

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-4-16-21

УДК (UDC) 543.42

АНАЛИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Ирина Валентиновна Глинская¹, Анна Эдуардовна Теселкина¹,
Татьяна Юрьевна Алексеева², Роман Юрьевич Куфтырев³

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: ira.glinskaya.55@mail.ru

² ООО «АНСЕРТЭКО», Москва, Россия; e-mail: ansertek@gmail.com

³ ООО «ЗТК», Московская область, г. Апрелевка, Россия; e-mail: info@techceram.ru

Статья поступила 13 октября 2017 г.

Описана методика определения алюминия, гафния, железа, иттрия, кальция, магния и титана в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Изучены условия разложения двух модификаций анализируемого материала — необожженного и подвергнутого стабилизирующему обжигу. Найдено, что необожженный диоксид циркония хорошо растворяется в серной кислоте, а переведение в раствор обожженного образца возможно только при сплавлении с пиросульфатом или бифторидом калия, однако применение этих реагентов приводит к высоким значениям поправки контрольного опыта для микропримесей (на уровне десятых и сотых долей %). В связи с этим изучили возможность переведения обожженного образца в раствор смесью кислот в условиях микроволнового разложения, варьируя качественный и количественный состав смеси, температуру проведения реакции, время достижения и поддержания требуемой температуры. Установлено, что разложение в смеси фтороводородной и серной кислот (2:1) в микроволновой системе при ступенчатом нагреве реакционной смеси обеспечивает количественное растворение обожженного образца и достаточно низкие значения поправки контрольного опыта для микропримесей. Аналитические линии выбирали с учетом их относительной интенсивности и возможных спектральных наложений линий матричных элементов при анализе модельных растворов, содержащих 1,3 мг/см³ Zr, 0,2 мг/см³ Y и от 0,2 до 20 мкг/см³ примесей. В результате были выбраны следующие аналитические линии: Al II 167,079 нм и Al I 308,215 нм; Ca II 184,006 нм и 393,366 нм; Fe II 238,204 нм; Mg II 279,553 нм, Ti II 334,941 нм, Y II 371,030 нм и Hf II 232,247 нм. Разработанная методика анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом АЭС-ИСП позволяет одновременно определять алюминий, железо, магний и титан в диапазоне содержаний 0,01 – 1,0 %, кальций — 0,02 – 1,0 %, гафний — 0,1 – 5,0 % и иттрий — 2,0 – 15 % с относительным стандартным отклонением 6 – 30 % отн. (Al, Fe, Mg, Ti, Ca), 2 – 7 % отн. (Hf) и 2 – 4 % отн. (Y). Правильность методики подтверждена методом «введено – найдено».

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия; микроволновая пробоподготовка; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

THE ANALYSIS OF ZIRCONIUM DIOXIDE STABILIZED WITH YTTRIUM OXIDE BY ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Irina Valentinovna Glinskaya, Anna Eduardovna Teselkina,
Tat'yana Yur'evna Alekseeva, and Roman Yur'evich Kuftyrev

Submitted October 13, 2017.

A method of aluminum, hafnium, iron, yttrium, calcium, magnesium, and titanium determination in yttria-stabilized zirconia (YSZ) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is described. Conditions for the decomposition of two modifications of the analyzed material — unburned and subjected to stabilizing firing — were studied. It was found that the unburnt zirconia dissolves well in sulfuric acid, and the conversion to the solution of the burnt sample is possible only with fusion with potassium pyrosulfate or potassium biferuoride, but using of these reagents leads to high values of the control experiment correction for trace impurities (at the level of tenths and hundredths of a percent). In this connection, we studied the possibility of acid dissolution of a burnt sample

under microwave decomposition, varying the qualitative and quantitative composition of the acid mixture, the reaction temperature, the time to reach and to maintain the required temperature. It was found that the decomposition in the mixture of hydrofluoric and sulfuric acids (2:1) in the microwave system with stepwise heating of the reaction mixture ensures quantitative dissolution of the burnt sample and sufficiently low values of the control experiment correction for microimpurities. The analytical lines were chosen taking into account their relative intensity, possible spectral overlaps, and the matrix effect in the analysis of model solutions containing 1.3 mg/cm³ Zr, 0.2 mg/cm³ Y and from 0.2 to 20 mg/cm³ impurities. As a result, the following analytical lines were chosen: Al II 167.079 nm and Al I 308.215 nm; Ca II 184.006 nm and 393.366 nm; Fe II 238.204 nm; Mg II 279.553 nm, Ti II 334.941 nm, Y II 371.030 nm and Hf II 232.247 nm. The developed method for the analysis of yttria-stabilized zirconia (YSZ) by the ICP-AES allows simultaneously determining aluminum, iron, magnesium and titanium in the range of 0.01 – 1.0%, calcium — 0.02 – 1.0%, hafnium — 0.1 – 5.0% and yttrium — 2.0 – 15% with a % rel. (Y). The correctness of the method is confirmed by the standard addition technique.

Keywords: zirconium dioxide, stabilized by yttrium dioxide; microwave sample preparation; Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, применяют при создании конструкционных материалов, инструментов для обработки металлов давлением, в качестве теплозащитных покрытий при плазменном напылении в производстве деталей и узлов газотурбинных двигателей.

Содержание оксида иттрия в стабилизированном диоксиде циркония (от 4 до 17 %) регламентировано в зависимости от области применения, кроме того, лимитировано содержание оксида гафния (от 0,1 до 6,0 %) и примесных элементов — алюминия, железа, кальция, магния и титана (0,01 – 0,3 %) (ТУ 342–2000. Диоксид циркония для плазменного напыления покрытий; ТУ 344 – 2000. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия). Существующие методики анализа материалов на основе диоксида циркония, в частности, цирконийсодержащих огнеупоров, устанавливают комплексонометрические, фотометрические и атомно-абсорбционные методы индивидуального определения оксидов алюминия (от 0,5 до 30 %), железа (от 0,01 до 2,5 %), иттрия (от 5,0 до 25 %), кальция (от 0,1 до 35 %), магния (от 0,2 до 10 %) и титана (от 0,05 до 3,0 %), что не позволяет одновременно определять данные примеси [1 – 6]. Кроме того, чувствительность данных методик недостаточна для определения примесей алюминия, кальция, магния и титана на требуемом уровне содержаний — от 0,01 – 0,02 %. Методика атомно-эмиссионного анализа, основанная на возбуждении спектра в конденсированной искре или дуге постоянного или переменного тока и его фотографической регистрации [7], не использует в полной мере возможности многоэлементного спектрального метода анализа, так как распространяется только на один компонент — оксид гафния (от 0,1 до 3,0 %). В работе [8] представлены результаты разработки методики атомно-эмиссионного определения магния и иттрия в материалах на основе диокси-

да циркония с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров. Для устранения матричного влияния циркония на аналитические сигналы примесей применяли буферные смеси, состоящие из графитового порошка и оксидов металлов. Показано, что примесь магния наиболее достоверно определяется в присутствии оксида кадмия, а примесь иттрия — в присутствии оксида свинца. Следовательно, и в этом случае методики являются одноэлементными. Таким образом, применение вышеуказанных методов делает анализ материалов на основе диоксида циркония длительным, трудоемким и не позволяет определять микропримеси на требуемом уровне.

Цель настоящей работы — разработка методики одновременного определения алюминия, гафния железа, иттрия кальция, магния и титана в диоксиде циркония, стабилизированном оксидом иттрия. Необходимость контроля качества данного материала по содержанию нескольких регламентируемых элементов определила выбор атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) как многоэлементного, прецизионного и не требующего наличия адекватных стандартных образцов метода анализа.

Для анализа методом АЭС-ИСП анализируемый объект необходимо перевести в раствор. Основной компонент — диоксид циркония — не растворяется в большинстве кислот, кроме серной, и для его разложения в основном применяют сплавление с различными плавнями [9]. Задачу разложения диоксида циркония усложняет то, что он может существовать в двух модификациях, переходящих одна в другую в интервале температур 1000 – 1200 °С. В результате этого происходит переход от моноклинной кристаллической решетки к кубической, характеризующейся более высокой химической устойчивостью. Поэтому в данной работе особое внимание было

уделено разработке способа разложения, который обеспечил бы полное растворение стабилизированного диоксида циркония и минимальное значение поправки контрольного опыта при определении примесных элементов. Кроме того, для последующего анализа методом АЭС-ИСП желательно, чтобы содержание солей в растворе пробы было минимальным, и это также следует учитывать при выборе способа перевода анализируемой пробы в раствор.

В качестве объектов исследования выбраны два образца диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, различной модификации — образец № 1 (необожженный) и образец № 2 (подвергнутый стабилизирующему обжигу).

В работе использовали серную, хлороводородную (осч) и фтороводородную (хч) кислоты; пиросульфат калия и бифторид калия (ч).

Исзуемые объекты анализировали с использованием спектрометра iCAP 6300 (Thermo Electron Corporation, США) с радиальным наблюдением плазмы. Оптимизированная конструкция спектрометра обеспечивает одновременное измерение интенсивности любых аналитических линий в диапазоне от 166 до 847 нм. Прибор оснащен современным полупроводниковым твердотельным детектором с высокими чувствительностью и разрешением (устройство с инъекцией заряда — CID) и мощной высокоэффективной оптической системой (оптическая система эшелле), которая позволяет использовать более высокие спектральные порядки, благодаря чему разрешение на длине волны 200 нм составляет 7 пм при сохранении достаточной светосилы прибора. Параметры работы спектрометра: мощность генератора — 1200 Вт; распылительный поток аргона — 0,7 л/мин; плазмообразующий (охлаждающий) поток аргона — 12 л/мин; вспомогательный поток аргона — 0,5 л/мин; высота наблюдения спектра — 12 мм над верхним витком индуктора. Управление спектрометром осуществляется компьютерной программой ITEVA.

Выбор аналитических линий осуществляли с учетом их относительной интенсивности и возможных спектральных наложений линий матричных элементов. В соответствии с требованиями к чистоте стабилизированного диоксида циркония содержание оксидов алюминия, железа, кальция, магния и титана не должно превышать 0,01 – 0,3 %. Определение таких низких содержаний методом АЭС-ИСП возможно только при небольшом разбавлении пробы, т.е. в присутствии высоких концентраций матричных компонентов. Для выбора аналитических линий и изучения матричного эффекта анализировали растворы, содержащие 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия (что соответствует 2 мг/см³ стабилизирован-

ного оксида циркония), без примесных элементов и в присутствии от 0,2 до 20 мг/см³ примесей. Для приготовления модельных растворов использовали стандартные образцы состава растворов матричных и примесных элементов (ГСО). В результате были выбраны следующие аналитические линии, свободные от спектральных наложений: Al II 167,079 нм и Al I 308,215 нм; Ca II 184,006 и 393,366 нм; Fe II 238,204 нм; Mg II 279,553 нм и Ti II 334,941 нм. Эксперименты показали, что в присутствии макрокомпонентов происходит значительное подавление интенсивностей аналитических линий железа, магния и титана (до 8 – 15 %), поэтому градуировочные растворы для одновременного определения алюминия, железа, кальция, магния и титана готовили на фоне 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия.

Определение иттрия на уровне процентов и гафния на уровне десятых долей процента в стабилизированном диоксиде циркония возможно при использовании более разбавленных растворов. По результатам анализа раствора циркония с концентрацией 0,13 мг/см³ и раствора, содержащего 0,13 мг/см³ циркония, 10 мг/см³ иттрия и 2 мг/см³ гафния, были выбраны линии Y II 371,030 нм и Hf II 232,247 нм, свободные как от спектральных наложений, так и от матричного эффекта циркония, что позволило в дальнейшем использовать для градуировки спектрометра чистые растворы этих элементов. Предварительно была изучена возможность растворения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в серной кислоте. Для этого помещали по 0,1 г исследуемых образцов в стеклоуглеродные тигли и нагревали с 2 – 3 см³ концентрированной серной кислоты. Эксперименты показали, что образец № 1 (необожженный) хорошо растворяется в серной кислоте после 1,5 – 2 ч нагревания, тогда как образец № 2 (обожженный) практически не растворяется и через 7 – 8 ч, причем даже при добавлении фтороводородной кислоты или бифторида калия. Поэтому последующие эксперименты проводили с образцом № 2.

Для разложения диоксида циркония обычно применяют сплавление с пиросульфатом или бифторидом калия [9]. В настоящей работе эти реагенты были использованы для разложения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Сплавление с пиросульфатом калия проводили в тиглях из кварца при 900° С, с бифторидом калия — в тиглях из стеклоуглерода при 650 °С или платины при 800 °С. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г помещали в тигель и смешивали с 2 г плавня, далее нагревали в муфельной печи до требуемой температуры и выдерживали при этой температуре в течение

5 мин. После охлаждения выщелачивали плав 10 см³ хлороводородной кислоты, разбавленной в объемном отношении 1:1 (при сплавлении с пиросульфатом калия), или 5 см³ серной кислоты, разбавленной в объемном отношении 1:1 (при сплавлении с бифторидом калия), переводили раствор в полипропиленовую колбу вместимостью 50 см³ и доводили его объем до метки деионизованной водой. В полученном исходном растворе определяли примеси алюминия, железа, кальция, магния и титана. Для определения иттрия и гафния исходный раствор разбавляли в 10 раз деионизованной водой. Одновременно с приготовлением растворов анализируемой пробы готовили растворы контрольного опыта для учета содержания определяемых элементов в реактивах: выполняли все вышеуказанные операции без добавления анализируемой пробы. Подготовленные таким способом растворы анализировали с использованием спектрометра при приведенных выше условиях, измеряя интенсивность выбранных аналитических линий.

Эксперименты показали, что в результате сплавления проба полностью растворяется как при использовании в качестве плавня пиросульфата калия, так и бифторида калия. Однако применение этих реагентов приводит к высоким значениям поправки контрольного опыта для алюминия, железа, кальция, магния и титана на уровне десятых и сотых долей %, что не позволяет достичь требуемых нижних границ определяемых содержаний этих элементов. Таким образом, разложение стабилизированного диоксида циркония сплавлением можно применять только для определения в нем иттрия и гафния.

В целях достижения количественного растворения анализируемой пробы и снижения поправки контрольного опыта для микропримесей были проведены эксперименты по кислотному растворению образца № 2, подвергнутого стабилизирующему обжигу, в условиях микроволнового разложения. Для такой пробоподготовки использовали лабораторную микроволновую систему MARS 6 (CEM Corporation, США) с датчиком контроля температуры MTS-300 Plus и датчиком контроля давления ESP-1500 Plus. Разложение проб проводили в закрытых фторопластовых сосудах EasyPrep Plus вместимостью 100 см³, рассчитанных на максимальную температуру 300 °C и максимальное давление 54 атм.

При разработке методики микроволнового вскрытия диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, варьировали качественный и количественный состав смеси кислот для разложения, температуру проведения реакции, время достижения и поддержания требуемой температуры. Навеску анализируемой пробы массой 0,1 г

помещали на дно сосуда EasyPrep Plus и растворяли в условиях микроволнового нагрева либо проводя разложение в несколько этапов, последовательно нагревая сначала в присутствии фтороводородной кислоты, затем добавляя серную и на последнем этапе — хлороводородную кислоту, либо сразу в смеси концентрированных фтороводородной и серной кислот.

Наилучшие результаты достигнуты при использовании 3 см³ смеси фтороводородной и серной кислот (2:1) при ступенчатом нагреве реакционной смеси по температурной программе разложения, указанной в табл. 1.

В этих условиях происходит разложение анализируемой пробы с образованием осадка труднорастворимых фторидов алюминия, иттрия, кальция и магния. По окончании разложения сосуда охлаждали до комнатной температуры, растворы с осадками количественно переносили в тигли из стеклоглассера 50 см³ хлороводородной кислоты (1:99) и 20 см³ деионизованной воды. Содержимое тиглей нагревали до полной отгонки паров фтороводородной кислоты и появления паров серной кислоты, так как присутствие фторид-ионов нежелательно при последующем распылении анализируемых растворов в плазму спектрометра. Для перевода труднорастворимых фторидов алюминия, иттрия, кальция и магния в растворимые хлориды в тигли после охлаждения добавляли по 2 см³ концентрированной хлороводородной кислоты и нагревали до полного растворения осадков. Растворы переносили в полипропиленовые колбы вместимостью 50 см³, доводили объем раствора до метки деионизованной водой и разбавляли в 10 раз хлороводородной кислотой (1:19). Параллельно проводили контрольные опыты для учета содержания определяемых элементов в реактивах.

Неразбавленные (исходные) растворы анализировали на содержание алюминия, железа, кальция, магния и титана, используя для градуировки спектрометра растворы, содержащие по 2,10 и 20 мкг/см³ каждого определяемого элемента в присутствии 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия. В качестве «нулевого» использовали раствор, содержащий 1,3 мг/см³ циркония и 0,2 мг/см³ иттрия без примесных элементов. В разбавленных растворах определяли иттрий и гафний, используя для градуировки,

Таблица 1. Параметры микроволнового разложения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

Стадия	Температура разложения, °C	Время подъема температуры, мин	Время удержания температуры, мин
1	150	15	20
2	220	15	40

Таблица 2. Результаты анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ($n = 10$; $P = 0,95$)

Образец	Содержание $\bar{X} \pm \Delta$, % масс.						
	Al	Ca	Fe	Hf	Mg	Ti	Y
№ 1 (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, необожженный)	$0,013 \pm 0,006$	$<0,02$	$<0,01$	$1,54 \pm 0,13$	$<0,01$	$<0,01$	$7,14 \pm 0,36$
№ 2 (диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обожженный)	$0,010 \pm 0,006$	$<0,02$	$<0,01$	$1,46 \pm 0,13$	$<0,01$	$<0,01$	$7,45 \pm 0,37$

Таблица 3. Результаты проверки правильности анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, методом «введено – найдено» ($n = 10$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Образец № 1 (необожженный)		Образец № 2, (обоженный)	
	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	Введено, % масс.	Найдено, % масс.
Al	0,10	$0,098 \pm 0,038$	0,50	$0,48 \pm 0,07$
	0,02	$0,021 \pm 0,015$	0,05	$0,049 \pm 0,018$
Ca	0,10	$0,099 \pm 0,030$	0,50	$0,49 \pm 0,07$
	0,01	$0,019 \pm 0,013$	0,05	$0,050 \pm 0,020$
Fe	0,10	$0,10 \pm 0,03$	0,50	$0,50 \pm 0,06$
	0,02	$0,020 \pm 0,010$	0,05	$0,048 \pm 0,017$
Hf	2,0	$1,95 \pm 0,15$	3,0	$2,97 \pm 0,18$
	3,0	$3,02 \pm 0,19$	2,0	$1,98 \pm 0,15$
Mg	0,10	$0,10 \pm 0,03$	0,50	$0,50 \pm 0,06$
	0,02	$0,018 \pm 0,010$	0,05	$0,049 \pm 0,018$
Ti	0,10	$0,099 \pm 0,030$	0,50	$0,49 \pm 0,07$
	0,02	$0,019 \pm 0,010$	0,05	$0,050 \pm 0,017$
Y	5,0	$4,97 \pm 0,52$	7,0	$6,97 \pm 0,59$
	7,0	$6,95 \pm 0,56$	5,0	$4,98 \pm 0,51$

соответственно, чистые растворы иттрия с концентрацией 10, 20 и 30 мкг/см³, гафния с концентрацией 1,5 и 10 мкг/см³ и в качестве «нулевого раствора» — хлороводородную кислоту, разбавленную в объемном отношении 1:19.

Проведенные эксперименты показали, что обработка обожженного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, смесью кислот с применением микроволнового нагрева позволяет полностью перевести анализируемую пробу в раствор. При этом существенно снизились значения поправки контрольного опыта — до тысячных долей %, что позволило достичь требуемых нижних границ определяемых содержаний микропримесей: для алюминия, железа, магния и титана — 0,01 % масс., для кальция — 0,02 % масс. Нижние границы определяемых содержаний рассчитывали по 6S-критерию, где S — стандартное отклонение поправки контрольного опыта.

На основании проведенных исследований была разработана методика атомно-эмиссионно-

го с индуктивно-связанной плазмой анализа диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволяющая одновременно определять алюминий, железо, магний и титан в диапазоне содержаний 0,01 – 1,0 %, кальций — 0,02 – 1,0 %, гафний — 0,1 – 5,0 % и иттрий — 2,0 – 15 %. Диапазоны определяемых содержаний гафния и иттрия соответствуют требованиям технических условий на стабилизированный диоксид циркония. По разработанной методике были проанализированы образцы необожженного и обожженного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Правильность полученных результатов проверяли методом «введено – найдено». Результаты анализа проб с добавками представлены в табл. 3.

Значимость оценки систематической погрешности методики анализа проверяли по t -критерию согласно РМГ 61–2010 [10]. Установлено, что для всех определяемых элементов оценки математического ожидания систематической погрешности θ незначимы на фоне случайного разброса, так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, что свидетельствует о правильности методики анализа.

Относительное стандартное отклонение при определении микропримесей алюминия, железа, магния, титана и кальция составляет 6 – 30 % отн., гафния — 2 – 8 % отн. и иттрия — 2 – 4 % отн.

Таким образом, в результате исследований была решена задача разложения химически устойчивого диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, независимо от его модификации. Предлагаемый способ разложения обеспечивает полное переведение пробы в раствор и минимальное значение поправки контрольного опыта при определении примесных элементов. Последующий анализ раствора пробы методом АЭС-ИСП позволяет проводить одновременное определение макро- и микрокомпонентов в анализируемом материале, что существенно сокращает время проведения анализа, а также расход реактивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 13997.7–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси алюминия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 9 с.
2. ГОСТ 13997.5–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси железа. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 7 с.
3. ГОСТ 13997.10–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси иттрия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 6 с.
4. ГОСТ 13997.8–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси кальция. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 9 с.
5. ГОСТ 13997.9–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси магния. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 7 с.
6. ГОСТ 13997.6–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения окиси титана. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 6 с.
7. ГОСТ 13997–68. Циркония двуокись (техническая), цирконный концентрат и огнеупоры на их основе. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов, 1975. — 60 с.
8. **Отмахов В. И., Адамова Е. П., Кульков С. Н.** Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 3. С. 9 – 13.
9. **Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
10. РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Изд-во стандартов, 2012.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST 13997.7–84. Refractory materials and products contents zirconium. Methods for the determination of aluminium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2004. — 9 p. [in Russian].
2. RF State Standard GOST 13997.5–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of iron oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 7 p. [in Russian].
3. RF State Standard GOST 13997.10–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of yttrium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 6 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST 13997.8–84. Refractory containing refractory materials and products. Methods for determination of calcium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 9 p. [in Russian].
5. RF State Standard GOST 13997.9–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of magnesium oxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 7 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST 13997.6–84. Refractory materials and products contents zirconium. Method for the determination of titanium dioxide. — Moscow: IPK Izd. standartov 2004. — 6 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST 13997–68. Zirconium dioxide (technical), zirconium concentrate and zirconium fireproof materials. Methods of analysis. — Moscow: Izd. standartov, 1975. — 60 p. [in Russian].
8. **Otmakhov V. I., Adamova E. P., Kul'kov S. N.** Atomic emission analysis of zirconium nanoceramics / Ogneupory Tekhn. Keram. 2006. N 3. P. 9 – 13 [in Russian].
9. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — London: Blackie Group, 1979.
10. RMG 61–2010. GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Izd. standartov, 2012 [in Russian].