. – С. 54 – 58.

172. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А. Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Том 81. – №1. – С. 55 – 61.

173. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Бабенков Д.Е., Кускова И.С. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа тугоплавких керамик на содержание регламентируемых примесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Том 80. – № 4. – С.28 – 32.

174. Гураль О.И., Путенихина А.В., Кочергина Г.Р. Определение массовых долей микропримесей в готовой продукции и легирующих материалах металлургического производства // Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – 2013. – С. 74 – 83

175. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование химически активных добавок для повышения чувствительности определения редкоземельных элементов и тория дуговым атомно-эмиссионным методом анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Том 77. – №9. – С. 11 – 15.

176. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Определение вольфрама в оксиде молибдена прямым атомно-эмиссионным методом в дуге постоянного тока // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Том 73. – №6. – С.12 – 15.

177. Шелпакова И.Р., Чаяшсва Т.А., Цыганкова А.Р., Родионов С.Г., Троицкий Д.К., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Том 73. – №8. – С. 15 – 20.

178. Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методик анализа высокочистых веществ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока и индуктивно связанной плазме // Аналитика и контроль. – 2012. – Том 16. – № 4. – С. 420 – 424.

179. Гражулене С.С., Золотарёва Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н. Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных

нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. . – 2012. – Том 78. – № 8. – С. 16 – 19.

180. Лонцих Н.Л., Смирнова Е.В., Райхбаум Я.Д. Об одном эффекте влияния состава проб на интенсивность линии элемента примеси. – М.: Прикладная спектроскопия, 1977. – С. 216 – 218

181. Шпольский Э.В. Атомная физика. – М.: «Наука», 1974. – 571 с.

182. Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Петров А.М., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение As, Bi, Sb, Se и Te в возвратном металлсодержащем сырье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 11. – С.3 – 7.

Приложение А

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности» (АО «Гиредмет»)

УТВЕРЖДАЮ
Директор АО «Наука и инновации» –
Управляющей организации
АО «Гиредмет»


Е.П. Маянов
«08» августа 2018 г.


МЕТОДИКА

атомно-эмиссионного определения алюминия, висмута, кадмия, кальция, церия, хрома, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, гольмия, железа, лантана, свинца, лютеция, магния, марганца, неодима, никеля, празеодима, самария, тербия, тулия, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, сурьмы, молибдена, кобальта, кремния, теллура, олова, титана в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах

Методика аттестована Метрологической службой Гиредмета

Свидетельство об аттестации № 03/01.00053-08/2018 от 07.08.2018 г.

Москва 2018

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения содержания примесей алюминия, висмута, кадмия, кальция, церия, хрома, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, гольмия, железа, лантана, свинца, лютеция, магния, марганца, неодима, никеля, празеодима, самария, тербия, тулия, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, сурьмы, молибдена, кобальта, кремния, теллура, олова, титана в металлических иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах атомно-эмиссионным методом с дуговым источником возбуждения пробы. Методика позволяет определять содержание примесей в диапазонах (массовые доли, %), приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны содержания определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон содержания, массовая доля, %
Иттрий и оксид иттрия	
Алюминий	0,00002 – 0,1
Висмут	0,00002 – 0,1
Ванадий	0,00002 – 0,1
Гадолиний	0,0003 – 0,1
Гольмий	0,0003 – 0,1
Диспрозий	0,0003 – 0,1
Европий	0,00005 – 0,1
Железо	0,00002 – 0,1
Иттербий	0,00005 – 0,1
Кадмий	0,0001 – 0,1
Кальций	0,0001 – 0,1
Кобальт	0,000002 – 0,1
Кремний	0,00002 – 0,1
Лантан	0,0003 – 0,1
Лютеций	0,00005 – 0,1
Магний	0,00002 – 0,1
Марганец	0,00002 – 0,1
Медь	0,000002 – 0,1
Молибден	0,0001 – 0,1
Неодим	0,0003 – 0,1
Никель	0,00002 – 0,1
Олово	0,00002 – 0,1
Празеодим	0,001 – 0,1
Самарий	0,0003 – 0,1
Свинец	0,00002 – 0,1
Сурьма	0,000002 – 0,1
Теллур	0,0001 – 0,1
Тербий	0,001 – 0,1
Титан	0,00002 – 0,1
Тулий	0,00005 – 0,1
Хром	0,00002 – 0,1

Продолжение Таблицы 1

Церий	0,001 – 0,1
Цинк	0,0001 – 0,1
Эрбий	0,00005 – 0,1
Гадолиний и оксид гадолиния	
Алюминий	0,0001 – 0,1
Висмут	0,0001 – 0,1
Ванадий	0,0001 – 0,1
Гольмий	0,0003 – 0,1
Диспрозий	0,0003 – 0,1
Европий	0,0003 – 0,1
Железо	0,00002 – 0,1
Иттербий	0,0003 – 0,1
Иттрий	0,0003 – 0,1
Кадмий	0,00002 – 0,1
Кальций	0,0001 – 0,1
Кобальт	0,00002 – 0,1
Кремний	0,00002 – 0,1
Лантан	0,001 – 0,1
Лютеций	0,0003 – 0,1
Магний	0,00002 – 0,1
Марганец	0,000002 – 0,1
Медь	0,000002 – 0,1
Молибден	0,0001 – 0,1
Неодим	0,001 – 0,1
Никель	0,00002 – 0,1
Олово	0,00002 – 0,1
Празеодим	0,003 – 0,1
Самарий	0,0003 – 0,1
Свинец	0,00002 – 0,1
Сурьма	0,00002 – 0,1
Теллур	0,0001 – 0,1
Тербий	0,003 – 0,1
Титан	0,0001 – 0,1
Тулий	0,0003 – 0,1
Хром	0,000002 – 0,1
Церий	0,003 – 0,1
Цинк	0,00002 – 0,1
Эрбий	0,0003 – 0,1
Неодим и оксид неодима	
Алюминий	0,00002 – 0,1
Висмут	0,00002 – 0,1
Ванадий	0,0001 – 0,1
Гадолиний	0,0001 – 0,1
Гольмий	0,0001 – 0,1
Диспрозий	0,001 – 0,1
Европий	0,0001 – 0,1
Железо	0,000005 – 0,1
Иттербий	0,0001 – 0,1

Продолжение Таблицы 1

Иттрий	0,0001 – 0,1
Кадмий	0,0001 – 0,1
Кальций	0,0001 – 0,1
Кобальт	0,00002 – 0,1
Кремний	0,00002 – 0,1
Лютеций	0,001 – 0,1
Магний	0,00002 – 0,1
Марганец	0,000005 – 0,1
Медь	0,000005 – 0,1
Молибден	0,0001 – 0,1
Никель	0,00002 – 0,1
Олово	0,00002 – 0,1
Свинец	0,00002 – 0,1
Сурьма	0,00002 – 0,1
Теллур	0,0001 – 0,1
Тербий	0,001 – 0,1
Титан	0,0001 – 0,1
Тулий	0,001 – 0,1
Хром	0,000005 – 0,1
Цинк	0,0001 – 0,1
Эрбий	0,0001 – 0,1
Европий и оксид европия	
Алюминий	0,00002 – 0,1
Висмут	0,00002 – 0,1
Ванадий	0,00002 – 0,1
Гадолиний	0,0003 – 0,1
Гольмий	0,0003 – 0,1
Диспрозий	0,0003 – 0,1
Железо	0,00002 – 0,1
Иттербий	0,00003 – 0,1
Иттрий	0,00003 – 0,1
Кадмий	0,00002 – 0,1
Кальций	0,0001 – 0,1
Кобальт	0,00002 – 0,1
Кремний	0,00002 – 0,1
Лантан	0,001 – 0,1
Лютеций	0,0003 – 0,1
Магний	0,00002 – 0,1
Марганец	0,000003 – 0,1
Медь	0,000003 – 0,1
Молибден	0,0001 – 0,1
Неодим	0,001 – 0,1
Никель	0,00002 – 0,1
Олово	0,00002 – 0,1
Празеодим	0,0003 – 0,1
Самарий	0,001 – 0,1
Свинец	0,00002 – 0,1
Сурьма	0,00002 – 0,1

Продолжение Таблицы 1

Теллур	0,0001 – 0,1
Тербий	0,001 – 0,1
Титан	0,0001 – 0,1
Тулий	0,00003 – 0,1
Хром	0,000003 – 0,1
Церий	0,001 – 0,1
Цинк	0,0001 – 0,1
Эрбий	0,0003 – 0,1
Скандий и оксид скандия	
Алюминий	0,00002 – 0,1
Висмут	0,00002 – 0,1
Ванадий	0,00002 – 0,1
Гадолиний	0,00003 – 0,1
Гольмий	0,00003 – 0,1
Диспрозий	0,0001 – 0,1
Европий	0,00003 – 0,1
Железо	0,00002 – 0,1
Иттербий	0,00003 – 0,1
Итрий	0,00003 – 0,1
Кадмий	0,00002 – 0,1
Кальций	0,0001 – 0,1
Кобальт	0,000005 – 0,1
Кремний	0,00002 – 0,1
Лантан	0,0001 – 0,1
Лютеций	0,00003 – 0,1
Магний	0,00002 – 0,1
Марганец	0,00002 – 0,1
Медь	0,00002 – 0,1
Никель	0,000005 – 0,1
Олово	0,000005 – 0,1
Самарий	0,0001 – 0,1
Свинец	0,00002 – 0,1
Сурьма	0,00002 – 0,1
Тербий	0,0001 – 0,1
Титан	0,0001 – 0,1
Тулий	0,00003 – 0,1
Хром	0,00002 – 0,1
Церий	0,0001 – 0,1
Цинк	0,00002 – 0,1
Эрбий	0,00003 – 0,1

Метод основан на измерении интенсивности спектральных линий определяемых элементов в анализируемом образце и образцах сравнения с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с дуговым источником возбуждения и фотоэлектрической регистрацией спектра.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений.

Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ 12.0.004-79 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.2.033-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 2912-79 Хрома окись техническая. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4331-78 Никеля окись черная. Технические условия

ГОСТ 4467-79 Реактивы. Кобальт (II, III) оксид. Технические условия

ГОСТ 4470-79 Реактивы. Марганец оксид (IV). Технические условия

ГОСТ 4526-75 Магний оксид. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8677-76 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия

ГОСТ 9428-73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия

ГОСТ 10216-75 Реактивы. Висмута (III) окись. Технические условия

ГОСТ 10262-73 Реактивы. Цинк окись. Технические условия

ГОСТ 11120-75 Кадмия оксид. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 16539-79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия

ГОСТ 22516-77 Олово (IV). Технические условия

ГОСТ 23463-79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 23862.0-79 Редкоземельные металлы и их окиси. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ТУ 6-09-1418-78 Железо (III) окись (железо окись, железо трехокись) марки ОСЧ 2-4

ТУ 6-09-3811-79 Титан (IV) оксид для оптического стекловарения (титан (IV) окись)

ТУ 6-09-5413-89 Свинец (IV) оксид (свинец двуокись) чистый для анализа, чистый

ТУ 48-4-429-82 Ванадия пятиокись для металлургических целей

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей методике термины, характеризующие показатели точности метода анализа, и их определения применяют в соответствии с терминами и определениями по ГОСТ Р ИСО 5725, ГОСТ Р 52361 и ГОСТ Р 8.563.

4 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ

Показатели точности методики: стандартные отклонения повторяемости S_r , промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, предел абсолютной погрешности результатов анализа Δ (границы интервала, в котором погрешность измерений находится с вероятностью $P = 0,95$, критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ и предел промежуточной прецизионности $I(TO)$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели точности методики, массовая доля, %

Определяемый элемент	Массовая доля, %	S_r	$CR_{0,95}$ n=4, P=0,95	$S_{I(ТО)}$	$I(ТО)$ n=2, P=0,95	$\pm\Delta$
Иттрий и оксид иттрия						
Ce, Pr, Tb	0,0010	0,00015	0,0005	0,00023	0,0006	0,0005
	0,030	0,0029	0,010	0,0037	0,010	0,007
	0,100	0,004	0,014	0,007	0,019	0,013
La, Sm, Dy, Ho, Nd, Gd	0,00030	0,000042	0,00015	0,000056	0,00016	0,00011
	0,0030	0,00032	0,0012	0,00043	0,0012	0,0008
	0,030	0,0028	0,010	0,0032	0,009	0,006
	0,100	0,0032	0,012	0,0041	0,011	0,008
Ca, Zn, Cd, Mo, Te	0,000100	0,000010	0,000035	0,000015	0,000042	0,000029
	0,0020	0,00016	0,0006	0,00023	0,0006	0,0004
	0,020	0,0013	0,0046	0,0017	0,0047	0,0033
	0,100	0,004	0,016	0,005	0,014	0,010
Ti, V, Si, Bi,	0,000020	0,0000026	0,000009	0,0000033	0,000009	0,000007
	0,000100	0,000009	0,000032	0,000013	0,000036	0,000025
	0,0020	0,00019	0,0007	0,00024	0,0007	0,0004
	0,100	0,0053	0,019	0,0065	0,018	0,013
Co, Cu, Sb	0,0000020	0,00000036	0,0000013	0,00000056	0,0000016	0,0000011
	0,000020	0,0000030	0,00001	0,0000035	0,00001	0,000007
	0,000100	0,000009	0,000032	0,000014	0,000039	0,000025
	0,00200	0,00011	0,00040	0,00015	0,00042	0,00029
	0,100	0,0042	0,015	0,0054	0,015	0,011
Al, Mg, Pb, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn	0,000020	0,0000021	0,000008	0,0000033	0,000009	0,000007
	0,000100	0,000009	0,000033	0,000017	0,000047	0,000033
	0,00200	0,00012	0,00043	0,00015	0,00042	0,00029
	0,100	0,0034	0,012	0,0045	0,012	0,009
Yb, Er, Eu, Tm, Lu	0,000050	0,0000065	0,000023	0,0000087	0,000024	0,000017
	0,000100	0,0000089	0,000032	0,000013	0,000036	0,000026
	0,0030	0,00019	0,0007	0,00028	0,0008	0,0005
	0,030	0,0018	0,006	0,0024	0,007	0,005
	0,100	0,0045	0,016	0,0053	0,015	0,010
Гадолиний и оксид гадолиния						
Y, Er, Tm, Yb, Dy, Ho, Eu, Sm, Lu	0,00030	0,000048	0,00017	0,000056	0,00016	0,00011
	0,0030	0,0003	0,0011	0,0004	0,0012	0,0008
	0,030	0,0018	0,006	0,0029	0,008	0,006
	0,100	0,0065	0,023	0,0073	0,020	0,014
Nd, La	0,0010	0,00016	0,0006	0,00024	0,0007	0,0005
	0,030	0,0021	0,008	0,0038	0,010	0,007
	0,100	0,0075	0,027	0,0081	0,022	0,016

Продолжение Таблицы 2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	S_r	$CR_{0,95}$ n=4, P=0,95	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$ n=2, P=0,95	$\pm\Delta$
Sb, Co, Ni	0,000020	0,0000022	0,000008	0,0000029	0,000008	0,000006
	0,000100	0,0000073	0,000026	0,0000096	0,000027	0,000019
	0,00200	0,00009	0,00032	0,00013	0,00036	0,00026
	0,100	0,0036	0,013	0,0043	0,012	0,008
Al, Bi, Ti, V, Ca, Mo, Te	0,00010	0,000015	0,00005	0,000024	0,00007	0,00005
	0,0020	0,00019	0,0007	0,00029	0,0008	0,0006
	0,0100	0,00075	0,0027	0,0010	0,0028	0,0020
	0,100	0,0032	0,012	0,0049	0,014	0,010
Cr, Cu, Mn	0,0000020	0,00000045	0,0000016	0,00000061	0,0000017	0,0000012
	0,000020	0,0000024	0,000009	0,0000037	0,000010	0,000007
	0,000100	0,000009	0,000035	0,000013	0,000036	0,000025
	0,0100	0,00051	0,0018	0,00069	0,0019	0,0014
	0,100	0,0043	0,015	0,0051	0,014	0,010
Cd, Mg, Pb, Fe, Sn, Si, Zn	0,000020	0,0000032	0,000012	0,0000045	0,000012	0,000009
	0,000100	0,000009	0,000031	0,000012	0,000033	0,000024
	0,0020	0,00015	0,0005	0,00021	0,0006	0,0004
	0,100	0,0049	0,018	0,0062	0,017	0,012
Ce, Pr, Tb	0,003	0,00045	0,0016	0,00053	0,0015	0,0010
	0,030	0,0022	0,008	0,0031	0,009	0,006
	0,100	0,0059	0,021	0,0075	0,021	0,015
Неодим и оксид неодима						
Eu, Gd, Er, Ho, Yb, Y	0,00010	0,000041	0,00015	0,000031	0,000086	0,00006
	0,0030	0,00036	0,0013	0,00045	0,0013	0,0009
	0,030	0,0028	0,010	0,0032	0,009	0,006
	0,100	0,0063	0,023	0,0076	0,021	0,015
Dy, Tm, Lu, Tb	0,00100	0,00011	0,00040	0,00018	0,00050	0,00035
	0,030	0,0025	0,0090	0,0039	0,011	0,008
	0,100	0,0069	0,025	0,0088	0,025	0,017
Ca, Cd, Mo, Te, Ti, Zn, V	0,00010	0,000018	0,00007	0,000021	0,00006	0,00004
	0,0020	0,00020	0,00072	0,00031	0,00086	0,0006
	0,0200	0,0010	0,0036	0,0017	0,0047	0,0033
	0,100	0,0043	0,015	0,0060	0,017	0,012
Al, Bi, Co, Mg, Sb	0,000020	0,0000027	0,000010	0,0000033	0,000009	0,000007
	0,000100	0,000009	0,000032	0,000013	0,000036	0,000025
	0,00200	0,00011	0,00040	0,00016	0,00044	0,00031
	0,100	0,0043	0,015	0,0056	0,016	0,011
Fe, Cu, Cr, Mn	0,0000050	0,0000011	0,0000040	0,0000016	0,0000044	0,0000031
	0,00010	0,000015	0,00005	0,000019	0,00005	0,00004
	0,0020	0,00021	0,0008	0,00027	0,0008	0,0005
	0,100	0,0033	0,012	0,0043	0,012	0,008

Продолжение Таблицы 2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	S_r	$CR_{0,95}$ n=4, P=0,95	$S_{I(ГО)}$	$I(ГО)$ n=2, P=0,95	$\pm\Delta$
Ni, Si, Sn, Pb	0,000020	0,0000029	0,000010	0,0000037	0,000010	0,000007
	0,000100	0,000010	0,000036	0,000013	0,000036	0,000025
	0,0100	0,0009	0,0032	0,0011	0,0030	0,0022
	0,100	0,0052	0,019	0,0063	0,017	0,012
Европий и оксид европия						
Tm, Y, Yb	0,000030	0,0000072	0,000024	0,0000083	0,000023	0,000016
	0,0030	0,00023	0,00076	0,00038	0,0011	0,0007
	0,030	0,002	0,007	0,0026	0,007	0,005
	0,100	0,0043	0,014	0,0059	0,016	0,011
Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Pr	0,00030	0,000045	0,00015	0,000056	0,00016	0,00011
	0,0030	0,00024	0,0008	0,00036	0,0010	0,0007
	0,030	0,0017	0,006	0,0028	0,008	0,005
	0,100	0,0038	0,013	0,0063	0,017	0,012
Ce, La, Nd, Sm, Tb	0,0010	0,00012	0,0004	0,00018	0,0005	0,0004
	0,030	0,0021	0,007	0,0032	0,009	0,006
	0,100	0,0064	0,021	0,0072	0,021	0,014
Cr, Cu, Mn	0,0000030	0,00000048	0,0000016	0,00000065	0,0000018	0,0000013
	0,000100	0,000011	0,000036	0,000016	0,000044	0,000031
	0,00200	0,00010	0,00033	0,00014	0,00039	0,00027
	0,100	0,0035	0,012	0,0042	0,012	0,008
Al, Fe, Co, Ni, Sb, Sn, V	0,000020	0,0000026	0,000009	0,0000032	0,000009	0,000006
	0,000100	0,000009	0,000030	0,000012	0,000033	0,000024
	0,0200	0,0011	0,0036	0,0016	0,0044	0,0031
	0,100	0,0032	0,011	0,0048	0,013	0,009
Bi, Cd, Mg, Pb, Si	0,000020	0,0000034	0,000011	0,0000041	0,000011	0,000008
	0,000100	0,000009	0,000030	0,000015	0,000042	0,000029
	0,0020	0,00016	0,0005	0,00021	0,0006	0,0004
	0,100	0,0054	0,018	0,0063	0,017	0,012
Ca, Mo, Te, Ti, Zn	0,00010	0,000011	0,00004	0,000019	0,00005	0,00004
	0,0020	0,00019	0,0006	0,00026	0,0007	0,0005
	0,0200	0,0011	0,0036	0,0017	0,0047	0,0033
	0,100	0,0054	0,018	0,0068	0,019	0,013
Скандий и оксид скандия						
Co, Ni, Sn	0,0000050	0,0000013	0,0000047	0,0000015	0,0000042	0,0000029
	0,000100	0,000012	0,000043	0,000017	0,000047	0,000033
	0,00100	0,000071	0,00026	0,000092	0,00025	0,00018
	0,100	0,005	0,018	0,006	0,017	0,012
Bi, Cr, Cu, Mn, Sb	0,000020	0,0000020	0,000007	0,0000031	0,000008	0,000006
	0,000100	0,000010	0,000036	0,000014	0,000039	0,000027
	0,00100	0,000069	0,00025	0,000083	0,00023	0,00016
	0,100	0,004	0,015	0,005	0,014	0,010

Продолжение Таблицы 2

Определяемый элемент	Массовая доля, %	S _r	CR _{0,95} n=4, P=0,95	S _{I(ТО)}	I(ТО) n=2, P=0,95	±Δ
Al, Cd, Fe, Mg, Pb, V, Zn, Si	0,000020	0,000003	0,000011	0,0000045	0,000012	0,000009
	0,00010	0,000015	0,00005	0,00002	0,00005	0,00004
	0,00100	0,00013	0,00047	0,00016	0,00044	0,00031
	0,100	0,0043	0,018	0,0052	0,014	0,010
Ca, Mo, Ti, Mo, Te	0,00010	0,000012	0,000043	0,000027	0,00007	0,00005
	0,0010	0,00012	0,0004	0,00021	0,0006	0,0004
	0,0100	0,0009	0,0032	0,0013	0,0036	0,0025
	0,100	0,006	0,022	0,009	0,025	0,018
Sm, La, Dy, Tb, Ce	0,00010	0,000017	0,00006	0,000031	0,00009	0,00006
	0,00100	0,00013	0,00047	0,00018	0,00050	0,00035
	0,100	0,0096	0,034	0,011	0,030	0,022
Er, Ho	0,000030	0,0000076	0,000027	0,0000089	0,000025	0,000017
	0,00010	0,000012	0,000043	0,000019	0,00005	0,00004
	0,00100	0,00011	0,00040	0,00015	0,00041	0,00029
	0,100	0,0095	0,034	0,010	0,028	0,020
Eu, Y, Gd, Lu, Tm, Yb	0,000030	0,0000054	0,000019	0,0000068	0,000019	0,000013
	0,00010	0,000015	0,00005	0,000023	0,00006	0,00004
	0,00100	0,00010	0,00035	0,00015	0,00042	0,00029
	0,100	0,0086	0,030	0,0099	0,027	0,019

Примечание – для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_g - A_n}{C_g - C_n}, \quad (1)$$

где X – результат анализа;

C_n, C_в – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_n, A_в – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_x – значение показателя точности для результата анализа X.

5 ТРЕБОВАНИЯ

5.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности – по ГОСТ 23862.0.

5.1.1 Работы, связанные с химической подготовкой проб, должны проводиться при включенной вентиляции в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

5.1.2 Рабочие места для выполнения анализов должны соответствовать ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033.

5.1.3 Помещение, в котором расположен спектрометр, должно иметь местную вентиляцию в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

5.1.4 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.1.5 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования инструкции по технике безопасности, утвержденной для лаборатории в установленном порядке.

5.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке, освоившие соответствующие методы анализа и ознакомленные с инструкциями по охране труда и технике безопасности.

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

Спектрометр многоканальный «Гранд-Экстра» с дифракционной решеткой 2400 штр/мм.

Весы по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,0002$ г.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 950 °С.

Ступка и пестик из яшмы.

Бокс из органического стекла.

Чаша платиновая вместимостью (30-50) см³.

Пипетки с делениями, вместимостью 5 см³ по ГОСТ 29227.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Станок для заточки графитовых электродов.

Угли спектральные ОСЧ-7-3, диаметром 6 мм.

Графит порошок по ГОСТ 23463, ОСЧ 8-4.

Электроды графитовые верхние – электроды графитовые для спектрального анализа ОСЧ 7-3, диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм.

Электроды графитовые нижние – электроды типа «рюмка» с толщиной стенок 1 мм, высотой «ножки» 2 мм, толщиной «ножки» 2 мм, диаметром кратера 4 мм: глубиной кратера 3 мм (тип I), глубиной кратера 4,5 мм (тип II); электроды графитовые фасонные для спектрального анализа марки ОСЧ 7-3 диаметром 6 мм, глубиной кратера 3 мм и диаметром кратера 4 мм (тип III); электроды с высотой заточенной части 10 мм и кратером глубиной 5 мм, диаметром 2,5 мм, толщиной стенок 1 мм (тип IV).

Каждую пару электродов подвергают очистке обжигом в дуге постоянного тока силой 15 А в течение 15 с (электрод, заточенный на конус – катод, электрод с кратером – анод).

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения РНО-250-015.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Натрий хлористый ос.ч. 6-4 по ГОСТ 4233-77.

Галлий оксид ОСЧ.

Алюминия оксид безводный для спектрального анализа.

Висмута оксид по ГОСТ 10216, ч.д.а.

Ванадия оксид по ТУ 48-4-429, ч.д.а.

Железа оксид по ТУ 6-09-1418, ОСЧ 2-4.

Кадмия оксид по ГОСТ 11120, х.ч.

Кальция оксид по ГОСТ 8677, ч.д.а.

Кобальта оксид по ГОСТ 4467, ч.д.а.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428, ч.д.а.

Магния оксид по ГОСТ 4526, ч.д.а.

Марганца диоксид по ГОСТ 4470, ч.д.а.

Меди оксид по ГОСТ 16539, ч.д.а.

Никеля оксид по ГОСТ 4331, ч.д.а.

Олова оксид по ГОСТ 22516, ч.д.а.

Свинца оксид по ТУ 6-09-5413, ч.д.а.

Цинка оксид по ГОСТ 10262, х.ч.

Хрома оксид по ГОСТ 2912, марка ОХМ-0.

Оксид титана по ТУ 6-09-3811, ос.ч. 7-3.

Оксид молибдена, чистый по определяемым примесям.

Оксид сурьмы, чистый по определяемым примесям.

Оксид теллура, чистый по определяемым примесям.

Оксиды редкоземельных элементов: иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция, чистые по определяемым примесям.

Допускается использование других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих приведенным в таблице 2.

7 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

7.1 Приготовление образцов сравнения на редкоземельные примеси (РЗП).

7.1.1 Приготовление основного образца сравнения на порошковом графите на редкоземельные примеси (ООСГП-РЗП).

Для приготовления ООСГП-РЗП, содержащего по 1 % каждой из определяемых примесей, в яشمовую ступку помещают 127,0 мг оксида иттрия, 117,3 мг оксида лантана, 122,8 мг оксида церия (IV), 120,8 мг оксида празеодима, 116,0 мг оксида самария, 115,8 мг оксида европия, 115,3 мг оксида гадолиния, 117,6 мг оксида тербия, 114,8 мг оксида диспрозия, 114,6 мг оксида гольмия, 114,3 мг оксида эрбия, 114,2 мг оксида тулия, 113,9 мг оксида иттербия, 113,7 мг оксида лютеция, 116,6 мг оксида неодима и добавляют 8,2453 г графитового порошка. Для приготовления ООСГП-РЗП используются свежепрокаленные оксиды редкоземельных металлов.

Для равномерного распределения примесей графитовый порошок добавляют постепенно. Сначала добавляют 1,5 г графитового порошка, перемешивают, добавляют спирт и тщательно перетирают в течение 40 минут. Затем добавляют оставшийся графитовый порошок и перетирают с этиловым спиртом в течение 60 минут. Полученную смесь сушат под инфракрасной лампой.

Во избежание загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

7.1.2 Приготовление образцов сравнения на РЗП для построения градуировочных зависимостей (ОСГП-РЗП).

ОСГП-РЗП-1 – ОСГП-РЗП-8 готовят последовательным разбавлением ООСГП-РЗП, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в ОСГП-РЗП-1 – ОСГП-РЗП-8 (в процентах в расчёте на массовую долю металла в смеси металлов и углерода) и вводимые в смесь навески порошкового графита и разбавляемого образца, смешиваемые для получения последующего образца, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Массы навесок в зависимости от содержания примеси

Обозначение образца	Массовая доля каждой из определяемых примесей, %	Масса навески, г	
		графитового порошка	разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП-РЗП-1	0,1	2,601	0,289 (ОСГП-РЗП)
ОСГП-РЗП-2	0,03	2,071	0,889 (ОСГП-РЗП-1)
ОСГП-РЗП-3	0,01	1,924	0,962 (ОСГП-РЗП-2)
ОСГП-РЗП-4	0,003	2,067	0,887 (ОСГП-РЗП-3)
ОСГП-РЗП-5	0,001	1,908	0,954 (ОСГП-РЗП-4)
ОСГП-РЗП-6	0,0003	2,006	0,861 (ОСГП-РЗП-5)
ОСГП-РЗП-7	0,0001	1,733	0,867 (ОСГП-РЗП-6)
ОСГП-РЗП-8	0,00003	1,400	0,600 (ОСГП-РЗП-7)

Указанные в таблице 3 навески порошкового графита и разбавляемого образца помещают в ступку из яшмы, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 60 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Для ОСГП-РЗП-5 – ОСГП-РЗП-8 используют этиловый спирт, дважды перегнанный в кварцевом приборе. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла. ООСГП-РЗП, ОСГП-РЗП-1 – ОСГП-РЗП-8 хранят 1 год в плотно закрытых банках из органического стекла.

7.2 Приготовление образцов сравнения на редкоземельные примеси (НРЗП).

7.2.1 Приготовление основного образца сравнения на порошковом графите на редкоземельные примеси (ООСГП-НРЗП).

Для приготовления ООСГП-НРЗП, содержащего по 1 % каждой из определяемых примесей, в яшмовую ступку помещают 188,9 мг оксида алюминия, 111,5 мг оксида висмута, 178,6 мг оксида ванадия, 143,0 мг оксида железа, 114,2 мг оксида кадмия, 139,9 мг оксида кальция, 214,3 мг оксида кремния, 165,8 мг оксида магния, 158,3 мг оксида марганца, 125,2 мг оксида меди, 150,1 мг оксида молибдена, 140,9 мг оксида никеля, 127,0 мг оксида олова, 107,7 мг оксида свинца, 119,7 мг оксида сурьмы, 128,2 мг оксида теллура, 166,8 мг оксида титана, 146,1 мг оксида хрома, 124,5 мг оксида цинка, 140,7 мг оксида кобальта и добавляют 7,1086 г графитового порошка.

Для равномерного распределения примесей графитовый порошок добавляют постепенно. Сначала добавляют 1,5 г графитового порошка, перемешивают, добавляют спирт и тщательно перетирают в течение 40 минут. Затем добавляют оставшийся графитовый порошок и перетирают с этиловым спиртом в течение 60 минут. Полученную смесь сушат под инфракрасной лампой.

Во избежание загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

7.1.2 Приготовление образцов сравнения на НРЗП для построения градуировочных зависимостей (ОСГП-НРЗП).

ОСГП-НРЗП-1 – ОСГП-НРЗП-8 готовят последовательным разбавлением ООСГП-НРЗП, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в ОСГП-НРЗП-1 – ОСГП-НРЗП-8 (в процентах в расчёте на массовую долю металла в смеси металлов и углерода) и вводимые в смесь навески порошкового графита и разбавляемого образца, смешиваемые для получения последующего образца, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Массы навесок в зависимости от содержания примеси

Обозначение образца	Массовая доля каждой из определяемых примесей, %	Масса навески, г	
		графитового порошка	разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП-НРЗП-1	0,1	2,601	0,289 (ООСГП-НРЗП)
ОСГП-НРЗП-2	0,03	2,071	0,889 (ОСГП-НРЗП-1)
ОСГП-НРЗП-3	0,01	1,924	0,962 (ОСГП-НРЗП-2)
ОСГП-НРЗП-4	0,003	2,067	0,887 (ОСГП-НРЗП-3)
ОСГП-НРЗП-5	0,001	1,908	0,954 (ОСГП-НРЗП-4)
ОСГП-НРЗП-6	0,0003	2,006	0,861 (ОСГП-НРЗП-5)
ОСГП-НРЗП-7	0,0001	1,733	0,867 (ОСГП-НРЗП-6)
ОСГП-НРЗП-8	0,00003	1,400	0,600 (ОСГП-НРЗП-7)
ОСГП-НРЗП-9	0,00001	1,333	0,667(ОСГП-НРЗП-8)
ОСГП-НРЗП-10	0,000003	1,400	0,667(ОСГП-НРЗП-9)
ОСГП-НРЗП-11	0,000001	1,333	0,667(ОСГП-НРЗП-10)

Указанные в таблице 4 навески порошкового графита и разбавляемого образца помещают в ступку из яшмы, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 60 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Для ОСГП-НРЗП-5 – ОСГП-НРЗП-11 используют этиловый спирт, дважды перегнанный в кварцевом приборе. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла. ООСГП-НРЗП, ОСГП-НРЗП-1 – ОСГП-НРЗП-11 хранят 1 год в плотно закрытых банках из органического стекла.

7.3 Приготовление буферной смеси

Буферная смесь 1 – порошковый графит, содержащий 5 % оксида галлия: 5 г оксида галлия смешивают с 95 г порошкового графита в ступке из яшмы, перемешивают в течение 3 ч,

добавляют спирт, поддерживают массу в кашицеобразном состоянии. Смесь сушат в сушильном шкафу при температуре 100 – 105 °С в течение 4 ч.

Буферная смесь 2 – порошок графит, содержащий 5 % хлористого натрия: 5 г хлористого натрия смешивают с 95 г порошкового графита в ступке из органического стекла, перемешивают в течение 3 ч, добавляют спирт, поддерживают массу в кашицеобразном состоянии. Смесь сушат в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С в течение 4 ч.

7.4 Подготовка прибора

Спектрометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

8 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

8.1 Анализ подвергают оксиды РЗМ. Металлы переводят в оксиды по ГОСТ 23862.0.

8.2 Выполнение измерений осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.3 Выбор аналитических линий

Для проведения анализа используют аналитические линии, приведённые в таблице 5.

Таблица 5 – Длины волн аналитических линий, нм

Определяемый элемент	Объект анализа				
	Оксид иттрия	Оксид гадолия	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Al	256,79; 257,51	256,79	256,79; 308,21	266,04; 309,27	256,79; 265,25;308,22
Bi	306,77	223,06; 289,80	223,06; 306,77	223,06; 289,80 306,77	223,06
Ca	272,16; 317,93	317,93	317,93; 393,37	315,89; 317,93	239,86; 299,73;317,93
Cd	326,11; 340,36	214,44; 326,11;	214,44	214,44	214,44; 226,50
Co	252,14; 306,18	237,86; 241,16; 252,14	242,49; 252,14	304,40; 306,18; 340,51	242,49; 252,14
Cr	267,72; 301,49	267,72; 302,16	267,72; 284,32; 301,49	283,56; 302,16; 301,49	267,72; 286,51
Cu	324,75; 327,40	324,75	324,75; 327,40	324,75; 327,40	223,01;282,44;
Fe	248,33; 296,69; 302,06	248,33; 296,69; 302,06	248,33; 259,94; 302,06	296,69; 302,06	247,98; 248,33; 302,06
Mn	293,31;279,83	260,57; 279,83	257,60; 279,48	279,83; 293,31; 280,11	262,56; 280,91
Mg	277,67; 279,55	277,98; 280,27	277,67; 280,27	277,67; 279,55	277,98; 278,30;279,55
Mo	317,03	317,03	319,40	315,82; 319,40	313,26

Продолжение Таблицы 5

Определяемый элемент	Оксид иттрия	Оксид гадолиния	Оксид неодима	Оксид европия	Оксид скандия
Ni	299,26; 301,20; 305,08	303,79; 305,08	300,25; 300,36; 301,20	299,26; 300,36; 305,08	231,23; 232,58; 232,99
Pb	261,42; 283,31; 287,33	280,20; 287,33	261,42; 280,20; 283,31	261,42; 280,20	239,38; 261,42; 280,20
Sb	259,81	217,58; 259,81	217,58; 231,15	217,58; 231,15	217,58; 259,81
Si	243,52; 251,43; 288,16	243,52; 251,43; 288,16	251,43; 288,16	288,16	243,52; 220,80; 250,70; 251,60
Sn	242,95; 283,99	242,95; 286,33	242,95; 283,99	242,95; 283,99	235,48; 242,17
Te	214,28; 238,33	214,28; 238,58	214,28	214,28; 238,58	208,12
Ti	264,11; 308,80	308,80; 323,45	295,61; 324,19	319,19; 323,45; 324,19	308,86
Zn	213,86; 334,50	213,86	328,23	330,26; 334,50	206,20; 202,55
V	310,23; 318,40	309,31; 318,40	310,23; 318,40	310,23; 318,40	242,01; 268,79
Y	основа	430,96; 410,20	324,228; 319,561	320,03; 321,66; 324,23; 332,79	298,43; 321,67; 324,23
La	433,37	394,91	-	399,57; 427,56	289,31; 338,09; 333,75
Ce	322,12; 422,26	424,86	-	439,17; 428,94	322,12; 320,17
Pr	422,53	422,29	-	422,29; 411,18 317,23	-
Nd	430,36; 424,74	399,47; 430,35	основа	401,22	-
Sm	442,43	425,64	-	425,64	321,86
Eu	281,39; 290,67; 272,78; 459,44	290,67; 272,78; 271,70; 459,44	281,39	основа	272,78; 281,39; 290,67
Gd	342,25; 335,05; 333,14	основа	303,28; 310,05	301,01; 303,28; 335,86	301,01; 303,28
Tb	332,44	433,84	332,44	321,89; 332,44	332,44; 321,89
Dy	340,78; 343,44; 339,35	338,50; 330,89; 418,68	340,78; 338,50	338,50; 339,36; 346,09	339,36; 302,76
Ho	339,89; 341,65; 342,53	345,60; 345,31	345,314	339,89; 345,60	339,89; 345,31
Er	337,28; 326,66; 337,45	337,27; 323,06	337,28; 312,27	312,27; 326,48; 337,42	291,04; 322,07
Tm	313,13; 325,80; 3 26,66; 337,45	313,13; 324,02; 330,98	336,26; 313,13	313,13; 326,48; 329,10; 336,26	313,13; 336,26
Yb	346,35; 328,93 289,14; 303,11	328,94; 289,14; 331,21	328,94; 297,06; 289,14	289,14; 328,94	275,05; 289,14; 328,94
Lu	261,54	327,90; 307,76	328,18	337,65	261,54; 337,65

Допускается использование других линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

8.4 Анализ иттрия и его оксида

8.4.1 Определение содержания РЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8) массой 20 мг смешивают с

100 мг чистого по определяемым примесям оксида иттрия и 6 мг NaCl. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип II).

Навеску анализируемой пробы массой 25 мг смешивают с 5 мг буферной смеси-1. Полученную смесь помещают в кратер электрода (анализ проводят из четырех параллельных определений).

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 120 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.4.2 Определение содержания НРЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-РЗП-11) массой 20 мг смешивают с 100 мг чистого по определяемым примесям оксида иттрия и 6 мг Ga₂O₃. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип II).

Навеску анализируемой пробы массой 25 мг смешивают с 5 мг буферной смеси-2. Полученную смесь помещают в кратер электрода (анализ проводят из четырех параллельных определений).

Для всех определяемых элементов в программе анализа устанавливается индивидуальное время экспозиции: алюминий 60 с, висмут 20 с, кадмий 15 с, кальций 20 с, хром 90, медь 70 с, железо 70 с, свинец 20 с, магний 20 с, марганец 60 с, никель 80 с, ванадий 100 с, цинк 20 с, сурьма 40 с, молибден 100, кремний 80 с, кобальт 60 с, теллур 30 с, олово 60 с, титан 100 с.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Устанавливают комбинированный режим работы генератора: первая половина экспозиции (0 – 45 с) – переменный ток силой 10 А частотой 100 Гц; вторая половина экспозиции (46 – 100 с) – постоянный ток силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-НРЗП-11). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.5 Анализ гадолиния и его оксида

8.5.1 Определение содержания РЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8) массой 20 мг смешивают с 100 мг чистого по определяемым примесям оксида гадолиния и 6 мг NaCl. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип I).

Навеску анализируемой пробы массой 25 мг смешивают с 5 мг буферной смеси-1. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип I). Анализ проводят из четырех параллельных определений.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 16 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 120 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.5.2 Определение содержания НРЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-РЗП-11) массой 20 мг смешивают с 100 мг чистого по определяемым примесям оксида гадолиния и 6 мг Ga₂O₃. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип II).

Навеску анализируемой пробы массой 25 мг смешивают с 5 мг буферной смеси-2. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип I), анализ проводят из четырех параллельных определений.

Для всех определяемых элементов в программе анализа устанавливается индивидуальное время экспозиции: алюминий 50 с, висмут 20 с, кадмий 20 с, кальций 20 с, хром 60, медь 60 с, железо 70 с, свинец 25 с, магний 30 с, марганец 60 с, никель 60 с, ванадий 100 с, цинк 20 с, сурьма 30 с, молибден 100, кремний 80 с, кобальт 80с, теллур 30 с, олово 50 с, титан 100 с.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Устанавливают комбинированный режим работы генератора: первая половина экспозиции (0 – 45 с) – переменный ток силой 12 А частотой 100 Гц; вторая половина экспозиции (46 – 100 с) – постоянный ток силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-НРЗП-11). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.6 Анализ неодима и его оксида

8.6.1 Определение содержания РЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8) массой 40 мг смешивают с 80 мг чистого по определяемым примесям оксида неодима и 6 мг NaCl. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип II).

Навеску анализируемой пробы массой 20 мг смешивают с 10 мг буферной смеси-1. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип II). Анализ проводят из четырех параллельных определений.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 120 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.6.2 Определение содержания НРЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-РЗП-11) массой 40 мг смешивают с 80 мг чистого по определяемым примесям оксида неодима и 6 мг Ga₂O₃. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип II).

Навеску анализируемой пробы массой 20 мг смешивают с 10 мг буферной смеси-2. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип I), анализ проводят из четырех параллельных определений.

Для всех определяемых элементов в программе анализа устанавливается индивидуальное время экспозиции: алюминий 60 с, висмут 20 с, кадмий 20 с, кальций 20 с, хром 60, медь 40 с, железо 70 с, свинец 40 с, магний 40 с, марганец 40 с, никель 100 с, ванадий 100 с, цинк 30 с, сурьма 30 с, молибден 100, кремний 80 с, кобальт 60с, теллур 30 с, олово 40 с, титан 100 с.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Устанавливают комбинированный режим работы генератора: первая половина экспозиции (0 – 45 с) – переменный ток силой 12 А частотой 100 Гц; вторая половина экспозиции (46 – 100 с) – постоянный ток силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-НРЗП-11). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.7 Анализ европия и его оксида

8.7.1 Определение содержания РЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8) массой 60 мг смешивают с 60 мг чистого по определяемым примесям оксида европия и 6 мг NaCl. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип IV).

Навеску анализируемой пробы массой 15 мг смешивают с 15 мг буферной смеси-1. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип IV). Анализ проводят из четырех параллельных определений.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 110 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.7.2 Определение содержания НРЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-РЗП-11) массой 60 мг смешивают с 60 мг чистого по определяемым примесям оксида европия и 6 мг Ga₂O₃. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип IV).

Навеску анализируемой пробы массой 15 мг смешивают с 15 мг буферной смеси-2. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип IV), анализ проводят из четырех параллельных определений.

Для всех определяемых элементов в программе анализа устанавливается индивидуальное время экспозиции: алюминий 80 с, висмут 20 с, кадмий 20 с, кальций 20 с, хром 60, медь 60 с, железо 70 с, свинец 15 с, магний 70 с, марганец 50 с, никель 80 с, ванадий 100 с, цинк 20 с, сурьма 30 с, молибден 100, кремний 80 с, кобальт 60 с, теллур 30 с, олово 40 с, титан 100 с.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами

зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 100 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-НРЗП-11). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.8 Анализ скандия и его оксида

8.8.1 Определение содержания РЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8) массой 60 мг смешивают с 60 мг чистого по определяемым примесям оксида скандия и 6 мг NaCl. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип III).

Навеску анализируемой пробы массой 15 мг смешивают с 15 мг буферной смеси-1. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип III). Анализ проводят из четырех параллельных определений.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 110 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-РЗП – ОСГП-РЗП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

8.8.2 Определение содержания НРЗП

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСГП-НРЗП – ОСГП-РЗП-11) массой 60 мг смешивают с 60 мг чистого по определяемым примесям оксида скандия и 6 мг Ga₂O₃. Полученную смесь (по 30 мг) помещают в кратеры четырех электродов (тип III).

Навеску анализируемой пробы массой 15 мг смешивают с 15 мг буферной смеси-2. Полученную смесь помещают в кратер электрода (тип VI), анализ проводят из четырех параллельных определений.

Для всех определяемых элементов в программе анализа устанавливается индивидуальное время экспозиции: алюминий 40 с, висмут 20 с, кадмий 20 с, кальций 30 с, хром 60, медь 40 с, железо 70 с, свинец 20 с, магний 40 с, марганец 40 с, никель 60 с, ванадий 100 с, цинк 15 с, сурьма 40 с, молибден 100, кремний 60 с, кобальт 60 с, теллур 30 с, олово 40 с, титан 100 с.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 100 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ОСГП-НРЗП – ОСГП-НРЗП-11). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. При съемке спектров ОС и проб проводят по четыре параллельных определения. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

9 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1 Массовая доля анализируемого элемента в пробе вычисляется автоматически в программе анализа после построения градуировочных графиков и получения значений интенсивности спектральных линий анализируемой пробы по результатам регистрации её спектра.

9.2 За конечный результат анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

10 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

10.1 Контроль повторяемости

При контроле повторяемости абсолютное значение разности наибольшего (X_{\max}) и наименьшего (X_{\min}) из четырех результатов параллельных определений не должно превышать

критический диапазон $CR_{0,95}(4)$, то есть с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq CR_{0,95}(4) \quad (2)$$

Значения $CR_{0,95}(4)$ приведены в таблице 2.

Если указанное соотношение не выполняется, анализ повторяют. Если при этом диапазон (размах) восьми результатов параллельных определений не превышает критического диапазона $CR_{0,95}(8)$, т.е. если с доверительной вероятностью $P=0,95$ выполняется условие:

$$X_{\max} - X_{\min} \leq CR_{0,95}(8) \quad (3)$$

за результат анализа принимают среднее арифметическое восьми результатов параллельных определений. Критический диапазон вычисляют по формуле:

$$CR_{0,95}(8) = f(8) \cdot S_r, \quad (4)$$

где f – коэффициент критического диапазона для доверительной вероятности $P=0,95$; $f(8)=4,3$

S_r – стандартное отклонение повторяемости, приведённое в таблице 2.

При повторном несоответствии полученных результатов нормативу за результат анализа принимают медиану шести результатов параллельных определений, либо выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Контроль повторяемости проводят при анализе каждой пробы.

10.2 Контроль прецизионности в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени)

При контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных в одной лаборатории разными операторами в разное время (X_1, X_2), не должно превышать предела промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности $I(ТО)$, т.е. с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$|X_1 - X_2| \leq I(\text{ТО}) \quad (5)$$

Значения $I(\text{ТО})$ приведены в таблице 2. При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10.3 Контроль правильности

Контроль правильности проводят путем анализа стандартных (контрольных) образцов состава. При контроле правильности результат контрольной процедуры, равный абсолютному значению разности результата контрольного анализа и аттестованного (опорного) значения содержания элемента-примеси в образце для контроля, не должен превышать норматива контроля K :

$$|X_{\text{ан}} - C_{\text{ат}}| \leq K, \quad (6)$$

где $X_{\text{ан}}$ – результат контрольного анализа содержания элемента-примеси, массовая доля, %.

$C_{\text{ат}}$ – аттестованное значение содержания элемента-примеси в образце для контроля, массовая доля, %.

Критическое значение K вычисляют по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{ат}}^2 + \Delta^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{ат}}$ – погрешность установления опорного (аттестованного) значения содержания определяемого элемента-примеси в образце для контроля, массовая доля, %;

Δ – граница интервала, в котором с вероятностью $P=0,95$ находится погрешность результата анализа, массовая доля, %.

Значения Δ приведены в таблице 2.

При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Главный метролог ИАСЦ

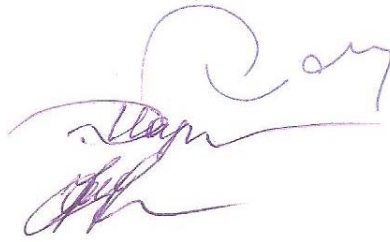
Ю.А. Карпов

Начальник ИСАЦ

М.С. Доронина

Научный сотрудник

Е.С. Кошель



Приложение Б


АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности» (АО «Гиредмет»)


УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» –

Управляющей организации

АО «Гиредмет»


Е.П. Маянов
«*август*» 2018 г.

**МЕТОДИКА**

дугового химико-атомно-эмиссионного определения мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах

Методика аттестована Метрологической службой Гиредмета

Свидетельство об аттестации № 04/01.00053-08/2018 от 07.08.2018 г.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для определения содержания примесей мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах после группового концентрирования с применением серу-азотсодержащего сорбента атомно-эмиссионным методом с дуговым источником возбуждения пробы. Методика позволяет определять содержание примесей в диапазонах (массовые доли, %), приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны содержания определяемых элементов

Определяемый элемент	Диапазон содержания, массовая доля, %
Мышьяк	0,0001 – 0,01
Висмут	0,00001 – 0,01
Медь	0,00001 – 0,01
Сурьма	0,00001 – 0,01
Теллур	0,00005 – 0,01

Методика основана на переведении навески анализируемой пробы в раствор, концентрировании мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура серу-азотсодержащим гетероцепным комплексообразующим полимерным сорбентом и измерении интенсивности спектральных линий определяемых элементов в сорбционном концентрате с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с дуговым источником возбуждения и фотоэлектрической регистрацией спектра.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 12.0.004-79 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.2.033-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10216-75 Реактивы. Висмута (III) окись. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные шкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 16539-79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия

ГОСТ 23463-79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 23862.0-79 Редкоземельные металлы и их окиси. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ТУ 2641-001-13927158-2003 Фильтры обеззоленные "Синяя лента", "Белая лента", "Красная лента".

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей методике термины, характеризующие показатели точности метода анализа, и их определения применяют в соответствии с терминами и определениями по ГОСТ Р ИСО 5725, ГОСТ Р 52361 и ГОСТ Р 8.563.

4 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ

Показатели точности методики: стандартные отклонения повторяемости S_r , промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, предел абсолютной погрешности результатов анализа Δ (границы интервала, в котором погрешность измерений находится с вероятностью $P = 0,95$), критический диапазон $CR_{0,95}(4)$ и предел промежуточной прецизионности $I(TO)$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели точности методики, массовая доля, %

Определяемый элемент	Массовая доля, %	S_r	$CR_{0,95}$ n=4, P=0,95	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$ n=2, P=0,95	$\pm\Delta$
As	0,000100	0,000013	0,000047	0,000018	0,000050	0,000035
	0,0030	0,00025	0,00090	0,00033	0,00091	0,0006
	0,0100	0,000750	0,002700	0,000840	0,002327	0,0016
Bi, Cu, Sb, Te	0,000050	0,000007	0,000025	0,000010	0,000028	0,000020
	0,00050	0,000055	0,00020	0,000074	0,00021	0,00015
	0,0050	0,00038	0,0014	0,00062	0,0017	0,0012
	0,0100	0,00061	0,0022	0,00075	0,0021	0,0015

Примечание – для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_e - A_n}{C_e - C_n}, \quad (1)$$

где X – результат анализа;

C_n, C_e – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_n , A_v – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_x – значение показателя точности для результата анализа X .

5 ТРЕБОВАНИЯ

5.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности по ГОСТ 23862.0.

5.1.1 Работы, связанные с химической подготовкой проб, должны проводиться при включенной вентиляции в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

5.1.2 Рабочие места для выполнения анализов должны соответствовать ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033.

5.1.3 Помещение, в котором расположен спектрометр, должно иметь местную вентиляцию в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

5.1.4 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5.1.5 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования инструкции по технике безопасности, утвержденной для лаборатории в установленном порядке.

5.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке, освоившие соответствующие методы анализа и ознакомленные с инструкциями по охране труда и технике безопасности.

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

Спектрометр многоканальный «Гранд-Экстра» с дифракционной решеткой 2400 штр/мм.

Весы по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,0002$ г.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Электроплитка по ГОСТ 14919 с закрытой спиралью.

Ступка и пестик из яшмы.

Бокс из органического стекла.

Цилиндры вместимостью 10 мл по ГОСТ 1770.

Стекла часовые по ГОСТ 23932 диаметром 55 мм.

Конические колбы стеклянные вместимостью по 250 мл по ГОСТ 25336.

Фильтры «синяя лента», «белая лента» по ТУ 2642-001-13927158.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, дважды перегнанная.

Станок для заточки графитовых электродов.

Угли спектральные ОСЧ-7-3, диаметром 6 мм.

Графит порошковый по ГОСТ 23463, ОСЧ 8-4.

Электроды графитовые верхние – электроды графитовые для спектрального анализа ОСЧ 7-3, диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм.

Электроды графитовые нижние – электроды графитовые фасонные для спектрального анализа марки ОСЧ 7-3 диаметром 6 мм, глубиной кратера 6 мм и диаметром кратера 4 мм.

Каждую пару электродов подвергают очистке обжигом в дуге постоянного тока силой 15 А в течение 15 с (электрод, заточенный на конус – катод, электрод с кратером – анод).

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения РНО-250-015.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос.ч., 0,5 М-раствор, 0,1 М-раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.

Висмута оксид по ГОСТ 10216, ч.д.а.

Меди оксид по ГОСТ 16539, ч.д.а.

Мышьяка оксид (III), чистый по определяемым примесям.

Сурьмы оксид (III), чистый по определяемым примесям.

Теллура оксид (IV), чистый по определяемым примесям.

Серу-азотсодержащий сорбент (S – 61,08 % масс.; C – 33,11 % масс.; N – 3.45 % масс.; H – 2,36 % масс.)

Допускается использование других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих приведенным в таблице 2.

7 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

7.1 Приготовление образцов сравнения

7.1.1 Приготовление основного образца сравнения на графитовом порошке (ООСГП)

Для приготовления ООСГП, содержащего по 1 % каждой из определяемых примесей, в яشمовую ступку помещают 111,5 мг оксида висмута, 125,2 мг оксида меди, 119,7 мг оксида сурьмы, 128,2 мг оксида теллура, 132,0 мг оксида мышьяка и добавляют 9,3834 г графитового порошка.

Для равномерного распределения примесей графитовый порошок добавляют постепенно. Сначала добавляют 1,5 г графитового порошка, перемешивают, добавляют спирт и тщательно перетирают в течение 40 минут. Затем добавляют оставшийся графитовый порошок и перетирают с этиловым спиртом в течение 60 минут. Полученную смесь сушат под инфракрасной лампой.

Во избежание загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

7.1.2 Приготовление образцов сравнения для построения градуировочных зависимостей (ОСГП).

ОСГП-1 – ОСГП-8 готовят последовательным разбавлением ООСГП, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в ОСГП-1 – ОСГП-8 (в процентах в расчёте на массовую долю металла в смеси металлов и углерода) и вводимые в смесь навески порошкового графита и разбавляемого образца, смешиваемые для получения последующего образца, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Массы навесок в зависимости от содержания примеси

Обозначение образца	Массовая доля каждой из определяемых примесей, %	Масса навески, г	
		графитового порошка	разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП-1	0,1	2,601	0,289 (ООСГП)
ОСГП-2	0,03	1,400	0,600 (ОСГП-1)
ОСГП-3	0,01	1,333	0,667 (ОСГП-2)
ОСГП-4	0,003	1,400	0,600 (ОСГП-3)
ОСГП-5	0,001	1,333	0,667 (ОСГП-4)
ОСГП-6	0,0003	1,400	0,600 (ОСГП-5)
ОСГП-7	0,0001	1,333	0,667 (ОСГП-6)
ОСГП-8	0,00005	1,400	1,400 (ОСГП-7)

Указанные в таблице 3 навески порошкового графита и разбавляемого образца помещают в ступку из яшмы, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 60 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Для ОСГП-5 – ОСГП-8 используют этиловый спирт,

дважды перегнанный в кварцевом приборе. Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла. ООСП, ОСП-1 – ОСП-8 хранят 1 год в плотно закрытых банках из органического стекла.

7.2 Подготовка пробы

Для проведения дугового атомно-эмиссионного анализа пробы предварительно растворяют и проводят сорбционное концентрирование примесей с графитовым порошком.

7.2.1 Растворение проб

Растворение оксидов иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия: навеску массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл растворяют в 20 см³ 0,5 М раствора HCl, к полученному раствору добавляют 100 см³ дистиллированной воды.

Растворение металлических проб иттрия, гадолиния, неодима, европия, скандия: навеску пробы 1г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают дистиллированной водой и добавляют 10 – 15 см³ свежеприготовленной смеси HNO₃ и HCl (1:3) и нагревают при 60 – 70 °С до полного растворения, раствор упаривают досуха, полученный осадок растворяют в 100 см³ 0,1 М раствора HCl.

7.2.2 Сорбционное концентрирование примесей

К полученному в соответствии с п.7.2.1 раствору добавляют 100 мг серу-азотсодержащего сорбента и 100 мг графитового порошка. Концентрирование примесей проводят в течение 60 мин при перемешивании и нагревании до 100 °С. Раствор с осадком охлаждают и отделяют осадок (сорбционный концентрат мышьяка, висмута, сурьмы, меди, теллура) фильтрованием через обеззоленный фильтр «белая лента». Полученный сорбционный концентрат промывают раствором сначала 0,1 М раствора HCl, потом дистиллированной воды и высушивают под инфракрасной лампой.

Анализ проводят из четырех параллельных навесок. Одновременно с каждой партией анализов проводят три контрольных опыта на все реактивы, проводя их через все стадии анализа. Полученный концентрат поступает на спектральный анализ.

7.3 Подготовка прибора

Спектрометр подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

7.4 Установление градуировочных характеристик

Каждый образец сравнения (ОС) готовят непосредственно перед съемкой его спектра. Навеску каждого образца сравнения (ООСП-1 – ОСП-8) массой 15 мг смешивают на кальке с 15 мг чистого сорбента и помещают в кратер электрода. Для каждого ОС выполняют не менее четырех параллельных определений.

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами

зажигают дугу постоянного тока силой 8 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 20 с.

Построение градуировочного графика проводят в логарифмических координатах. Последовательно регистрируют спектры образцов сравнения (ООСГП-1 – ОСГП-8). Проверяют правильность построения градуировочных графиков для всех аналитических линий.

8 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

8.1 Выполнение измерений осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Выбор аналитических линий

Для проведения анализа используют аналитические линии, приведённые в таблице 4.

Таблица 4 – Длины волн аналитических линий

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм
As	234,98; 278,02; 286,04
Bi	223,06; 293,87; 306,77
Cu	324,75; 327,39
Sb	231,15; 276,99; 287,79
Te	214,28; 238,57; 238,6

Допускается использование других линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

8.3 Анализ сорбционного концентрата

Навеску сорбционного концентрата массой 30 мг помещают в кратер электрода (анализ проводят из 4 параллельных определений).

Электрод с пробой или ОС служит анодом (нижний электрод). Верхним электродом – катодом является графитовый электрод, заточенный на усеченный конус. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 8 А. Расстояние между электродами поддерживают постоянным – 3 мм. Ширина входной щели спектрометра 15 мкм. Время экспозиции 20 с.

После регистрации спектра записывают его в таблицу данных под соответствующим именем. На основании полученных значений аналитического сигнала для пробы и построенных ранее градуировочных графиков находят значения концентраций определяемых элементов.

9 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1 Массовая доля анализируемого элемента в пробе вычисляется автоматически в программе анализа после построения градуировочных графиков и получения значений интенсивности спектральных линий анализируемой пробы по результатам регистрации её спектра.

Массовую долю определяемой примеси в пробе $X_{ан}$ (результат анализа) с учетом контрольного опыта в массовых долях процента вычисляют по формуле:

$$X_{ан} = \frac{m_1 \cdot (C - C_k)}{m}, \quad (2)$$

где m_1 – масса навески сорбента, г;

m – масса навески анализируемой пробы, г;

C – значение массовой доли определяемой примеси в сорбционном концентрате анализируемой пробы, %;

C_k – значение массовой доли определяемой примеси в концентрате контрольного опыта, %.

9.2 За конечный результат анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

10 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

10.1 Контроль повторяемости

При контроле повторяемости абсолютное значение разности наибольшего ($X_{макс}$) и наименьшего ($X_{мин}$) из четырех результатов параллельных определений не должно превышать критический диапазон $CR_{0,95}$, то есть с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$X_{макс} - X_{мин} \leq CR_{0,95} \quad (3)$$

Значения $CR_{0,95}$ (4) приведены в таблице 2.

Если указанное соотношение не выполняется, анализ повторяют. Если при этом диапазон (размах) восьми результатов параллельных определений не превышает критического диапазона $CR_{0,95}(8)$, т.е. если с доверительной вероятностью $P=0,95$ выполняется условие:

$$X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}} \leq CR_{0,95}(8) \quad (4)$$

за результат анализа принимают среднее арифметическое восьми результатов параллельных определений. Критический диапазон вычисляют по формуле:

$$CR_{0,95}(8) = f(8) \cdot S_r, \quad (5)$$

где f – коэффициент критического диапазона для доверительной вероятности $P=0,95$;

$f(6)=4,3$

S_r – стандартное отклонение повторяемости, приведённое в таблице 2.

При повторном несоответствии полученных результатов нормативу за результат анализа принимают медиану шести результатов параллельных определений, либо выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Контроль повторяемости проводят при анализе каждой пробы.

10.2 Контроль прецизионности в условиях промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени)

При контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы, полученных в одной лаборатории разными операторами в разное время (X_1, X_2), не должно превышать предела промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности $I(ТО)$, т.е. с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$|X_1 - X_2| \leq I(ТО) \quad (6)$$

Значения $I(ТО)$ приведены в таблице 2. При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10.3 Контроль правильности

Контроль правильности проводят с применением контрольной методики количественного химического анализа. При контроле правильности результат контрольной процедуры (K_k), равный абсолютному значению разности результатов анализа одной и той же пробы, полученных в одинаковых условиях по контролируемой (X) и контрольной (X_k) методикам, не должен превышать норматива контроля K :

$$\begin{aligned} |K_k| &\leq K, \\ K_k &= X - X_k \end{aligned} \quad (7)$$

Критическое значение K вычисляют по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_k^2 + \Delta^2}, \quad (8)$$

где Δ_k – значение характеристики погрешности контрольной методике анализа, соответствующая содержания компонента в пробе, массовая доля, %;

Δ – значение характеристики погрешности контролируемой методике анализа, соответствующая содержания компонента в пробе при $P = 0,95$, массовая доля, %;

Значения Δ приведены в таблице 2.

При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Главный метролог ИАСЦ

Ю.А. Карпов

Начальник ИСАЦ

М.С. Доронина

Научный сотрудник

Е.С. Кошель

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности» (АО «Гиредмет»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» –
Управляющей организации
АО «Гиредмет»



Е.П. Маянов

«07» августа 2018 г.

АКТ

о внедрении методик количественного химического анализа

Настоящий акт составлен о том, что в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «Гиредмет» были внедрены следующие методики анализа редкоземельных металлов и их оксидов, разработанные и аттестованные в АО «Гиредмет»:

1 Методика атомно-эмиссионного определения алюминия, висмута, кадмия, кальция, церия, хрома, меди, диспрозия, эрбия, европия, гадолиния, гольмия, железа, лантана, свинца, лютеция, магния, марганца, неодима, никеля, празеодима, самария, тербия, тулия, ванадия, иттрия, иттербия, цинка, сурьмы, молибдена, кобальта, кремния, теллура, олова, титана в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах, свидетельство об аттестации № 03/01.00053-2014/2018 от 07 августа 2018 г.

2 Методика дугового химико-атомно-эмиссионного определения мышьяка, висмута, меди, сурьмы и теллура в иттрии, гадолинии, неодиме, европии, скандии и их оксидах, свидетельство об аттестации № 04/01.00053-2014/2018 от 07 августа 2018 г.

Методики отвечают требованиям стандарта ГОСТ Р 8.563-2009 и соответствуют указанным в них метрологическим характеристикам.

Начальник ИАСЦ
АО «Гиредмет»

Доронина М.С.