

Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксида лутеция

Е.С. Кошель¹, А.А. Архипенко², *В.Б. Барановская²

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,

Российская Федерация, 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

*Адрес для переписки: Барановская Василиса Борисовна, E-mail: baranovskaya@list.ru

Поступила в редакцию 12 апреля 2021 г., после доработки – 9 июня 2021 г.

Ортосиликат лутеция является перспективным сцинтилляционным материалом, оптические свойства которого напрямую зависят от его примесного состава. Требования к исходным оксидам, используемым для выращивания кристаллов состава $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ достаточно жесткие: содержание основного вещества Lu_2O_3 – 99.999 % мас. Критическими являются красящие примеси: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V и Mn, содержание каждого из которых должно быть не более 0.0005 – 0.0010 % мас., Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb – не более 0.0005 % мас. каждого. Также необходимо контролировать содержание Al, As, Bi, Cd, Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Mg, Mo, Pb, Sb, Sc, Si, Sn, Tm, Ti, Zn, Y. Для определения примесного состава оксида лутеция одним из перспективных методов анализа является дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия. Преимуществами данного метода являются анализ химического состава без перевода пробы в раствор и широкий диапазон определяемых концентраций (10^{-6} – 10^{-1} % мас.). Для реализации потенциальных аналитических возможностей метода исследованы следующие условия эксперимента: межэлектродное расстояние, форма и размер графитовых электродов, соотношение оксида лутеция и спектрального буфера (графитовый порошок), тип носителей (соединений, влияющих на испарение аналитов), режимы работы генератора. Для большинства элементов нижняя граница диапазона определяемых концентраций находится в интервале $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % мас., что значительно ниже, чем в действующих методиках прямого дугового атомно-эмиссионного анализа. Контроль правильности результатов, которые были получены по разработанной методике, осуществлен с использованием метода масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой. Благодаря результатам, полученным с помощью современного спектрального оборудования и программных средств, разработана методика анализа оксида лутеция без предварительного растворения пробы, с улучшенными метрологическими показателями и расширенным кругом определяемых примесей по сравнению со стандартизированной методикой.

Ключевые слова. Лутеция оксид, спектральный анализ, дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия, оптимизация условий определения.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2021, vol. 25, no. 2, pp. 70-83

DOI: 10.15826/analitika.2021.25.2.008

Lutetium oxide analysis by direct arc atomic emission spectrometry

**Elizaveta Sergeevna Kosheleva¹, Arkhipenko Alexandra Alexandrovna²,
*Baranovskaya Vasilisa Borisovna²**

¹State Research and Design Institute of Rare Metal Industry Giredmet,
ul. Elektrodnaya, 2, Moscow, 111524, Russian Federation

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskij prospect, 31, Moscow, 119991, Russian Federation

*Corresponding author: Vasilisa B. Baranovskaya, E-mail: baranovskaya@list.ru

Submitted 12 April 2021, received in revised form 09 June 2021

The requirements for the composition of initial oxides for the lutetium orthosilicate crystals are quite stringent: the content of the basic substance Lu_2O_3 is 99.999 wt%. Critical are coloring impurities: Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, the content of each should be no more than 0.0005 - 0.0010 wt%, Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb no more than 0.0005 wt% for each one. It is also necessary to control the content of Al, As, Bi, Cd, Mg, Mo, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, Zn, Y, La, Ce, Sc, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm. To determine the impurity composition of lutetium oxide, one of the promising methods of analysis is direct arc atomic emission spectroscopy (DC Arc). The advantages of this method are the determination of the chemical composition without sample dissolution, a wide range of concentrations (10^{-6} - 10^{-10} wt%), a large number of determined elements. To realize the potential analytical capabilities of the method, the experimental conditions were studied: the interelectrode distance, the shape and size of graphite electrodes, the ratio of Lu_2O_3 to the spectral buffer, the type of carriers and operating modes of the generator. For most elements, the limits of determination are $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-4}$ wt%, that is significantly lower than in the current methods of DC Arc. The trueness of results is controlled by ICP-MS. The complex application of new approaches and modern capabilities of spectral equipment made it possible to develop a method with improved metrological characteristics.

Keywords: Lutetium oxide, spectral analysis, direct current arc atomic emission spectrometry, method development.

ВВЕДЕНИЕ

Лютеций и материалы на его основе обладают уникальными химическими и физическими свойствами [1-3], что предопределяет их высокую востребованность в современных областях науки и техники. Одним из наиболее перспективных направлений применения являются сцинтилляционные материалы для детектирующих устройств на основе ортосиликата лютеция, активированного церием ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$) [4].

При выращивании кристаллов состава $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ необходимо контролировать чистоту исходных компонентов: содержание Lu_2O_3 должно составлять не менее 99.999 % мас. [5]. Содержание критических красящих примесей Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V и Mn должно быть не более 0.0005 – 0.0010 % мас., Pr, Nd, Sm, Er, Tb и Yb не более 0.0005 % мас. каждого [6]. Также необходимо контролировать содержание Al, As, Bi, Cd, Ce, Dy, Eu, Gd, Ho, La, Mg, Mo, Pb, Sb, Sc, Si, Sn, Tm, Ti, Zn и Y.

Анализ оксида лютеция на содержание примесных элементов, как и других материалов на основе редкоземельных элементов (**РЗЭ**) является одним из наиболее сложных и трудоёмких в аналитической химии. Современные методики анализа оксида лютеция практически отсутствуют [7-11], а стандартизованные в 1970-ых годах методики не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к чувствительности, точности определения примесей и перечню определяемых элементов [12].

Дуговой атомно-эмиссионный анализ на протяжении многих лет активно применялся для высокочистых веществ и материалов, в том числе на основе РЗЭ. В начале XXI века в аналитической практике его потеснили методы анализа растворов – атомно-эмиссионный (**АЭС-ИСП**) и масс-спектральный анализ (**МС-ИСП**) с индуктивно связанной плазмой. Во многом этому способствовало несовершенство дуговой спектральной аппаратуры. Дуговой атомно-эмиссионный метод анализа (**ДАЭА**) в его современном исполнении характеризуется экспрессностью, информативностью, отсутствием

необходимости растворения пробы, высокой чувствительностью, а также возможностью определения большого числа элементов-примесей. Это позволяет рассматривать ДАЭА как альтернативный АЭС- и МС-ИСП метод анализа РЗЭ и материалов на их основе. Аналитические задачи, поставленные в целях контроля качества оксида лютеция по перечню и диапазонам концентраций определяемых компонентов, могут быть решены этим перспективным твердотельным методом анализа.

Цель данной работы – исследование возможностей ДАЭА и разработка атомно-эмиссионной методики анализа оксида лютеция как исходного вещества для получения кристаллов ортосиликата лютеция.

Разработку методики выполняли в несколько этапов: выбор условий эксперимента (длин волн, конфигурации электродов, режимов регистрации спектра), исследование и выбор спектрального буфера и носителя, исследование матричного эффекта на аналитические сигналы искомых элементов, апробация методики и контроль правильности полученных результатов.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Аппаратура. Для дугового атомно-эмиссионного анализа в работе использован многоканальный спектрометр высокого разрешения «Гранд-Глобула» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). В состав спектрометра входят неклассическая вогнутая дифракционная решетка и два многоканальных анализатора эмиссионных спектров (**МАЭС**) с 12 и 8 линейками фотодиодов. Кристаллы линеек расположены по дуге с радиусом 500 мм. Для возбуждения дуговых спектров в состав спектрального комплекса входит генератор «Шаровая молния» со спектроаналитическим штативом «Глобула». Для обработки спектров использована программа «АТОМ 3.3». Взвешивание образцов проводили с помощью лабораторных торсионных весов ВТ-500 (ЗМА, СССР), предназначенных для взвешивания навесок пробы массой от 10 мг до 500 мг, и аналитических весов Sartorius CPA 224S (Sartorius, Германия), предназначенных

для взвешивания навесок пробы массой от 0.01 г до 220 г. Подготовку графитовых электродов выполняли с использованием устройства Кратер-2М (ВМК-Оптоэлектроника, Россия).

Материалы. Для изготовления электродов использовали графитовые стержни ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм. Также в работе применяли готовые электроды с шейкой диаметром 4 мм и глубиной 4.5 мм. В качестве спектрального буфера выступал графит порошковый особой чистоты по ГОСТ 23463-79, в качестве носителей – натрий хлористый ОСЧ 6-4 по ТУ 6-09-3658-74; оксид галлия (ХЧ) по ТУ 6-09-3729-80; натрий фтористый (Ч.Д.А.) по ГОСТ 4463-76; сера элементарная ОСЧ 15-3 по ТУ 6-09-2546-77, серебро хлористое Ч. по ТУ 2625-044-00205067-2004. В качестве стандартных образцов для определения редкоземельных элементов использовали образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30). Стандартные образцы для определения редкоземельных элементов были изготовлены из оксидов редкоземельных металлов: гадолиния, гольмия, диспрозия, европия, иттербия, иттрия, лантана, неодима, празеодима, самария, тербия, тулия, церия, эрбия и лютеция, чистых по определяемым примесям. Для построения градуировочных характеристик и выбора условий анализа использован стандартный образец оксида лютеция СОП-ЛЮ-01.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния условий проведения анализа и параметров спектрометра на аналитический сигнал

Для выбора параметров спектрометра и условий дугового атомно-эмиссионного анализа оксида лютеция с целью достижения требуемой чувствительности и точности определений проведены исследования, направленные на выбор аналитических линий, массы и состава навески, формы и размера электрода, силы тока и режимов генератора, вида носителя и количества спектрального буфера, времени экспозиции и межэлектродного расстояния.

Выбор аналитических линий. Большое количество чувствительных линий редкоземельных элементов (НРЗЭ) расположены в интервале 250 – 350 нм, где относительно мало интенсивных аналитических линий лютеция, что позволяет выбрать несколько линий определяемого элемента при необходимости. Выбрать наиболее чувствительные линии РЗЭ не всегда представляется возможным, так как они находятся в области 300 – 450 нм. Там же сосредоточены наиболее интенсивные и многочисленные линии лютеция, что значительно ограничивает выбор аналитических линий других РЗЭ

В табл. 1 представлены аналитические линии, для выбора которых использовали атлас спектральных линий и соотношения сигнал/шум. Данные линии

являются наиболее интенсивными и свободными от спектральных наложений.

В тех случаях, когда не удалось выбрать линию, свободную от спектральных наложений, учитывали вклад спектральной помехи с помощью программного обеспечения с использованием ручного и автоматического режимов. В первом случае вручную устанавливали положение пика и обе его границы (левую и правую). В автоматическом режиме программа анализа самостоятельно находит центры и границы линий, используя указанные способы поиска границ и центра линий, диодную зону поиска и параметры вычисления фона.

Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал. Форма и размер графитовых электродов существенно влияют на параметры плазмы дугового разряда, скорость испарения пробы, и, как следствие, интенсивность аналитических линий определяемых элементов. Оксид лютеция относится к веществам, медленно испаряющимся при дуговом разряде. Учитывая это свойство, исследовано испарение примесей из электродов марки ОСЧ 7-3 с параметрами, указанными в табл. 2.

Установлено, что использование электрода с внутренним диаметром 4 мм, глубиной кратера 3 мм способствует увеличению интенсивности большинства линий определяемых элементов по сравнению с электродами типа «рюмка» или тонкостенными электродами, при этом минимизируются выбросы пробы в первые секунды горения дуги.

В качестве верхнего электрода были рассмотрены электроды, заточенные на конус и на усеченный конус с площадкой диаметром 1.5 мм. Выбран электрод с формой усеченный конус. При его использовании разряд более стабилен и равномерно распределяется по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения дуги.

Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал. Выбор режима работы генератора и силы тока проводили, варьируя различные режимы и сравнивая интенсивность аналитических линий примесных компонентов. Для этого брали 30 мг навески чистого оксида лютеция и графитового порошка (1 : 1) с содержанием 0.01 % мас. примесей. Исследуемые режимы работы генератора представлены в табл. 3.

При варьировании режимов работы генератора наблюдается увеличение интенсивности линий примесных элементов с повышением силы тока до 20 А. Вероятно, это связано с возрастанием скорости испарения пробы, которое приводит к уменьшению температуры плазмы дугового разряда и увеличению электронной концентрации. При этом динамика испарения НРЗЭ в режимах «постоянный» и «переменный» ток практически не меняется, в режимах «однополярный» и «переменный прерывистый» происходит сдвиг начала активного

Таблица 1

Выбранные длины волн аналитических линий

Table 1

Selected analytic wavelengths

| Определяемый элемент | Аналитическая линия, нм | Определяемый элемент | Аналитическая линия, нм | Определяемый элемент | Аналитическая линия, нм |
|----------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Al | 256.79 | Pb | 280.19 | Nd | 401.23 |
| | 309.27 | | | | 428.45 |
| | 257.51 | | | | 430.35 |
| | 265.25 | | | | |
| As | 228.81 | Sb | 252.85 259.81 | La | 394.91 |
| | | | | | 333.75 |
| | | | | | 280.84 |
| Bi | 289.80 306.77 | Si | 251.61 | Sm | 431.39 |
| | | | | | 433.42 |
| Cd | 326.11 | Sn | 286.33 | Eu | 281.39 |
| | | | 300.91 | | 290.67 |
| | | | 303.41 | | |
| Co | 238.89 304.40 | Ti | 295.61 | Yb | 289.14 |
| | | | 323.45 | | 303.11 |
| | | | 324.19 | | |
| Cr | 301.49 301.76 | Zn | 301.84 | Tb | 321.99 |
| | | | | | 329.31 |
| Cu | 324.75 327.40 282.44 | V | 318.54 | Dy | 315.65 |
| | | | | | 340.78 |
| | | | | | |
| Fe | 258.86 296.69 | Y | 319.56 | Ho | 318.15 |
| | | | 324.23 | | 345.31 |
| | | | 437.49 | | |
| Mn | 257.61 293.31 | Pr | 316.82 | Er | 322.07 |
| | | | | | 322.33 |
| Mg | 277.67 280.27 | Sc | 255.23 | Tm | 313.12 |
| | | | 336.89 | | 346.22 |
| Mo | 319.39 320.88 | Ce | 421.17 | Gd | 301.01 |
| | | | 422.26 | | 303.28 |
| | | | 439.17 | | 342.25 |
| | | | | | 335.04 |
| Ni | 305.08 | | | | |
| | 310.16 | | | | |

Таблица 2

Параметры изучаемых электродов

Table 2

Parameters of the studied electrodes

| № | Диаметр кратера, мм | Глубина кратера, мм | Толщина стенок, мм | Обточенная часть, мм | Наличие шейки (тип «рюмка») |
|---|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 2.5 | 1 | 10 | - |
| 2 | 4 | 5 | 0.5 | 10 | - |
| 3 | 3 | 5 | 0.5 | 10 | - |
| 4 | 2 | 2 | 1 | 10 | - |
| 5 | 4 | 3 | 1 | - | - |
| 6 | 4 | 4 | 1 | - | да |

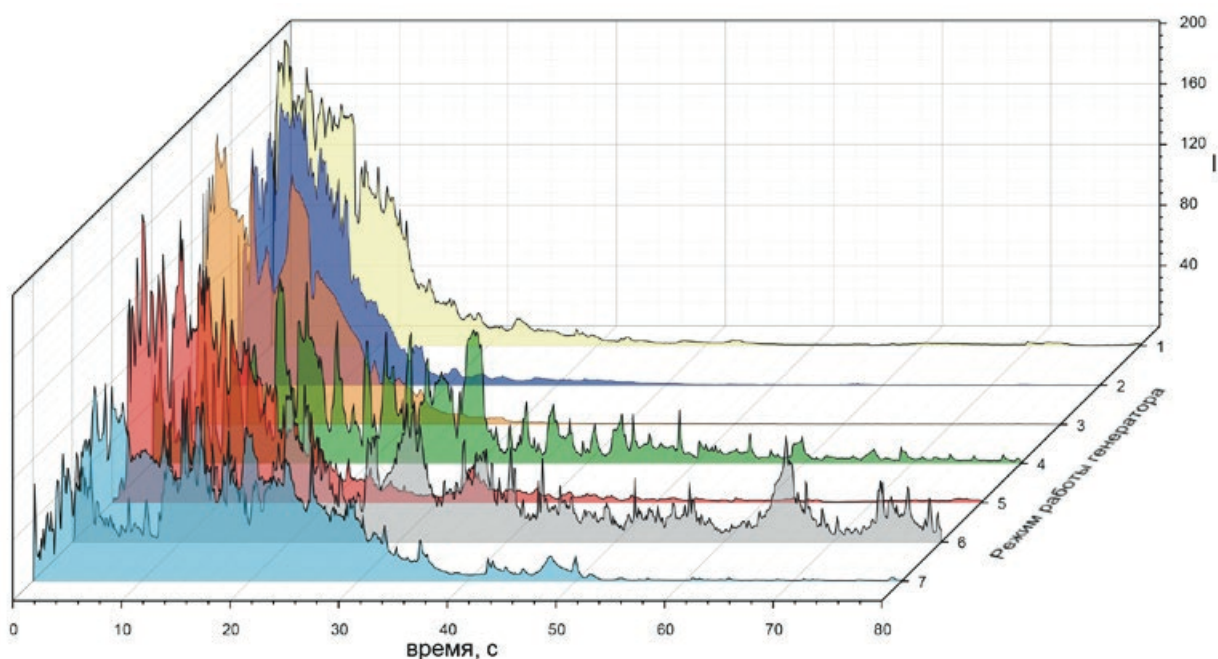


Рис. 1. Кривые испарения Mg 280.27 нм при разных режимах работы генератора.

Fig. 1. Evaporation curves of Mg 280.27 nm at different operating modes of the generator.

парообразования и увеличение времени испарения пробы из канала графитового электрода (рис. 1).

При увеличении силы тока наблюдается снижение пределов определения элементов. Этому способствует уменьшение флуктуаций интенсивности линий, вызванных, в основном, нестабильностью поступления пробы из электрода в разряд. С повышением силы тока увеличивается размер анодного пятна, электрод нагревается более рав-

номерно, флуктуации в динамике испарения пробы уменьшаются.

На кривых испарения видно, что начало активного парообразования РЗЭ при использовании «однополярных» режимов начинается во второй половине экспозиции (рис. 2). Это приводит к увеличению времени испарения пробы, при этом не наблюдается повышение интенсивности аналитических линий по сравнению с режимом работы генератора «постоянный ток».

Для большинства аналитических линий РЗЭ и НРЗЭ максимальное значение интенсивности достигается при режиме работы генератора – по-

Таблица 3

Режимы работы генератора

Generator operating modes

| Номер режима генератора | Вид тока | Сила тока |
|-------------------------|---|-----------|
| 1 | Постоянный ток | 8-20 А |
| 2 | Переменный ток, частота 50 Гц | |
| 3 | Переменный ток, частота 100 Гц | |
| 4 | Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, положительный ток | 20 А |
| 5 | Однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, положительный ток | |
| 6 | Переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 % | |
| 7 | Переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 % | |

Примечание: время экспозиции – до полного выгорания пробы.

Table 3

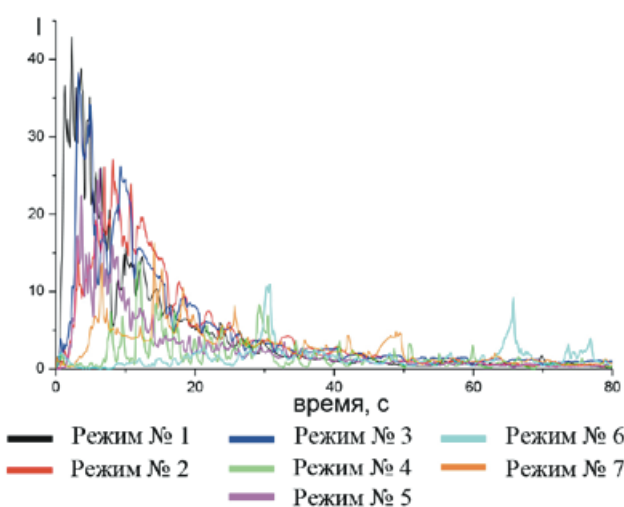


Рис. 2. Кривые испарения Yb 289.14 нм при разных режимах работы генератора.

Fig. 2. Evaporation curves of Yb 289.14 nm at different operating modes of the generator.

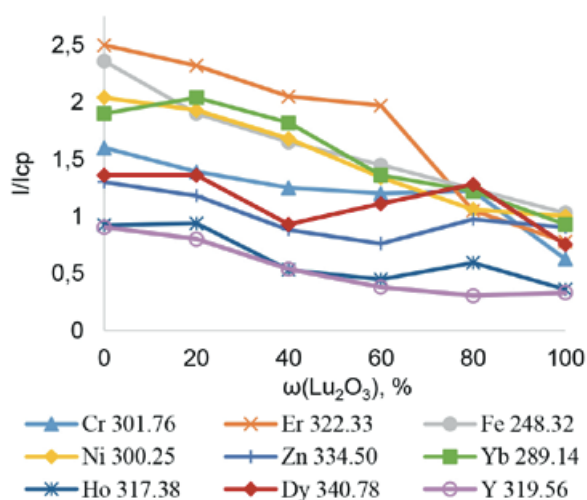


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектральных линий определяемых примесей от содержания оксида лутеция, $\omega(\text{Lu}_2\text{O}_3)$ – массовая доля оксида лутеция в смеси с графитовым порошком.

Fig. 3. Dependence of the spectral lines intensity of the determined impurities on the content of lutetium oxide, $\omega(\text{Lu}_2\text{O}_3)$ – mass fraction of lutetium oxide mixed with graphite powder.

стоянный ток, сила 20 А. Этот режим выбран для дальнейших исследований.

Исследование влияния лутеция на кинетику испарения примесей. Лутеций относится к веществам, имеющим сложный многолинейчатый спектр. Для исследования влияния лутеция на интенсивность аналитических линий НРЗЭ (Al, As, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, V, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn) и РЗЭ (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb и Y) готовили модельную смесь на основе графитового порошка с содержанием исследуемых примесей 0.01 % мас. каждой. Полученную смесь помещали в электрод диаметром 2 мм и глубиной 3 мм, служащий верхним электродом [13, 14], в нижний электрод диаметром 4 мм и глубиной 3 мм помещали 50 мг смеси оксида лутеция и графитового порошка в различных соотношениях ($\omega(\text{Lu}_2\text{O}_3)$, массовая доля оксида лутеция, составляла 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % и 100 %). Между электродами зажигали дугу переменного тока силой 15А и частотой 50 Гц. На рис. 3 представлена зависимость интенсивности аналитических линий определяемых примесей от переменного содержания оксида лутеция.

На представленных зависимостях видно, что при большем количестве оксида лутеция в плазме дугового разряда наблюдается снижение интенсивности линий каждой исследуемой примеси. Это происходит, по-видимому, из-за захвата атомами основы электронов примесных атомов, вследствие чего нарушается локальное термодинамическое равновесие плазмы. Данный процесс приводит к снижению концентрации возбужденных атомов примесей. Интенсивность аналитических линий снижается также из-за ударов второго рода между возбужденными частицами аналитов и оксида лутеция, что приводит к тушению эмиссии определяемых элементов. [15, 16].

Исследование влияния графитового порошка на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий. Для создания компромиссных условий определения большого числа элементов-примесей, анализируемую пробу смешивают с графитовым порошком в некотором соотношении. Но далеко не всегда при этом можно получить низкие пределы определения исследуемых примесей, особенно РЗЭ [17]. В связи с этим было исследовано влияние графитового порошка на интенсивность аналитических линий и поведение исследуемых примесей в зоне разряда, с целью снижения пределов определения примесей в оксиде лутеция.

С целью изучения влияния количества графита на исследуемые примеси оксид лутеция смешивали с графитовым порошком в различных соотношениях $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$ (5 : 1, 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 5). Для более полного исследования определяли температуру плазмы дугового разряда. Расчёт проводили по относительным интенсивностям линий цинка (Zn 307.59 нм – Zn 307.21 нм и Zn 307.59 нм – Zn 328.20 нм). В данном эксперименте использовали ступенчатый электрод с диаметром 4 мм и глубиной 3 мм, но с дополнительным кратером на дне, куда и помещали оксид цинка (диаметр этого кратера составил 2 мм, глубина – 3 мм). Это обеспечивало равномерное испарение цинка на протяжении всего времени экспозиции.

Из табл. 4 видно, что температура плазмы повышается с увеличением содержания графитового порошка, и это оказывает влияние на интенсивность аналитических линий примесей.

Интенсивность аналитических линий НРЗЭ в оксиде лутеция уменьшается при увеличении содержания графитового порошка, в то время как

Таблица 4

Температура дуги (К) в зависимости от соотношения $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$

Table 4

Arc temperature (K) depending on the ratio of $m_{\text{oxide}} : m_{\text{graphite}}$

| Основа | Чистый оксид | Значение $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$ | | | | |
|-------------------------|--------------|---|------|------|------|------|
| | | 5 | 2 | 1 | 0.5 | 0.2 |
| Lu_2O_3 | 5950 | 6120 | 6480 | 6680 | 7160 | 7340 |

интенсивность линий РЗЭ при этом увеличивается (рис. 4). Надо отметить, что изменение интенсивности аналитических линий примесных НРЗЭ при различном содержании графитового порошка в пробе не связано с динамикой поступления элементов в процессе экспозиции, как видно на кривых испарения (рис. 5).

На кривых испарения (рис. 6) видно, что увеличение содержания графитового порошка приводит к изменению в динамике поступления РЗЭ, наблюдается увеличение времени пребывания элементов в плазме дугового разряда, что и влияет на рост интенсивности линий.

Эти изменения в кинетике испарения примесей нельзя объяснить только изменением температуры плазмы дугового разряда. Оксиды РЗЭ в присутствии графита в плазме дуги частично восстанавливаются

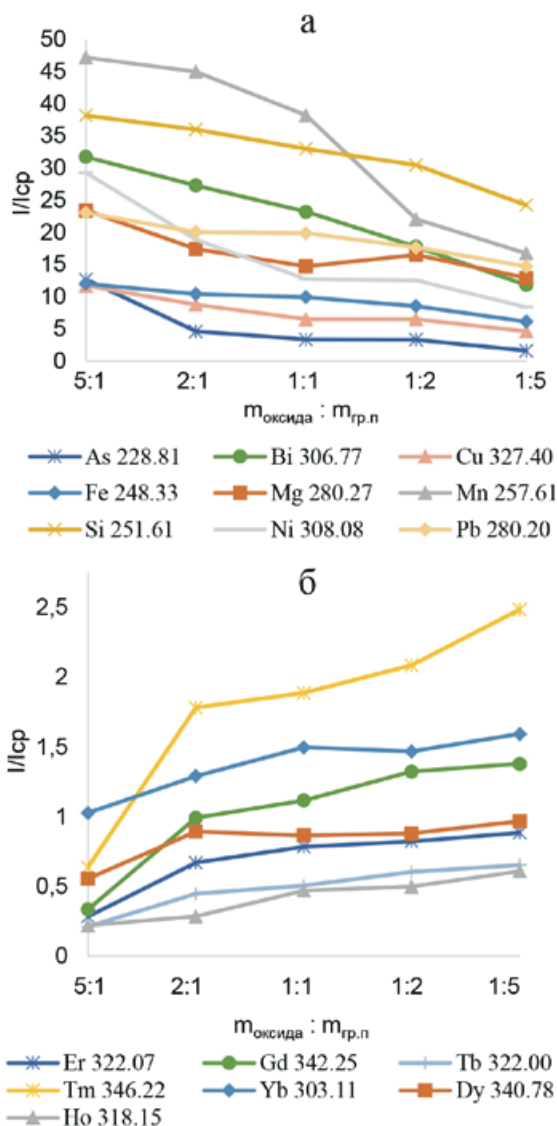


Рис. 4. Изменение интенсивности линий примесных НРЗЭ (а) и РЗЭ (б) от отношения $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}}$ в оксиде лутеция.

Fig. 4. Change in the intensity of lines of impurity NREE (a) and REE (б) versus the ratio $m_{\text{oxide}} : m_{\text{graphite}}$ in lutetium oxide.

до металлов и низших оксидов. Также может происходить взаимодействие с углеродом с образованием карбидов, которые влияют на поступление примесей в плазму дугового разряда [14].

Для дальнейших экспериментов для определения НРЗЭ выбрано соотношение оксида лутеция и графитового порошка ($m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$) = 5 : 1. Чтобы избежать слишком сильного разбавления пробы, соотношение $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$ для РЗЭ составляет 1 : 1.

Исследование влияния различных носителей на кинетику паробразования примесей. Повлиять на испарение элементов, как известно, можно, помимо графитового порошка, добавлением к пробе иных соединений. Так, например, наличие в пробе сравнительно легко ионизируемых элементов может в процессе горения разряда изменить температуру на 1000 – 2000 °С [18]. Этот же прием добавления различных соединений элементов с достаточно высокой летучестью в графитовой дуге используют для уменьшения влияния состава пробы на температуру плазмы дугового разряда и стабилизацию ее во времени. На основании литературных данных и действующих стандартных методик, в рамках данной работы были исследованы следующие носители: Ga₂O₃, NaCl, AgCl, NaF, S [12-14,17] для влияния на термические и электрические параметры дуги, увеличение эффективного времени пребывания возбужденных атомов примесей, изменение при этом условий диффузии.

Для исследования механизма влияния носителей на термические условия в плазме дугового разряда, интенсивность аналитических линий и время испарения примесей, готовили смесь, состоящую из оксида лутеция и графитового порошка, содержащего 0.01 % мас. каждой исследуемой примеси, соотношения оксида и графита – 1 : 1; добавляли 5 % изучаемого носителя. Полученную смесь навеской 30 мг помещали в нижний электрод с кратером, диаметр которого составлял 4 мм, а глубина 3 мм, который служил анодом. Катодом

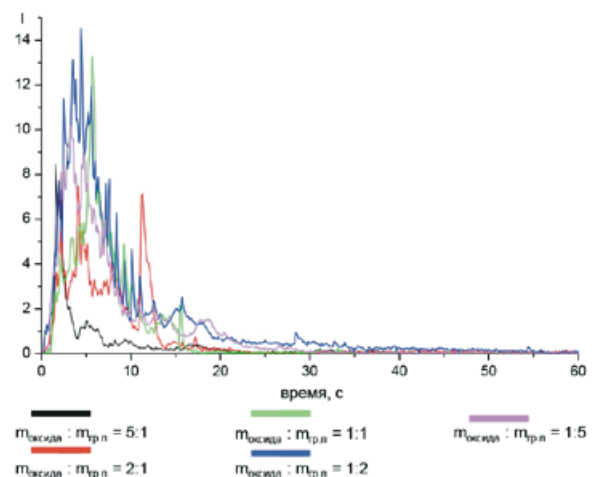


Рис. 5. Кривые испарения Mg 277.67 нм в оксиде лутеция.
Fig. 5. Evaporation curves of Mg 277.67 nm in lutetium oxide.

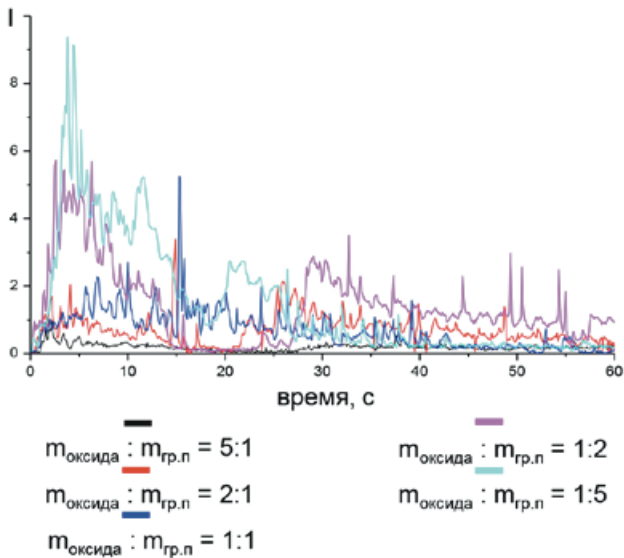


Рис. 6. Кривые испарения Dy 339.36 нм в оксиде лютетия.
Fig. 6. Curves of evaporation of Dy 339.36 nm in lutetium oxide.

был заточенный на усеченный конус графитовый электрод. Режим работы генератора – постоянный ток силой 20 А, который был выбран в ранее проведённых экспериментах.

Влияние носителей на кинетику испарения НРЗЭ в оксиде лютетия связано с принадлежностью элемента к группе летучести. На легколетучие и среднелетучие элементы (Al, Bi, Fe, Mg, Pb, Sn, Mn, Zn и др.) присутствие NaCl, Ga₂O₃ и NaF оказывает влияние, приводя к увеличению времени пребывания примесей в зоне разряда, при этом наблюдается повышение интенсивности аналитических линий (рис. 7а).

Поведение НРЗЭ, относящихся к труднолетучим (Ti, V, Mo, Cr и др.) и РЗЭ (Y, Tm, Ho, Er, и др.) в присутствии носителей, практически, аналогично поведению основного компонента. AgCl и S не оказывает влияния на динамику поступления примесей, в присутствии NaCl происходит наиболее активное парообразование примесей (рис. 8).

Наибольшие значения интенсивности аналитических линий для РЗЭ при этом наблюдаются при введении в плазму дугового разряда NaCl, НРЗЭ – Ga₂O₃ (рис. 7а, 7б).

Влияние на аналитический сигнал примесных элементов в присутствии в плазме дугового разряда NaCl и Ga₂O₃ изучали с помощью изменения температуры плазмы *T* и электронной концентрации *n_e*. В ступенчатый электрод (нижний кратер – глубина 3 мм, диаметр 2 мм; верхний кратер – глубина 3 мм, диаметр 4 мм) помещали 10 мг графитового порошка с ZnO (0.05 %) и MgO (0.1 %), которая полностью помещалась в нижний кратер, и приготовленную ранее смесь графитового порошка с оксидом лютетия, содержащую 5 % носителя (NaCl, Ga₂O₃), массой 30 мг. В качестве режима работы генератора использовался выбранный ранее постоянный ток

силой 20 А. Температуру дуги вычисляли с помощью соотношения интенсивности линий Zn 307.59 и Zn 307.20 нм, электронную концентрацию – Mg 279.55 и Mg 285.21 нм. Результаты расчета температуры плазмы дугового разряда и электронной концентрации представлены в табл. 5.

Из представленных данных видно, что при введении 5 % NaCl температура плазмы дугового разряда снижается на 730 К, при этом в среднем в 3 раза увеличивается электронная концентрация. Причиной увеличения концентрации атомов РЗЭ в зоне разряда при введении в пробу NaCl может являться возрастание струйности течения паров в связи с высокой упругостью атомного пара Na. Помимо этого, соприкосновение с горячей плазмой дугового разряда паров NaCl приводит к их диссоциации. Атомы хлора обладают большим сродством к электрону, и их наличие в плазме, вероятнее всего, приводит к увеличению времени пребывания атомов РЗЭ в зоне разряда [13].

Увеличение интенсивности аналитических линий НРЗЭ в присутствии Ga₂O₃ приводит к стабилизации горения дуги и установления температуры,

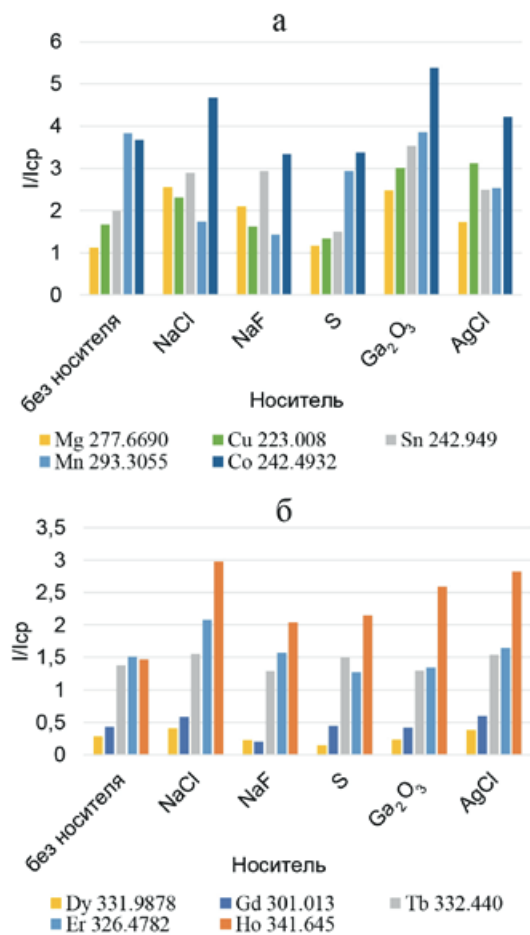


Рис. 7. Относительная интенсивность спектральных линий НРЗЭ (а) и РЗЭ (б) в присутствии различных носителей.

Fig. 7. Relative intensity of spectral lines of NREE (a) and REE (б) in the presence of various carriers.

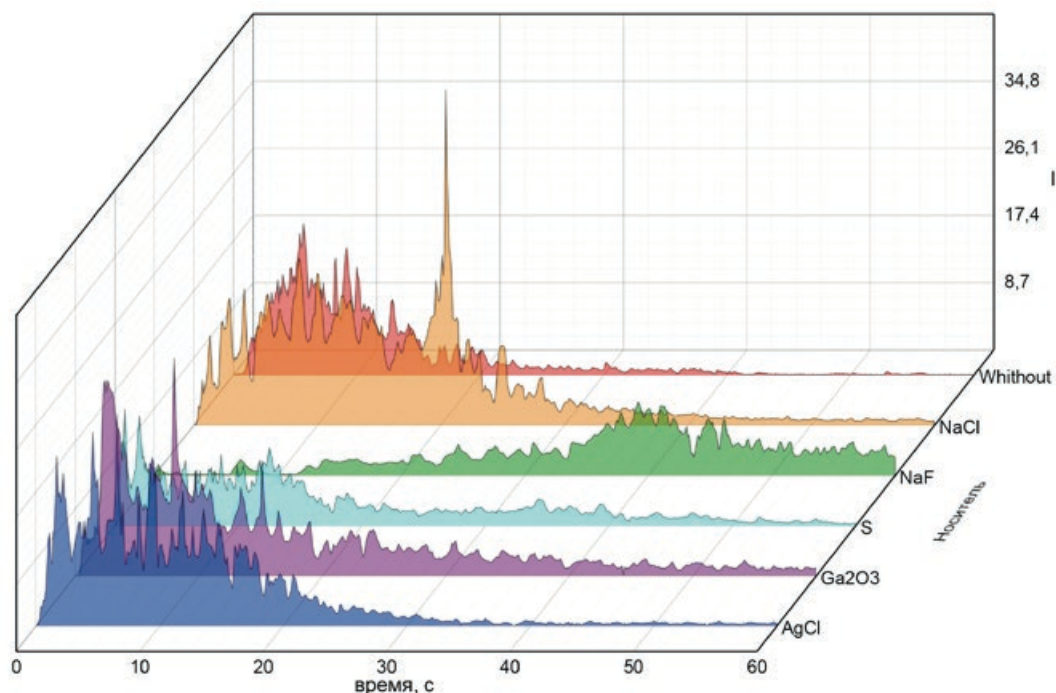


Рис. 8. Кривые испарения Yb 289.14 нм в присутствии различных носителей.

Fig. 8. Evaporation curves of Yb 289.14 nm in the presence of various carriers.

Таблица 5

Температура и электронная концентрация в плазме дугового разряда

Table 5

Temperature and electron concentration at the arc discharge plasma

| Без носителя | | 5 % NaCl | | 5 % Ga ₂ O ₃ | |
|----------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| Температура, К | $n_e \times 10^{14}, \text{см}^{-3}$ | Температура, К | $n_e \times 10^{14}, \text{см}^{-3}$ | Температура, К | $n_e \times 10^{14}, \text{см}^{-3}$ |
| 6680 | 2.3 | 5950 | 7.8 | 5600 | 8.1 |

которая оптимальна для возбуждения большего числа примесей, также это может быть связано с условиями удаления примесей из зоны дугового разряда.

Концентрация атомов в плазме разряда обусловлена скоростью поступления их из пробы и удалением атомов из зоны разряда, зависящей от диффузии и уноса конвекционными потоками [13]. При введении в плазму Ga₂O₃ замедляются процесс диффузии и конвекционного уноса. Это приводит к увеличению концентрации атомов примесей в зоне разряда, вследствие чего возрастает интенсивность их аналитических линий.

На основании проведенных исследований, в качестве носителя выбраны: NaCl при определении РЗЭ и Ga₂O₃ при определении НРЗЭ. Содержание носителя в пробе – 5 % мас.

Исследование динамики поступления примесей в плазму дугового разряда. Как уже отмечалось, оксид лютетия – медленно испаряющееся вещество, при этом примесный состав пробы требует определения большого круга элементов с различным потенциалом ионизации. Обычно, расчет величины аналитического сигнала в методиках ДАЭА производится интегральным способом, то

есть за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора.

Наибольшие значения величины аналитического сигнала примесных элементов в оксиде лютетия достигаются при установлении высокого значения силы постоянного тока. В этом режиме анализа сравнительно легколетучие элементы испаряются в первые секунды атомизации пробы. На рис. 9 представлены кривые испарения висмута, меди, магния, свинца, олова из которых видно, что время испарения линии составляет 7-15 секунд.

По результатам изучения кривых испарения в оксиде лютетия определено индивидуальное время экспозиции для каждого примесного элемента. В табл. 6 представлено индивидуальное время экспозиции элементов-примесей в ранее выбранных условиях при силе постоянного тока 20 А, полное время экспозиции 120 с. Дробная экспозиция необходима для устранения мешающего фонового сигнала при регистрации легко- и среднелетучих элементов.

Использование кривых испарения для расчета величины аналитического сигнала позволило снизить пределы обнаружения и определения примесей. В качестве примера в табл. 7 представлены результаты полученных пределов определения с

Таблица 6

Индивидуальное время экспозиции (с) примесных элементов в оксидах РЗЭ

Table 6

Individual exposure time (s) of impurity elements in REE oxides

| Определяемый элемент | Время экспозиции | Определяемый элемент | Время экспозиции | Определяемый элемент | Время экспозиции |
|----------------------|------------------|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| Al | 0-50 | Pb | 0-25 | Gd | 0-120 |
| As | 0-15 | Sb | 0-30 | Ho | 0-120 |
| Bi | 0-20 | Si | 0-80 | La | 0-120 |
| Cd | 0-20 | Sn | 0-50 | Nd | 0-120 |
| Co | 0-80 | Ti | 0-100 | Pr | 0-100 |
| Cr | 0-60 | V | 0-100 | Sc | 0-100 |
| Cu | 0-60 | Zn | 0-20 | Sm | 0-100 |
| Fe | 0-70 | Ce | 0-100 | Tb | 0-120 |
| Mg | 0-30 | Dy | 0-120 | Tm | 0-120 |
| Mn | 0-60 | Er | 0-120 | Y | 0-120 |
| Mo | 0-100 | Eu | 0-120 | Yb | 0-120 |
| Ni | 0-60 | | | | |

учетом фракционного поступления элементов и при интегральном способе расчета интенсивностей.

Из представленных данных видно, что расчет величины аналитического сигнала с учетом выгорания элемента позволяет в разы снизить предел определения исследуемых примесей.

Программное обеспечение «Атом 3.3» позволяет устанавливать и поддерживать постоянной величину межэлектродного промежутка. Варьирование межэлектродного расстояния (3 мм, 4 мм, 5 мм) показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Оценка пределов обнаружения и определения примесей. В ходе данной работы исследованы условия анализа, влияющие на интенсивность

аналитического сигнала определяемых примесей, на поведение элемента-основы, предложены пути минимизации мешающего матричного влияния. В выбранных условиях анализа оценены пределы обнаружения и определения примесей в оксиде лютетия. Пределы обнаружения рассчитывались как трёхкратное стандартное отклонение десяти результатов измерений сигнала фона холостой пробы, в качестве которой была использована смесь графита с носителем (для РЗЭ – NaCl, для НРЗЭ – Ga₂O₃); пределы определения рассчитывались по аналогичной формуле, только в качестве холостой пробы использовали чистый по определяемым примесям оксид лютетия, графитовый порошок и носитель (для РЗЭ и НРЗЭ использованы NaCl и Ga₂O₃ соответственно). При проведении анализа применяли те условия, при которых в предыдущих экспериментах получен наиболее интенсивный

Таблица 7

Пределы определения примесей с разными параметрами учета фракционного поступления

Table 7

Limits of determination of impurities with different parameters for accounting for fractional intake

| Элемент | Предел определения, % мас. | |
|-----------|-------------------------------|---|
| | Экспозиция с учетом выгорания | Полная экспозиция (интегральный способ) |
| Bi 306.77 | 5.2×10^{-6} | 1.1×10^{-5} |
| Cu 223.01 | 7.1×10^{-6} | 4.2×10^{-5} |
| Cd 228.80 | 2.3×10^{-5} | 5.6×10^{-5} |
| Pb 283.31 | 6.8×10^{-6} | 1.4×10^{-5} |
| Cr 284.32 | 5.6×10^{-6} | 2.2×10^{-5} |

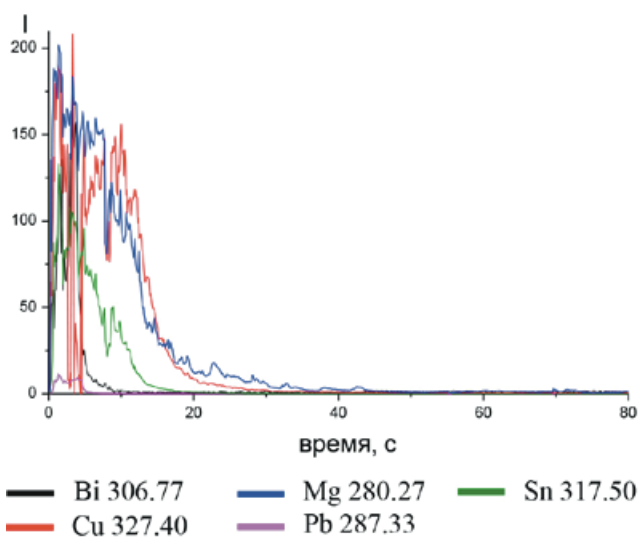


Рис. 9. Кривые испарения НРЗЭ в оксиде лютетия.

Fig. 9. Evaporation curves of NREE in lutetium oxide.

Таблица 8

Пределы обнаружения (ПО) элементов и пределы определения (ПОп) элементов, массовая доля, %

Table 8

Limits of detection (LOD) of elements and limits of quantitation (LOQ) of elements, mass fraction, %

| Определяемый элемент | Предел, % | | Определяемый элемент | Предел, % | | Определяемый элемент | Предел, % | |
|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| | ПО | ПОп | | ПО | ПОп | | ПО | ПОп |
| Al | 2·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ | Pb | 7·10 ⁻⁷ | 7·10 ⁻⁶ | Gd | 9·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ |
| As | 1·10 ⁻⁵ | 4·10 ⁻⁵ | Sb | 9·10 ⁻⁷ | 3·10 ⁻⁵ | Ho | 3·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ |
| Bi | 6·10 ⁻⁶ | 3·10 ⁻⁵ | Si | 5·10 ⁻⁶ | 3·10 ⁻⁵ | La | 9·10 ⁻⁵ | La |
| Cd | 2·10 ⁻⁶ | 6·10 ⁻⁶ | Sn | 1·10 ⁻⁶ | 3·10 ⁻⁶ | Nd | 6·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁴ |
| Co | 4·10 ⁻⁷ | 3·10 ⁻⁵ | Ti | 5·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁴ | Pr | 4·10 ⁻⁵ | 4·10 ⁻⁴ |
| Cr | 5·10 ⁻⁷ | 5·10 ⁻⁵ | V | 6·10 ⁻⁶ | 3·10 ⁻⁵ | Sc | 5·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ |
| Cu | 3·10 ⁻⁷ | 3·10 ⁻⁶ | Zn | 7·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ | Sm | 2·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁴ |
| Fe | 6·10 ⁻⁷ | 3·10 ⁻⁶ | Ce | 1·10 ⁻⁴ | 3·10 ⁻⁴ | Tb | 9·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁴ |
| Mg | 8·10 ⁻⁷ | 2·10 ⁻⁶ | Dy | 8·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁴ | Tm | 2·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ |
| Mn | 2·10 ⁻⁷ | 1·10 ⁻⁶ | Er | 5·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁴ | Y | 7·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ |
| Mo | 3·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ | Eu | 8·10 ⁻⁶ | 2·10 ⁻⁵ | Yb | 8·10 ⁻⁶ | 5·10 ⁻⁵ |
| Ni | 5·10 ⁻⁷ | 3·10 ⁻⁶ | | | | | | |

Таблица 9

Метрологические характеристики стандартизированной и разработанной методик. Допускаемое расхождение рассчитывалось как отношение результатов наибольшего к наименьшему

Table 9

Metrological characteristics of the standard and developed methods. The acceptable variance was calculated as the ratio of the largest to the smallest results

| Определяемый элемент | Диапазон содержаний, массовая доля, % | | Допускаемое расхождение | |
|----------------------|---|---|---------------------------------|---------------------------|
| | По стандартизированной методике | По разработанной методике | По стандартизированной методике | По разработанной методике |
| Al | - | 1·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻² | - | 1.1 - 1.7 |
| As | - | 4·10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻² | - | 1.5 - 1.8 |
| Bi | - | 3·10 ⁻⁵ - 7·10 ⁻² | - | 1.3 - 1.6 |
| Cd | - | 6·10 ⁻⁶ - 1·10 ⁻¹ | - | 1.6 - 2.1 |
| Co | 5·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 2.4 - 2.8 | 1.3 - 1.5 |
| Cr | 5·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻² | 5·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻¹ | 2.4 - 2.8 | 1.2 - 1.5 |
| Cu | 1·10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻⁴ | 3·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻² | 2.0 - 4.0 | 1.1 - 2.0 |
| Fe | 5·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁶ - 1·10 ⁻¹ | 2.8 - 4.0 | 1.0 - 1.7 |
| Mg | - | 2·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻¹ | - | 1.5 - 2.3 |
| Mn | 1·10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻¹ | 2.0 - 2.8 | 1.2 - 1.6 |
| Mo | - | 2·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻² | - | 1.5 - 2.4 |
| Ni | 1·10 ⁻³ - 5·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁶ - 1·10 ⁻¹ | 2.4 - 2.8 | 1.4 - 2.2 |
| Pb | 5·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻² | 7·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻¹ | 2.4 - 2.8 | 1.1 - 1.5 |
| Sb | - | 3·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻² | - | 1.7 - 2.2 |
| Si | 5·10 ⁻⁴ - 5·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 2.8 - 4.0 | 1.8 - 2.2 |
| Sn | - | 3·10 ⁻⁶ - 3·10 ⁻² | - | 1.2 - 2.0 |
| Ti | 1·10 ⁻³ - 5·10 ⁻² | 1·10 ⁻⁴ - 3·10 ⁻² | 2.8 - 4.0 | 1.2 - 1.8 |
| V | 5·10 ⁻⁴ - 5·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁵ - 5·10 ⁻² | 2.4 - 2.8 | 1.2 - 1.5 |
| Zn | - | 2·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻² | - | 1.3 - 1.7 |
| Ce | 5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 3·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻¹ | 1.6 - 1.9 | 1.1 - 1.7 |
| Dy | 3·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 1·10 ⁻⁴ - 3·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.0 | 1.2 - 1.5 |
| Er | 1·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 1·10 ⁻⁴ - 3·10 ⁻¹ | 1.6 - 1.7 | 1.2 - 1.7 |
| Eu | 5·10 ⁻³ - 5·10 ⁻² | 2·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.0 | 1.2 - 1.6 |
| Gd | 3·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 1.7 - 1.9 | 1.2 - 1.8 |
| Ho | 1·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.1 | 1.1 - 1.4 |
| La | 5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁴ - 3·10 ⁻¹ | 1.5 - 1.9 | 1.2 - 1.6 |
| Nd | 5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻¹ | 1.5 - 1.8 | 1.1 - 1.4 |
| Pr | 5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 4·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻¹ | 1.5 - 1.8 | 1.3 - 1.6 |
| Sc | - | 2·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻¹ | - | 1.1 - 1.6 |
| Sm | 1·10 ⁻² - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁴ - 1·10 ⁻¹ | 1.7 - 1.9 | 1.5 - 1.9 |
| Tb | 5·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁴ - 3·10 ⁻¹ | 1.8 - 1.9 | 1.4 - 1.6 |
| Tm | 1·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.0 | 1.1 - 1.8 |
| Y | 1·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 2·10 ⁻⁵ - 3·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.0 | 1.6 - 1.8 |
| Yb | 1·10 ⁻³ - 1·10 ⁻¹ | 5·10 ⁻⁵ - 1·10 ⁻¹ | 1.6 - 2.0 | 1.4 - 1.8 |

Таблица 10

Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра

Table 10

Experimental conditions and spectrometer parameters

| Условия анализа | РЗЭ | НРЗЭ |
|---|--|---|
| Режим измерения | Постоянный ток | Постоянный ток |
| Сила тока, А | 20 | 20 |
| Масса (состав навески) навески, мг | 30 (15 мг графитового порошка + 15 мг пробы) | 30 (5 мг графитового порошка + 25 мг пробы) |
| Носитель | NaCl | Ga ₂ O ₃ |
| Экспозиция, с | 120 | 100 |
| Аналитический промежуток, мм | 3 | 3 |
| Электроды внутренний диаметр (Ø), глубина кратера (↓), мм | Ø 4, ↓ 3 | Ø 4, ↓ 3 |

Таблица 11

Результаты анализа образца оксида лутеция

Table 11

Analysis results of the lutetium oxide sample

| Элемент | Результат анализа ($X_i \pm \Delta$) при $P = 0.95$ ($n = 3$), массовая доля, % | | Элемент | Результат анализа ($X_i \pm \Delta$) при $P = 0.95$ ($n = 3$), массовая доля, % | |
|---------|---|--|---------|---|--|
| | ДАЭС | Известное содержание аналитов (метод ИСП-МС) | | ДАЭС | Известное содержание аналитов (метод ИСП-МС) |
| Al | $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ | $(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ | V | $(5.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}$ | $(5.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-3}$ |
| Bi | $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ | $(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ | Zn | $(5.5 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$ | - |
| Co | $(4.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$ | $(5.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ | Ce | $(7.2 \pm 2.0) \cdot 10^{-3}$ | $(7.6 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$ |
| Cr | $(2.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ | $(1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ | Dy | $(2.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ | $(3.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ |
| Fe | $(9.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$ | $(8.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ | Er | $(3.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$ | $(3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ |
| Mg | $(5.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ | - | Eu | $(7.8 \pm 3.2) \cdot 10^{-4}$ | $(8.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ |
| Mn | $(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ | $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ | Ho | $(7.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$ | $(7.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ |
| Mo | $(3.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$ | $(4.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | La | $(9.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$ | $(9.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$ |
| Ni | $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ | $(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ | Nd | $(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ | $(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ |
| Cd | $(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ | $(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | Pr | <0.0004 | <0.00001 |
| Cu | $(6.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ | $(5.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ | Sc | $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ | $(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ |
| Pb | $(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | $(1.8 \pm 1.0) \cdot 10^{-4}$ | Sm | $(6.0 \pm 3.4) \cdot 10^{-4}$ | $(6.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$ |
| Sb | $(9.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$ | $(9.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ | Tb | < 0.0002 | $(7.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$ |
| Sn | $(7.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$ | $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | Tm | $(7.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ | $(1.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$ |
| Si | $(9.8 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$ | $(9.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$ | Y | $(2.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ | 0.0029 ± 0.0002 |
| Ti | $(3.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$ | $(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ | Yb | $(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ | $(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ |

сигнал. Результаты расчета пределов обнаружения и определения показаны в табл. 8.

Из приведенных данных видно, что нижняя граница диапазона определения элементов составляет $n \cdot 10^{-7}$ % масс., для большинства элементов она находится в интервале $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % масс., что существенно ниже, чем в действующих методиках прямого дугового атомно-эмиссионного анализа [12], что представлено в табл. 9. Относительное стандартное отклонение для определяемых элементов находится в диапазоне от 4 до 17 %. Также удалось расширить круг определяемых примесей по сравнению с действующими методиками [12]. Стало

возможным определять Al, As, Bi Cd, Mg, Mo, Sb, Sn, Zn, Sc. Это свидетельствует об эффективности предложенных подходов к анализу оксида лутеция.

АНАЛИЗ ОКСИДА ЛУТЕЦИЯ

Исследование по минимизации мешающего матричного влияния и выбор компромиссных условий проведения ДАЭА и параметров спектрометра, позволили разработать методику прямого определения Al, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Y, Ho, Fe, Pb, Nd, Mg, Mn, Gd, Ni, Tb, Tm, V, Yb, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti и Zn. Границы диапазона определяемых содержаний находятся в интервале $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ массовых долей,

%. Условия проведения эксперимента и параметры спектрометра представлены в табл. 10.

Контроль правильности результатов, полученных по разработанной методике, проводили с использованием образцов с известными значениями содержания аналитов. Как видно из примера результатов, приведенного в табл. 11, между полученными данными нет значимого различия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение комплексного методического подхода к выбору условий дугового анализа и современные возможности спектрального оборудования и программного обеспечения позволили разработать методику анализа оксида лютетия без предварительного растворения пробы с расширенным кругом определяемых примесей и улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизованными методиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180). This research was performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS

ЛИТЕРАТУРА

1. Controllable synthesis and luminescence properties of monodisperse lutetium oxide spheres with tunable particle sizes and multicolor emissions / J. Tang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 867. P. 159029.
2. Delugas P., Fiorentini V. Dielectric properties of two phases of crystalline lutetium oxide // *Microelectronics Reliability*. 2005. V. 45, I. 5–6. P. 831–833.
3. Spectral efficiency of lutetium aluminum garnet ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) with microelectronic optical sensors / C. Michail [et al.] // *Microelectronics Reliability*. 2020. V. 109. P. 113658.
4. Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals / G. Tamulaitis [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 139. P. 109356.
5. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. *Металлургия редкоземельных металлов*. М.: *Металлургия*, 2018. 731 с.
6. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Федулова Т.В. Экстракционная технология получения высокочистого оксида лютетия для кристаллов-сцинтилляторов ортосиликатов лютетия // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2019. № 11 (89), Часть 1. С. 79 – 82.
7. Rao T.P., Biju V.M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2000. V. 30, № 2–3. P. 179 – 220.

8. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. *Binary Rare Earth Oxides*. Springer Netherlands. 2005. 257 p.
9. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / B. Zawisza [et al.] // *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. V. 26, № 12. P. 2373 – 2390.
10. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80, № 4. С. 7 – 19.
11. Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods / M.R. Ganjali [et al.]. Elsevier. 2016. 436 p.
12. ГОСТ 23862.0-79 - ГОСТ 23862.36-79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 276 с.
13. Способы стабилизации дугового разряда при спектральном анализе порошковых материалов / Р.П. Швангирадзе (и др.) // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1965. Т.3. С. 397–401.
14. Штенке А.А. Усовершенствование спектрального метода определения примесей РЗЭ в оксидах редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 М., 1980. 233 с.
15. Лонцих Н.Л., Смирнова Е.В., Райхбаум Я.Д. Об одном эффекте влияния состава проб на интенсивность линии элемента примеси // *Прикладная спектроскопия*. М.: 1977. С. 216 – 218.
16. Шпольский Э.В. *Атомная физика*. М.: «Наука». 1974. 571 с.
17. Штенке А.А., Пупышев А.А., Скоблина Н.М. Влияние процессов восстановления в кратере электрода на интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов // *Журнал аналитической химии*. 1979. Т. 34, №9. С. 1756 – 1763.
18. Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактинова Н.В. *Спектральный анализ редкоземельных оксидов*. М., «Наука». 1974. С. 3 – 53.

REFERENCES

1. Tang J., Zhang C., Du J., Li X., Jia X., Jia G.. Controllable synthesis and luminescence properties of monodisperse lutetium oxide spheres with tunable particle sizes and multicolor emissions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 867, pp. 159029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159029>
2. Delugas P., Fiorentini V. Dielectric properties of two phases of crystalline lutetium oxide. *Microelectronics Reliability*, 2005, vol. 45, i. 5–6, pp. 831–833. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2004.11.037>
3. Michail C., Ninos K., Kalyvas N., Bakas A., Saatsakis G., Fountos G., Sianoudis, G. Panayiotakis I., Kandarakis I., Valais I. Spectral efficiency of lutetium aluminum garnet ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$) with microelectronic optical sensors. *Microelectronics Reliability*, 2020, vol. 109, pp. 113658. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2020.113658>
4. Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Nargelas S., Talochka Y., Vaitkevicius A., Vasil'ev A. Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, vol. 139, pp. 109356. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2020.109356>
5. Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V. *Metallurgiya redkozemel'nyh metallov [Metallurgy of rare earth metals]*. Moscow: Metallurgy. 2018. 731 p. (in Russian).
6. Jurasova O.V., Samieva D.A., Fedulova T.V. [Extraction technology for the production of high-purity lutetium oxide for

- scintillator crystals of lutetium orthosilicates] // *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International research journal]*, 2019, no. 11 (89), part 1, pp. 79-82 (In Russian)
7. Rao T. P., Biju V. M. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2000, vol. 30. no. 2-3, pp. 179 – 220. <https://doi.org/10.1080/10408340091164234>.
 8. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. *Binary Rare Earth Oxides*. Springer Netherlands, 2005. 257 p.
 9. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, vol. 26, no. 12, pp. 2373 – 2390. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>.
 10. Gorbatenko A. A., Revina E. I. [Instrumental methods for the determination of rare earth elements (review)]. *Zavodskaja laboratoriya. Diagnostika materialov [Industrial laboratory. Diagnostics of materials]*, 2014, vol. 80. no. 4. pp. 7 – 19. (in Russian).
 11. Ganjali, M.R., Gupta, V.K., Faridbod, F., Norouzi, P. *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Elsevier, 2016. 423 p.
 12. GOST 23862-(0-36)-79. *Redkozemel'nye metally i ih oksidy. Metody analiza [State Standart 23862-(0-36)-79. Rare earth metals and their oxides. Analysis methods]*. Moscow: IPK Standards Publishing House 2003. 276 p. (in Russian).
 13. Shvangiradze R.R., Oganezov K.A., Mozgovaja T.A., Shhetinina J.V. [Methods of arc discharge stabilization in spectral analysis of powder materials]. *Zhurnal prikladnoj spektroskopii [Journal of Applied Spectroscopy]*, 1965, vol. 3. pp. 397-401 (in Russian).
 14. Shtenke A.A. *Usovershenstvovanie spektral'nogo metoda opredeleniya primesej RZE v oksidah redkozemel'nyh elementov. Diss. cand. him. nauk [Improvement of the spectral method for the determination of rare-earth impurities in rare-earth oxides. PhD. chemistry sci. diss.]*. Moscow, 1980. 233 p. (in Russian).
 15. Lontsikh N.L., Smirnova E.V., Raikhbaum Ya.D. *Ob odnom jeffekte vlijaniya sostava prob na intensivnost' linii jelementa primesi [On one effect of the influence of the composition of the samples on the intensity of the line of the impurity element]*. Moscow: Applied Spectroscopy, 1977. 216 – 218 p. (in Russian).
 16. Shpolsky E.V. *Atomnaia Fizika [Atomic physics]*. Moscow: Science, 1974. 571 p. (in Russian).
 17. Shtenke A.A., Pupyshev A.A., Skoblina N.M. [Influence of reduction processes in the electrode crater on the intensity of the spectral lines of rare-earth elements]. *Zhurnal analiticheskoy himii [Journal of Analytical Chemistry]*, 1979. vol. 34, no. 9. pp. 1756 – 1763 (in Russian).
 18. Karyakin A.V., Anikina L.I., Pavlenko L.I., Laktionova N.V. *Spektral'nyj analiz redkozemel'nyh okislov [Spectral analysis of rare earth oxides]*. Moscow: Science. 1974. 154 p. (in Russian).