

## Анализ вещества

УДК 543.423

### ПРЯМОЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ ИТТРИЯ, ГАДОЛИНИЯ И НЕОДИМА<sup>1</sup>

© Е. С. Кошель<sup>2,3</sup>, В. Б. Барановская<sup>2,3</sup>, Т. Ю. Губанова<sup>2</sup>

*Статья поступила 28 сентября 2015 г.*

Оценены аналитические возможности прямого дугового атомно-эмиссионного определения примесей в оксидах редкоземельных металлов ( $Y_2O_3$ ,  $Cd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ) с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Оптимизированы условия анализа и параметры спектрометра. Установлены пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний ряда редкоземельных элементов (Nd, Eu, Dy, Ho, Gd, Er, Tm, Yb, Y) в указанных оксидах. Разработана методика прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксидов иттрия, гадолиния и неодима на содержание редкоземельных примесей в диапазоне 0,001 – 0,1 % масс. с улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизированной методикой.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные металлы; иттрий; гадолиний; неодим.

Значение редкоземельных элементов непрерывно возрастает благодаря их широкому использованию, в том числе в производстве жаропрочных магнитных сплавов, сверхпроводников, лазеров, высокотемпературной керамики, высококачественного оптического стекла и др. [1 – 2], в связи с чем растет спрос на разделенные редкоземельные металлы высокой чистоты.

Анализ РЗМ является сложной задачей, особенно в части определения примесных РЗЭ, из-за сходства их физико-химических свойств. Поэтому требуется применение высокочувствительных, многоэлементных, селективных и точных методов. Для анализа РЗМ и их оксидов используют различные методы: от фотометрии и полярографии до рентгенофлуоресцентного и нейтронно-активационного анализа, однако чаще всего применяют атомно-эмиссионную и масс-

спектрометрию [3 – 7]. Большинство используемых методов, несмотря на удовлетворительную чувствительность, непригодны для прямого анализа РЗМ, требуют предварительного разделения и концентрирования, что усложняет процедуру анализа и может привести к возникновению ошибок.

Важная роль в контроле качества РЗМ принадлежит дуговому атомно-эмиссионному анализу (ДАЭА), нормативная база которого не обновлялась с 80-х годов прошлого века. Современное развитие метода связано с заменой спектрографов на компьютеризированные спектрометры с цифровой регистрацией излучения твердотельными детекторами, а также с использованием стабилизированных дуговых генераторов, вычислительной техники и программного обеспечения для управления оборудованием и обработки спектральной информации. В этой связи возникла аналитическая задача адаптации действующего ГОСТ [8], регламентирующего прямое атомно-эмиссионное определение примесей РЗЭ в редкоземельных металлах, применительно к многоканальному спектрометру высокого разрешения «Гранд-Экстра».

Спектрометр создан на основе новой нарезной неклассической вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 2400 штр./мм. Спектр регистрируют два анализатора МАЭС, каждый из которых содержит многокристальную сборку, блоки электронной регистрации и питания. Входная щель, вогнутая дифракционная решетка и чувствительные к излучению поверхности двух многокристальныхборок расположены на круге Роуланда диаметром 1 м. Сбор-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013 – 2020 гг. (№ К1-2014-026), при поддержке Российского научного фонда по проекту № 14-13-00897 (в части комбинирования методов химической диагностики исследуемых объектов), РФФИ по гранту 14-03-00688А (в части применения фундаментальных основ использования высокочистых неорганических веществ в метрологии химического анализа) и Минобрнауки по Соглашению № 14.576.21.0001 (в части разработки химических методов диагностического сопровождения технологии получения редкоземельных материалов).

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: e-koshel@list.ru

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.

ка с 12 линейками регистрирует спектр в диапазоне 190 – 350 нм, а сборка с 8 линейками — в диапазоне 385 – 470 нм [9].

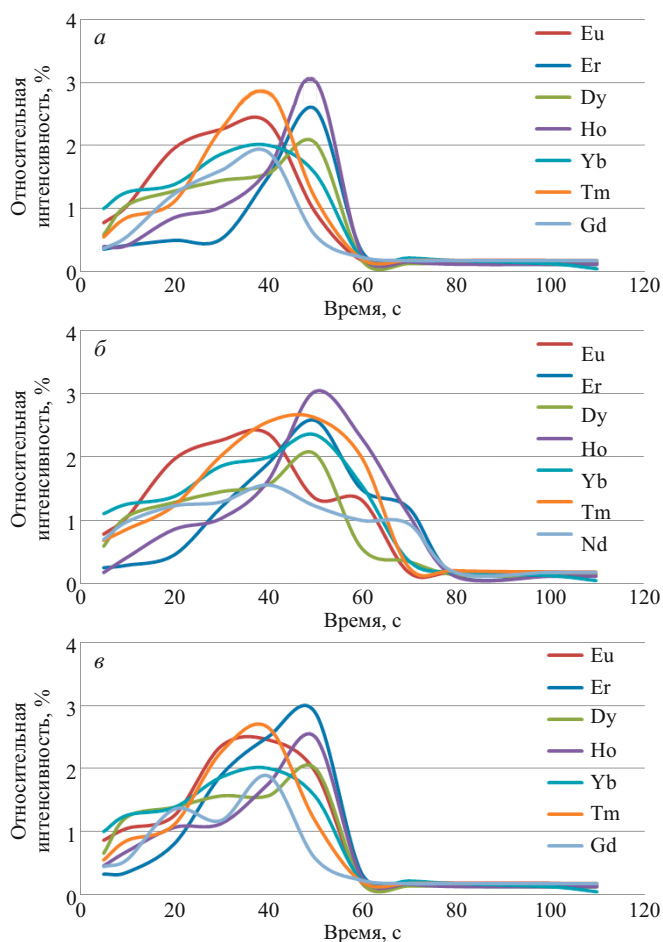
В качестве объектов исследования были выбраны оксиды иттрия, гадолиния и неодима.

**Выбор аналитических линий.** Число линий в спектрах испускания атомов и ионов РЗЭ может достигать десятков тысяч. Для выбора аналитических линий с учетом требуемой чувствительности определения и возможного присутствия спектральных наложений изучали спектры исследуемых оксидов в присутствии 0,1, 0,01 и 0,003 % примесей. Аналитические линии элементов, выбранные в результате проведенного эксперимента, приведены в табл. 1.

**Выбор условий анализа.** Наличие современного спектрометра высокого разрешения, мощного универсального генератора с электронной системой стабилизации разряда, а также возможности точной юстировки электродов и автоматического поддержания межэлектродного промежутка позволяет варьировать условия эксперимента. В качестве варьируемых параметров выбраны: масса навески, время экспозиции, сила тока, тип электрода и межэлектродное расстояние.

**Масса навески и время экспозиции.** Так как испарение оксидов редкоземельных металлов происходит нестабильно, их целесообразно смешивать с графитовым порошком и хлоридом натрия. Положительное действие носителя NaCl заключается в том, что он изменяет электрические и термические параметры плазмы дуги, а также увеличивает эффективное время пребывания возбужденных атомов в зоне разряда, уменьшая скорости диффузии и конвекционного переноса [10].

В результате проведенного эксперимента были изучены спектры при анализе навесок массой 15, 20, 25 мг, представляющих собой смесь чистого по определяемым примесям анализируемого оксида и образцов сравнения на графитовом порошке квалификации осч 8–4, содержащих  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-1}$  % масс. примесей оксидов РЗЭ. Соотношения масс чистого оксида РЗЭ и образца сравнения для навесок указанной массы составляли 1:2, 1:1 и 1:4 соответственно. С целью повышения интенсивности линий примесей навески содержали 5 % хлорида натрия, увеличение количества NaCl не приводит к дальнейшему росту интенсивности.



Кривые испарения примесей в  $Cd_2O_3$  (а),  $Nd_2O_3$  (б) и  $Y_2O_3$  (в)

Выявлено, что для всех исследуемых редкоземельных оксидов при массе навески 20 мг наблюдаются стабильное поведение разряда и хорошая воспроизводимость результатов определения всех примесей, чувствительность находится на уровне  $n \cdot 10^{-3}$  % масс.

Из кривых испарения, приведенных на рисунке, видно, что при анализе навески массой 20 мг все определяемые примеси полностью испаряются за 60 с при анализе оксидов иттрия и неодима, а в случае оксида гадолиния — за 80 с. В дальнейшем накоплении сигнала нет необходимости, так как это может привести к искажению результата из-за возрастающего влияния фона.

Таблица 1. Аналитические линии элементов

Объект анализа	Длина волны аналитической линии, нм								
	Nd	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
$Y_2O_3$	430,357	290,668	342,246	340,779	339,898	337,276	325,804	297,056	Основа
	424,737	272,777	335,048	343,437	342,534	326,479	326,664	303,111	
$Cd_2O_3$	399,468	290,668	Основа	338,503	345,600	337,276	313,126	328,937	430,963
		272,777		330,889	345,314	323,059	324,023	289,139	
$Nd_2O_3$	Основа	281,394	303,284	340,779	345,314	337,276	336,262	328,937	324,228
			310,050	338,503			313,126	289,138	319,561

*Тип электрода.* Исходя из свойств исследуемых объектов, использовали электроды марки осч 8 – 4, различающиеся формой, внутренним диаметром и глубиной кратера: электрод с внутренним диаметром 2 мм, глубиной кратера 5 мм, толщиной стенок 1 мм; электрод с шейкой с внутренним диаметром 4 мм и глубиной кратера 4,5 мм; электрод с внутренним диаметром 2 мм, глубиной кратера 3 мм, толщиной стенок 0,7 – 0,8 мм. Исходя из кривых испарения и полученных показателей чувствительности, было установлено, что использование электродов первого типа приводит к увеличению интенсивности линий, тщательная утрамбовка пробы в электрод позволяет избежать ее выброса в первые секунды горения дуги. Верхний электрод был заточен на конус. В этом случае разряд равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения.

*Сила тока и межэлектродное расстояние.* Для выбора оптимального значения силы тока сравнили интенсивности линий примесных компонентов и фона при режимах постоянного тока 10, 12, 15 и 20 А. Установлено, что для всех исследуемых объектов увеличение силы тока дуги приводит к возрастанию интен-

**Таблица 2.** Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний примесей РЗЭ в оксиде иттрия

Элемент	Нижняя граница определяемых содержаний, % масс.		Предел обнаружения, % масс.
	По стандартизованной методике [4]	По результатам данной работы	
Nd	0,005	0,001	0,00005
Eu	0,005	0,001	0,00008
Gd	0,005	0,001	0,0001
Dy	0,005	0,003	0,0001
Ho	0,005	0,003	0,00007
Er	0,005	0,001	0,0001
Tm	0,005	0,001	0,00004
Yb	0,005	0,001	0,0001

**Примечание:** относительное стандартное отклонение находится в интервале 10 – 20 %.

**Таблица 3.** Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний примесей РЗЭ в оксиде гадолиния

Элемент	Нижняя граница определяемых содержаний, % масс.		Предел обнаружения, % масс.
	По стандартизованной методике [4]	По результатам данной работы	
Nd	0,01	0,003	0,0001
Eu	0,01	0,003	0,00008
Dy	0,003	0,001	0,0005
Ho	0,003	0,001	0,0001
Er	0,003	0,001	0,00009
Tm	0,001	0,001	0,00005
Yb	0,001	0,001	0,00007
Y	0,003	0,001	0,0001

**Примечание:** относительное стандартное отклонение находится в интервале 10 – 20 %.

сивности линий. При силе тока 15 А наблюдается максимальное значение интенсивности линий примесных элементов при низком уровне фона, дальнейшее увеличение силы тока не приводит к усилению линий. С целью предотвращения выброса пробы в первые секунды горения дуги необходимо проводить предварительный обжиг пробы в течение 3 с при пониженных токах. Изменение межэлектродного расстояния в интервале 2 – 6 мм показало, что параметры газового разряда оптимальны при расстоянии 3 мм.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выбраны условия анализа оксидов иттрия, гадолиния и неодима, позволившие в большинстве случаев увеличить значение аналитического сигнала определяемых примесей, что является основным условием для снижения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний.

*Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний.* Пределы обнаружения примесей РЗЭ рассчитывали как утроенное стандартное отклонение десяти значений сигнала холостой пробы (чистого графита).

При расчете нижней границы определяемых содержаний по аналогичной формуле в качестве холостой пробы использовали смесь чистого по примесям анализируемого оксида графитового порошка квалификации осч 8 – 4 и хлорида натрия.

Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний примесей РЗЭ приведены в табл. 2 – 4.

Оценка найденных в рамках данной работы пределов обнаружения показывает, что метод ДАЭА с применением спектрометра «Гранд-Экстра» может быть успешно использован для определения редкоземельных примесей в редкоземельных оксидах с улучшением метрологических характеристик по сравнению со стандартизованной методикой.

*Приготовление образцов сравнения.* Каждый образец сравнения готовили непосредственно перед анализом, в определенном соотношении помещая в канал

**Таблица 4.** Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний примесей РЗЭ в оксиде неодима

Элемент	Нижняя граница определяемых содержаний, % масс.		Предел обнаружения, % масс.
	По стандартизованной методике [4]	По результатам данной работы	
Eu	0,05	0,003	0,00005
Gd	0,03	0,003	0,00008
Dy	0,03	0,01	0,0001
Ho	0,03	0,01	0,0001
Er	0,005	0,003	0,00007
Tm	0,01	0,003	0,0001
Yb	0,005	0,001	0,00004
Y	0,005	0,003	0,0001

**Примечание:** относительное стандартное отклонение находится в интервале 15 – 25 %.

**Таблица 5.** Результаты анализа оксида иттрия

Определяемый элемент	Содержание, % масс.	
	МС	ДАЭС
Nd	0,0045 ± 0,0012	0,0034 ± 0,0009
Eu	0,0015 ± 0,0003	0,0018 ± 0,0003
Gd	0,0023 ± 0,0007	0,0016 ± 0,0004
Dy	0,0100 ± 0,0019	0,0095 ± 0,0009
Ho	0,0040 ± 0,0005	0,0045 ± 0,0004
Er	0,0100 ± 0,0012	0,0098 ± 0,0004
Tm	0,0015 ± 0,0005	0,0011 ± 0,0003
Yb	0,0050 ± 0,0015	0,0065 ± 0,0011

**Таблица 6.** Результаты анализа оксида гадолиния

Определяемый элемент	Содержание, % масс.	
	МС	ДАЭС
Nd	0,018 ± 0,005	0,0250 ± 0,0019
Eu	0,0025 ± 0,0005	0,0030 ± 0,0006
Dy	0,0040 ± 0,0012	0,0031 ± 0,0006
Ho	0,0033 ± 0,0005	0,0039 ± 0,0003
Er	0,0043 ± 0,0012	0,0039 ± 0,0005
Tm	0,0050 ± 0,0009	0,0042 ± 0,0007
Yb	0,0045 ± 0,0011	0,0030 ± 0,0006
Y	0,0018 ± 0,0005	0,0012 ± 0,0002

графитового электрода образец сравнения на порошковом графите (ОСГП), хлорид натрия и оксид РЗМ, чистый по определяемым примесям.

ОСГП1 – ОСГП5 (0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 % масс.) готовили последовательным разбавлением основного ОСГП (содержащего по 1 % Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) графитовым порошком квалификации ОСЧ 8 – 4.

С целью оценки правильности получаемых результатов ДАЭА пробы оксидов иттрия, гадолиния и неодима предварительно проанализировали по аттестованной методике методом искровой масс-спектрометрии (табл. 5 – 7).

Из данных табл. 5 – 7 можно сделать вывод, что различия между полученными разными методами результатами анализа оксидов иттрия, гадолиния и неодима статистически незначимы.

Изучение нормативной базы ДАЭА исследуемых редкоземельных металлов показало, что метрологическое обеспечение стандартизованных методик представлено в действующей нормативной документации (НД) только показателями допустимого расхождения результатов анализа  $d$  (для оценки повторяемости по-

**Таблица 7.** Результаты анализа оксида неодима

Определяемый элемент	Содержание, % масс.	
	МС	ДАЭС
Eu	0,080 ± 0,009	0,077 ± 0,005
Dy	0,050 ± 0,005	0,061 ± 0,006
Ho	0,030 ± 0,008	0,041 ± 0,007
Er	0,0095 ± 0,0012	0,0089 ± 0,0009
Tm	0,035 ± 0,006	0,029 ± 0,005
Yb	0,005 ± 0,001	0,0065 ± 0,0018
Y	0,095 ± 0,009	0,130 ± 0,008

лученных результатов параллельных определений) и  $D$  (при контроле воспроизводимости параллельных определений). При этом современные методики измерений должны соответствовать по номенклатуре метрологических показателей ГОСТ Р 5725 [11 – 16], ГОСТ Р 8.563 [17], РМГ 61 [18].

Действующая НД регламентирует наличие в методиках следующих метрологических характеристик: стандартные отклонения повторяемости ( $S_r$ ), промежуточной прецизионности [ $S_{I(TO)}$ ], пределы повторяе-

**Таблица 8.** Метрологические характеристики методики анализа оксида иттрия

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$r$	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$	$\pm\Delta$
Nd, Eu, Gd, Er, Tm, Yb	0,001	0,0002	0,0006	0,0003	0,0009	0,0005
	0,01	0,002	0,005	0,0018	0,006	0,004
	0,1	0,01	0,04	0,02	0,05	0,03
Dy, Ho	0,003	0,0004	0,0015	0,0005	0,0017	0,0012
	0,01	0,0017	0,006	0,0022	0,007	0,004
	0,1	0,02	0,04	0,02	0,05	0,03

**Таблица 9.** Метрологические характеристики методики анализа оксида гадолиния

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$r$	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$	$\pm\Delta$
Nd, Eu	0,003	0,0004	0,0013	0,0006	0,0019	0,0012
	0,01	0,002	0,005	0,002	0,006	0,004
	0,1	0,01	0,04	0,02	0,05	0,03
Er, Tm, Yb, Y, Dy, Ho	0,001	0,0002	0,0007	0,0003	0,0009	0,0006
	0,01	0,002	0,005	0,002	0,006	0,003
	0,1	0,01	0,03	0,01	0,04	0,03



Таблица 10. Метрологические характеристики методики анализа оксида неодима

Определяемый элемент	Массовая доля, %	$S_r$	$r$	$S_{I(ТО)}$	$I(ТО)$	$\pm\Delta$
Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Y	0,003	0,0005	0,0017	0,0007	0,0024	0,0015
	0,01	0,002	0,005	0,002	0,006	0,003
	0,1	0,01	0,05	0,02	0,06	0,04
Dy, Ho	0,01	0,002	0,006	0,002	0,007	0,004
	0,1	0,02	0,05	0,02	0,06	0,04

мости ( $r$ ), промежуточной прецизионности [ $I(ТО)$ ], предел абсолютной погрешности результатов анализа  $\Delta$  (границы интервала, в котором погрешность измерений находится с вероятностью  $P = 0,95$ ). Рассчитанные метрологические характеристики представлены в табл. 8 – 10.

Таким образом, при использовании спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» были подобраны условия определения примесей РЗЭ в редкоземельных оксидах, позволившие добиться снижения пределов обнаружения и нижних границ определяемых содержаний. Разработана методика прямого дугового атомно-эмиссионного определения 0,001 – 0,1 % примесей РЗЭ в оксидах иттрия, гадолиния и неодима с улучшенными метрологическими характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г. А., Тананаев И. Г. Положение редкоземельных металлов в Периодической таблице Д. И. Менделеева / Цветные металлы. 2012. № 3. С. 24 – 31.
2. Сарычев Г. А., Косынкин В. Д., Глебов В. А. Ключевые элементы модернизации / Цветные металлы. 2011. № 4. С. 38 – 44.
3. Горбатенко А. А., Ревина Е. И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 4. С. 5 – 11.
4. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / J. Anal. Atom. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2373 – 2390.
5. Djingova R., Mihaylova V., Lyubomirova V., Tsalev D. L. Multi-element Analytical Spectroscopy in Plant Ionomics Research / Appl. Spectrosc. Rev. 2013. Vol. 48. P. 384 – 424.
6. Beauchemin D. Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry / Mass Spectrom. Rev. 2010. Vol. 29. P. 560 – 592.
7. Wu S., Hu C., He M., et al. Capillary microextraction combined with fluorinating assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace lanthanum, europium, dysprosium and yttrium in human hair / Talanta. 2013. Vol. 115. P. 342 – 348.
8. ГОСТ 23862.2–79. Редкоземельные металлы и их окиси. Прямой спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов. — М.: Стандартинформ, 2003.
9. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
10. Карякин А. В., Аникина Л. И., Лактионова Н. В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. С. 38 – 45.
11. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
12. 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. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
13. ГОСТ Р ИСО 5725-3–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные

показатели прецизионности стандартного метода измерений. — М.: Изд-во стандартов, 2002.

14. ГОСТ Р ИСО 5725-4–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
15. ГОСТ Р ИСО 5725-5–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
16. ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. — М.: Изд-во стандартов, 2002.
17. ГОСТ Р 8.563–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. — М.: Стандартинформ, 2010.
18. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методики количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2012.

## REFERENCES

1. Sarychev G. A., Tananaev I. G. Polozhenie redkozemel'nykh metallov v Periodicheskoi tablitsе D. I. Mendeleeva [The situation of rare earth metals in the Periodic table of D. I. Mendeleev] / Tsvet. Metally. 2012. N 3. P. 24 – 31 [in Russian].
2. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. Klyuchevye elementy modernizatsii [Key elements of modernization] / Tsvet. Metally. 2011. N 4. P. 38 – 44.
3. Gorbatenko A. A., Revina E. I. Instrumental'nye metody opredeleniya redkozemel'nykh elementov [Instrumental Methods for Determination of the Rare Earth Elements (review)] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 4. P. 5 – 11 [in Russian].
4. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / J. Anal. Atom. Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2373 – 2390.
5. Djingova R., Mihaylova V., Lyubomirova V., Tsalev D. L. Multielement Analytical Spectroscopy in Plant Ionomics Research / Appl. Spectrosc. Rev. 2013. Vol. 48. P. 384 – 424.
6. Beauchemin D. Environmental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry / Mass Spectrom. Rev. 2010. Vol. 29. P. 560 – 592.
7. Wu S., Hu C., He M., et al. Capillary microextraction combined with fluorinating assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace lanthanum, europium, dysprosium and yttrium in human hair / Talanta. 2013. Vol. 115. P. 342 – 348.
8. State Standard GOST 23862.2–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Pryamoi spektral'nyi metod opredeleniya primesei okisei redkozemel'nykh elementov [The rare earth metals and their oxides. Direct spectral method of determination of impurities of oxides of rare earth elements]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].
9. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAES [New Multichannel Optical Spectrometers Based on MAES Analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
10. Karyakin A. V., Anikina L. I., Laktionova N. V. Spektral'nyi analiz redkozemel'nykh okislov [Spectral analysis of rare-earth oxides]. — Moscow: Nauka, 1974. P. 38 – 45 [in Russian].
11. State Standard GOST R ISO 5725-1–2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 1. Osnovnye polo-

- zheniya i opredeleniya [Basic terms and definitions]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
12. State Standard GOST R ISO 5725-2-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 2. Isnovnoi metod opredeleniya povtoryaemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmerenii [The primary method of determining the repeatability and reproducibility of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
  13. State Standard GOST R ISO 5725-3-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 3. Promezhutochnye pokazateli pretsizionnosti standartnogo metoda izmerenii [Intermediate measures of the precision standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
  14. State Standard GOST R ISO 5725-4-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 4. Osnovnye metody opredeleniya pravil'nosti standartnogo metoda izmerenii [Basic methods for determining the correctness of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
  15. State Standard GOST R ISO 5725-5-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 5. Al'ternativnye metody opredeleniya pretsizionnosti standartnogo metoda izmerenii [Alternative methods of determining the precision of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
  16. State Standard GOST R ISO 5725-6-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 6. Ispol'zovanie znachenii tochnosti na praktike [Using of accuracy values in practice]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
  17. State Standard GOST 8.563-2009. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Metodiki (metody) izmerenii [State system for ensuring the uniformity of measurements. Techniques (methods)]. — Moscow: Standartinform, 2010 [in Russian].
  18. RMG 61-2010. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of precision, accuracy, precision methods of quantitative chemical analysis. Methods of assessment]. — Moscow: Standartinform, 2012 [in Russian].

УДК 543.613:669.2:53.089.68

## ОБЕСПЕЧЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ<sup>1</sup>

© С. В. Медведевских<sup>2</sup>, М. Ю. Медведевских<sup>2</sup>, А. С. Сергеева<sup>2</sup>, Ю. А. Карпов<sup>3</sup>

*Статья поступила 25 сентября 2015 г.*

Рассмотрена проблема определения воды при создании чистых веществ и новых функциональных материалов, характеризующихся низким влагосодержанием. Представлены состав, метрологические характеристики и перспективы применения Государственного первичного эталона единицы массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013. Приведены примеры разработки методик анализа, основанных на термogravиметрических и химических методах.

**Ключевые слова:** чистые вещества; функциональные материалы; содержание воды; эталон; массовая доля; вещества низкого влагосодержания.

Создание высокочистых веществ и новых материалов, в том числе на основе редких металлов, их соединений и сплавов, для стратегически важных областей применения (атомной энергетики, электронной промышленности, приборостроения, авиационно-космического машиностроения, оборонной промышленности) является одним из основных направлений научно-технического прогресса. На стадии разработки и в процессе производства высокочистых веществ необ-

ходимо обеспечить определение не только основного вещества, но и всех содержащихся примесных компонентов. Одной из основных примесей, оказывающих крайне негативное воздействие как на физические, так и на эксплуатационные свойства создаваемых материалов, является вода. Более того, следует отметить, что указанные материалы характеризуются крайне низким содержанием воды. Современные требования к прослеживаемости, сопоставимости и совместимости результатов [1] при анализе инструментальными физико-химическими методами (в том числе, и при анализе на примеси, включая воду) предусматривают привлечение либо стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью, либо первичных методов [2], либо государственных первичных эталонов единиц величин [3].

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ по проекту № 14-13-00897.

<sup>2</sup> Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lab241@uniim.ru

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: karpov@giredmet.ru