

Анализ вещества

УДК 543.423.1

АНАЛИЗ ОКСИДА ИТТРИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ СООСАЖДЕНИЕМ¹

© И. И. Евдокимов, В. Г. Пименов²*Статья поступила 19 февраля 2016 г.*

Исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с концентрированием примесей соосаждением для определения широкого круга примесей в Y_2O_3 на уровне 10^{-4} % масс. и ниже. Разработана методика анализа чистого Y_2O_3 методом АЭС-ИСП с предварительным концентрированием примесей из нитратного раствора пробы соосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия. Пределы определения (X_{lim}) примесей Al, Bi, Cr, Fe, Si, As, Be, Co, Cu, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc и Yb — 10^{-7} – 10^{-4} % масс. Значение относительной суммарной стандартной неопределенности результатов анализа при массовой доле примесей более $10X_{lim}$ составляет 0,05 – 0,15. Основные достоинства разработанной методики анализа — широкий круг одновременно определяемых примесей (28 элементов), использование доступных реактивов (H_2O , HNO_3 , водный раствор NH_3), экспрессность и низкая трудоемкость.

Ключевые слова: оксид иттрия; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; концентрирование примесей; соосаждение.

В настоящее время постоянно возрастают требования к чистоте оксида иттрия (Y_2O_3), используемого в качестве исходного вещества для синтеза прекурсоров оптической Y_2O_3 -керамики. Основными нормируемыми примесями являются: переходные металлы, особенно Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, снижающие светопропускание керамики; Al и Si, препятствующие образованию плотной однородной структуры керамики; лантаноиды, приводящие к уширению полос люминесценции активных добавок (в качестве активных добавок в керамику обычно вводят различные лантаноиды). Свойства керамики значительно ухудшаются уже при содержании перечисленных выше примесей порядка 10^{-4} % масс., а в некоторых случаях — 10^{-5} % масс. Влияние примесей многих других элементов остается неизученным. Поэтому необходимы доступные методики анализа, позволяющие определять в Y_2O_3 широкий круг примесей, включая примеси распространенных элементов, на уровне 10^{-5} – 10^{-4} % масс.

Определение широкого круга примесей на таком уровне в оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ) возможно методами атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом (АЭС-ДР), масс-спектрометрии с искровым или лазерным источником ионов

(ИМС, ЛМС) и атомно-абсорбционной спектроскопии с электроермической атомизацией (ААС-ЭТА) [1]. Основная проблема методов АЭС-ДР, ЛМС и ИМС — приготовление образцов сравнения и подготовка порошковой пробы (прессование) к анализу, часто приводящая к ее загрязнению примесями распространенных элементов. Следует отметить труднодоступность оборудования для ЛМС и ИМС анализа в настоящее время. Несмотря на достаточно низкий предел определения примесей, относительную дешевизну и распространенность оборудования, применение метода ААС-ЭТА требует больших временных затрат для последовательного определения примесей.

Перспективными методами определения широкого круга примесей, в частности, в Y_2O_3 , являются масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [2 – 4]. Эти методы в основном разработаны для анализа растворов. Для определения на уровне 10^{-5} – 10^{-4} % масс. широкого круга примесей, включающего распространенные элементы, предпочтительнее использовать метод АЭС-ИСП благодаря возможности анализа менее разбавленных растворов проб (с содержанием элементов основы пробы до нескольких % масс.).

Основная трудность АЭС-ИСП анализа чистого Y_2O_3 — наложения эмиссионных линий атомов и ионов Y на эмиссионные линии атомов и ионов опре-

¹ Работа выполнена по теме № 0095-2014-0005 плана НИР ИХВВ РАН.

² Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: pim@ihps.nnov.ru

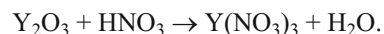
деляемых примесей. Только для небольшого числа примесей можно выбрать аналитические линии, достаточно свободные от спектральных наложений, чтобы достичь пределов определения примесей (X_{lim}) порядка 10^{-4} % масс. При этом для анализа используют сильноразбавленные растворы с концентрацией основы пробы 0,01 – 0,1 %. Основные пути расширения круга определяемых примесей и снижения X_{lim} : учет спектральных наложений (например, применением коэффициентов спектральных наложений [3], адекватных образцов сравнения [4] и др.); отделение определяемых примесей (экстракция, экстракционная хроматография, осаждение, соосаждение, сорбция) [5 – 7]. Необходимость в дополнительном оборудовании и часто труднодоступных чистых реактивах — существенный недостаток многих из перечисленных методов, большая часть которых адаптирована в основном для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом. X_{lim} в этом случае обычно находится на уровне 10^{-5} – 10^{-4} % масс.

Для очистки препаратов редкоземельных элементов в промышленности и лабораторной практике, в том числе и для целей химического анализа [8], широко применяют дробное осаждение гидроксидов водным раствором аммиака. Значение pH начала осаждения $Y(OH)_3$ из разбавленных нитратных растворов составляет $\sim 7,4$. Это значение выше pH начала осаждения гидроксидов широкого круга элементов (в основном металлов), что является благоприятным фактором для их концентрирования соосаждением с $Y(OH)_3$ из нитратного раствора пробы.

Цель настоящей работы — исследование возможностей метода АЭС-ИСП в сочетании с концентрированием примесей соосаждением для определения широкого круга примесей в Y_2O_3 на уровне 10^{-4} % масс. и ниже.

В работе использовали доочищенные дистилляцией без кипения в аппарате из кварцевого стекла воду и азотную кислоту, виалы из ПФА [один из видов фторопласта — сополимер тетрафторэтилена с (перфтор)алкилвиниловыми эфирами] объемом 25 мл и 1,3 мл с коническим внутренним дном, пробирки из ПФА объемом 5 мл (вся посуда из ПФА — производства «Saville», США), пробирки для центрифугирования из полипропилена объемом 50 мл («Corning», США), пипеточные дозаторы регулируемого объема ДПОц-1-20-200 (дозированный объем — от 20 до 200 мкл) и ДПОц-1-100-1000 (от 100 до 1000 мкл) (АО Термо Фишер Сайентифик, Россия). Перед применением химическую посуду вымачивали в течение нескольких суток в разбавленной HNO_3 (1:10), затем несколько раз ополаскивали и заливали H_2O до использования. Растворы нагревали в термостате ED36 (Lab Tech, Италия). Центрифугирование суспензий проводили с помощью центрифуги ОПН-8, оснащенной ротором РУ180Л (ОАО «ГНК «Дастан», Киргизия).

Все операции с пробами и растворами проводили в боксе из оргстекла, оснащенном вытяжной вентиляцией и фильтрами для минимизации загрязнений из окружающей среды. Навески Y_2O_3 растворяли в разбавленной HNO_3 (1:5) при ~ 70 °С в виалах из ПФА объемом 25 мл:



Для растворения аналитической навески массой 0,5 г брали 5,5 мл разбавленной HNO_3 (1:5). По завершении химической реакции раствор частично упаривали в течение 1 ч при ~ 110 °С с целью минимизации остаточного количества HNO_3 .

После охлаждения до комнатной температуры pH полученного раствора доводили до $\sim 6,5$ добавлением по каплям 1 %-ного раствора NH_3 при тщательном перемешивании. Значение pH контролировали с помощью универсальной индикаторной бумаги; другой качественный критерий — слабое помутнение раствора. Необходимый объем раствора NH_3 обычно не превышал 2 мл. Полученный раствор пробы количественно переносили в пробирку для центрифугирования объемом 50 мл. Концентрация основы пробы (Y_2O_3) в полученном растворе составляла 10 мг/мл.

Далее небольшую долю x (от 0,05 до 0,005) иттрия осаждали в виде $Y(OH)_3$ (так для простоты условно обозначена смесь (оксо)гидроксидов иттрия, составляющих осадок) действием 0,01 %-ного раствора NH_3 на приготовленный раствор $Y(NO_3)_3$. Необходимый объем 0,01 %-ного раствора NH_3 составлял ~ 20 мл для $x = 0,05$. Температура растворов составляла (23 ± 5) °С. Полученную суспензию несколько раз встряхивали и далее центрифугировали при 4000 мин^{-1} в течение 20 мин. Затем осадок отделяли декантированием и растворяли в 0,1 мл разбавленной HNO_3 (1:10). Объем полученного раствора концентрата доводили H_2O до 0,5 мл (в виале из ПФА объемом 1,3 мл) или до 5 мл (в пробирке из ПФА объемом 5 мл). Концентрация основы пробы в растворах объемом 5 мл составляла 0,5 – 5 мг/мл, объемом 0,5 мл — 5 – 50 мг/мл. Раствор над осадком, оставшийся после центрифугирования, использовали для оценки степени извлечения примесей (R) и проведения контрольного опыта.

Контрольный опыт проводили по схеме, соответствующей по операциям и количеству реактивов процессу приготовления раствора пробы и концентрата примесей. В виалу из ПФА приливали 5,5 мл разбавленной HNO_3 (1:5), упаривали при ~ 110 °С в течение 1 ч до остатка объемом $\sim 0,5$ мл. Добавляли к полученному остатку 0,5 мл раствора, оставшегося над осадком после центрифугирования полученной ранее из раствора пробы суспензии. Добавлением 1 %-ного раствора NH_3 доводили pH до $\sim 6,5$. Затем получали концентрат примесей так же, как из раствора пробы (осаждение основы пробы, центрифугирование, декантирование, растворение концентрата). Следует

отметить, что полученные таким образом концентраты примесей из растворов контрольного опыта сопоставимы с концентратами примесей из растворов проб по содержанию элемента основы пробы, что позволяет учитывать спектральные наложения линий иттрия.

Исходные растворы $Y(NO_3)_3$, растворы осадков и растворы над осадками анализировали методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА с использованием метода добавок. Добавки вводили в исходные растворы пробы в виде аликвот стандартных растворов солей определяемых элементов ICP-AM-3, ICP-AM-6A, ICP-MS-68A-A, ICP-MS-68A-B (High-Purity Standards, США); МЭС-2, МЭС-3 («Скат», Россия). Следует отметить, что данный способ анализа позволяет не учитывать конкретные значения степени извлечения определяемых примесей в осадок $Y(OH)_3$.

Соосаждение примесей из раствора $Y(NO_3)_3$ с осадком $Y(OH)_3$ изучали с использованием модельных растворов $Y(NO_3)_3$, приготовленных на основе высокочистого Y_2O_3 и добавок примесей определяемых элементов, вводимых в виде аликвот стандартных растворов, перечисленных выше. Концентрация примесей в исследуемых растворах находилась в диапазоне $\sim 10^{-6} - 10^{-4}$ % масс. При разработке методики анализа массу осадков определяли взвешиванием после сушки и прокаливания в печи при $700^\circ C$ в течение 30 мин.

АЭС-ИСП анализ выполняли с использованием параллельного спектрометра iCAP6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания) в следующей комплектации: пневматические концентрические распылители из боросиликатного стекла «SeaSpray» U-Series, рассчитанные на расход распыляемых растворов 2 мл/мин (для анализа растворов объемом более 1 мл) и 0,4 мл/мин (для анализа растворов объемом менее 1 мл); циклонная распылительная камера из боросиликатного стекла «Traseu», инжектор горелки с внутренним диаметром 2 мм (все вышеперечисленные комплектующие — производства «Glass Expansion», Австралия). Максимальная концентрация основы пробы (Y_2O_3) в анализируемых растворах составляла 50 мг/мл. Условия АЭС-ИСП анализа взяты из работы [4]: подводимая к ИСП мощность — 1350 Вт; вспомогательный поток аргона — 0,5 л/мин; давление аргона на входе в пневматический распылитель — 0,2 psi; время интегрирования сигнала — 10 с. Спектральную информацию обрабатывали с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA.

Метод ААС-ЭТА, в котором спектральные интерференции проявляются значительно слабее, использовали для подтверждения правильности результатов анализа. ААС-ЭТА анализ выполняли с использованием спектрометра ААС-3 (Carl Zeiss Jena, ГДР) при условиях, указанных в работе [9].

При изучении соосаждения примесей из раствора $Y(NO_3)_3$ с осадком $Y(OH)_3$ рассчитывали степень из-

влечения примесей в осадок (R), относительное стандартное отклонение этой величины (S_{Rr}) при независимых повторениях эксперимента в условиях одной лаборатории в разное время разными исполнителями (характеризует внутрилабораторную прецизионность значений R) и коэффициент концентрирования примесей на осадке (K).

Для оценки возможности определения малых концентраций примесей в пробе рассчитывали пределы определения примесей (X_{lim}). В настоящей работе X_{lim} — это минимальная концентрация примеси в пробе, определяемая по данной методике анализа со следующими показателями точности: величина относительного стандартного отклонения повторяемости $\leq 1/3$ и модуль относительного смещения результатов анализа $\leq 1/3$. Основные источники смещения: 1) неполный учет спектральных наложений линий атомов и ионов элемента основы пробы (Y) на аналитические линии примесей из-за возможного недостаточного соответствия растворов концентратов примесей пробы и контрольного опыта по концентрации иттрия; 2) возможные потери концентрата примесей.

Для проверки первого условия строили скедастические кривые, а для проверки второго вычисляли границы относительного смещения результатов анализа. В качестве аналитических выбирали линии, позволяющие достичь минимальных пределов определения примесей. Приводимые в статье значения X_{lim} , R и S_{Rr} рассчитаны усреднением результатов 34 экспериментов, проведенных в течение года. При расчете расширенной неопределенности в соответствии с руководством [10] использовали коэффициент охвата 2.

В результате серии экспериментов, проведенных с использованием модельных растворов $Y(NO_3)_3$, установлено, что степень извлечения (R) примесей В, Ва, Са, Hf, К, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, Sr, Та, Тl, Zn, Zr и Се, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Tb (группа 1) в осадок $Y(OH)_3$ не превышает 0,3, в то время как примеси Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc и Yb (группа 2) концентрируются в осадке $Y(OH)_3$ (R составляет от 0,6 до 1,0 в зависимости от элемента) при действии сильноразбавленного раствора NH_3 на раствор $Y(NO_3)_3$ в условиях, описанных в экспериментальной части. Далее изучали концентрирование примесей только из группы 2 в осадке $Y(OH)_3$. Установлено, что при переводе в осадок $\geq 0,01$ части матричного металла R и S_{Rr} практически не изменяются. Поэтому при концентрировании примесей переводили в осадок примерно 0,01 часть матричного металла (т.е. $x \approx 0,01$). При этом значение R составляло от 0,8 до 1,0, значение S_{Rr} — не более 0,05, а значение K — от 80 до 100 ($K = R/x$) в зависимости от определяемой примеси. Уменьшать долю осажденного матричного металла (x) с целью повышения K нецелесообразно

(при описанной в экспериментальной части технике проведения концентрирования примесей), так как при этом наблюдается снижение R широкого круга примесей из группы 2 до 0,5 и ниже (при $x = 0,005$) (по-видимому, как из-за фундаментальных причин, так и из-за потерь концентрата при отделении от раствора), что ограничивает рост K . Вместе с этим значительно возрастает S_{Rr} (до 0,5 и выше). Слабый рост K и высокое значение S_{Rr} препятствуют снижению X_{lim} пропорционально уменьшению x (очевидно, что $X_{lim} \approx x$ при $R = \text{const}$) и увеличивают неопределенность результатов анализа.

В табл. 1 представлен пример результатов эксперимента по концентрированию примесей из модельного раствора, приготовленного на основе высокочистого Y_2O_3 , в который вводили добавки примесей определяемых элементов. Коэффициент относительного концентрирования примесей во всех экспериментах примерно равен 80 – 100.

В табл. 2 приведены характеристики выбранных аналитических линий и значения пределов определения примесей.

На рис. 1, 2 в качестве примеров приведены спектры в окрестностях линий Al I 396,152 нм и As

I 189,042 нм, полученные при распылении в ИСП H_2O с различной концентрацией Al и As, исходных растворов проб с концентрацией Y_2O_3 10 мг/мл объемом 50 мл и растворов концентратов примесей объемом 5 и 0,5 мл, полученных из этих растворов проб. Видно, что при распылении в ИСП концентратов примесей наблюдается увеличение отношения интенсивности аналитических линий определяемых примесей к уровню спектрального фона, включающего мешающие линии основы пробы, по сравнению с прямым введением исходных растворов проб в ИСП.

Важной величиной, влияющей на пределы определения примесей, является объем раствора концентрата, но при этом необходимо учитывать и другие факторы. Как видно из табл. 2, пределы определения примесей большинства элементов снизились в 7 – 10 раз при уменьшении объема концентрата в 10 раз (с 5 до 0,5 мл). Пределы определения этих примесей в основном ограничены возможностями прибора, спектральные наложения линий основы пробы и загрязнения в процессе пробоподготовки незначительны. Пределы определения примесей Al, Bi, Cr, Fe, Er, Si и Tm не снизились, так как ограничены спектральными наложениями линий основы пробы (Al, Bi,

Таблица 1. Результаты эксперимента по концентрированию примесей из модельного раствора $Y(NO_3)_3$

Примесь	Введено*, % масс.	Найдено*, % масс.	Типичные значения R	Типичные значения S_{Rr}
Al	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
Si		$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,85 – 0,95	0,02 – 0,03
As		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,99 – 1,0	<0,01
Cu		$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,99 – 1,0	<0,01
Pb		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,99 – 1,0	<0,01
Bi	$(2,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Fe		$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Ga		$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
Ge		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
In		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
Mo		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Sb		$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Se		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Sn		$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
Te		$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,95 – 1,0	0,02 – 0,03
V		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
W		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Er		$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,85 – 0,8	0,03 – 0,05
Tm		$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05
Dy		$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,80 – 0,90	0,03 – 0,05
Ho		$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05
Sc		$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,99 – 1,0	<0,01
Yb		$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05
Cr	$(4,00 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,99 – 1,0	<0,01
Be		$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05
Co		$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05
Ti		$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,99 – 1,0	<0,01
Lu		$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,85 – 0,90	0,03 – 0,05

* Значения массовых долей примесей приведены в пересчете на Y_2O_3 ; при расчете расширенной неопределенности значение коэффициента охвата равно 2, число параллельных экспериментов — 5.

Cr, Er, Tm) или загрязнениями в процессе перевода пробы Y_2O_3 в раствор и при концентрировании примесей (Fe, Si).

В табл. 3 представлена основная информация о бюджете неопределенности результатов анализа — массовой доли X примесей определяемых элементов в пробе Y_2O_3 . X рассчитывали в соответствии со следующей моделью:

$$X = \frac{(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}}) V_{\text{конц}} R_{\text{конц.}\Delta} V_{\Delta} C_{\Delta}}{(I_{\text{конц.}\Delta} - I_{\text{конц}}) V_{\text{конц.}\Delta} R_{\text{конц}} m} = \frac{(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}}) V_{\Delta} C_{\Delta}}{(I_{\text{конц.}\Delta} - I_{\text{конц}}) m}, \quad (1)$$

где m — масса аналитической навески Y_2O_3 ; $V_{\text{конц.}\Delta}$, $V_{\text{конц}}$ — объемы концентрата примесей, полученного из раствора пробы, в который введена аликвота V_{Δ} стандартного раствора с концентрацией определяемых элементов C_{Δ} , и без добавки соответственно; $I_{\text{конц}}$, $I_{\text{конц.к.о}}$ — аналитические сигналы от концентратов примесей из раствора пробы и контрольного опыта соответственно; $I_{\text{конц.}\Delta}$ — аналитический сигнал от концентрата примесей из раствора пробы с добавкой; $R_{\text{конц.}\Delta}$ и $R_{\text{конц}}$ — степени извлечения примесей в концентрат из раствора пробы с добавкой и без нее соответственно. Значения $V_{\text{конц}}$ и $V_{\text{конц.}\Delta}$ брали равными; полагали, что $R_{\text{конц}} = R_{\text{конц.}\Delta}$. Несмотря на то что в конечное выражение для расчета X величины $V_{\text{конц}}$, $V_{\text{конц.}\Delta}$, $R_{\text{конц}}$ и $R_{\text{конц.}\Delta}$ не входят, при вычислении суммарной неопределенности результатов анализа их неопределенности учитывали.

Аналитический сигнал измеряли в области линейной зависимости от концентрации. В противном случае анализируемые растворы разбавляли H_2O . Типичные значения степени извлечения R и S_{Rr} для каждой примеси приведены в табл 1.

Основной вклад в суммарную стандартную неопределенность X вносят стандартная неопределенность R и в области малых концентраций определяемых примесей в анализируемой пробе — стандартная неопределенность $(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$. В области высоких концентраций неопределенность $(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$ обусловлена в основном шумом системы ввода растворов в ИСП и шумом самой плазмы. При этом относительная стандартная неопределенность $(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$ в области высоких концентраций практически не зависит от $(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$. В области низких концентраций относительная стандартная неопределенность $(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$ быстро возрастает как из-за составляющих случайного характера, связанных со случайными загрязнениями, шумом системы регистрации сигнала, так и из-за составляющих систематического характера, связанных со спектральными наложениями со стороны элемента основы пробы. Относительная стандартная неопределенность R , как и сами значения R , слабо зависит от концентрации примесей в растворах пробы в широком concentra-

ционном диапазоне и, по всей видимости, в основном обусловлена случайными потерями концентратов примесей при отделении от растворов и случайными вариациями условий концентрирования примесей от опыта к опыту.

С учетом данных табл. 3 значения относительной суммарной стандартной неопределенности X ($u_{\text{ст}}(X)$) при $X \geq 10X_{\text{lim}}$ составляет от 0,05 до 0,2 в зависимости от примеси и ее концентрации. Значения относительной расширенной неопределенности X при коэффициенте охвата $k = 2$, соответственно, в 2 раза выше.

В табл. 4 сопоставлены результаты анализа пробы Y_2O_3 , полученные методом АЭС-ИСП с концентрированием примесей соосаждением и методом ААС-ЭТА без концентрирования (прямой анализ раствора пробы). Результаты хорошо согласуются.

Таким образом, исследованы возможности концентрирования широкого круга примесей из раствора $Y(NO_3)_3$ соосаждением с малым количеством $Y(OH)_3$

Таблица 2. Характеристики аналитических линий и пределы определения примесей в Y_2O_3

Примесь	Характеристики аналитических линий		Пределы определения примесей, % масс.	
	Принадлежность и длина волны, нм	Учет спектрального фона*	5	0,5
Al	I 396,152	R	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
As	I 189,042	LR	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Be	I 234,861	LR	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Bi	II 214,438	LR	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	II 230,786	LR	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	II 267,716	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu	I 219,958	L	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Dy	II 353,170	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Er	II 337,271	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Fe	II 238,204	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga	I 294,364	R	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ge	I 265,118	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ho	II 345,600	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
In	II 230,606	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Lu	II 261,542	LR	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Mo	II 202,030	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Pb	I 216,999	LR	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Sb	I 206,833	L	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Se	I 196,090	LR	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Sc	II 255,237	LR	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Si	I 252,411	LR	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sn	II 189,989	R	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Te	I 214,281	LR	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ti	II 334,941	LR	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Tm	II 342,508	R	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
V	II 268,796	L	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
W	II 207,911	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Yb	II 211,667	LR	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$

* Измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R) или с обеих сторон (LR) от спектральной линии.

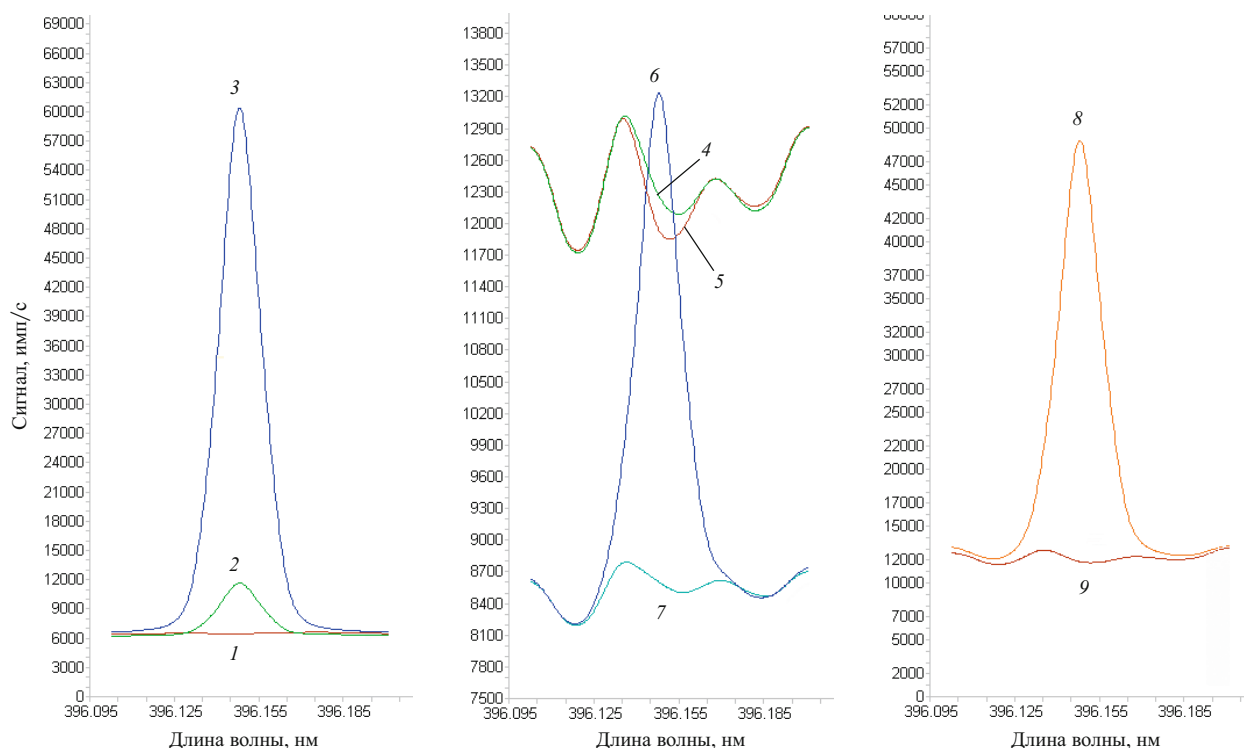


Рис. 1. Спектры в окрестности линии Al I 396,152 нм: 1 — чистая H_2O ; 2 — H_2O с $C_{\text{Al}} = 200$ нг/мл; 3 — H_2O с $C_{\text{Al}} = 2000$ нг/мл; 4 — раствор пробы Y_2O_3 ($V = 50$ мл, $C_{\text{Y}} = 10$ мг/мл, $C_{\text{Al}} = 20$ нг/мл); 5 — раствор чистой пробы Y_2O_3 ($V = 50$ мл, $C_{\text{Y}} = 10$ мг/мл, $C_{\text{Al}} < 1$ нг/мл); 6 — концентрат примесей из раствора пробы ($V = 5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 1$ мг/мл, $C_{\text{Al}} \approx 200$ нг/мл); 7 — раствор контрольного опыта для концентрата примесей ($V = 5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 1$ мг/мл, $C_{\text{Al}} < 1$ нг/мл); 8 — концентрат примесей из раствора пробы ($V = 0,5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 10$ мг/мл, $C_{\text{Al}} \approx 2000$ нг/мл); 9 — раствор контрольного опыта для концентрата примесей ($V = 0,5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 10$ мг/мл, $C_{\text{Al}} < 1$ нг/мл)

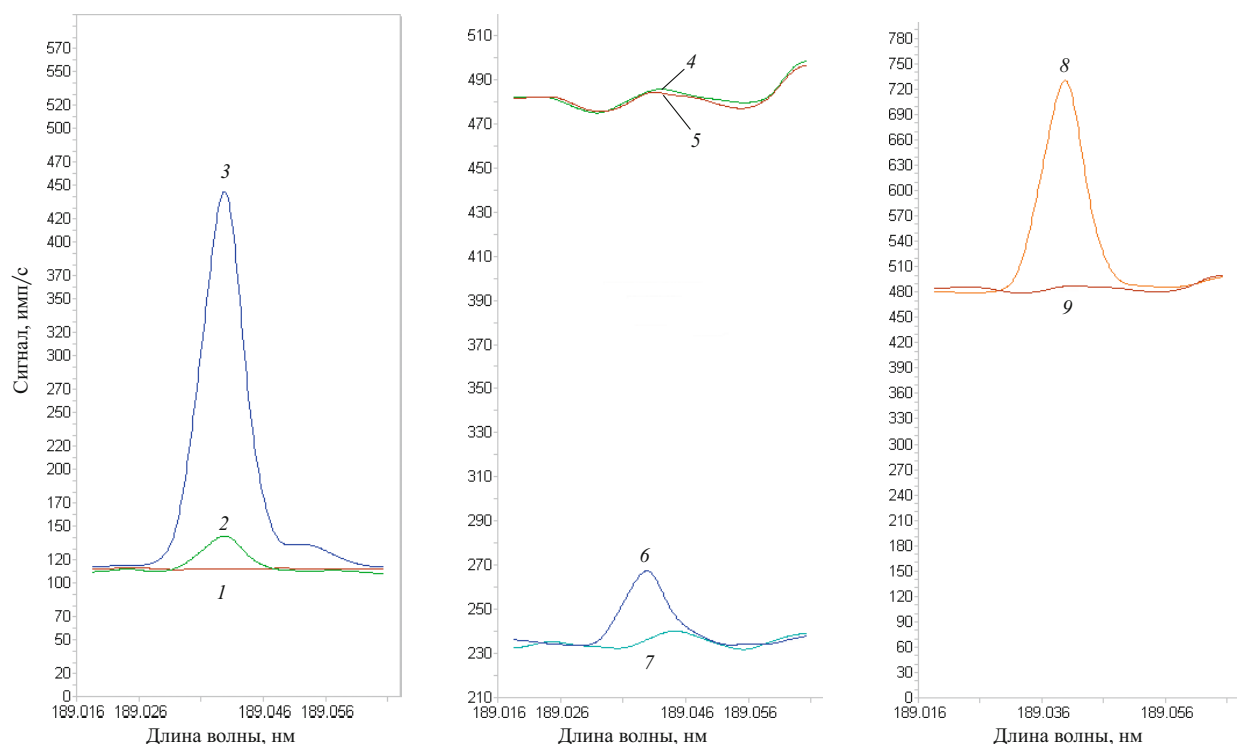


Рис. 2. Спектры в окрестности линии As I 189,042 нм: 1 — чистая H_2O ; 2 — H_2O с $C_{\text{As}} = 50$ нг/мл; 3 — H_2O с $C_{\text{As}} = 500$ нг/мл; 4 — раствор пробы Y_2O_3 ($V = 50$ мл, $C_{\text{Y}} = 10$ мг/мл, $C_{\text{As}} = 5$ нг/мл); 5 — раствор чистой пробы Y_2O_3 ($V = 50$ мл, $C_{\text{Y}} = 10$ мг/мл, $C_{\text{As}} < 1$ нг/мл); 6 — концентрат примесей из раствора пробы ($V = 5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 1$ мг/мл, $C_{\text{As}} \approx 50$ нг/мл); 7 — раствор контрольного опыта для концентрата примесей ($V = 5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 1$ мг/мл, $C_{\text{As}} < 1$ нг/мл); 8 — концентрат примесей из раствора пробы ($V = 0,5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 10$ мг/мл, $C_{\text{As}} \approx 500$ нг/мл); 9 — раствор контрольного опыта для концентрата примесей ($V = 0,5$ мл, $C_{\text{Y}} \approx 10$ мг/мл, $C_{\text{As}} < 1$ нг/мл)

Таблица 3. Бюджет неопределенности X (основные источники неопределенности X)

Параметр модели измерения (1)	Значение параметра	Относительная стандартная неопределенность параметра	Причины появления неопределенности
$V_{\text{конц}}$, $V_{\text{конц.}\Delta}$ (объемы растворов концентратов примесей)	5 или 0,5 мл	$u_r(V) = 0,02 - 0,05$	Неточность известного значения объемов растворов концентратов примесей
V_{Δ} (объем аликвоты стандартного раствора определяемых элементов, вводимых в раствор пробы в качестве добавки)	0,5 – 1 мл	$u_r(V_{\Delta}) = 0,02$	Неточность объема раствора, отмеряемого пипеткой
C_{Δ} (концентрация определяемых элементов в аликвоте V_{Δ})	0,01 – 0,1 мкг/мл	$u_r(C_{\Delta}) = 0,005 - 0,01$	Неопределенность аттестованных значений концентрации элементов в стандартных растворах
m (масса аналитической навески)	0,500 г	$u_r(m) = 0,0005 - 0,0010$	Неточность измеренного значения массы аналитической навески
R (степень извлечения примесей в концентрат)	0,85 – 1,0	$u_r(R) = 0,03 - 0,17$	Случайные вариации условий концентрирования примесей от опыта к опыту, случайные потери концентрата примесей
$(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}})$ (аналитический сигнал, наблюдаемый при распылении в ИСП концентрата примесей из раствора пробы за вычетом аналитического сигнала контрольного опыта) при $X \geq 10X_{\text{lim}}$	До 10^6 имп./с	$u_r(I_{\text{конц}} - I_{\text{конц.к.о}}) = 0,01 - 0,05$	Неточность измерения аналитического сигнала, случайные загрязнения пробы и анализируемых растворов, спектральные наложения линий элемента основы пробы на аналитические линии определяемых элементов
$(I_{\text{конц.}\Delta} - I_{\text{конц}})$ (разница аналитических сигналов, наблюдаемых при распылении в ИСП концентрата примесей из раствора пробы с добавкой и без нее)	До 10^6 имп./с	$u_r(I_{\text{конц.}\Delta} - I_{\text{конц}}) = 0,01 - 0,05]$	То же

Таблица 4. Результаты анализа пробы Y_2O_3 (% масс.) методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА (в обоих случаях $n = 5$; $k = 2$)

Примесь	АЭС-ИСП	ААС-ЭТА
Al	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
Bi	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$(6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
Co	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Pb	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
Si	$(5,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-3}$

при действии разбавленного водного раствора NH_3 на раствор $Y(NO_3)_3$. Установлено, что степень извлечения примесей В, Ва, Са, Нf, К, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, Sr, Та, Тl, Zn, Zr и Се, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Tb в осадок $Y(OH)_3$ не превышает 0,3, в то время как примеси Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W и Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc, Yb концентрируются в осадке $Y(OH)_3$ (R составляет от 0,6 до 1,0 в зависимости от элемента).

Разработана методика АЭС-ИСП анализа Y_2O_3 с концентрированием примесей соосаждением с пределами определения Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc и Yb на уровне $10^{-7} - 10^{-4}$ % масс. в зависимости от конкретного элемента. Основные достоинства разработанной методики анализа — широкий круг определяемых примесей (28 элементов), использование доступных реактивов (H_2O , HNO_3 , водный раствор NH_3), экспрессность и низкая трудоемкость.

Разработанная методика анализа своими возможностями дополняет известные из литературы, не требует адекватных образцов сравнения, как методика [4], и позволяет определять на требуемом уровне

не широкий круг примесей в оксиде иттрия, используемом для синтеза прекурсоров оптической Y_2O_3 -керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедов Б. Ф., Карпов Ю. А., Агасян П. К. и др. Методы анализа высокочистых веществ. — М.: Наука, 1987. — 312 с.
2. Карандашев В. К., Жерноклеева К. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. I. С. 17 – 30.
3. Жерноклеева К. В., Барановская В. Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 20 – 26.
4. Евдокимов И. И., Пименов В. Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 170 – 176.
5. Gschneidner K. A., Eyring Jr., Eyring L. (eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: in 39 vols. Vol. 21. — North-Holland: Elsevier Science B.V., 1995. P. 367 – 383.
6. Xiong Hongchun, Hu Bin, Jiang Zucheng. Micro-column separation/preconcentration combined with fluorinating electrothermal vaporization — inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry for determination of ultratrace rare earth elements / J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. Vol. 16. N 6. P. 759 – 761.
7. Kobayashi S., Wakui Y., Kanosato M., et al. Chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of rare earth metals contained in terbium / Anal. Chim. Acta. 1992. Vol. 262. N 1. P. 161 – 166.
8. Слюсарева Р. Л., Кондратьева Л. И. Химико-спектральное определение примесей в лантане и его окиси / Заводская лаборатория. 1975. Т. 41. № 6. С. 689 – 690.
9. Блинова Е. С., Гузев И. Д., Недлер В. В., Хохрин В. М. Атомно-абсорбционный анализ объектов редкометаллической промышленности с электротермической атомизацией (обзор) / Заводская лаборатория. 1981. Т. 47. № 9. С. 31 – 35.

10. ГОСТ Р 54500.3–2011 / Руководство ИСО/МЭК 98–3:2008. Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. — М.: Стандартинформ. 2012. — 101 с.

REFERENCES

1. **Myasoedov B. F., Karpov Yu. A., Agasyan P. K. i dr.** Metody analiza vysokochistykh veshchestv [Methods of analysis of high-purity substances]. — Moscow: Nauka, 1987. — 312 p. [in Russian].
2. **Karandashev V. K., Zhernokleeva K. V., Baranovskaya V. B., and Karpov Yu. A.** Analiz vysokochistykh materialov metodom mass-spektrometrii s induktivno-sviazannoi plazmoi (obzor) [Analysis of high-purity materials using mass spectrometry with inductively coupled plasma (review)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part I. P. 17 – 30 [in Russian].
3. **Zhernokleeva K. V., Baranovskaya V. B.** Analiz chistykh skandiya, itriya i ikh oksidov metodami atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyezannoi plazmoi i mass-spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Analysis of pure scandium, yttrium, and their oxides by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and mass spectrometry with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2010. Vol. 76. N 11. P. 20 – 26 [in Russian].
4. **Evdokimov I. I., Pimenov V. G.** Opredelenie primesei v osobo chistykh nanoporoshkakh oksida itriya, legirovannogo neodimom, metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Determination of impurities in ultrapure neodymium doped yttrium oxide nanopowders by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry] / *Analitika i kontrol'*. 2013. Vol. 17. N 2. P. 170 – 176 [in Russian].
5. **Gschneidner K. A., Eyring Jr., Eyring L.** (eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: in 39 vols. Vol. 21. — North-Holland: Elsevier Science B.V., 1995. P. 367 – 383.
6. **Xiong Hongchun, Hu Bin, Jiang Zucheng.** Micro-column separation/preconcentration combined with fluorinating electrothermal vaporization — inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry for determination of ultratrace rare earth elements / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2000. Vol. 16. N 6. P. 759 – 761.
7. **Kobayashi S., Wakui Y., Kanamoto M., et al.** Chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of rare earth metals contained in terbium / *Anal. Chim. Acta.* 1992. Vol. 262. N 1. P. 161 – 166.
8. **Slyusareva R. L., Kondrat'eva L. I.** Khimiko-spektral'noe opredelenie primesei v lantane i ego oksisi [Spectrochemical determination of impurities in lanthanum and its oxide] / *Zavod. Lab.* 1975. Vol. 41. N 6. P. 689 – 690 [in Russian].
9. **Blinova E. S., Guzev I. D., Nedler V. V., Khokhrin V. M.** Atomno-absorbtsionnyi analiz ob'ektov redkometallicheskoj promyshlennosti s élektrotermicheskoj atomizatsiei (obzor) [Electrothermal atomization atomic absorption analysis of rare metal industry objects (review)] / *Zavod. Lab.* 1981. Vol. 47. N 9. P. 31 – 35 [in Russian].
10. RF State Standard GOST R 54500.3 – 2011 / *Rukovodstvo ISO/MEK 98-3:2008. Neopredelennost' izmereniya. Ch. 3. Rukovodstvo po vyrazheniyu neopredelennosti izmereniya* [Guide ISO/MEK 98-3:2008. Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement]. — Moscow: Standartinform, 2012. — 101 p. [in Russian].