

дит существенное уменьшение сигнала и резко ухудшается повторяемость измерений.

Результатом выполненных исследований явились следующие рекомендации: изменение содержания буферных добавок NaCl и BiF₃ до 3 и 10 % соответственно; повышение силы тока дугового разряда до 20 А при обязательном уплотнении пробы в кратере «рюмки», уменьшение времени экспозиции до 20 с.

Предложенные изменения учтены при разработке методики определения массовой доли примесей в графите, аттестованной в ФГУП «УНИИМ» (Свидетельство об аттестации № 253.003/01.00258/2016).

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
2. Оتماхов В. И., Петрова Е. В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 82 – 85.

3. Золотарева Н. И., Гражулене С. С. Использование реакций фторирования в кратере электрода дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения и повышения надежности атомно-эмиссионного определения элементов / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 504 – 509.

REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [Spectral analysis of pure substances]. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
2. Otmakhov V. I., Petrova E. V. Optimizatsiya uslovii provedeniya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoi osnove [Optimization of conditions for atomic-emission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 82 – 85 [in Russian].
3. Zolotareva N. I., Grazhulene S. S. Ispol'zovanie reaktsii florirovaniya v kratere élektroda dugi postoyannogo toka dlya snizheniya predelov obnaryuzheniya i povysheniya nadezhnosti atomno-émissionnogo opredeleniya élementov [Use of fluorination reactions in the electrode crater for lowering the detection limits and increasing the reliability of the direct-current arc atomic emission determination of elements] / Zh. Analit. Khim. 2003. Vol. 58. N 5. P. 504 – 509 [in Russian].

УДК 543.423

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОКСИДА ЕВРОПИЯ¹

© Е. С. Кошель², В. Б. Барановская^{2,3}, Ю. А. Карпов^{2,3}

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Исследованы возможности прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Изучены кривые выгорания примесей в присутствии различных носителей. Оптимизированы условия проведения анализа и параметры спектрометра. Разработана методика прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия в диапазоне содержаний $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс. с улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизированной методикой.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные элементы; европий; многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС).

Европий является одним из самых дорогих лантаноидов, как и другие редкоземельные элементы (РЗЭ), его весьма широко применяют в высокотехнологичном секторе наукоемкой промышленности — европий используют в качестве поглотителя нейтронов в атомных реакторах, а его оксид — в атомно-водородной

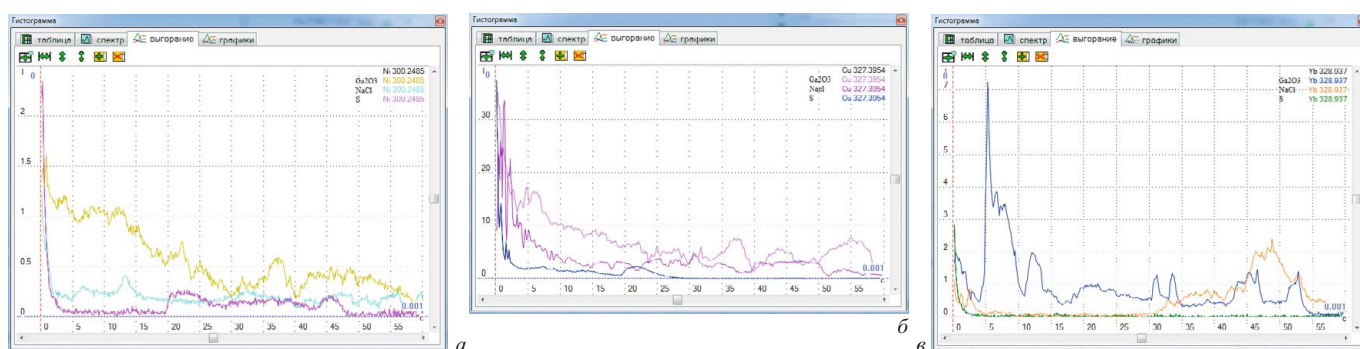
энергетике при термохимическом разложении воды; соединения европия применяют в синтезе различных материалов для микроэлектроники и для создания лазеров [1, 2]. Использование в подобных сферах требует тщательного контроля химической чистоты европия и его соединений, особенно по редкоземельным примесям (РЗП).

Анализ редкоземельных металлов (РЗМ) является одной из трудных задач аналитической химии, европий здесь не исключение. Связано это как с физико-химическими свойствами его соединений, так и со строением электронной оболочки атома. Число линий в спектре может достигать десятков тысяч. Нормативная база по анализу редкоземельных металлов и мате-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту 14-03-00688А.

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: lizaveta567yandex.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Кривые выгорания: а — Ni ($\lambda = 300,25$ нм); б — Cu ($\lambda = 327,40$ нм); в — Yb ($\lambda = 328,94$ нм)

риалов на их основе не обновлялась с 80-х годов прошлого века. В настоящее время в связи с появлением новых автоматизированных технологий измерения интенсивности сигналов с помощью фотодиодных линеек актуальной является задача повышения экспрессности и чувствительности анализа, а также улучшения точностных показателей метода. Целью данной работы являлась разработка усовершенствованной методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия с использованием многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС).

Настоящие исследования выполнены с применением спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра», разработанного «ВМК-Оптоэлектроника». 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 многокристаллических сборки расположены на круге Роуланда диаметром 1 м. Сборка с 12 линейками регистрирует спектральный диапазон 190 – 350 нм, а сборка с 8 линейками — 385 – 470 нм [3].

Основная трудность при анализе оксида европия заключалась в выбросе пробы из электрода в первые секунды горения дуги, что негативно сказывалось как на интенсивности спектральных линий, так и воспроизводимости получаемых результатов. Для минимизации этих выбросов были исследованы различные формы электродов, а также смешивание пробы с графитовым порошком в различных пропорциях. При тщательной утрамбовке пробы в канал угольного электрода наилучшие результаты были получены в случае обточенного электрода диаметром 2,5 мм и глубиной кратера 5 мм при соотношении пробы к графитовому порошку 1:1.

Аналитические линии выбирали с учетом требований к чувствительности определения, уделяя особое внимание присутствию спектральных наложений, особенно в случае часто перекрывающихся линий РЗЭ. В табл. 1 представлены выбранные наиболее

чувствительные и свободные от спектральных наложений линии.

Одним из основных способов оптимизации условий возбуждения пробы является добавление в плазму различных носителей с низким потенциалом ионизации. Положительное действие носителя заключается в том, что он изменяет электрические и термические параметры плазмы, а также увеличивает эффективное время пребывания возбужденных атомов в зоне разряда, уменьшая скорость диффузии и конвекционного переноса [4]. Все это способствует концентрированию атомов примесей в разряде и в конечном счете приводит к увеличению интенсивности их спектральных линий. Для этого были исследованы различные носители: NaCl, Ga₂O₃, S. В качестве примера на рисунке представлены кривые выгорания примесей с различными носителями. В отсутствие добавок интенсивное поступление элементов примесей в плазму дуги происходит в первые секунды ее горения, затем скорость поступления уменьшается, вследствие чего интенсивность спектральных линий невысока. В присутствии добавки Ga₂O₃ испарение редкоземельных примесей становится более равномерным в течение всего времени экспозиции, и интенсивность спектральных линий увеличивается. Оптимальная концентрация ок-

Таблица 1. Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Al	266,04; 309,27	V	310,23; 318,40
Co	304,40; 306,18; 340,51	Ce	439,17; 428,94
Cr	283,56; 302,16; 301,49	Dy	338,50; 339,36; 346,09
Cu	324,75; 327,40	Er	312,26; 326,48; 337,42
Fe	296,69; 302,06	Gd	301,01; 303,28
Mn	279,83; 293,31; 280,11	Ho	339,89; 345,64
Mg	277,67; 279,55	La	339,57; 427,56
Ni	299,26; 300,36; 305,08	Lu	261,54; 317,14; 337,65
Pb	261,42; 280,19	Pr	422,29
Sb	217,58; 231,15	Sm	425,64
Si	288,16	Tb	321,89; 332,44
Sn	242,95; 283,99	Tm	313,39; 326,74; 329,10
Ti	319,19; 323,45; 324,19	Y	320,03; 324,23; 332,79
Zn	330,26; 334,50	Yb	289,14; 328,94

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, %	
	по стандартизированной методике*	по разработанной методике
Al	—	0,00002 – 0,1
Co	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cr	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cu	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Fe	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Mn	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Mg	—	0,00002 – 0,1
Ni	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Pb	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Sb	—	0,00002 – 0,1
Si	0,0005 – 0,05	0,00002 – 0,1
Sn	—	0,00002 – 0,1
Ti	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Zn	—	0,0001 – 0,1
V	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Ce	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Dy	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Er	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Gd	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Ho	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
La	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Lu	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Pr	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Sm	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tb	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tm	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1
Y	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
Yb	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1

* ГОСТ 23862.2–79; ГОСТ 23862.4–79.

сида галлия с точки зрения повышения интенсивности линий составляет 3 %, ее увеличение до 6 – 10 % не приводит к дальнейшему росту интенсивности аналитических линий примесей, но может служить источником дополнительных загрязнений.

Для выбора значения силы тока сравнивали интенсивности линий примесных компонентов при варьировании различных режимов постоянного тока: так как оксид европия легколетучий, ток изменяли от 8 до 15 А. Опыты показали, что при силе тока в 12 А наблюдается максимальное значение интенсивности.

Современная версия программного обеспечения «Атом» обеспечивает записи участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиции и для каждой спектральной линии устанавливает собственные настройки расчета аналитического сигнала. Поэтому при сильном различии в летучести элементов примесей учет времени выгорания каждого элемента-примеси — это простой вариант корректного вычисления интенсивностей, который обеспечивает снижение пределов обнаружения и при этом не требует дополнительных действий при подготовке проб или изменению условий возбуждения спектров. На осно-

вании кривых выгорания нами было установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси. Полное время экспозиции составило 60 с.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выбраны условия анализа оксида европия, которые в большинстве случаев позволили увеличить аналитический сигнал определяемых примесей и учесть фракционное поступление элементов пробы, что является первостепенным условием для снижения пределов обнаружения.

Градуировочные графики строили по приготовленным образцам сравнения для соответствующих аналитических линий в логарифмических координатах. Каждый образец сравнения готовили непосредственно перед анализом, помещая в канал графитового электрода образец сравнения на графитовом порошке, носитель Ga_2O_3 и оксид европия, чистый по определяемым примесям в определенном соотношении. Для каждого образца сравнения выполняли три параллельных определения.

Для метрологической оценки показателей точности разрабатываемой методики применяли государственные стандартные образцы на графитовом порошке, которые смешивали с чистым оксидом европия. В табл. 2 представлены диапазоны определяемых содержаний примесей по разработанной и стандартизированной методикам [5, 6]. Из сопоставления полученных результатов видно, что для большинства НРЗП удалось в разы снизить нижнюю границу определяемых содержаний, а для РЗП — в десятки раз.

Таким образом, на примере данной работы по модернизации методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия показана целесообразность и перспективность совершенствования данного метода применительно к остальным редкоземельным элементам и их соединениям.

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. 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.
4. Карякин А. В., Аникина Л. И., Лактионова Н. В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. С. 38 – 45.
5. ГОСТ 23862.2–79. Редкоземельные металлы и их окислы. Прямой спектральный метод определения примесей окисей редкоземельных элементов. — М.: Стандартинформ, 2003.
6. ГОСТ 23862.4–79. Редкоземельные металлы и их окислы. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома. — М.: Стандартинформ, 2003.

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 D. I. Mendeleev Periodic table] / Tsvet. Met. 2012. N 3. P. 24 – 31 [in Russian].

2. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. Klyuchevye élementy modernizatsii [Key elements of modernization] / Tsvet. Met. 2011. N 4. P. 38 – 44 [in Russian].
3. 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].
4. 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].
5. State Standard GOST 23862.2–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Pryamoi spektral'nyi metod opredeleniya primesei okisei redkozemel'nykh élementov [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].
6. State Standard GOST 23862.4–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Spektral'nyi metod opredeleniya vanadiya, zheleza, kobal'ta, kremniya, margantsa, medi, nikelya, svintsa, titana, khroma [The rare earth metals and their oxides. Spectral method of determination of vanadium, iron, cobalt, silicon, manganese, copper, nickel, lead, titanium, chromium]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].

УДК 543.423,550.4,502.65(282.247.411.6)

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС¹

© Н. С. Сафронова², Е. С. Гришанцева², В. Г. Гаранин³, Л. П. Федорова⁴

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Разработана методика прямого одновременного определения редкоземельных (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc), редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), а также Fe и Mn в эколого-геологических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом переменного тока и регистрацией спектров многоканальным анализатором спектров (МАЭС) производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» при введении порошковых проб с потоком воздуха. Объекты исследования — донные отложения и водная растительность Ивановского водохранилища. МАЭС установлен на дифракционный спектрограф ДФС-13-2 высокого разрешения (0,003 нм). В выбранном спектральном диапазоне от 402,71 до 452,64 нм можно определять 11 из 17 РЗЭ с пределами обнаружения от 1 до 3 мг/кг в зависимости от элемента (спектральные наложения молекулярных полос CN на аналитические линии Pr, Eu, Dy, Tm, Lu делают невозможным определение этих элементов).

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальный анализатор спектров (МАЭС); редкоземельные элементы; редкие элементы; донные осадки; водная растительность.

В 2013 г. научно-производственное объединение ООО «ВМК-Оптоэлектроника» установило спектроаналитический комплекс с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) и программным пакетом «Атом 3.2» в спектральной лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова [1, 2]. Компания «ВМК-Оптоэлектроника» является лидером в разработке и производстве многоканальных анализаторов оптиче-

ских спектров. Более чем за 20-летнее существование она оснастила своим оборудованием множество промышленных и научных лабораторий. Всестороннее рассмотрение возможностей оборудования «ВМК-Оптоэлектроника» представлено в специальных выпусках журналов «Заводская лаборатория» [3] и «Аналитика и контроль» [4].

Инструментальные методы анализа вещества занимают приоритетное положение в аналитической химии при исследовании различных объектов. В зависимости от поставленной задачи возможно либо прямое определение компонентов, либо с использованием предварительного концентрирования. Для прямого элементного анализа твердых проб используют методы атомно-эмиссионной, рентгеновской, электронной спектроскопии, а также методы искровой, лазерной масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов и методы, основанные на радиоактивности [5 – 7].

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 16-05-00542.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: natsaf2014@yandex.ru, shes99@mail.ru

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

⁴ Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйств, Верхне-Волжское отделение, г. Конаково, Россия; e-mail: ludmila-54f@mail.ru