На правах рукописи

Архипенко Александра Александровна

Химический анализ перспективных материалов, содержащих редкоземельные элементы, методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии

1.4.2 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научный руководитель:	**Барановская Василиса Борисовна** доктор химических наук Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), главный научный сотрудник, заведующая Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов
Официальные оппоненты:	**Васильева Ирина Евгеньевна** доктор технических наук Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), главный научный сотрудник
	Ягов Владимир Викторович кандидат химических наук Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), ведущий научный сотрудник
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Защита диссертации состоится «27» мая 2025 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.002.92 при ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться на сайте Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук: http://www.igic.ras.ru/union/diss/01_4_002_92_ads.php

Автореферат разослан «25» апреля 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук М.С. Доронина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Перспективные материалы (ПМ), содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), востребованы в различных областях науки и техники. От результатов контроля состава, как исходных веществ, промежуточных соединений, так и конечных продуктов во многом зависит эффективность их дальнейшего применения. Аналитические задачи, связанные с ПМ, разнообразны: определение полного элементного состава (академическая чистота), установление степени чистоты материала по отдельным критериям и определение целевых компонентов.

Наряду с методами, связанными с растворением проб, особое внимание привлекают методы анализа веществ и материалов в твердой фазе. Одним из традиционных и ранее широко распространенных методов спектрального анализа материалов, содержащих РЗЭ, является дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА). Благодаря модернизации дуговых спектрометров ДАЭА вновь востребован. В современном приборном исполнении этот метод характеризуется экспрессностью, информативностью, высокой чувствительностью (до 10^{-6} масс. %), а также возможностью определения до 60 элементов в широком диапазоне концентраций.

Применение ДАЭА к редкоземельным матрицам в 70–90-е годы прошлого века, как правило, ограничивалось анализом исходных веществ – оксидов и других химических соединений, методики анализа которых были стандартизованы. Для материалов сложного состава, содержащих РЗЭ, с особыми физико-химическими свойствами, этот метод не применялся.

На сегодняшний день задачи панорамной идентификации с высокой чувствительностью (до $n \cdot 10^{-6}$ масс. %) и определения целевых примесей на уровне от $n \cdot 10^{-5}$ масс. % в ПМ, являются актуальными, их решение востребовано электронной, оптической, химической промышленностью, керамическим материаловедением и перерабатывающей индустрией.

Требования к содержанию целевых примесей и основных компонентов отличаются для разных ПМ и исходных веществ для их получения. Так, для оксидов Lu_2O_3 и CeO_2, используемых в синтезе сцинтилляционных материалов, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, РЗЭ являются целевыми примесями, влияющими на свойства получаемого материала. В солях РЗЭ содержание As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te необходимо контролировать от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %. В ниобатах РЗЭ для высокоэнтропийной керамики определение РЗЭ также контролируется от $n \cdot 10^{-5}$ масс. %, их содержание с указанного уровня влияет на термодинамические и теплопроводные свойства, ионную проводимость, люминесценцию. Определение As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te на уровне $n \cdot 10^{-5}$ масс. % в отходах магнитных материалов (ММ) на основе SmCo и NdFeB связано с экологической безопасностью. Легирующие РЗЭ в гидроксиапатитах (ГА) и трикальцийфосфатах (ТКФ) обладают функциональной значимостью от $n \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Указанные требования к материалам, в целом, могли быть удовлетворены совокупностью методов атомно-эмиссионного (АЭС-ИСП) и масс-спектрального (МС-ИСП) с индуктивно связанной плазмой анализа, а также отчасти методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА). Однако при большом числе достоинств методов МС-ИСП и АЭС-ИСП им присуща такая характерная черта, как необходимость перевода пробы в раствор, что само по себе усложняет процесс анализа, а зачастую и привносит дополнительные задачи по получению достоверной спектральной информации. РФлА, обладая возможностями обзорного анализа объектов, не позволяет достичь необходимой чувствительности, а при отсутствии стандартных образцов состава – достаточной точности. Таким образом, применение ДАЭА для определения целевых примесей в описанных выше объектах перспективно, но не реализовано.

В связи с этим **целью диссертационного исследования** является разработка методического подхода к дуговому атомно-эмиссионному анализу магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, и комплекса спектральных и химико-спектральных методик на его основе. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать процессы испарения и атомизации примесных элементов в материалах, содержащих РЗЭ, и химических соединениях для их получения.

2. Изучить закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), разработать способы уменьшения матричного влияния.

3. Предложить и разработать способы сорбционного концентрирования примесей с последующим определением аналитов в сорбционном концентрате без десорбции при выявлении ограничений прямого ДАЭА.

4. Разработать методики спектрального и химико-спектрального анализа магнитных и биозамещающих материалов, содержащих РЗЭ, а также оксидов, солей, ниобатов РЗЭ, оценить метрологические характеристики разработанных методик и внедрить их в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

Научная новизна

1. Установлено влияние матричного состава, условий проведения анализа и параметров спектрометра на кинетику испарения примесных элементов в оксидах и солях РЗЭ; ниобатах РЗЭ; гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах, легированных РЗЭ; отходах магнитных материалов, содержащих Sm и Nd. Показаны возможности прямого ДАЭА Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$ и ограничения метода для гидратированных солей РЗЭ (хлориды и нитраты); ГА и ТКФ, легированных РЗЭ; отходов SmCo- и NdFeB-магнитов, обосновано сорбционное концентрирование целевых примесей.

2. Предложены и реализованы способы минимизации матричного влияния и снижения пределов определения примесей (на 1–3 порядка) в Lu_2O_3

и CeO_2, а также ниобатах РЗЭ посредством модификации состава матрицы пробы.

3. Изучены возможности (степень сорбционного извлечения, перечень извлекаемых элементов) комплексообразующих политиоэфирных, гетероцепных и гетероциклических аминотиоэфирных сорбентов в водных средах и растворах сложного состава. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК).

4. Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и ДАЭА непосредственно в сорбционном концентрате для гидратированных солей РЗЭ, отходов ММ (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ.

Практическая значимость

1. Разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:

– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ ($ErYYbNbO_7$) в диапазоне $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

2. Разработан способ группового сорбционного извлечения примесей с использованием аминотиоэфирных гетероцепного и гетероциклического сорбентов, позволяющий извлекать As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te и РЗЭ из растворов сложного состава.

3. Разработаны и аттестованы методики химико-спектрального анализа:

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах магнитных материалов (SmCo и NdFeB) на основе РЗЭ в диапазоне $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в гидроксиапатитах и трикальцийфосфатах в диапазоне $4{,}0 \cdot 10^{-6}$ – 3,0 масс. %;

4. Разработанные методики внедрены в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН. Разработан и зарегистрирован патент на изобретение, связанный с извлечением РЗЭ из водных растворов в присутствии фторид-анионов.

Положения, выносимые на защиту

1. Методический подход, основанный на исследовании кинетики испарения, атомизации и возбуждения примесей в дуговом разряде, обоснование выбора условий анализа изучаемых объектов.

2. Способ группового извлечения примесей из материалов, содержащих РЗЭ, с последующим дуговым атомно-эмиссионным определением аналитов в сорбционном концентрате.

3. Методики прямого спектрального анализа Lu_2O_3 и CeO_2, ниобатов РЗЭ, химико-спектрального анализа гидратированных солей РЗЭ, отходов магнитных материалов на основе РЗЭ, трикальцийфосфатов и гидроксиапатитов и их метрологические характеристики.

4. Результаты внедрения разработанных методик для анализа $ErYYbNbO_7$, ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, солей и оксидов РЗЭ, а также в цикл синтеза $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$ и очистки Lu_2O_3 и CeO_2. Применение предложенного методического подхода для анализа феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$.

Степень достоверности

Правильность результатов исследования подтверждена с помощью других аналитических методов (АЭС-ИСП и МС-ИСП), анализа образцов материалов с известными содержаниями аналитов, анализа модельных смесей и метода введено-найдено.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 6–9 апреля 2021 г.); XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 12–23 апреля 2021 г.), VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар, 26 сентября – 2 октября 2021 г.); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (г. Москва, 9–10 декабря 2021 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. (г. Москва, 5–8 апреля 2022 г.); IV Съезде аналитиков России (26–30 сентября 2022 г.); XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 3 – 7 апреля 2023 г.); IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 24–30 сентября 2023 г.).

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

Публикации по теме исследования

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям Положения о присуждении ученых степеней в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Опубликованы 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях, разработан 1 патент.

Личный вклад автора

В основу диссертации легли исследования, выполненные в 2020-2025 г. Автором проведены сбор и обобщение литературных данных, постановка задачи исследования, экспериментальные работы и интерпретация их

результатов, подготовка материалов к публикации и представление полученных результатов на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников, приложений. Работа изложена на 196 страницах. Содержит 52 рисунка, 47 таблиц, 4 приложения. Список литературы содержит 307 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Современный этап развития ДАЭА

ДАЭА является одним из традиционных и широко распространенных методов спектрального анализа, а в 1970-х годах занимал лидирующую инструментальную позицию в аналитических лабораториях. Начиная с 1990-х годов ДАЭА потеснили АЭС-ИСП и МС-ИСП. Однако, благодаря модернизации дуговых спектрометров в настоящее время ДАЭА вновь востребован наряду с методами анализа растворенной пробы.

ДАЭА успешно применяется в металлургии, биологии, медицине, экологии, геологии, материаловедении, энергетике и других областях. Но решение каждой индивидуальной задачи с применением метода ДАЭА требует выбора условий, влияющих на испарение примесных элементов, состава облака дуговой плазмы, температуру разряда, термодинамическое равновесие. К ним относятся режим работы генератора, конфигурация графитовых электродов, межэлектродное расстояние, а также состав пробы: разбавление спектральным буфером, добавление носителей. Для снижения влияния матрицы используют концентрирование примесей.

ДАЭА исторически используется для материалов, содержащих РЗЭ – стандартизация методик пришлась на 70–90-е года прошлого века. На сегодняшний день, с учетом развития приборной базы, данные методики во многом устарели как с инструментальной, так и метрологической точек зрения. Появление аналитических задач, связанных с ПМ, востребованность методов анализа пробы в твердом состоянии без растворения, обладающих широким диапазоном определяемых содержаний и высокой чувствительностью, предопределили актуальность разработки новых методик ДАЭА. Это, в свою очередь, не только расширит методическую базу метода, но и позволит в современном ключе рассмотреть его аналитические возможности.

2. Общий методический подход

ПМ, содержащие РЗЭ, обладают уникальными физическими свойствами и нестереотипным химическим составом. Для их анализа востребован твердофазный и чувствительный метод определения примесей, т. к. даже низкие содержания целевых элементов могут влиять на свойства этих материалов.

В настоящей работе выбран ряд объектов, особенности которых потребуют использования всех традиционных и новых возможностей ДАЭА для разработки методик: оксидов и гидратированных солей РЗЭ, используемые для синтеза люминесцентных, оптических, сцинтилляционных и других материалов; ниобаты РЗЭ, востребованные при производстве среднеэнтропийной керамики; замещающие костную ткань ГА и ТКФ, легированные РЗЭ; отходы ММ на основе SmCo и NdFeB. Специфика выбранных материалов связана как с поведением примесей при атомизации проб и возбуждении спектра, так и самих образцов в кратере электрода, а также необходимостью сочетания высокой чувствительности и широкого диапазона определяемых содержаний.

Методический подход включает изучение возможностей метода применительно к выбранным объектам, селективность аналитических сигналов, выявление матричного эффекта и спектральных межэлементных влияний, поиск путей минимизации и/или устранения мешающего воздействия, в т. ч. предварительным извлечением аналитов.

В рамках предложенного подхода выбор условий опирается на процессы испарения аналитов, учитывает выброс пробы вследствие термического удара в кратере электрода, селективность аналитических сигналов, матричное влияние, стабильность дугового разряда, температуру и электронную концентрацию в дуговом облаке, зависимость интенсивности спектральной линии от изучаемого параметра. При сложностях и ограничениях прямого ДАЭА предлагается способ сорбционного концентрирования примесей с последующим определением аналитов в фазе сорбционного концентрата. Для этих целей осуществляется выбор подходящих сорбентов, обоснование эффективности их применения, выбор условий извлечения, а также ДАЭА сорбционного концентрата, основываясь на поведении примесей при испарении из матрицы сорбента и выбор условий дугового определения. Оценка метрологических характеристик реализуется в соответствии с современными нормативными требованиями, что позволяет внедрить разработанные методики в практику работы аналитического центра и провести их апробацию на реальных объектах.

3. Используемое оборудование, реактивы, материалы

В работе использован атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Первичная идентификация исследуемых объектов проведена методом РФлА с использованием вакуумного волнодисперсионного рентгенфлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (ООО «НПО «СПЕКТРОН», Россия). Сопоставительный анализ и контроль правильности полученных результатов проведены с использованием методов АЭС-ИСП (Thermo Scientific iCAP PRO XP, Thermo Scientific, США) и МС-ИСП (XSeries II, Thermo Scientific, США).

В качестве спектрального буфера для снижения матричного влияния при исследовании возможностей ДАЭА и построении градуировочных зависимостей использован графитовый порошок (ГП) особой чистоты

(ОСЧ 8-4) по ГОСТ 23463-79. Электроды изготовлены из графитовых стержней ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм. В качестве носителей в работе применены: NaCl марки «ос. ч.», NaF (99,97%), S (99,997 %), KCl (99,8 %), GeO (99,99%), Ga_2O_3 (99,999 %). Для построения градуировочных зависимостей использованы образцы графитового коллектора микропримесей СОГ-30, а также приготовлены образцы сравнения из смесей ГП и оксидов металлов.

В работе использованы следующие тиоэфирные, гетероцепные аминотиоэфирные и гетероциклические сорбенты: политиоэфир (ПТЭ); полиаминотиоэфир на основе этилендиамина, помещенный на анионообменник «Tulsion A21S» (ЭД); полиаминотиоэфир на основе аммиака (Ам); полиаминотиоэфир на основе п-толуидина (Тол); 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусная кислота (ДТУК). Структурные схемы сорбентов представлены на рисунке 1.

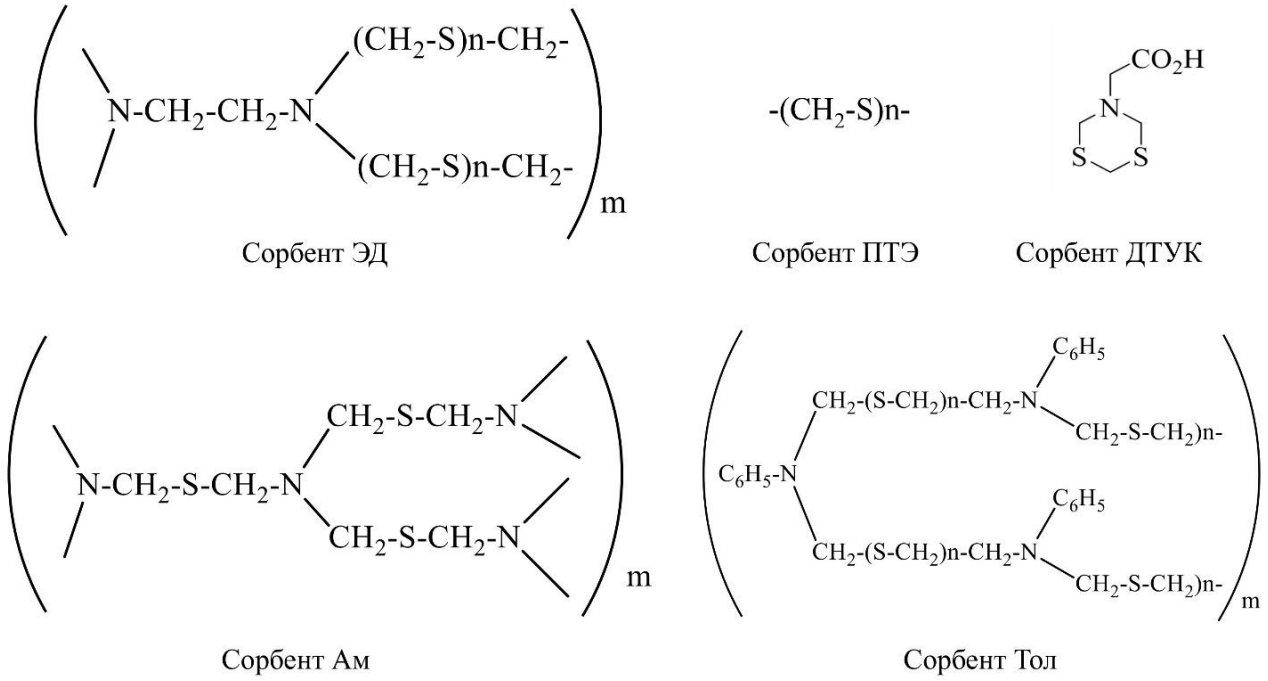


Рисунок 1. Структурные схемы исследуемых сорбентов

4. Исследование аналитических возможностей ДАЭА

Исследование возможностей ДАЭА связано с изучением селективности аналитических сигналов и выявлением матричного эффекта, а также поведением пробы вследствие термического удара в кратере электрода. Благодаря предварительным исследованиям выработана дальнейшая тактика по выбору условий анализа и минимизации матричного эффекта, в т. ч. посредством сорбционного извлечения аналита.

При изучении эмиссионных спектров Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$ (рисунок 2), выбраны спектральные линии аналитов, свободные от наложений матричных и примесных элементов.

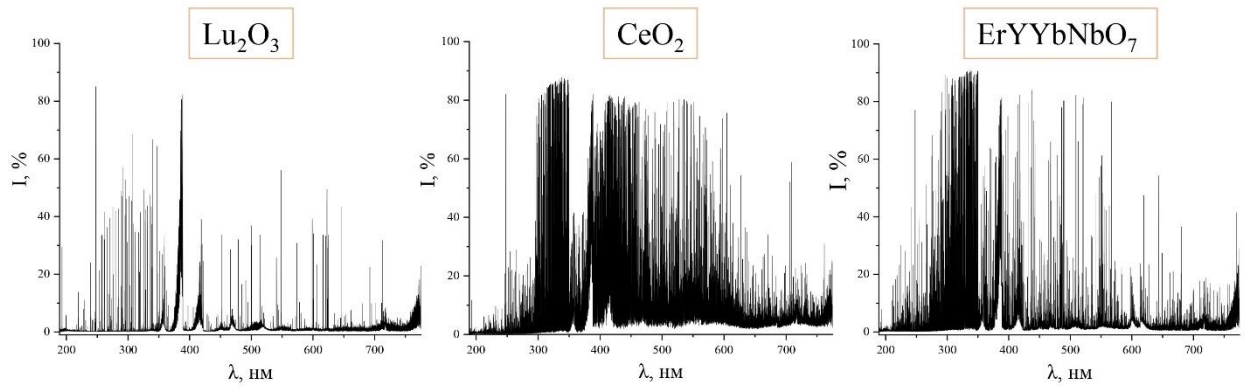


Рисунок 2. Эмиссионные спектры Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$

Исследование эффекта матрицы является важным этапом при оценке аналитических возможностей ДАЭА. Помимо спектральных наложений, матричный элемент может непосредственно влиять на испарение аналитов и их поведение в дуговом облаке. В связи с этим, изучено влияние атомов основы на поведение аналитов в дуговом разряде и интенсивность их спектральных линий (рисунок 3). Для этого в нижний электрод помещали смесь исследуемой основы с ГП, а на верхний электрод накапывали раствор, содержащий аналиты.

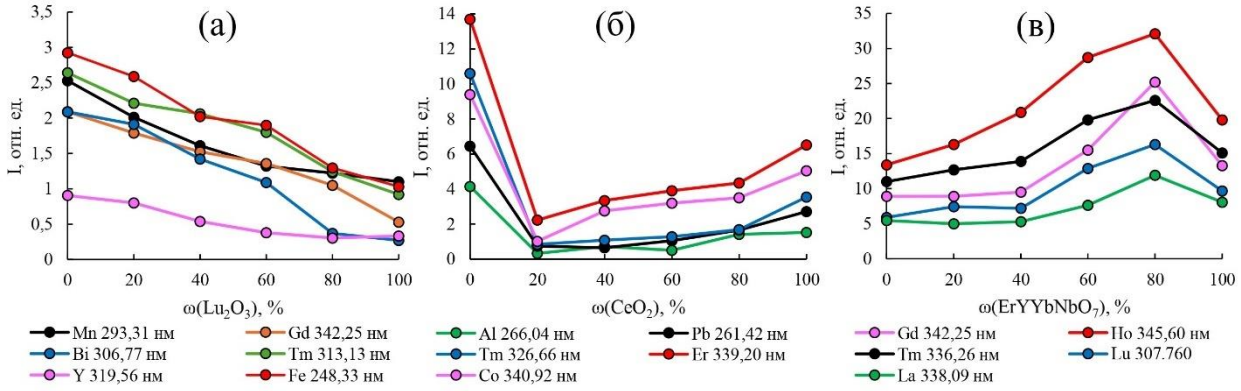


Рисунок 3. Зависимость интенсивности спектральных линий примесных элементов от концентрации матрицы (ω – массовая доля редкоземельной матрицы) – Lu_2O_3 (а), CeO_2 (б), $ErYYbNbO_7$ (в)

При увеличении количества Lu_2O_3 (рисунок 3а) в плазме дугового разряда наблюдается снижение интенсивности линий каждой исследуемой примеси. Это происходит из-за уменьшения числа быстрых электронов в плазме за счёт неупругих соударений электронов с атомами элементов матрицы, вследствие чего нарушается локальное термодинамическое равновесие плазмы.

Зависимость интенсивностей спектральных линий примесей от количества матрицы в случае CeO_2 (рисунок 3б) отличается от зависимости Lu_2O_3. Такое отличие в поведении примесей при испарении из разных РЗЭ-основ может быть объяснено тем, что Ce находится в начале ряда лантаноидов,

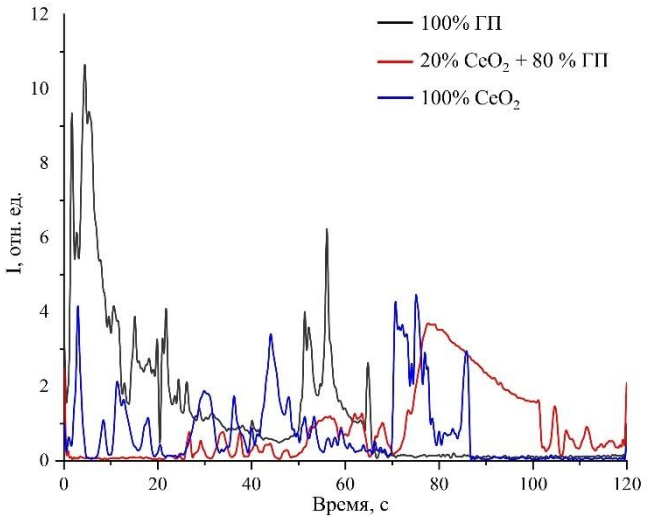


Рисунок 4. Кривые испарения Fe (260,71 нм) в присутствии ГП, смеси CeO_2 + ГП и CeO_2

его электронная конфигурация близка к конфигурации щелочных и щелочноземельных элементов, которые традиционно используют в качестве носителей. Высокие содержания Ce сдвигают активное парообразование примесных элементов во времени (рисунок 4).

При исследовании влияния матрицы $ErYYbNbO_7$ (на примере модельной смеси оксидов Er, Y, Yb и Nb) на целевые РЗЭ, видно, что при увеличении количества основных элементов в пробе повышается интенсивность линий примесных РЗЭ, но при содержании матрицы более 80% наблюдается спад интенсивностей (рисунок 3в). Такое поведение примесей можно объяснить присутствием Y в образце – как и в случае Ce его электронная конфигурация близка к конфигурации щелочных и щелочноземельных элементов. С ростом концентрации матрицы в образцах возрастает интенсивность спектральных линий, но, когда матрица состоит только из соединений РЗЭ и Nb без ГП, интенсивность снижается из-за уменьшения числа быстрых электронов в плазме.

Гидратированные соли РЗЭ являются гигроскопичными объектами, что требует предварительного высушивания в сушильном шкафу до постоянной массы. Данный процесс привносит дополнительные загрязнения пробы. При испарении высушенных солей РЗЭ из кратера электрода происходит бурное парообразование из-за остатков кислоты в пробе, её частично выбрасывает из кратера электрода.

При испарении проб ГА и ТКФ из кратера их частично выбрасывает термическим ударом, а матрица на основе Ca провоцирует снижение температуры дуговой плазмы, что приводит к уменьшению степени ионизации определяемых элементов.

Прямой анализ отходов ММ на основе SmCo и NdFeB осложнен большим количеством эмиссионных линий матрицы (рисунок 5). К тому же нестереотипность состава отходов затрудняет процесс эталонирования.

Для анализа Lu_2O_3, CeO_2, $ErYYbNbO_7$ выбран прямой ДАЭА, так как для этих объектов удалось выбрать спектральные линии аналитов, свободные от наложений матричных и других элементов. Из-за выявления на этапе оценки аналитических возможностей ДАЭА сложностей для гидратированных солей РЗЭ, ГА и ТКФ, и отходов ММ оправданным является отделение целевых примесей от матрицы.

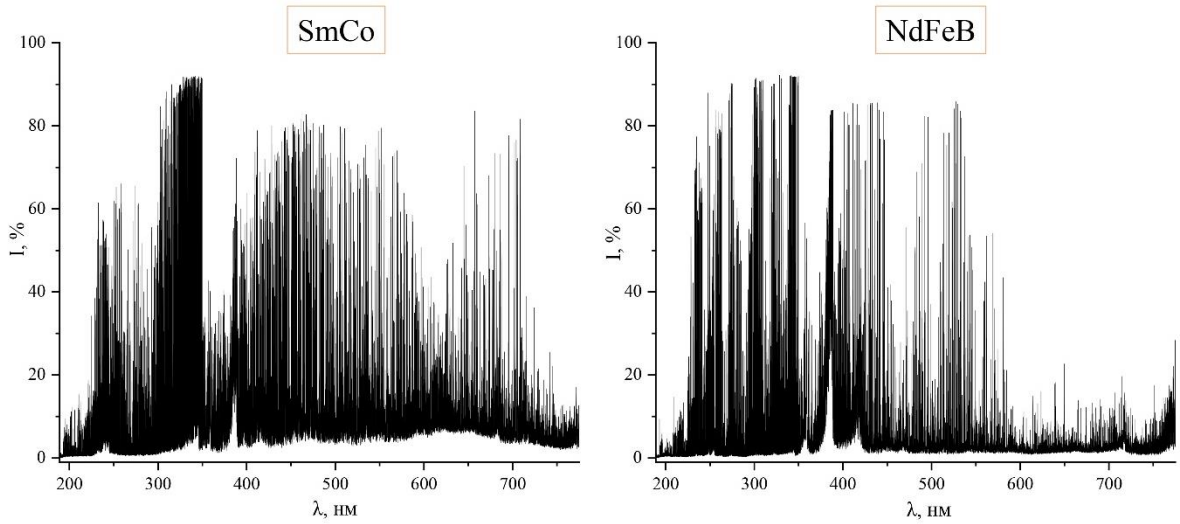


Рисунок 5. Эмиссионные спектры отходов SmCo- и NdFeB-магнитов

5. Прямой ДАЭА материалов на основе РЗЭ

Повышение чувствительности и точностных характеристик прямого ДАЭА можно достичь выбором условий анализа, опирающимся на исследование процессов испарения и выброса проб, матричного влияния, стабильность дугового разряда, температуры и электронной концентрации в дуговом облаке, зависимость интенсивности спектральной линии от изучаемого параметра.

От формы и размера электродов зависит скорость испарения пробы, мощность и температура дуги. Для оценки влияния этих параметров изучено поведение примесей при испарении из матриц РЗЭ при использовании разных электродов (рисунок 6).

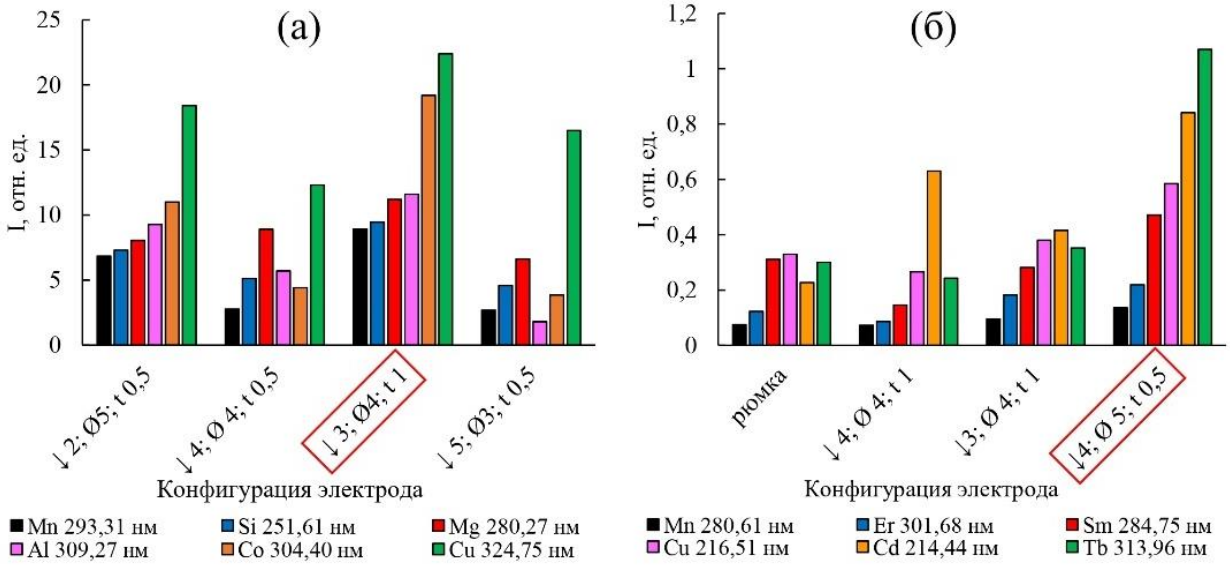
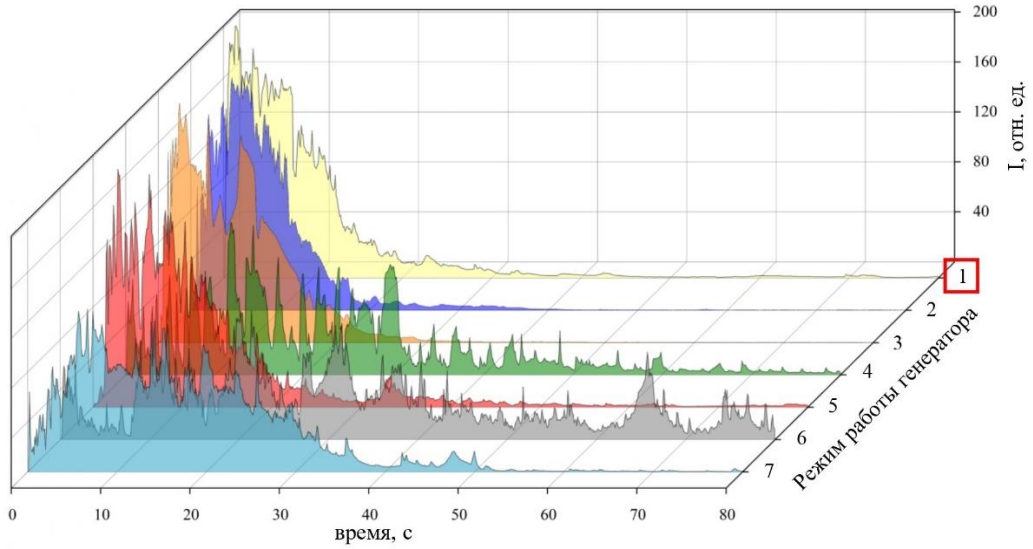


Рисунок 6. Выбор графитовых электродов для анализа Lu_2O_3 (а) и CeO_2 (б) (↓– глубина кратера, мм; Ø – диаметр, мм; t – толщина стенок, мм)

На примере Lu_2O_3 и CeO_2 показано, что для матрицы на основе РЗЭ подходят электроды с толщиной стенок не более 1 мм с глубиной кратера 3–4 мм. Такие параметры обеспечивают оптимальное поступление пробы в дуговую плазму. РЗЭ и их соединения – тугоплавкие, медленно испаряющиеся вещества. Установлено, что при меньшей глубине пробу выбрасывает из кратера электрода (за пределы дугового столба), при большей – поступление в дуговую плазму становится медленным и сопровождается неполным испарением, что ведет к искажению получаемой спектральной информации. При меньшем размере диаметра кратера электрода происходит повышение мощности и температуры дуги, снижение электронной концентрации и интенсивности спектральных линий. Уменьшение толщины стенок канала сопровождается возрастанием скорости поступления пробы, сокращением времени ее полного сжигания, увеличением интенсивности спектральной линий, ослаблением цианового фона.

Тип тока, его полярность и интенсивность оказывает прямое влияние на испарение определяемых элементов и получаемую спектральную информацию. Для управления поведением испарения примесей из кратера электрода в работе применены сложные формы электрического разряда с изменением полярности, частоты импульсов, амплитуды и силы тока в процессе экспозиции, что показано на примере Lu_2O_3 (рисунок 7).



1 – Постоянный положительный 20 А; 2 – Переменный 50 Гц, 20 А, 3 – Переменный 100 Гц, 20 А; 4 – Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, положительный ток 20 А; 5 – Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, положительный ток 20 А; 6 – Переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, 20 А; 7 – Переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, 20 А

Рисунок 7. Кривые испарения Mg (280,27 нм) в Lu_2O_3 при разных режимах работы генератора

Динамика испарения нередкоземельных элементов (НРЗЭ) в режимах «постоянный» и «переменный» ток практически не меняется (режимы 1–3), в режимах «однополярный» и «переменный прерывистый» (режимы 4–7) происходит сдвиг начала активного парообразования и увеличение времени испарения пробы из канала графитового электрода.

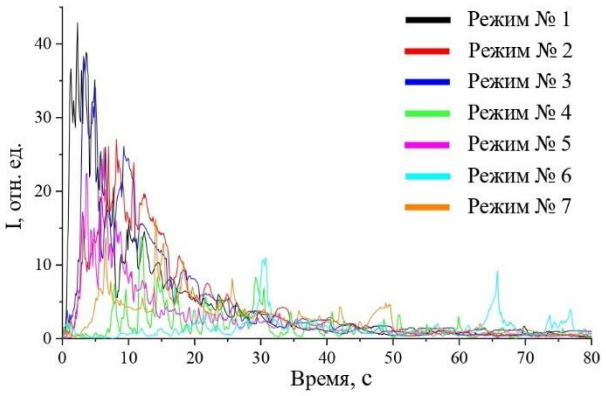


Рисунок 8. Кривые испарения Yb (289,14 нм) в Lu_2O_3 при разных режимах работы генератора

На кривых испарения видно, что начало активного парообразования РЗЭ при использовании «однополярных» режимов начинается во второй половине экспозиции (рисунок 8). Это приводит к увеличению времени испарения пробы, при этом не наблюдается повышение интенсивности аналитических линий по сравнению с режимом работы генератора «постоянный ток».

Для анализа РЗЭ и материалов на их основе выбран постоянный ток. Такой режим способствует увеличению скорости испарения пробы, что приводит к снижению температуры и увеличению электронной концентрации.

Так как присутствие матричных РЗЭ в пробе зачастую осложняет определение целевых примесей, пробу разбавляли ГП в качестве спектрального буфера (рисунок 9).

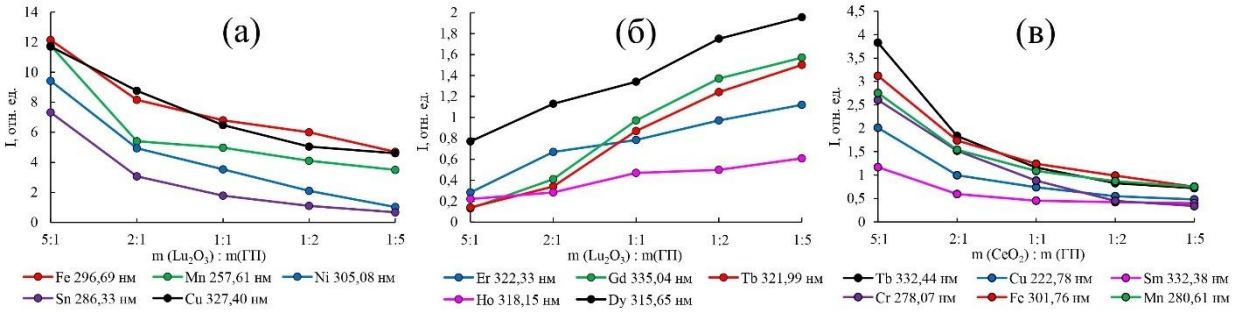


Рисунок 9. Изменение интенсивности линий примесных НРЗЭ (а) и РЗЭ (б) от отношения m(оксида) : m(ГП) в Lu_2O_3; линий примесных элементов от отношения m(оксида) : m(ГП) в CeO_2 (в)

Снижение интенсивностей при повышении содержания ГП связано с возможным образованием матричными РЗЭ низших оксидов, металлов и карбидов, влияющих на скорость и последовательность поступления примесей в плазму дугового разряда. Интенсивность линий РЗЭ при увеличении содержания ГП в смеси с Lu_2O_3 увеличивается. Возможно, это обусловлено тем, что РЗЭ-матрица, как тугоплавкий элемент, удерживает родственные по свойствам компоненты, то есть другие РЗЭ, в то время как НРЗЭ попадают в плазму быстрее.

Для снижения влияния матрицы на испарение примесных элементов и повышения интенсивности спектральных линий используют носители, т. к. они стабилизируют температуру разряда, степень ионизации, диффузионные процессы и т.д. Изучено воздействие NaCl, NaF, S и Ga_2O_3 на испарение примесей из матриц РЗЭ (рисунок 10).

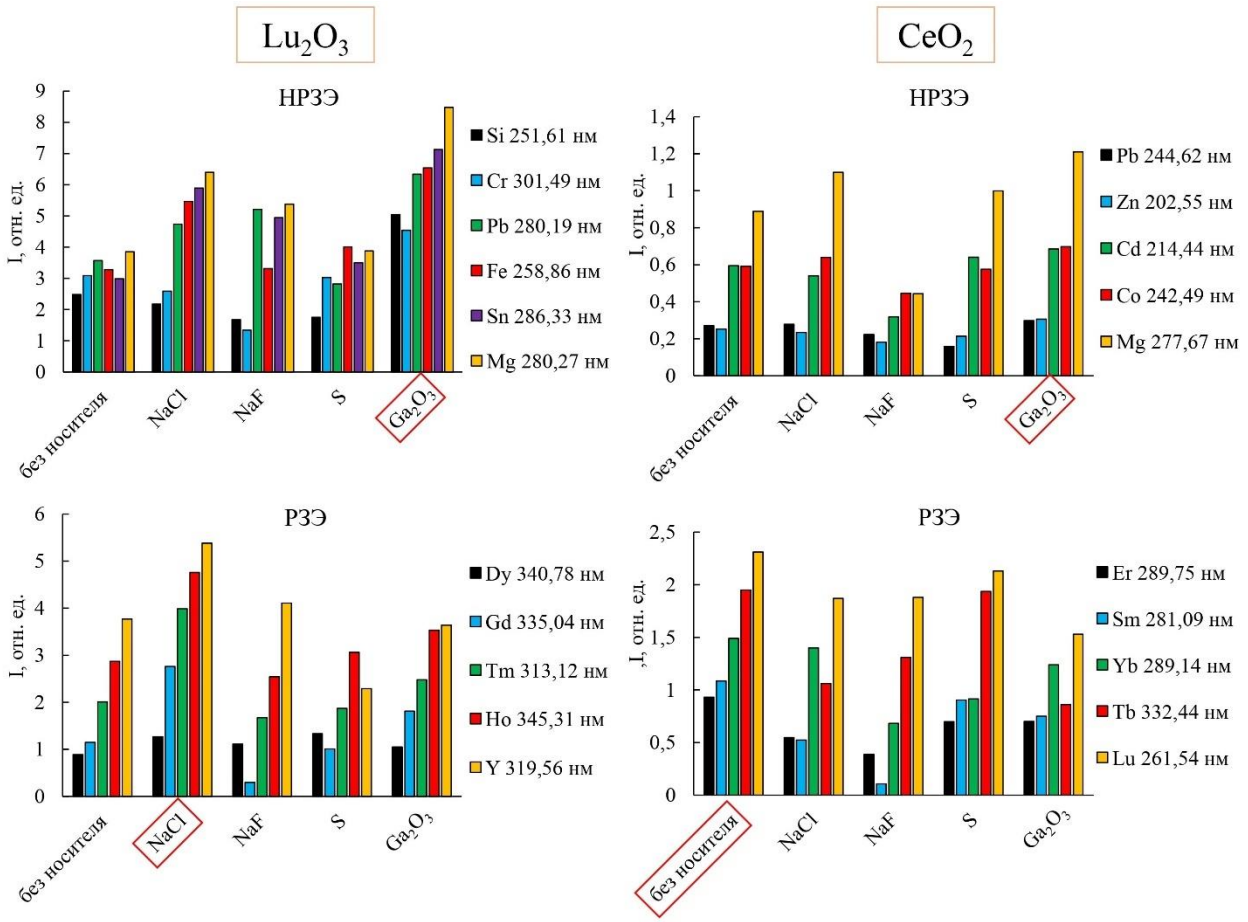


Рисунок 10. Относительная интенсивность спектральных линий НРЗЭ и РЗЭ в присутствии различных носителей в Lu_2O_3 и CeO_2

Высоких интенсивностей спектральных линий НРЗЭ удалось достичь с использованием Ga_2O_3 благодаря увеличению времени пребывания атомов в зоне разряда и уменьшению коэффициента диффузии. Для определения РЗЭ в Lu_2O_3 больше всего подходит NaCl, т. к. введение Na меняет температуру дугового разряда за счет ионизации, а Cl, обладая большим сродством к электрону, приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗЭ в зоне разряда.

Следует отметить, что для определения РЗЭ в CeO_2 введение дополнительных добавок не требуется. Вероятно, это связано с тем, что сами атомы Ce в данной пробе выступают в качестве носителя (рисунок 4).

Варьирование межэлектродного расстояния показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако, расстояние 3 мм (из 3 мм, 4 мм, 5 мм) является эффективным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Выбрать время экспозиции можно при изучении кривых испарения (рисунок 11). Установлено индивидуальное время выгорания элемента и общее время экспозиции до полного испарения всех примесей без набора дополнительного фонового сигнала.

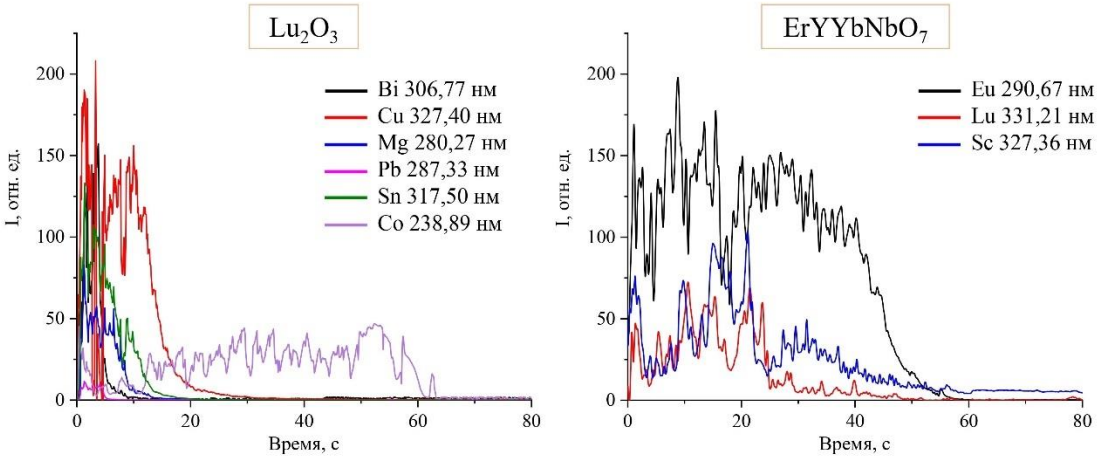


Рисунок 11. Кривые испарения элементов в Lu_2O_3 и $ErYYbNbO_7$

Обобщенные результаты по выбору условий прямого ДАЭА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Выбранные параметры ДАЭА для анализа Lu_2O_3 и CeO_2

Параметр	Lu_2O_3		CeO_2		$ErYYbNbO_7$
	РЗЭ	НРЗЭ	РЗЭ	НРЗЭ	РЗЭ
Режим измерения	Постоянный ток	Постоянный ток	Постоянный ток	Постоянный ток	Постоянный ток
Сила тока, А	20	20	20	20	20
Носитель	NaCl	Ga_2O_3	Без носителя	Ga_2O_3	NaCl
Масса и состав навески, мг	31,5 (15 мг ГП + 15 мг Lu_2O_3 + 1,5 мг NaCl)	31,5 (5 мг ГП + 25 мг Lu_2O_3 + 1,5 мг Ga_2O_3)	30 (5 мг ГП + 25 мг CeO_2)	31,5 (5 мг ГП + 25 мг CeO_2 + 1,5 мг Ga_2O_3)	31,5 (6 мг ГП + 24 мг CeO_2 + 1,5 мг NaCl)
Экспозиция, с	120	100	120	100	100
Межэлектродный промежуток, мм	3	3	3	3	3
Электрод: внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), толщина стенок (t), мм	Ø 4, ↓ 3, t 1	Ø 4, ↓ 3, t 1	Ø 5, ↓ 4, t 0,5	Ø 5, ↓ 4, t 0,5	Ø 5, ↓ 4, t 0,5

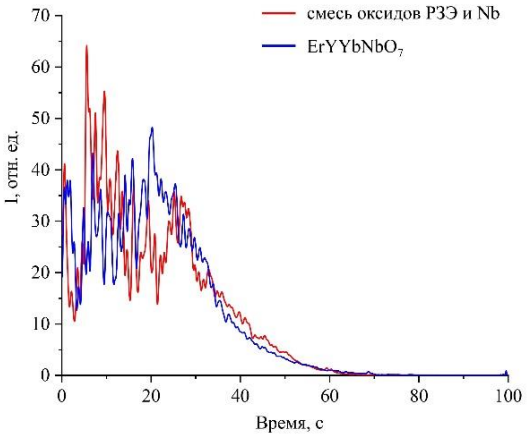


Рисунок 12. Кривые испарения (Eu 272,78 нм) из смеси оксидов РЗЭ и ниобата РЗЭ

Градуировочные зависимости для анализа строили с использованием чистых оксидов и образцов сравнения ГП с известными значениями концентраций вводимых примесей. Для анализа $ErYYbNbO_7$ изготовили смесь оксидов Er, Y, Yb и Nb. Основным ограничением этого подхода может быть различие в фазовом составе градуировочных образцов и пробы, что влияет на испарение примесей и может искажать результаты анализа. На кривых испарения градуировочного образца и пробы (рисунок 12) видно, что значимых

различий в испарении элемента в присутствии NaCl в качестве носителя нет.

6. Химико-спектральный подход к ДАЭА

При сложностях и ограничениях прямого ДАЭА, выявленных на этапе исследования возможностей метода (п. 3), предложен способ сорбционного концентрирования целевых примесей. Для оценки возможностей сорбентов проводили извлечение целевых примесей из водных растворов с добавлением минеральных кислот (0,1 М). Установлено, что для извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Cd, Sn больше всего подходит сорбент ЭД, а для РЗЭ – сорбент ДТУК (таблица 2). Отмечено, что сорбционное извлечение из солянокислых растворов выше, чем из азотнокислых. Это способствует выбору минеральной кислоты для растворения проб – хлорид-ионы в соляной кислоте участвуют в комплексообразовании примесного металла и сорбента.

Таблица 2. Извлечение аналитов из водных растворов изучаемыми сорбентами, степень сорбционного извлечения, %

Извлечение As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te										
Элемент	Сорбенты									
	Ам		ПТЭ		ЭД		Тол		ДТУК	
Кислота	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3
As	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Bi	99	100	100	100	97	98	95	92	100	100
Cd	25	24	14	22	45	12	8	–	31	33
Cu	98	99	90	52	97	97	79	82	99	99
Se	99	99	100	100	99	98	76	80	97	94
Te	96	99	100	99	98	99	90	95	99	99
Mo	99	66	73	20	93	97	93	95	52	55
Sb	100	100	95	98	100	97	99	99	86	80
Sn	46	47	33	32	59	41	98	98	59	47

Излечение РЗЭ							
Элемент	Сорбент						
	Ам	ПТЭ	ЭД	Тол	ДТУК		
Кислота	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Ce	21	7	–	–	73	69	54
Pr	28	9	–	–	72	70	58
Nd	27	8	–	–	71	67	50
Sm	27	8	–	10	66	66	49
Eu	25	10	–	–	62	63	45
Gd	21	6	–	–	55	59	40
Tb	21	7	–	–	55	58	40
Dy	26	7	–	7	52	56	38
Ho	25	10	–	–	48	52	35
Er	23	–	–	–	45	51	34
Tm	23	6	–	–	42	49	32
Yb	21	–	–	–	41	47	31
Lu	25	10	–	–	35	45	28
Sc	21	8	–	–	72	34	27
Y	21	6	–	6	42	49	32
La	22	7	–	8	74	71	56

«–» – степень сорбционного извлечения составляет менее 5 %

Таблица 3. Степень сорбционного извлечения элементов (%) из растворов с редкоземельной матрицей

Элемент	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	SmCo	NdFeB
As	100	70	19
Cu	61	95	25
Cd	65	70	61
Se	11	85	100
Te	76	93	87
Bi	65	96	100
Mo	87	100	75
Sn	85	85	84
Sb	92	62	70

При переходе от водных растворов к редкоземельной матрице степень сорбционного извлечения снижается (таблица 3). Это связано с пространственным затруднением соединения аналитов и атомов сорбента, вследствие чего не достигаются те же результаты, что и в водных растворах. Поэтому необходимо выбрать условия сорбционного концентрирования, способствующие полному извлечению примесей. Эксперименты по выбору условий извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te сорбентом ЭД проведены с использованием модельных смесей, содержащих 5 г/л матричных элементов и 1 мг/л аналитов. Эксперименты по выбору условий извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК проведены на водных растворах без добавления матрицы, т. к. сорбент был синтезирован впервые, и требовалось изучить его поведение в водных растворах.

Для сорбционного концентрирования примесей в отходах ММ на основе РЗЭ, а также солях РЗЭ выбран сорбент ЭД. Результаты, приведенные в таблице 2, показывают наибольшее извлечение им целевых примесей. Для сорбционного извлечения РЗЭ из ГА и ТКФ выбран сорбент ДТУК с учетом степени извлечения им РЗЭ более 50 % (таблица 2).

Для увеличения степени сорбционного извлечения аналитов в работе применили сорбционные реагенты, способствующие образованию комплексов. Полностью сорбировать Sn и Cd можно с добавлением метиламина (рисунок 13а) концентрацией 50 мг/л, благодаря его возможности образовывать комплексы с переходными и цветными металлами.

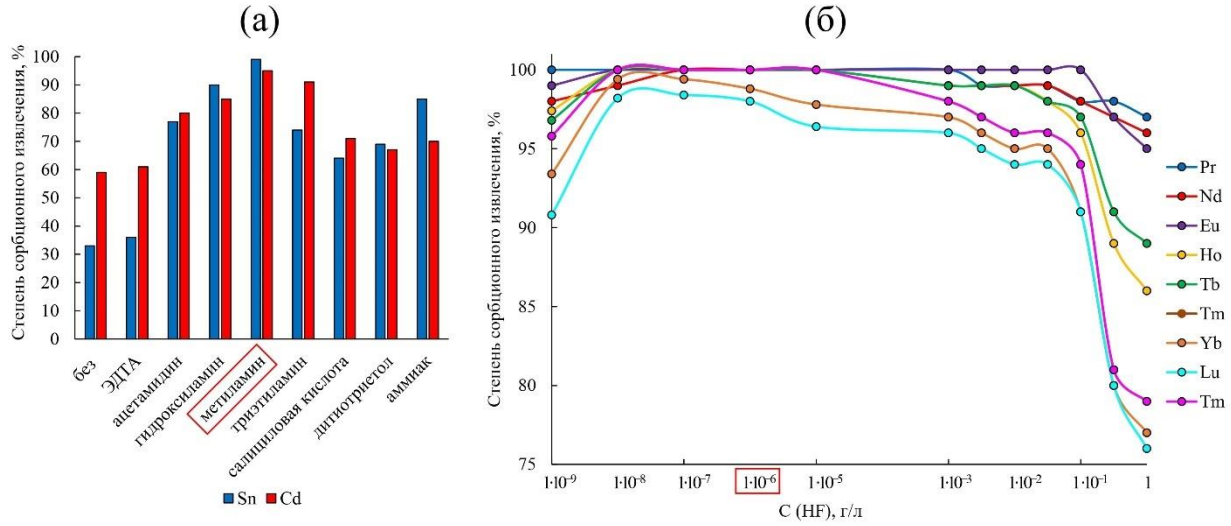


Рисунок 13. Влияние дополнительных сорбционных реагентов на извлечение Sn и Cd (а), зависимость степени сорбционного извлечения РЗЭ от концентрации HF (б)

Установлено, что As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te полностью извлекаются из растворов РЗЭ сорбентом ЭД без введения дополнительных реагентов.

В случае использования ДТУК для извлечения РЗЭ было установлено, что добавление фтороводородной кислоты способствует полной сорбции РЗЭ. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что для 100% извлечения достаточно $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ г/л HF в растворе (рисунок 13б). Так как в ГА и ТКФ концентрация РЗЭ может быть в диапазоне 0,1–100 мг/л, для дальнейших исследований выбрано $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ г/л HF в растворе.

Кислотность раствора оказывает существенное влияние на сорбцию, так как она определяет поверхностный заряд сорбента, а также степень ионизации аналитов. Благодаря протонированию азотсодержащих функциональных групп предполагается более высокая степень сорбционного извлечения. Но сильнокислая среда раствора может нарушать установленное сорбционное равновесие. Влияние кислотности раствора на сорбционное извлечение исследовали при различных концентрациях соляной кислоты (рисунок 14).

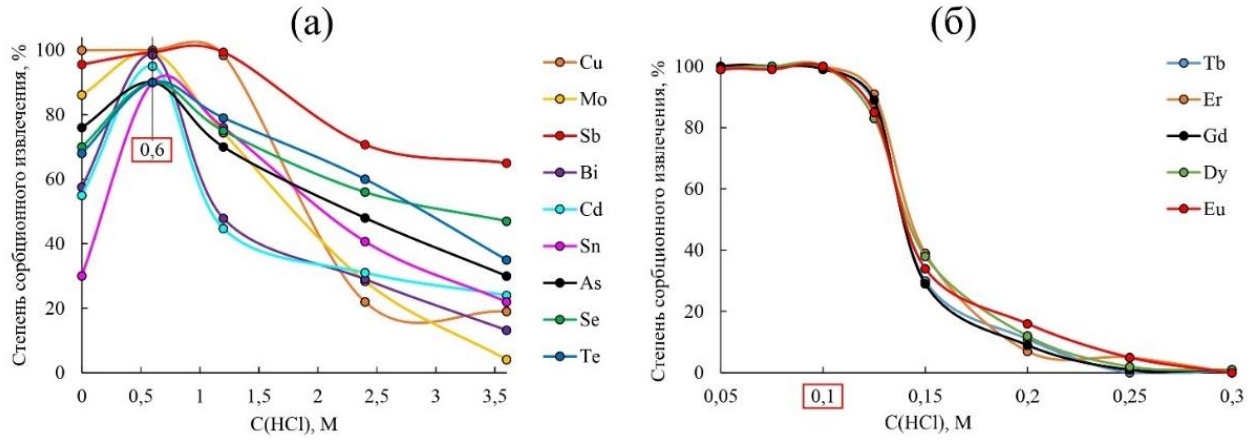


Рисунок 14. Зависимость степени сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te сорбентом ЭД (а) и РЗЭ сорбентам ДТУК (б) от кислотности раствора

С увеличением концентрации кислоты степень извлечения целевых аналитов уменьшается. Полученная закономерность объясняется разрушением сорбционных связей, функциональных групп и самого сорбента (что наблюдается по уменьшению массы сорбционного концентрата) в сильнокислых средах, и возможным образованием сульфидов, нерастворимых в водных растворах и соляной кислоте.

Температура системы влияет на сорбционное извлечение, так как непосредственно способствует образованию связей металл–сорбент и, в конечном счете, влияет на кинетику сорбции. Увеличение температуры способствует извлечению аналитов, но, в некоторых случаях, может разрушать образующиеся при сорбционном взаимодействии комплексы (рисунок 15).

Установлено, что для сорбционного извлечения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Sn и Cd сорбентом ЭД достаточно 60 °С, при большей температуре сорбционное извлечение снижается; для извлечения РЗЭ сорбентом ДТУК – 80 °С.

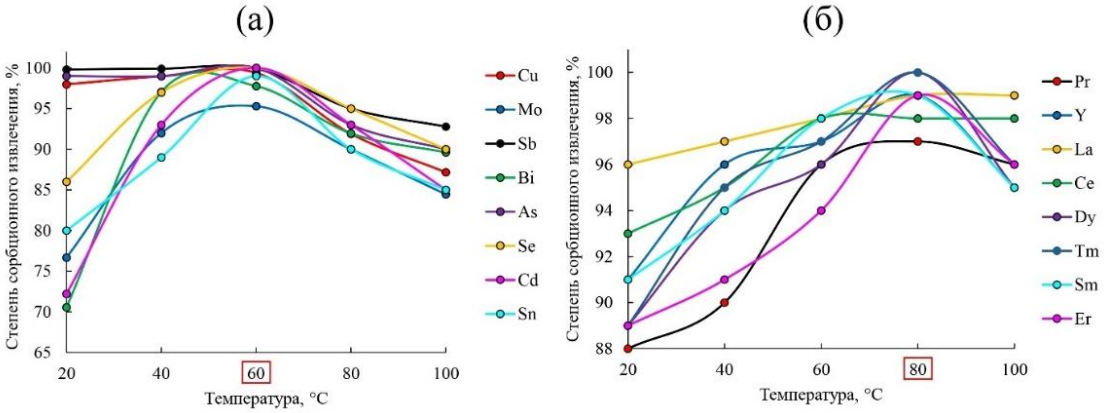


Рисунок 15. Зависимость степени сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te сорбентом ЭД (а) и РЗЭ сорбентом ДТУК (б) от температуры

Результаты варьирования времени контакта фаз (рисунок 16) показали, что при увеличении времени сорбции степень извлечения меняется незначительно или практически не меняется, следовательно, сорбционное равновесие устанавливается в короткий период взаимодействия, для полного извлечения аналитов сорбентом ЭД достаточно 60 мин, сорбентом ДТУК 90 мин.

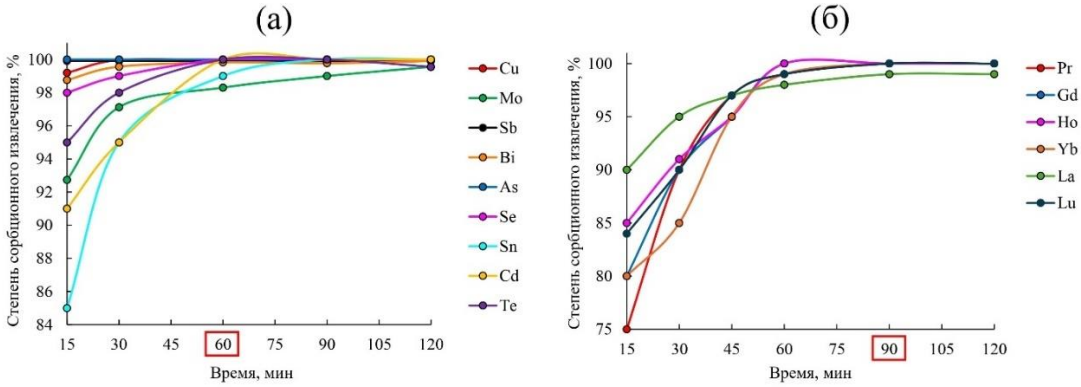


Рисунок 16. Зависимость степени сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te сорбентом ЭД (а) и РЗЭ сорбентом ДТУК (б) от времени контакта фаз

Чтобы выбрать оптимальное количество сорбента, варьировали его массу от 0,05 до 0,20 г. Установлено, что массы 0,1 г достаточно до полного извлечения примесей (рисунок 17) для всех сорбентов.

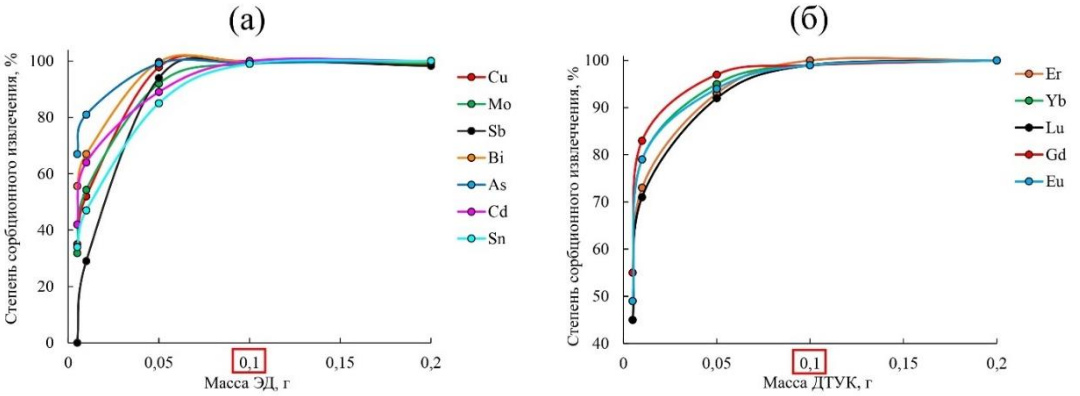


Рисунок 17. Зависимость сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te от массы сорбента ЭД (а) и РЗЭ от массы сорбента ДТУК (б)

Обобщенные условия сорбционного извлечения аналитов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Выбранные условия сорбционного извлечения аналитов

Матрица	Соли РЗЭ, отходы ММ	ГА и ТКФ
Аналиты	As, Bi, Cu, Se, Sb, Mo, Sn, Cd, Te	РЗЭ
Сорбент	ЭД	ДТУК
Дополнительные реагенты и их концентрация	Без дополнительных реагентов As, Se, Cu, Mo, Bi, Sb, Cd, Te 50 мг/л метиламин для Cd и Sn	$1{,}0\cdot10^{-6}$ г/л HF
Масса (сорбента), г	0,1	0,1
Концентрация HCl, М	0,6	0,1
Время сорбции, мин	60	90
Температура сорбции, °С	60	80

Отсутствие необходимости десорбции аналитов и растворения сорбента перед анализом делает применение ДАЭА довольно перспективным. Установлено, что матрица сорбента не вносит значимого вклада в спектр пробы. Однако, присутствие компонентов сорбента, возможно, приведет к изменению условий атомизации элементов, что требует исследования и выбора условий анализа.

Подход к выбору условий ДАЭА сорбционного концентрата аналогичен прямому методу анализа. Органическая аминотиоэфирная матрица сорбента относится к веществам, которые довольно быстро испаряются из кратера электрода. В ходе экспериментов по выбору электрода было установлено, что для определения As, Se, Bi, Cu, Mo, Sb, Te, Sn и Cd в сорбционном концентрате ЭД больше всего подходит электрод с диаметром кратера 5 мм, глубиной 4 м и толщиной стенок 0,5 мм (рисунок 18а). Такие параметры кратера обусловлены тем, что органическая матрица довольно легкая и испаряется быстро, но при этом сферы анионообменника должны оставаться в кратере электрода.

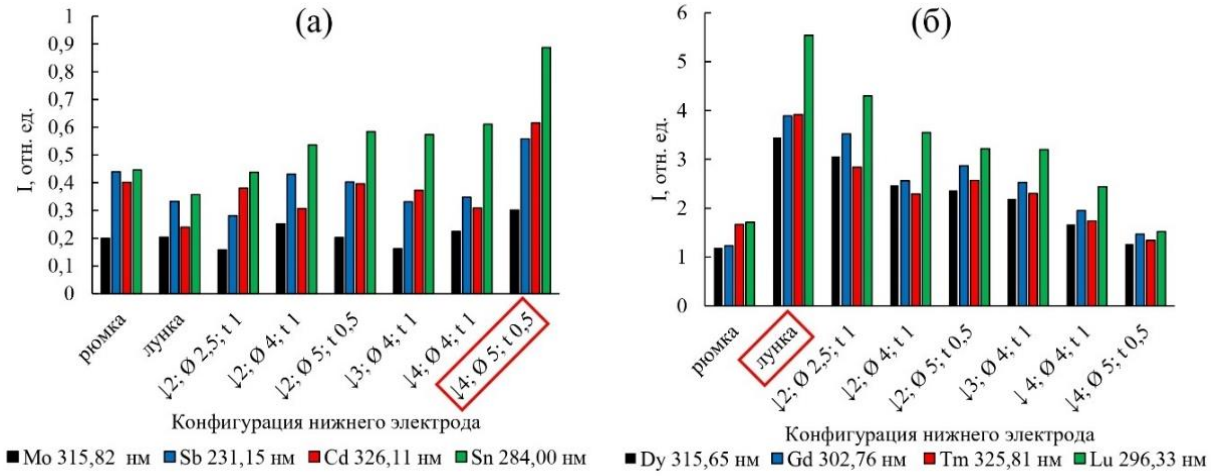
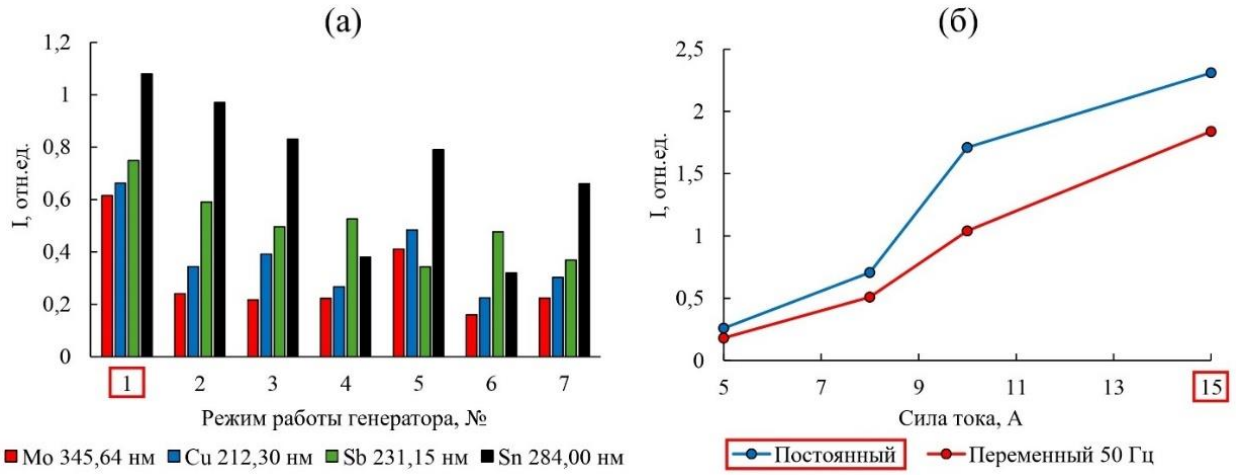


Рисунок 18. Выбор графитовых электродов для сорбционного концентрата ЭД (а) и ДТУК (б) (↓– глубина кратера, мм; Ø – диаметр, мм; t – толщина стенок, мм)

В отличие от ЭД, ДТУК является сорбентом в виде порошка, несклонного к выбросу из кратера электрода, поэтому для определения в нем РЗЭ выбран электрод с кратером в виде полукруглого отверстия – лункой (рисунок 18б). Небольшая глубина кратера позволяет сократить продолжительность испарения пробы, что способствует повышению интенсивности спектральных линий аналитов.

Для анализа сорбционного концентрата, так же, как и в случае прямого ДАЭА, выбран постоянный ток (рисунок 19).



1 – Постоянный положительный 20 А; 2 - Переменный 50 Гц, 20 А, 3 – Переменный 100 Гц, 20 А; 4- Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, положительный ток 20 А; 5 - Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, положительный ток 20 А; 6 - Переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, 20 А; 7 - Переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, 20 А

Рисунок 19. Интенсивности спектральных линий НРЗЭ при испарении из сорбционного концентрата ЭД при разных режимах работы генератора (а) и зависимость интенсивности спектральной линии Gd 335,05 нм при испарении из сорбционного концентрата ДТУК от режима работы генератора и силы тока (б)

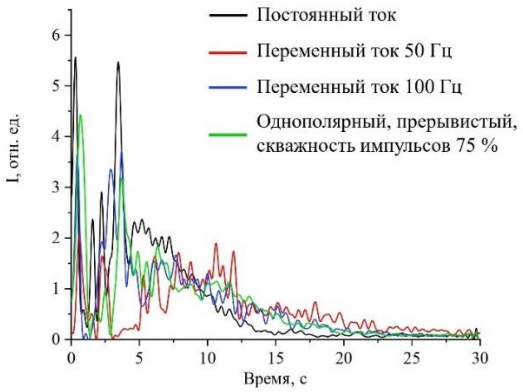


Рисунок 20. Кривые испарения Sb (217,58 нм) при анализе сорбционного концентрата ЭД при разных режимах работы генератора

Для анализа сорбционного концентрата ЭД выбран постоянный ток силой 20 А, так как в других режимах происходит сдвиг активного испарения элемента, увеличивая время экспозиции (рисунок 20). Для ДТУК выбрана сила тока 15 А, поскольку при более высоких значениях легкая матрица сорбента испаряется нестабильно.

Установлено, что для ЭД, основой которого являются сферы анионообменной смолы, наиболее подходящим является соотношение сорбента к ГП 1:5, так как при таком составе матрицы пробу не выбрасывает из кратера электрода. В случае сорбционного концентрата ДТУК – экспериментально установлено соотношение 1:1.

В качестве носителя для ЭД выбран GeO (рисунок 21а). При его добавлении к пробе наблюдалось повышение интенсивности спектральных линий определяемых элементов.

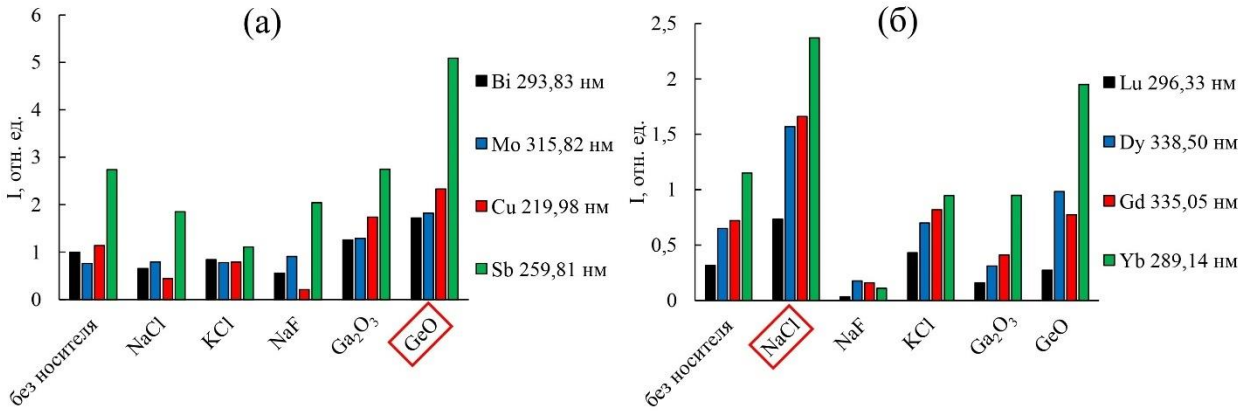


Рисунок 21. Выбор носителей для сорбционных концентратов ЭД (а) и ДТУК (б)

Введение в пробу сорбционного концентрата ДТУК NaCl способствует увеличению спектральных линий РЗЭ (рисунок 21б). Причиной увеличения концентрации атомов РЗЭ в зоне разряда при введении в пробу NaCl может являться возрастание струйности течения паров в связи с высокой упругостью атомного пара Na.

Градуировочные зависимости для ДАЭА сорбционного концентрата получены с использованием смеси соответствующего сорбента и образцов сравнения ГП с известными значениями концентраций вводимых примесей.

Обобщенные условия ДАЭА сорбционных концентратов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Выбранные условия дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционных концентратов

Сорбент	ЭД	ДТУК
Режим измерения	Постоянный ток	Постоянный ток
Сила тока, А	20	15
Носитель	GeO	NaCl
Масса и состав навески, мг	31,5 (5 мг сорбента + 25 мг ГП + 1,5 мг GeO)	11 (5 мг ГП + 5 мг пробы + 1 мг NaCl)
Экспозиция, с	25	15
Межэлектродный промежуток, мм	3	3
Электрод: внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), толщина стенок (t), мм	Ø 5, ↓ 4, t 0,5	Лунка (Ø 5, ↓ 1)

7. Разработка методик

Оценка метрологических характеристик осуществлена в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002. В случае прямого ДАЭА диапазон определяемых содержаний составляет $1{,}0\cdot10^{-6}$–1,0 масс. %. При разработке химико-спектральной методики ДАЭА солей РЗЭ и отходов ММ на основе РЗЭ установлен диапазон определяемых содержаний $1{,}0\cdot10^{-6}$–1,0 масс. %. Для химико-спектральной методики ДАЭА ГА и ТКФ, легированных РЗЭ, диапазон определяемых содержаний составил $4{,}0\cdot10^{-6}$–3,0 масс. %.

Относительные среднеквадратические отклонения (ОСКО) разработанных методик представлены в таблице 6.

Таблица 6. ОСКО результатов анализа ПМ, исходных соединений и отходов, содержащих РЗЭ

Содержание определяемого элемента	Lu_2O_3	CeO_2	Ниобаты РЗЭ	Отходы ММ	Соли РЗЭ	ГА и ТКФ
$n\cdot10^{-6}$ – $n\cdot10^{-5}$	12,0–17,3	13,0–18,0	12,6–17,6	12,4–17,7	12,6–18,4	7,8–10,4
$n\cdot10^{-4}$ – $n\cdot10^{-3}$	5,1–15,7	6,2–14,0	6,2–16,6	6,3–13,6	5,2–13,1	5,0–8,8
$n\cdot10^{-2}$ – 3,0	1,2–9,0	0,3–5,4	0,6–7,1	1,3–6,5	0,9–7,8	1,1–6,7

Проведено сравнение метрологических показателей разработанных методик и с ГОСТ 23862-79 для Lu_2O_3 и CeO_2. Выявлено, что нижняя граница диапазона определяемых содержаний элементов в разработанных методиках для большинства элементов находится в интервале $n\cdot10^{-6}$ – $n\cdot10^{-4}$ % масс., что существенно ниже, чем в ГОСТ 23862-79. Кроме того, удалось расширить перечень определяемых элементов, добавлены Al, Bi, Cd, Mg, Mo, Mn, Sb, Sn, Zn, Sc.

Контроль правильности результатов, полученных в работе, проведен сопоставлением с методами АЭС-ИСП и МС-ИСП; анализом образцов с известными значениями содержания аналитов. Разница между результатами не значима, что подтверждено проверкой по критерию Стьюдента. В разработанных методиках контроль правильности предусмотрен методом введено-найдено.

8. Результаты внедрения

Разработанные методики успешно внедрены в практику работы ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН для анализа ПМ и исходных соединений для их получения. Принято участие в разработке высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2 для получения кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем и образцов керамики $ErYYbNbO_7$; проведено определение Mg и Ni в твердом растворе $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$, используемом для адсорбции CO и CO_2; заместителей костной ткани на основе ГА и ТКФ. Методический подход, представленный в работе, применен для анализа наноразмерных феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, используемых в качестве материалов для интегральной оптики и магнитной микроэлектроники.

Выводы

1. Разработан подход к ДАЭА, основанный на исследовании кинетики испарения примесных элементов, закономерности изменения величины аналитического сигнала от состава плазмы дугового разряда и условий возбуждения пробы (параметров дугового разряда, формы электродов и характеристик носителя), что позволило выбрать условия проведения анализа, индивидуальные для каждого объекта, разработать способы уменьшения матричного влияния, повышения селективности и точности анализа, расширения границ определяемых содержаний.

2. Исследованы возможности сорбционного извлечения примесей (степень сорбции, перечень извлекаемых элементов) из матриц материалов, содержащих РЗЭ. Предложен и разработан способ группового извлечения примесей с последующим анализом в фазе сорбционного концентрата.

3. Предложен и разработан подход к определению примесей с предварительным сорбционным концентрированием и дуговым атомно-эмиссионным определением аналитов непосредственно в сорбционном концентрате для солей РЗЭ, отходов ММ (SmCo и NdFeB), ГА и ТКФ, содержащих РЗЭ. Показана эффективность извлечения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te полиаминотиоэфиром на основе этилендиамина (ЭД); извлечения РЗЭ 2-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)уксусной кислотой (ДТУК).

4. Разработаны и аттестованы методики прямого спектрального анализа:

– дугового атомно-эмиссионного определения Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в Lu_2O_3 и CeO_2 в диапазоне $1{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– дугового атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm в ниобатах РЗЭ ($ErYYbNbO_7$) в диапазоне $4{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %.

5. Разработаны и аттестованы методики химико-спектрального анализа:

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в гидратированных солях РЗЭ (хлориды и нитраты) в диапазоне $1{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения As, Bi, Cd, Cu, Mo, Sb, Se, Sn, Te в отходах ММ на основе РЗЭ (SmCo и NdFeB) в диапазоне $5{,}0\cdot10^{-6}$ – 1,0 масс. %;

– химико-атомно-эмиссионного определения Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb в ГА и ТКФ в диапазоне $4{,}0\cdot10^{-6}$ – 3,0 масс. %.

6. Разработанные методики метрологически аттестованы и внедрены в практику работы Центра коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов ИОНХ РАН, и апробированы как на объектах, аналогичных исследуемым в работе, так и для наноразмерных феррогранатов иттрия состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, твердого раствора $Ce_{0,9}(Mg,Ni)_{0,1}O_2$, керамики на основе ниобатов РЗЭ и других перспективных материалах.

Основные результаты изложены в следующих опубликованных работах

1. Кошель Е.С., **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксида лютеция // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – №. 2. – С. 70–83.
2. **Архипенко А.А.**, Кошель Е.С., Барановская В.Б. Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа оксида церия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 11. – С. 19–25.
3. Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., **Arkhipenko A.A.** Separation and Preconcentration of Impurities in Rare-Earth-Based Materials for Spectrometric Methods // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2022. – V. 63. – № 5. – P. 510–525
4. Барановская В.Б., Петрова К.В., Доронина М.С., Кошель Е.С., Короткова Н.А., **Архипенко А.А.** Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе // Аналитика. – 2022. – Т. 12. – № 4. – С. 268–279.
5. **Архипенко А.А.**, Доронина М.С., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С. S,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов // Журнал Аналитической Химии. – 2023. – Т. 78. – № 10. – С. 929–941.
6. **Архипенко А.А.**, Барановская В.Б., Иванов В.Н., Ксенофонтова Т.Д., Котцов С.Ю., Доронина М.С. Дуговое атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов после сорбционного извлечения из растворов, содержащих кальций и фосфор // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – № 11. – С. 5–16.
7. **Архипенко А.А.**, Дальнова Ю.С., Барановская В.Б., Доронина М.С., Петрова К.В., Короткова Н.А. Способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов в присутствии фторид-ионов. RU. Патент № 2824510. C1. 2024.

А также тезисы конференций, указанные в разделе «Апробация результатов».

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Барановской В.Б. за помощь в постановке задач, обсуждении результатов исследования, профессионализм и поддержку, проявленные на всех этапах работы; коллективу ЦКП ФМИ Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук за помощь в работе и безграничное терпение; Дальновой Ю.С. за синтез сорбентов и неоценимую помощь в работе с ними; коллегам из ИАСЦ АО «Гиредмет», ИОНХ РАН и ИМЕТ РАН за предоставленные образцы и помощь в интерпретации результатов.