

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## **Разработка методик определения содержания примесных элементов в цирконии и его соединениях с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.**

*В.А. Волченкова, Е.К. Казенас, Н.А. Андреева, Н.Н. Дергунова, А.П. Дегтярева, Е.Р. Мансурова, О.А. Овчинникова, Т.Н. Пенкина, С.К. Родионова, В.Б. Смирнова, А.А. Фомина, В.Н. Яшукова*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-114-148

Разработаны методики атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения примесей: Al, Ag, As, В, Ва, Ве, Вi, Са, Cd, Се, Со, Сu, Сr, Fe, Hf, К, Li, Mg, Mn, Мо, Na, Nb, Ni, P, Pb, Si, Sn, Та, Ti, V, W, Y, Zn в цирконии и его соединениях, позволяющие экспрессно определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-3}$  до п%, с хорошими метрологическими характеристиками, используя ограниченные навески образцов (от 1 мг), без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 20% и не превышает 0,20 при содержании элементов от 0,001 до 0,1%.

При создании материалов нового поколения необходимо аналитическое обеспечение работ. Одним из наиболее востребованных в последнее время является цирконий и его соединения. С каждым годом расширяются области их применения. Благодаря таким важным качествам, как устойчивость к коррозии, щелочам, кислотам цирконий широко применяется в разных отраслях - идет на изготовление кислотостойких химических реакторов, арматуры, насосов. Цирконий применяют как заменитель благородных металлов. Так, в металлургии он используется для легирования сталей и улучшения качества сплавов. В порошкообразном виде применяется в пиротехнике и производстве боеприпасов – дистанционных бомб, трассирующих пуль, осветительных ракет. Сверхпроводящий сплав 75% Nb и 25% Zr (сверхпроводимость при 4,2 К) выдерживает нагрузку до 100000 А/см<sup>2</sup>.

Широкое распространение получил этот металл в медицине и быту. Тонкая циркониевая пластина задерживает излучение в рентгеновском отделении намного сильнее, чем свинцовые фартуки. Цирконий обладает

высокой стойкостью к воздействию биологических сред, даже более высокой, чем титан, и отличной биосовместимостью, благодаря чему применяется для создания костных, суставных и зубных протезов, а также хирургического инструмента. В стоматологии керамика на основе диоксида циркония является материалом для изготовления зубопротезных изделий. Кроме того, благодаря биоинертности этот материал служит альтернативой титану при изготовлении дентальных имплантов.

Предметом интенсивных исследований в течение последних трех десятилетий является керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, из-за ее необычайно высокой вязкости разрушения. При создании термостойких огнеупорных материалов большое внимание привлекают композиции на основе системы –  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ . Система содержит ряд соединений, обладающих комплексом уникальных свойств, в частности, выделяются титанат циркония  $ZrTiO_4$  и силикат циркония  $ZrSiO_4$ .

На основе кубической модификации двуокиси циркония, стабилизированной скандием, иттрием, редкими землями, получают материал — фианит (от ФИАНа где он был впервые получен), который применяется в качестве оптического материала с большим коэффициентом преломления (плоские линзы), в медицине (хирургический инструмент), в качестве синтетического ювелирного камня (дисперсия, показатель преломления и игра цвета больше, чем у бриллианта), при получении синтетических волокон и производстве некоторых видов проволоки. При нагревании диоксид циркония проводит ток, что иногда используется для получения нагревательных элементов, устойчивых на воздухе при очень высокой температуре. Нагретый цирконий способен проводить ионы кислорода как твердый электролит. Это свойство используется в промышленных анализаторах кислорода.

Диборид циркония  $ZrB_2$  – кермет. В различных смесях с нитридом тантала и карбидом кремния материал для производства резцов.

Карбид циркония ( $T_{пл} 3530^\circ C$ ) – важнейший конструкционный материал для твердофазных ядерных реактивных двигателей.

Бериллид циркония чрезвычайно тверд и устойчив к окислению на воздухе до  $1650^\circ C$ , применяется в авиакосмической технике (двигатели, сопла, реакторы, радиоизотопные электрогенераторы).

Гидрид циркония применяется в качестве компонента ракетного топлива, в атомной технике как весьма эффективный замедлитель нейтронов.

Также гидрид циркония используют для нанесения тонких пленок циркония на различные поверхности методом термического разложения.

Нитрид циркония – материал для керамических покрытий,  $T_{пл}$  около  $2990^{\circ}\text{C}$ , нашел применение в качестве покрытий в стоматологии и ювелирном деле.

Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1% циркония, выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Здесь его действие весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Коррозионная стойкость сплава титана с 14% Zr в 5%-ной соляной кислоте при  $100^{\circ}\text{C}$  в 70 раз (!) больше, чем у технически чистого титана. Иначе влияет цирконий на молибден. Добавка 5% циркония удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Есть и другие области применения металлического циркония. Высокая коррозионная стойкость и относительная тугоплавкость позволили использовать его во многих отраслях промышленности. Фильтры для производства искусственного волокна, детали горячей арматуры, лабораторное и медицинское оборудование, катализаторы — вот далеко неполный перечень изделий из металлического циркония.

Однако не металлургия и не машиностроение стали основными потребителями этого металла. Огромные количества циркония потребовались ядерной энергетике. Цирконий имеет очень малое сечение захвата тепловых нейтронов и высокую температуру плавления. Цирконий способен задерживать, поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции. Поэтому металлический цирконий, не содержащий гафния, и его сплавы применяются в атомной энергетике для изготовления тепловыделяющих элементов, тепловыделяющих сборок и других конструкций ядерных реакторов. Перспективы развития ядерной энергетике, ее эффективность и безопасность зависят от качества

конструкционных материалов активной зоны реакторов. Для получения металлического циркония «реакторной чистоты» необходимо контролировать содержание вредных примесей в материалах, как на протяжении всего технологического процесса, так и в конечном продукте.

В ИМЕТ РАН получают и исследуют различные соединения циркония: изучают сплавы, легированные цирконием; синтезируют карбид и нитрид циркония; исследуют цирконий и его сплавы для ядерной энергетики; изучают многокомпонентные алюминиевые и магниевые сплавы с добавкой циркония; получают и изучают циркониевую керамику медицинского назначения, керметы. Все эти исследования требуют аналитического обеспечения различных этапов работы: количественного определения большого числа элементов и широкого диапазона их содержаний. Современная наука и техника предъявляют весьма жесткие требования к чистоте и постоянству состава используемых материалов. Это в полной мере относится к цирконию и его соединениям. Примеси оказывают заметное влияние на механические, химические и другие свойства. Присутствие даже следовых количеств примесей может неблагоприятно повлиять на свойства.

Основными методами анализа циркония на примеси до сих пор являются химические, хотя в последнее время значительное внимание уделяется развитию физических методов, таких, как спектральные, радиоактивационные и др. [1-3]. При определении элементов-примесей в цирконии и его соединениях необходимо учитывать сильное мешающее действие циркония на результаты анализа. При использовании классических схем анализа лишь в некоторых случаях возможно непосредственное определение примесей в присутствии циркония. В большинстве случаев мешающее влияние циркония устраняют введением маскирующих реагентов или применяют методы предварительного отделения. Для маскирования циркония используют аскорбиновую, щавелевую, лимонную, винную кислоты, гидроксилламин, серноокислый или солянокислый гидразин, перекись водорода, этилендиаминтетрауксусную кислоту, а также различные смеси этих реагентов [4].

Более универсальными являются методы предварительного отделения определяемых элементов от циркония. В настоящее время возникает необходимость определения низких концентраций элементов-примесей вплоть до  $10^{-5}\%$  в различных соединениях циркония. Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев достаточно сложная процедура. Поэтому для анализа таких объектов обычно используют предварительное отделение аналитов от

матрицы путем ионного обмена, экстракции и др. Как правило, в процессе разделения происходит потеря некоторых аналитов.

В ряде случаев примеси в высокочистых соединениях определяют непосредственно без предварительного концентрирования [2]. Чаще всего применяют для этого спектральные методы анализа. Примеси могут определяться непосредственно из твердого образца искровой и лазерной масс-спектрометрией или масс-спектрометрией с ионизацией в тлеющем разряде. Точность и правильность этих методов ограничена недостатком доступных стандартных образцов и неоднородностью примесных элементов в твердом образце [5,6].

Среди аналитических методов масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) зарекомендовала себя как универсальный, мощный и очень чувствительный метод для анализа высокочистых металлов и сплавов. Этот метод позволяет одновременно определять все химические элементы в широком интервале концентраций из растворенных образцов, с высокой абсолютной и относительной чувствительностью [5].

Широкое распространение в последние десятилетия получил метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), который в настоящее время является одним из основных методов элементного анализа и широко используется для определения различных химических соединений [6-8]. АЭС с ИСП удачно объединяет в себе экспрессность, возможность надежных замеров аналитических сигналов, низкие пределы обнаружения, сравнительно небольшой уровень влияний сопутствующих элементов. Кроме того, АЭС с ИСП обеспечивает линейность градуировки в диапазоне 5-6 порядков при высокой воспроизводимости ( $S_r \leq 0,03$ ), что является определяющим фактором при выборе метода анализа. Возможность одновременного определения всех изучаемых элементов в широком диапазоне содержаний также является весомым преимуществом этого метода.

Цель настоящей работы – разработка методик количественного определения содержаний большого числа примесных элементов в цирконии и его соединениях в широком диапазоне концентраций ( $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10\%$ ) с хорошими метрологическими характеристиками.

Оптимальным методом для решения указанных задач является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, позволяющая решить поставленные задачи. Метод предполагает перевод раствора в состояние аэрозоля, а затем перевод аэрозоля в аргоновую плазму. Атомы и ионы образца в плазме находятся в возбужденном состоянии.

Измеряется интенсивность излучения, испускаемого при переходе атомов и ионов на более низкие энергетические уровни. Каждый элемент излучает свет на определённой длине волны. Анализ полученного спектра позволяет выполнять качественный и количественный анализ. Для количественного анализа требуется предварительная калибровка. Полученный спектр анализируется посредством программного обеспечения. Использование спектральных методов для анализа циркония и его соединений осложнено высоким спектральным фоном, обусловленным богатым спектром циркония. Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы), особенно спектральных помех, возникающих при вводе в плазму элементов, обладающих многолинейчатым спектром [8]. Эта задача решается путем отделения элемента основы, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта). Прямое количественное определение концентрации элементов ниже  $10^{-3}\%$  в сложных матрицах с использованием АЭС с ИСП в большинстве случаев является крайне сложным, так как этот метод недостаточно чувствителен и избирателен.

АЭС с ИСП позволяет одновременно определять большой набор элементов разных концентраций. При определении Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zr в цирконии и его соединениях АЭС с ИСП имеет целый ряд преимуществ перед другими известными методами: более высокие чувствительности, чем атомно-абсорбционная, атомно-флуоресцентная спектрометрия и фотометрические методы анализа и широкий диапазон калибровочных графиков. Литературные данные о влиянии циркония на определение содержания указанных примесных элементов методом АЭС с ИСП освещены недостаточно и иногда противоречивы [8-11]. К недостаткам метода следует отнести необходимость переведения образцов в раствор, а также спектральные и матричные влияния.

Исследуемые циркониевые материалы – достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей переведения образцов в раствор и получения устойчивых растворов высоких концентраций легкогидролизующегося матричного элемента, но и в плане влияния циркония на АЭС с ИСП определение примесных элементов.

Задача настоящих исследований заключалась в нахождении оптимальных способов переведения различных образцов в раствор, получении устойчивых растворов матричного и определяемых элементов, а



также в выборе оптимальных аналитических параметров для одновременного определения Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn (аналитических линий элементов, оптимальных рабочих режимов плазмотрона); в изучении влияния циркония и взаимного влияния элементов на величины аналитических сигналов перечисленных химических элементов и оценки возможности прямого (без отделения матрицы) АЭС с ИСП определения широкого круга элементов в соединениях циркония.

## Экспериментальная часть

### Реактивы

Все используемые реактивы были марки ОСЧ. В работе использовали дважды перегнанную воду. Стандартные растворы элементов готовили из металлов высокой степени чистоты [4] или из фиксанала фирмы «Merck». Для хранения растворов применяли одноразовую посуду из полиэтилена и полипропилена: пробирки объемом 50 мл. Перед использованием пробирки вымачивали 4–5 дней в 5%-ной  $\text{HNO}_3$ , а затем промывали дважды перегнанной водой.

### Аппаратура

**Микроволновая система MARS 5** (фирма CEM Corporation, USA).

Лабораторная система микроволновой пробоподготовки применяется для ускоренного разложения проб с целью дальнейшего определения их элементного состава.

Контроль температуры и давления в реакционном сосуде осуществляется с помощью специальных датчиков. Их обратная связь с магнетроном позволяет регулировать подаваемую мощность и обеспечивает максимально точное воспроизведение задаваемых условий разложения проб, а также высокую безопасность работы. Помимо непрерывного контроля и поддержания заданной температуры и давления в сосуде безопасность в аварийной ситуации обеспечивает ряд дополнительных систем, в том числе устройство аварийного отключения магнетрона, система вентиляции и отвода из камеры реакционных газов, специальная конструкция двери, устойчивая к броску давления, и т.д.

Герметично закрывающиеся сосуды объемом 50 мл с контрольной мембраной, рассчитанные на температуру до  $300^\circ\text{C}$  и давление до 100 атм, позволяют полностью исключить потери определяемых компонентов.

Внутренняя часть сосудов изготовлена из различных материалов (TFM, PFA), что предоставляет широкие возможности выбора условий пробоподготовки, в том числе разнообразных реакционных сред.

**Технические характеристики:**

Максимальная мощность 1500 Вт.

Регулировка мощности во всём диапазоне.

Непрерывное воздействие микроволновой энергии на образец.

Максимальная загрузка – 14/12 автоклавов.

5. Непосредственный контроль температуры и давления внутри автоклава.

6. Компактный датчик давления ESP-1500 plus обеспечивает надёжную регистрацию давления до 1500 psig (100 атм).

7. Коррозионно-стойкий температурный датчик EST-300plus.

8. Контроль температуры до 300<sup>0</sup>С.

9. Загрузка пробы в сосуд: до 2 г

Последовательный атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония). Спектральный диапазон: стандартный 160–800 нм с опцией для УФ-области 120-180 нм. Разрешение: 5 рм в диапазоне 120-320 нм, 10 рм в диапазоне 320-800 нм.

**Выбор оптимальных аналитических длин волн.**

Программное обеспечение спектрометра “ULTIMA-2” дает возможность использовать 125000 эмиссионных спектральных линий. Все эти линии достаточно чувствительны 0,1-20 ppb, что теоретически позволяет определять элементы на уровне  $10^{-4}$  %. Однако при переходе к реальным объектам наблюдается резкое ухудшение метрологических характеристик. В изучаемых образцах матричным элементом является цирконий, который имеет богатый спектр, и его потенциальные спектральные влияния высоки. Выбор аналитических длин волн для определения примесных элементов в исследуемых объектах включает рассмотрение тех спектральных линий, которые обеспечивают подходящие пределы обнаружения и требуемый минимум поправок на фон и перекрытие спектральных линий. Предварительный выбор аналитических длин волн проводили, пользуясь таблицами и атласами для эмиссионной спектроскопии [12]. Характеристики оптимальных аналитических длин волн для определения Al, Ag, As, B, Ba, Be,

Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn представлены в таблице 1.

Возможность определения примесей на фоне циркония была установлена в результате исследования спектральных помех от элемента основы при сканировании спектра от 190 до 800 нм. При этом в плазму вводили раствор чистого циркония (1000 или 10000 ppm) и растворы индивидуальных элементов и их смесей.

Пределы обнаружения оценивались по формуле [11].:

$$LOD = k \times BEC \times RSD_0,$$

где: LOD - предел определения (limit of detection);

k – коэффициент, принимается равным 3 для пределов обнаружения при  $3\sigma$ ;

BEC – концентрация уровня шума;

$RSD_0$  – относительное стандартное отклонение для нулевого стандарта.

Для оценки пределов определения строится калибровочный график по двум точкам 0 и 5 ppm. Калибровка используется для определения концентрации уровня шума BEC. Относительное стандартное отклонение  $RSD_0$  определяется по результатам анализа нулевого стандарта в течение 5 минут.

В качестве нулевого калибровочного раствора использовался стандартный раствор циркония 1000 ppm (приготовленный из металла высокой степени чистоты).

Второй калибровочный раствор готовился на фоне стандартного раствора циркония 1000 ppm. Концентрации определяемых элементов (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn) 5 ppm.

В таблице 1 представлены рассчитанные пределы обнаружения элементов. Видно, что пределы обнаружения элементов на фоне 1000 ppm и 10000 ppm циркония значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону.

### Оптимизация условий анализа.

Оптимизация условий анализа, при которых обеспечивалось бы достижение достаточно низких пределов обнаружения элементов, достигалась следующим образом:

во-первых, оптимизацией условий определения индивидуальных элементов в плазме с целью нахождения оптимально-компромиссного режима возбуждения многоэлементного спектра;

во-вторых, оптимизацией условий химической пробоподготовки, обеспечивающей полноту перевода всех примесей в растворы и получение низких значений холостого опыта, стабильность растворов во времени и т. д.

Существенным фактором является и выбор концентрации матричных элементов в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. *Для циркония благоприятной является концентрация не более 500 ppm.*

Повышение точности определений примесей достигается учетом вклада сопутствующих элементов в аналитический сигнал каждого из определяемых элементов.

Величина аналитического сигнала, возбуждаемого в ИСП при анализе одной и той же пробы, может быть различной в зависимости от рабочих параметров установки и метода анализа. Наиболее существенно на аналитический сигнал влияют: мощность ВЧ тока, подаваемая на плазму; скорость потока газа, транспортирующего аэрозоль анализируемой пробы; выбранная аналитическая зона наблюдения и регистрации излучения и, конечно, характеристики: горелки, системы распыления пробы спектрального прибора и системы регистрации сигнала [13]. Естественно, что выбор оптимальных условий анализа зависит от состава и свойств анализируемой пробы и элементов, подлежащих определению. Проблема оптимизации рабочих условий анализа в ИСП обстоятельно рассмотрена Боумансом применительно к газоохлаждаемым горелкам и наблюдению сбоку, перпендикулярно оси плазмоида, в монографии [7].

Прежде всего, необходимо отметить различие подходов к проблеме оптимизации в зависимости от характера аналитической задачи. Если речь идет об определении одного элемента, то в этом случае практически можно и следует добиваться максимального эффекта, т. е. наибольшей величины аналитического сигнала и отношения сигнал/фон, минимального предела обнаружения элемента.

Таблица 1.

## Характеристики аналитических линий определяемых элементов.

№	Элемент	Длина волны $\lambda$ , нм	Предел обнаружения, ppb ( $3\sigma$ )			Интенсивность
			В чистом растворе	На фоне 1000 ppm Zr	На фоне 10000 ppm Zr	
1	Al	394,401	0,2	1,5	5,7	64000
2	Ag	328,068	0,8	4,6	12	26000
3	As	193,695	1,2	5,2	12	5800
4	B	208,959	0,02	0,2	1,9	74000
5	Ba	433,527	0,2	2,1	9,1	110000
6	Be	313,042	0,1	1,2	4,8	168000
7	Bi	206,170	1,5	4,9	11	12100
8	Ca	317,933	0,03	0,8	1,1	175000
9	Cd	226,502	0,02	0,4	0,9	220000
10	Cd	228,802	0,1	0,8	1,9	190000
11	Ce	413,765	0,3	3,9	8,6	15700
12	Co	228,616	0,1	1,5	5,0	11000
13	Cr	267,716	0,2	1,8	8,0	75500
14	Cu	324,754	0,15	1,2	5,9	95000
15	Fe	259,940	0,1	1,0	3,8	89000
16	Hf	282,022	0,2	2,5	6,9	52000
17	K	766,490	1,5	5,8	12	26000
18	Li	670,784	1,0	3,8	11	28000
19	Mg	279,553	0,01	0,1	0,9	105000
20	Mn	257,810	0,05	0,4	1,8	98600
21	Mo	203,844	0,2	1,8	5,9	98000
22	Na	589,592	0,6	3,0	4,0	22000
23	Nb	316,340	0,3	4,8	10,2	16800
24	Ni	231,604	0,2	2,5	7,5	28000
24	P	177,440	0,3	3,5	9,6	8660
25	Pb	220,353	0,8	6,6	22	9800
26	Si	251,611	1,3	4,0	9,0	92000
27	Sn	147,518	10	98	280	9800
28	Ta	363,558	0,2	2,6	8,7	15100
29	Th	318,020	1,9	21	52	12500
30	Ti	334,941	0,1	1,8	6,5	150000
31	U	385,958	2,9	29	68	12500
32	V	292,402	0,2	1,9	5,4	125000
33	W	207,911	0,4	4,2	9,8	28600
34	Y	371,029	0,04	0,6	4,8	13600
34	Zn	213,856	0,03	0,5	4,4	49900

В случае же одновременного определения группы элементов, существенно различающихся по характеристикам и по реакции на изменение рабочих параметров ИСП, речь может идти о поиске компромиссно-оптимальных условий анализа, при которых величины аналитических сигналов, их отношение к фоновому сигналу и пределы обнаружения элементов, как правило, будут хуже, чем в случае индивидуальной оптимизации условий определения каждого из этих элементов. Надо также иметь в виду, что во всех случаях при оптимизации условий анализа рабочие параметры ИСП (мощность, скорость газовых потоков и поступления пробы в плазму и др.) можно изменять только в таких пределах, при которых не ухудшается пространственно-временная стабильность плазменного факела и стабильность процесса поступления пробы в ИСП.

Для одновременного высокочувствительного определения ряда различных элементов целесообразно регистрировать излучение рабочей аналитической зоны плазменного факела большой вертикальной протяженности, выбранной таким образом, чтобы внутри нее находились как максимумы аналитических спектральных линий всех определяемых элементов, так и прилегающие к этим максимумам участки вертикального профиля их излучения значительной протяженности. В противном случае, изменения в составе пробы, содержании определяемых элементов и в условиях анализа могут сказаться на полноте регистрации аналитических сигналов и правильности результатов количественных определений [8].

Величина интегральных аналитических сигналов обычно растет с увеличением мощности до некоторого предела, после чего рост замедляется и может наблюдаться ослабление сигнала. Для легковозбудимых атомных линий легкоионизируемых элементов максимум интенсивности, которых достигается при сравнительно низкой мощности, дальнейший рост мощности приводит к непрерывному уменьшению интегрального аналитического сигнала, вызванному, по-видимому, ростом степени ионизации элемента, а также смещением максимума излучения атомной линии к нижней границе выбранной зоны наблюдения и даже за ее пределы. С увеличением скорости потока газа, транспортирующего аэрозоль анализируемого раствора (а, следовательно, и объемной скорости поступления пробы) в ИСП, интегральные аналитические сигналы растут, проходят через максимум, а затем уменьшаются [6,12].

При изучении влияния основных операционных параметров на определение элементов нами установлено, что с увеличением мощности разряда интенсивность сигналов увеличивается. Для одновременного

определения исследуемых элементов в растворе циркония следует использовать оптимальную для всех элементов мощность разряда 1,10 кВт.

Было изучено влияние потоков аргона при определении всех указанных элементов. Найдено, что роль плазмообразующего и охлаждающего потоков газа в изменении метрологических характеристик прибора незначительна, что не противоречит литературным данным [7,8]. Оптимальными оказались потоки плазмообразующего и охлаждающего газов соответственно 0,6 и 14 л/мин.

Также были определены оптимальные величины потока транспортирующего газа для каждого из исследуемых элементов и установлено компромиссное значение, равное 0,8 л/мин при их одновременном определении.

Оптимальная высота зоны наблюдения различна для всех элементов. Мы использовали компромиссную зону наблюдения -15 мм над уровнем индуктора.

Было изучено влияние скорости ввода пробы при помощи распылителя Мейнхарда на величину аналитического сигнала. Изменение скорости подачи пробы с 0,2 мл/мин до 2 мл/мин существенно не изменяет метрологические характеристики, в частности, минимальную концентрацию определяемых элементов. Оптимальная скорость подачи пробы -1 мл/мин.

Так как различные образцы содержат элементы в широком диапазоне концентраций, была изучена линейность графиков при определении элементов. Установлено, что в 0,1%-ном растворе циркония графики линейны в интервале концентраций от 0,01 до 100 ppm и не всегда совпадают с графиками, полученными для растворов указанных элементов, не содержащих матричный компонент (рис.5-9).

Линейный участок градуировочной зависимости 4-5 порядков позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ, используя один раствор пробы без дифференцированного разбавления для элементов с разным содержанием, что сокращает время аналитических работ, расход реактивов, горючих газов и электроэнергии.

### **Зависимость интенсивности сигналов определяемых элементов от природы и концентрации кислоты.**

Изучено влияние концентрации кислот: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub> на аналитические сигналы определяемых элементов-примесей Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn. На рисунках 1-4 представлены зависимости

аналитических сигналов As, Li, Cu, Y, Ni и Cd от природы и концентрации кислот, находящихся в анализируемом растворе. Как следует из экспериментально полученных данных, изменение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к изменению аналитических сигналов, причём степень изменения зависит от природы и концентрации кислоты. Так раствор 2М HCl понижает аналитический сигнал As на 10%, в то время как серная кислота той же концентрации - на 31%. Увеличение концентрации как HCl, так и HNO<sub>3</sub> от 0,01 М до 1 М изменяло аналитические сигналы элементов не более, чем на 10%. Существенное влияние на аналитические сигналы элементов оказывает изменение концентраций хлорной и, особенно, серной кислот в растворе. Так раствор 2 М HCl понижал аналитический сигнал Cd на 9%, в то время как HClO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> той же концентрации - на 18-25%.

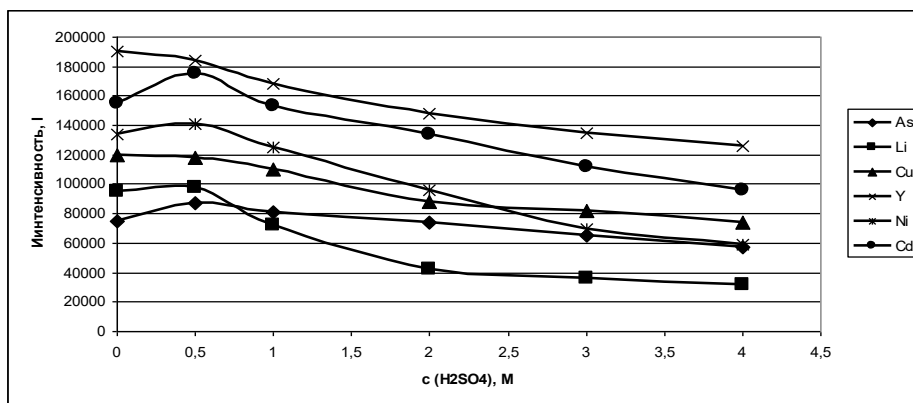


Рис.1. Зависимости интенсивности аналитических сигналов элементов от концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

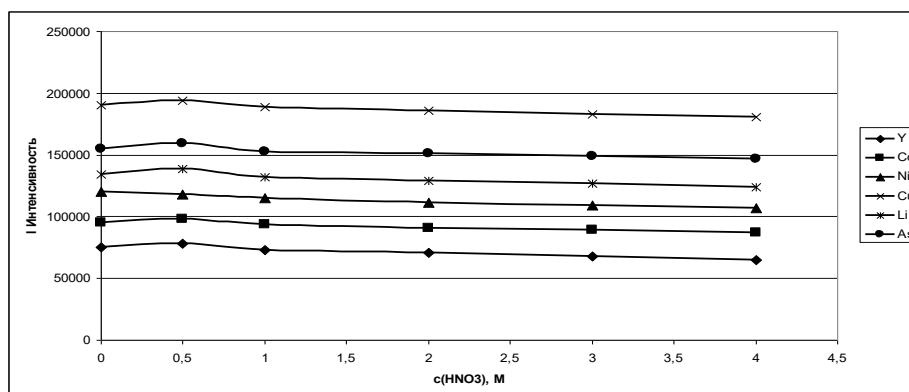


Рис.2. Зависимости интенсивности аналитических сигналов элементов от концентрации HNO<sub>3</sub>.



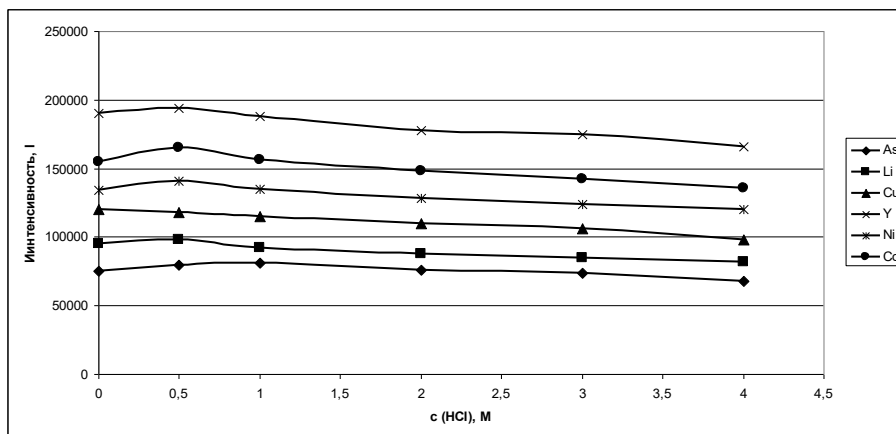


Рис.3. Зависимости интенсивности аналитических сигналов элементов от концентрации HCl.

Депрессирующее действие кислот связано с изменениями, происходящими в распылительной системе или системе введения пробы. При изменении концентрации кислоты изменяется эффективность распыления и, как следствие, чувствительность.

Однако практической ошибки можно избежать, если поддерживать адекватное содержание кислот в пробах и стандартных растворах. Неконтролируемые колебания концентрации кислот, особенно серной, могут привести к погрешностям, существенно превышающим инструментальные.

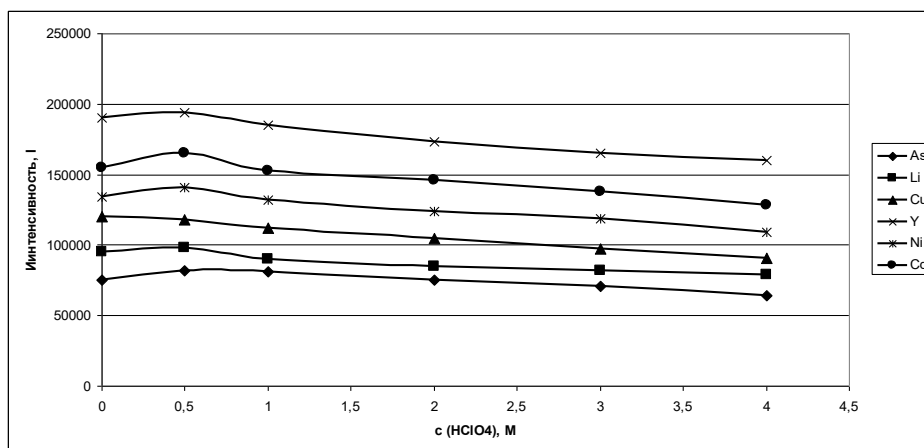


Рис.4. Зависимости интенсивности аналитических сигналов элементов от концентрации HClO<sub>4</sub>

### Влияние матрицы на определение изучаемых элементов.

Было изучено изменение величин аналитических сигналов Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn в зависимости от концентрации циркония в растворе. Проведенные эксперименты показали, что с увеличением концентрации Zr в растворе наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях их сдвиг. Изменения аналитических сигналов в присутствии макроколичеств циркония отличаются для разных элементов. Увеличение концентрации циркония до 100 ppm не влияло на аналитические сигналы элементов. В случае As, Nb, Pb, Sn, W, Hf с увеличением концентрации Zr в растворе до 500 ppm, наблюдалось изменение угла наклона градуировочного графика и сдвиг, который особенно заметен для высоких содержаний матрицы (10000 ppm) и низких концентраций определяемых элементов (менее 5 ppb). На рис. 5 и 6 представлены калибровочные графики Nb и Hf для чистых растворов и содержащих 300 ppm Zr. Видно, что при концентрации Nb и Hf ниже 10 ppb происходит искривление калибровочных зависимостей и необходимо вводить поправочные коэффициенты для получения правильных результатов. На рис. 7-10 представлены калибровочные графики As, W, Sn и Pb для чистых растворов и содержащих 500-1000 ppm Zr. Видно, что при концентрации указанных элементов ниже 2000 ppb для As, 100 ppb для W, 800 ppb для Sn и 90 ppb для Pb происходит изменение угла наклона калибровочных зависимостей и необходимо строить калибровочные графики, используя растворы, имитирующие матричный состав анализируемых образцов или вводить поправочные коэффициенты для получения правильных результатов.

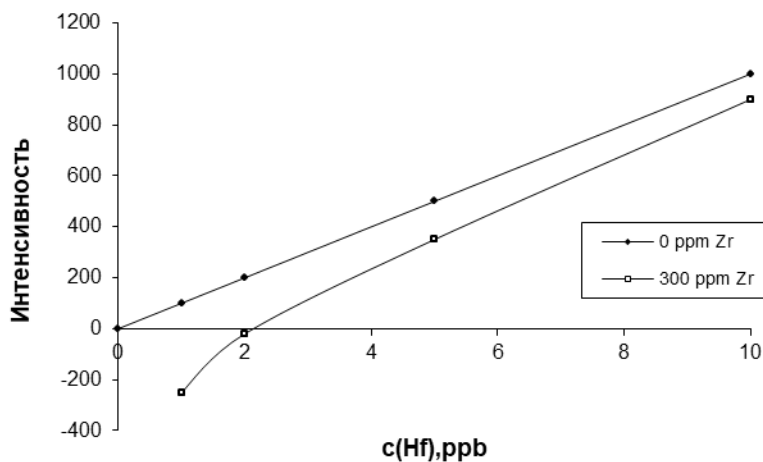


Рис.5. Калибровочные кривые Hf для чистых растворов и содержащих 300 ppm Zr.

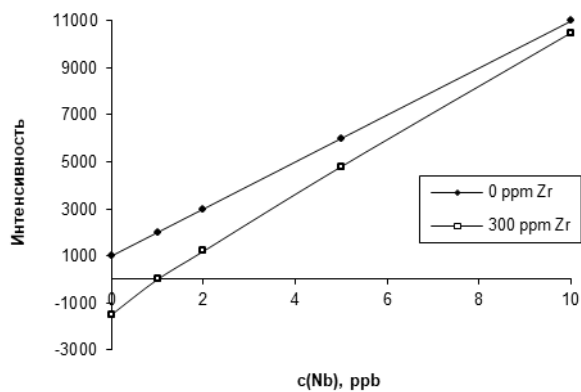


Рис.6. Калибровочные кривые Nb для чистых растворов и содержащих 300 ppm Zr.

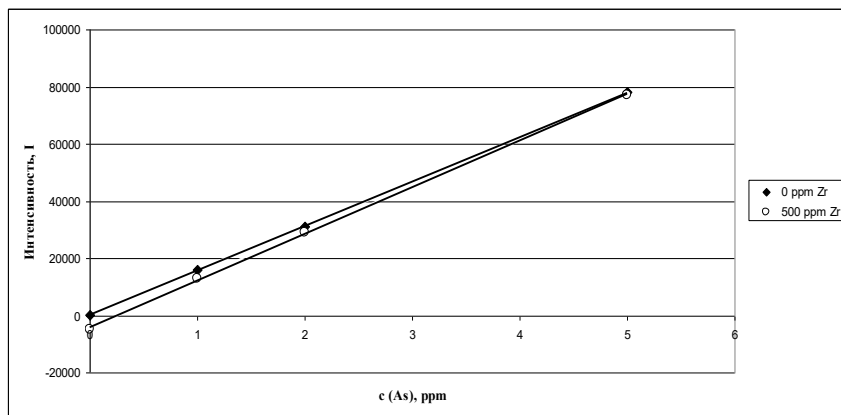


Рис.7. Калибровочные кривые As для чистых растворов и содержащих 500 ppm Zr.

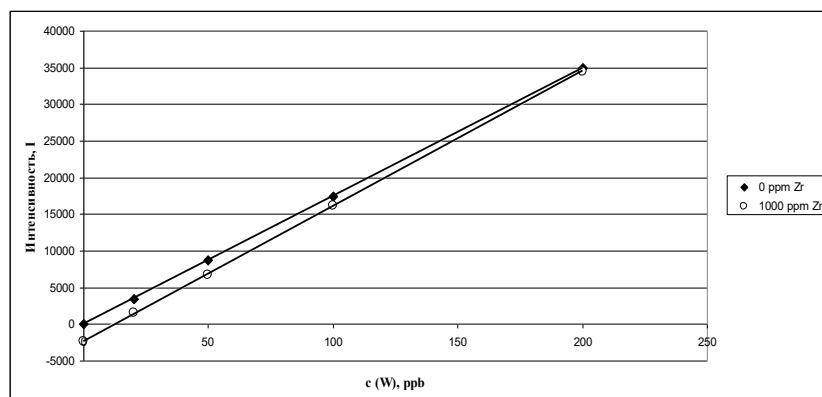


Рис.8. Калибровочные кривые W для чистых растворов и содержащих 1000 ppm Zr.

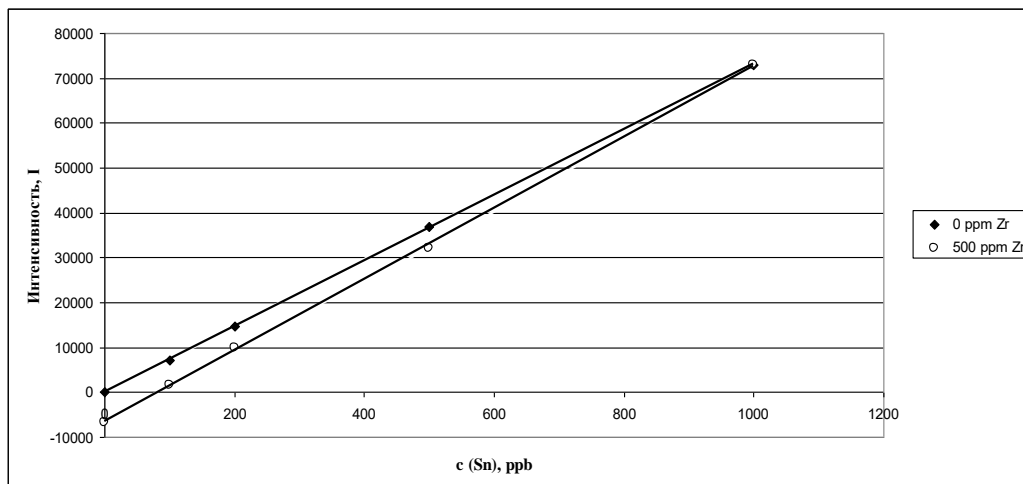


Рис.9. Калибровочные кривые Sn для чистых растворов и содержащих 500 ppm Zr.

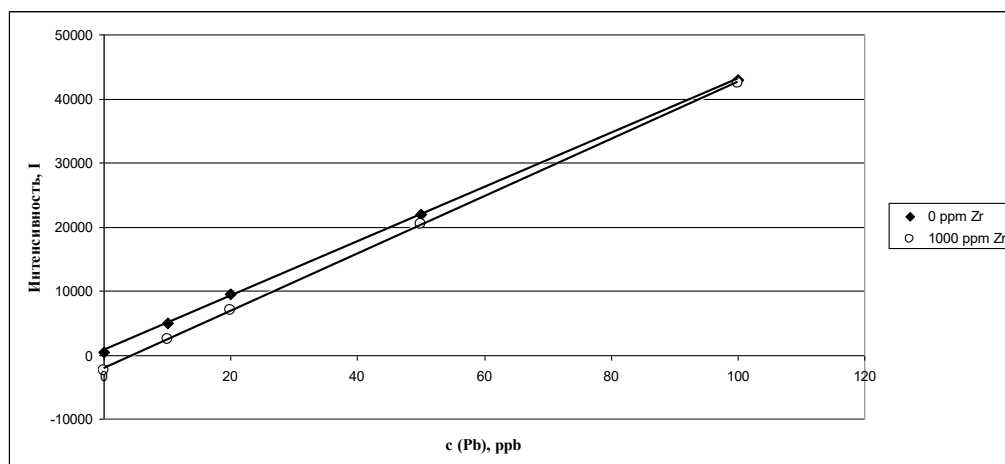


Рис.10. Калибровочные кривые Pb для чистых растворов и содержащих 1000 ppm Zr.

Таблица 2.

Допустимые соотношения матричного элемента циркония к элементам-примесям.

№	Элемент	Длина волны $\lambda$ , нм	Допустимые соотношения		
			[Zr]/[Э]	Интервал определяемых концентраций элемента (ppb)	Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ )
1	Al	394,401	$1 \cdot 10^5$	10-10000	0,15-0,01
2	Ag	328,068	$1 \cdot 10^5$	5-10000	0,15-0,02
3	As	193,695	$2 \cdot 10^5$	15-10000	0,20-0,01
4	B	208,959	$2 \cdot 10^6$	10-10000	0,15-0,01
5	Ba	433,527	$1 \cdot 10^6$	2-10000	0,15-0,005
6	Be	313,042	$1 \cdot 10^6$	1-10000	0,10-0,004
7	Bi	206,170	$2 \cdot 10^5$	8-10000	0,18-0,02
8	Ca	317,933	$1 \cdot 10^6$	5-10000	0,15-0,01
9	Cd	226,502	$2 \cdot 10^6$	1-10000	0,15-0,06
10	Cd	228,802	$1 \cdot 10^6$	2-10000	0,12-0,005
11	Ce	413,765	$2 \cdot 10^5$	8-10000	0,15-0,01
12	Co	228,616	$1 \cdot 10^5$	9-10000	0,18-0,02
13	Cr	267,716	$2 \cdot 10^6$	2-10000	0,12-0,005
14	Cu	324,754	$6 \cdot 10^5$	6-10000	0,15-0,01
15	Fe	259,940	$1 \cdot 10^5$	12-10000	0,14-0,01
16	Hf	282,022	$3 \cdot 10^5$	8-10000	0,15-0,01
17	K	766,490	$1 \cdot 10^4$	20-10000	0,20-0,02
18	Li	670,784	$1 \cdot 10^5$	12-10000	0,18-0,01
19	Mg	279,553	$3 \cdot 10^5$	10-10000	0,15-0,009
20	Mn	257,810	$2 \cdot 10^6$	3-10000	0,12-0,008
21	Mo	202,030	$1 \cdot 10^6$	5-10000	0,15-0,01
		203,844	$1 \cdot 10^5$	12-10000	
22	Na	589,592	$1 \cdot 10^5$	15-10000	0,15-0,01
23	Nb	316,340	$1 \cdot 10^5$	10-10000	0,15-0,02
24	Ni	231,604	$1 \cdot 10^5$	12-10000	0,15-0,02
25	Pb	220,353	$2 \cdot 10^5$	14-10000	0,15-0,03
26	Si	251,611	$1 \cdot 10^5$	15-10000	0,15-0,02
27	Sn	147,518	$1 \cdot 10^5$	20-10000	0,15-0,03
28	Ta	363,558	$8 \cdot 10^6$	10-10000	0,15-0,02
29	Ti	334,941	$1 \cdot 10^6$	2-10000	0,15-0,005
30	V	292,402	$1 \cdot 10^6$	3-10000	0,15-0,007
31	W	207,911	$1 \cdot 10^5$	20-10000	0,15-0,02
32	Y	371,029	$7 \cdot 10^6$	1-10000	0,15-0,005
33	Zn	213,856	$2 \cdot 10^6$	2-10000	0,20-0,008

Наблюдаемые изменения величин аналитических сигналов в присутствии макроколичеств циркония можно, вероятно, объяснить

изменением механизмов процессов возбуждения спектра в плазме [7]. В таблице 2 показаны найденные допустимые соотношения циркония к элементам-примесям.

Для градуировки плазменного спектрометра и контроля правильности результатов анализа готовили многоэлементные стандартные растворы, моделирующие полный химический состав анализируемых проб (как матричный катионный состав, так и кислотность растворов).

Для оценки взаимных влияний определяемых элементов была применена программа учета величин этих влияний [8]. Анализ полученных данных показал, что при содержаниях элементов на уровне 0,01 - 10 ppm взаимные влияния не проявляются.

Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией матричного элемента циркония мы использовали метод интерактивного согласования матрицы [7, 11].

Для этого:

1. Рассчитывали разбавление, необходимое для доведения концентрации циркония до фиксированного сравнительного уровня (в нашем случае - 500 ppm).

2. По программе, разработанной для определения элементов-примесей, строили градуировочные кривые для всех указанных элементов на фоне 500 ppm циркония. В качестве нулевого использовали раствор Zr 500 ppm. Концентрацию кислоты в анализируемых растворах и растворах сравнения поддерживали одинаковой – 2 М HCl.

3. Проводили определение концентрации примесей в анализируемых растворах, содержащих 500 ppm Zr.

Такая процедура интерактивного согласования матрицы позволила учитывать матричные влияния и улучшить метрологические характеристики результатов анализа. Но эта методика помогает только в том случае, когда все матричные помехи обуславливаются изменяющейся концентрацией одного макрокомпонента.

На фоне сложных матриц особенно затруднено определение элементов вблизи пределов их обнаружения. Это обусловлено и временным дрейфом фона, и сложной формой фона в области аналитической линии, и слабой интенсивностью сигнала. Увеличение времени интегрирования снижает пределы обнаружения, но не решает проблему влияния матрицы. Это в первую очередь искривление градуировочных графиков вследствие заметного изменения аналитических сигналов элементов вблизи пределов их обнаружения и, следовательно, ухудшение метрологических характеристик

определения элементов (рис.5-10). При определении элементов вблизи пределов их обнаружения ( $5\text{ppb}$ ) на их аналитические сигналы начинают влиять и другие элементы-примеси (при их содержании более  $10\text{ ppm}$ ). В литературе встречается много работ по изучению калибровочных функций для анализа больших концентраций, и практически нет работ для уменьшения погрешностей определения малых концентраций [14].

Для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов использовали метод орторекурсивных разложений [15] по переполненным системам, а именно по базисам вложенных пространств. Так как орторекурсивные разложения по переполненным системам выдерживают любое конечное число вычислительных ошибок, применение данного метода при построении калибровочных функций позволило значительно уменьшить погрешность вычислений, учесть влияние многих матриц и ускорить проведение аналитических измерений [16].

### **Пробоподготовка.**

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой - разрушающий метод анализа. Исследуемый материал должен быть переведён в раствор. Главные требования химической пробоподготовки: обеспечение полноты перевода всех элементов в раствор, стабильность растворов во времени, получение низких значений холостого опыта, и т. д.

Растворение пробы является наиболее трудоемкой операцией и, зачастую, является главным источником ошибок, тем более что изучаемые циркониевые материалы - достаточно сложные объекты исследования не только из-за трудностей перевода образцов в раствор, но и из-за получения устойчивых растворов высоких концентраций легкогидролизуемого матричного и примесных элементов [1-3]. Для удержания в растворе Zr, Nb, Ta, W и Hf, проще всего использовать фторид-ионы [4]. Но в этом случае необходимо иметь распылительные камеры и посуду, устойчивую к плавиковой кислоте. А в нашем распоряжении этого не было. С успехом можно применять другие реагенты, которые показаны в таблице 3: пероксид водорода, щавелевую, лимонную или винную кислоты, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА). Так как эти реагенты не всегда высокой степени чистоты, мы использовали минеральные кислоты. Для получения устойчивых растворов матричного и определяемых примесных элементов применяли 2-4М HCl.

Получить раствор анализируемой пробы твердого вещества можно, разложив пробу «мокрым» (разложение растворами кислот и щелочей) и

«сухим» (разложение при помощи сплавления или спекания с различными плавнями) способами. Каких-либо общих правил для выбора способа разложения не существует, однако, главная цель - полнота вскрытия анализируемого образца. Методов переведения проб в раствор существует множество [1-3,17-19]. Выбор метода зависит как от химических свойств самого материала и применимых для этого реагентов, так и от последующего хода анализа. Поэтому перечисление их всех задача чрезвычайно большая. В данной работе предложены методики вскрытия Zr и его соединений, используемые в Аналитической лаборатории ИМЕТ РАН [11,20]. В таблице 3 представлены способы растворения материалов на основе циркония. В зависимости от состава соединения, его модификации образцы переводили в раствор различными способами. Металлический Zr, нитриды, карбиды и разнообразные сплавы циркония чаще всего растворяют в смеси HF + HNO<sub>3</sub> (фтороводородной и азотной кислот). В случае прокаленных оксидов металла (в β форме) растворение в HF + HNO<sub>3</sub> в открытых сосудах невозможно. Поэтому рекомендовано автоклавное разложение, что не всегда приводит к полному растворению образцов. Бадделеит (ZrO<sub>2</sub>) и керамику: ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно разложить, используя метод мокрого сплавления. Метод позволяет растворять многие сложно вскрываемые природные соединения циркония и такие сплавы как Zr-Nb-Ti-Al. Для разложения особо трудно вскрываемых материалов: циркона (ZrSiO<sub>4</sub>) и прокаленной керамики рекомендуется сплавление с метаборатом лития (LiBO<sub>2</sub>), бурой (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>); смесью буры и соды (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), с щелочью и перекисью натрия (NaOH+Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) или бифторидом калия (KHF<sub>2</sub>). Сплавление образцов с оксидами и солями щелочных металлов позволяет в полученных растворах определять Si, но при этом ухудшаются пределы обнаружения примесных элементов. В этом случае примесные элементы можно определять, начиная с сотых долей процента.

Для ускорения разложения проб использовали систему MARS 5. Автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5 оказалось наиболее эффективным [19-21].

### **Растворение керамических соединений.**

Образцы керамических соединений разнообразного состава: ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются одними из самых трудно вскрываемых соединений. Для переведения в раствор керамики, полученной при прокаливании до 500<sup>0</sup>С, использовали автоклавное микроволновое растворение с использованием модуля MARS 5. Навеска образца 100 мг



полностью растворялась за 50 минут в смеси концентрированных азотной, соляной и плавиковой кислот при температуре  $210^{\circ}\text{C}$ . После растворения образцов и удаления плавиковой кислоты остатки переводили с помощью  $4\text{M HCl}$  в мерные колбы емкостью 100 мл. Такая высокая концентрация кислоты необходима для получения устойчивых растворов циркония и гафния. Полученные растворы перед съемкой разбавляли в 10 раз  $1\text{M HCl}$ . Для определения кремния этот способ пробоподготовки не подходит. Поэтому использовали также метод мокрого сплавления. Для перевода в раствор керамических соединений, полученных прокаливанием при  $900^{\circ}\text{C}$ , которые не удалось растворить в микроволновой системе MARS 5 (даже после многократной обработки различными смесями кислот в течение нескольких часов при использовании жестких режимов), применяли классические схемы сплавления образцов с солями щелочных металлов (таблица 3).

### Растворение циркония и его сплавов.

Перед проведением анализа очищают все пробы от поверхностных загрязнений. Для этого образцы осторожно нагревают в соляной кислоте (1:1), промывают дистиллированной водой, затем этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и тщательно высушивают перед взвешиванием.

В зависимости от массы навески растворение проводили двумя способами. Разница состояла в том, что навески большей массы не растворялись в смеси концентрированной плавиковой и азотной кислот, тогда вместо последней мы использовали 50%-ую серную кислоту:

Если масса навески составляла  $\sim 0,015-0,025$  грамм образцы растворяли в стеклоглеродных тиглях с помощью смеси концентрированных плавиковой (0,7мл) и азотной кислот (3мл). После завершения основной реакции раствор нагревали, испаряли, добавляли по каплям азотную кислоту и воду до растворения выпавших в осадок солей. Процедуру повторяли трижды для полного удаления  $\text{F}^-$ . После этого раствор переводили в мерную колбу и разбавляли 10%  $\text{HNO}_3$ . Экспериментально было установлено, что навески большей массы по данной методике растворить нельзя, так как цирконий сразу же выпадал в осадок.

Если масса навески составляла  $\sim 0,15-0,25$  гр. образцы растворяли в стеклоглеродных тиглях с помощью смеси концентрированной плавиковой кислоты (1мл) и 50%-ого раствора серной кислоты (5мл). Нагревали, дважды доводили до паров серной кислоты. Охлажденный раствор разбавляли до концентрации серной кислоты 1:1. Непосредственно перед проведением

замеров аликвоту раствора переводили в мерную колбу и разбавляли до метки 10% раствором азотной кислоты.

Таблица 3.

## Пробоподготовка образцов циркония и его соединений.

Соединения	Реактивы для растворения	Условия растворения	Реактивы для удержания матричных и определяемых элементов в растворе	Определяемые элементы.	Метод анализа (найденные содержания примесей)
Zr	HF + HNO <sub>3</sub>	Нагревание	HF	Al, Ag, As, В,	АЭС-ИСП
ZrC	+ H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	в Pt,	NH <sub>4</sub> F	Ba, Be, Bi, Ca,	(10 <sup>-4</sup> -п%)
ZrN		тефлоновой,	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cd, Ce, Co, Cu,	
Zr-Nb		стеклоугле-	H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> (1-4N)	Cr, Fe, Hf, K, Li,	
Zr-Ta		родной посуде	HCl (2-6N)	Mg, Mn, Mo,	
Zr--Fe		(от 5 минут до	HNO <sub>3</sub> (4-9N)	Na, Nb, Ni, P,	
Zr-Nb- Ta		5 часов)	HClO <sub>4</sub> (2-4N)	Pb, Sn, Ta, Ti, V,	
Zr-Nb-V				W, Y, Zn	
Zr-Nb-Ti-Al	HF + HNO <sub>3</sub>	Растворение в	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
ZrO <sub>2</sub>		микровол-	(щавелевая)		
ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub>		новой печи	H <sub>8</sub> C <sub>6</sub> O <sub>7</sub>		
ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		МАРС 5	(лимонная)		
ZrO <sub>2</sub> - CeO <sub>2</sub> -		(от 5 минут до	H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		50 минут)	(винная)		
ZrSiO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	Нагревание в	ЭДТА	Al, Ag, As, В,	АЭС-ИСП
(Циркон),		стеклянной,		Ba, Be, Bi, Ca,	(10 <sup>-3</sup> -п%)
ZrO <sub>2</sub>		стеклоугле-		Cd, Ce, Co, Cu,	
(Бадделейт),		родной		Cr, Fe, Hf, K, Li,	
ZrTiO <sub>4</sub>		посуде		Mg, Mn, Mo,	
(Титанат		от 1 до 5		Na, Nb, Ni, P,	
циркония)		часов)		Pb, Si, Sn, Ta, Ti,	
				V, W, Y, Zn	
	<i>Сплавление с:</i>			Al, Ag, As, В,	АЭС-ИСП
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	в Pt посуде		Ba, Be, Bi, Ca,	(10 <sup>-2</sup> -п%)
	NaOH	в Pt посуде		Cd, Co, Cu, Cr,	
	КОН	Ni тигель		Fe, Hf, K, Li,	
	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ni тигель		Mg, Mn, Mo,	
	КHF <sub>2</sub>	Ni тигель		Na, Nb, Ni, P,	
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	в Pt посуде		Pb, Si, Sn, Ta, Ti,	
		в Pt посуде		V, W, Zn	

В полученных растворах определяли содержание примесных элементов.

### Результаты работы и обсуждение

По разработанной методике растворения и АЭС с ИСП определения примесных элементов были проанализированы многочисленные серии образцов: цирконий (металлический, порошкообразный) и его соединения (природные: циркон -  $ZrSiO_4$ , бадделеит -  $ZrO_2$ ; сплавы: Zr-Nb, Zr-Ta, Zr-Fe, Zr-Nb-Ta, Zr-Nb-V, Zr-Nb-Ti-Al; композиционные и керамические материалы: ZrC, ZrN,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 - CeO_2$ ,  $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ ) различной степени чистоты.

Измерение аналитических сигналов осуществлялось при найденных оптимальных условиях, указанных выше. Для градуировки плазменного спектрометра и контроля правильности результатов анализа готовили многоэлементные стандартные растворы, моделирующие полный химический состав анализируемых проб (как матричный катионный состав, так и кислотность растворов). В полученных растворах определяли содержание примесных элементов: Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn. Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС с ИСП), атомно-эмиссионного методов анализа (АЭС), представленными в таблицах №№ 4-7. Хорошая сходимость результатов определения элементов разными методами подтверждает правильность методик АЭС с ИСП определения указанных элементов. Разработанные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от 0,001 до п% из ограниченного количества материала (от 1 мг), без использования стандартных образцов состава, с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) составляет 0,05-0,005 при содержании элементов от 1 до 20% и не превышает 0,20 при содержании элементов от 0,001 до 0,1%.

Таблица 4.

Результаты определения содержания элементов в порошках цирконо-алюмо-иттербиевой керамики, полученные различными методами (n = 10; P = 0,95)

Определяемый элемент	Образец №1				Образец №2			
	АЭС с ИСП		Другие методы анализа		АЭС с ИСП		Другие методы анализа	
	Масс. сод., %	S <sub>r</sub>	Масс. сод., %	S <sub>r</sub>	Масс. сод., %	S <sub>r</sub>	Масс. сод., %	S <sub>r</sub>
Al	23,7	0,007	23,5	0,007	34,9	0,007	34,7	0,007
Zr	34,9	0,005	34,7	0,005	24,5	0,005	24,6	0,005
Ce	8,17	0,01	8,21	0,01	<0,001	0,01	<0,001	0,01
Y	0,018	0,04	0,018	0,04	0,0031	0,04	0,0034	0,04
Yb	0,0075	0,10	0,0071	0,10	5,15	0,10	5,19	0,10
Hf	0,30	0,05	0,29	0,05	0,11	0,05		0,05
Ag	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15
Ba	0,051	0,10	0,050	0,10	0,047	0,10	0,049	0,10
Be	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Bi	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15	<0,001	0,15
Ca	0,20	0,08	0,21	0,08	0,0040	0,08	0,0044	0,08
Cd	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Co	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13	<0,001	0,13
Cu	0,030	0,13	0,032	0,13	0,0043	0,13	0,0040	0,13
Fe	0,021	0,13	0,022	0,13	0,011	0,13	0,010	0,13

Таблица 5.

Результаты определения элементов в порошках циркония, полученные различными методами (n=3, P=95).

Определяемый элемент	№ Образца	Найдено (массовые %)			
		ИСП-АЭС	S <sub>r</sub>	ААС или другой метод	S <sub>r</sub>
Fe	1	0.027	0.04	0.028	0.03
	2	0.037	0.03	0.036	0.03
	3	0.051	0.03	0.052	0.03
Mn	1	0.0083	0.04	0.0080	0.03
	2	0.0090	0.03	0.0092	0.02
	3	0.0013	0.09	0.0014	0.08
Ni	1	0.0038	0.08	0.0036	0.09
	2	0.0048	0.07	0.0043	0.08
	3	0.0094	0.05	0.0097	0.07
Cu	1	0.0025	0.07	0.0023	0.06
	2	0.0012	0.10	0.0014	0.08
	3	0.0014	0.09	0.0013	0.09
Cd	1	<0,001		<0,001	
	2	<0,001		<0,001	
	3	<0,001		<0,001	
Hf	1	<0,002		<0,002	
	2	<0,002		<0,002	
	3	<0,002		<0,002	
Mo	1	<0,001		<0,001	
	2	<0,001		<0,001	
	3	<0,001		<0,001	
Nb	1	0,65	0.01	0,66	0.01
	2	0,72	0.01	0,71	0.01
	3	0,71	0.009	0,71	0.01
Pb	1	<0,002		<0,002	
	2	<0,002		<0,002	
	3	<0,002		<0,002	
Sn	1	<0,002		<0,002	
	2	<0,002		<0,002	
	3	<0,002		<0,002	
Ti	1	<0,001		<0,001	
	2	<0,001		<0,001	
	3	<0,001		<0,001	

Таблица 6.

Результаты элементного анализа сплавов циркония (n = 10; P = 0,95)

Определяемый элемент	№ образца	Сплавы Zr - Nb				Сплавы Zr - Ta			
		АЭС-ИСП		ААС (или МС-ИСП)		АЭС-ИСП		ААС (или МС-ИСП)	
		Содержание, %	S <sub>r</sub>	Содержание, %	S <sub>r</sub>	Содержание, %	S <sub>r</sub>	Содержание, %	S <sub>r</sub>
Ag	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$					
	2	$1 \cdot 10^{-3}$	0,18	$1 \cdot 10^{-3}$	0,15				
Al	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$	0,15	$4 \cdot 10^{-3}$	0,25
	2	0,051	0,05	0,054	0,06	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,05	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,06
Ba	1	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10
	2	0,10	0,05	0,11	0,06	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10
Be	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
	2	0,092	0,08	0,095	0,08	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
Bi	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
	2	0,046	0,06	0,048	0,08	0,026	0,06	0,024	0,08
Cd	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
	2	0,021	0,06	0,022	0,04	0,011	0,06	0,011	0,04
Co	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$	0,15	$4 \cdot 10^{-3}$	0,20
	2	0,012	0,070	0,010	0,08	3,09	0,005	3,12	0,004
Cr	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$	0,10	$5 \cdot 10^{-3}$	0,16
	2	0,0046	0,08	0,0043	0,07	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,06	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,08

**ИМЕТ РАН**
**80 лет**

	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$	0,10	$2 \cdot 10^{-3}$	0,10
Cu	2	0,042	0,07	0,045	0,09	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,06	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,04
	1	0,001	0,12	0,001	0,15	$9 \cdot 10^{-3}$	0,10	$9 \cdot 10^{-3}$	0,09
Fe	2	0,012	0,10	0,013	0,10	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,07	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,06
	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		0,001	0,12	0,001	0,15
Hf	2	0,032	0,08	0,035	0,07	0,012	0,10	0,013	0,10
	1	$<1 \cdot 10^{-4}$		$<1 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$4 \cdot 10^{-4}$	0,10
Mn	2	0,004	0,12	0,003	0,13	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,08	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,07
	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		0,001	0,12	0,001	0,15
Mo	2	0,0046	0,08	0,0043	0,07	0,012	0,10	0,013	0,10
	1	5,56	0,05	5,62	0,04	0,015	0,10	0,016	0,15
Nb	2	15,8	0,012	15,8	0,01	0,086	0,07	0,084	0,09
	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$		$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,13	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,14
Ni	2	0,041	0,08	0,042	0,17	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,08	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,07
	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$	0,12	$3 \cdot 10^{-3}$	0,13
Pb	2	0,023	0,10	0,025	0,15	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,08	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,08
	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$					
Si	2	0,046	0,06	0,048	0,08				
	1	$<2 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$	0,10	$7 \cdot 10^{-3}$	0,15
Sn	2	0,012	0,10	0,013	0,10	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,07	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,09
	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$	
Sr	2	0,012	0,10	0,013	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$	

**ИМЕТ РАН**
**80 лет**

Ta	1	0,042	0,10	0,043	0,1 0	2,56	0,05	2,59	0,04
	2	0,45	0,08	0,44	0,1 0	9,87	0,01 2	9,82	0,01
Ti	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$	0,15	$2 \cdot 10^{-3}$	0,19
	2	0,010	0,12	0,012	0,1 0	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,08	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,17
V	1	0,0011	0,18	0,0013	0,1 5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,16	$3 \cdot 10^{-3}$	0,20
	2	0,012	0,10	0,013	0,1 0	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,10	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,13
W	1	0,001	0,12	0,001	0,1 5	0,001	0,12	0,001	0,15
	2	0,012	0,10	0,013	0,1 0	0,012	0,10	0,013	0,10
Y	1	$<1 \cdot 10^{-4}$		$<1 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$4 \cdot 10^{-4}$	0,10
	2	0,004	0,12	0,003	0,1 3	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,08	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,07
Zn	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$		0,001	0,12	0,001	0,15
	2	0,015	0,12	0,013	0,1 0	0,012	0,10	0,013	0,10

Таблица 7.

 Результаты определения содержания элементов в порошках оксида циркония, полученные различными методами ( $n = 10$ ;  $P = 0,95$ )

№	Определяемый элемент	№ образца	Найдено (массовые %)			
			АЭС ИСП		ААС (или МС-ИСП)	
			Содержание, %	$S_r$	Содержание, %	$S_r$
1	Ag	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$	
		2	$1 \cdot 10^{-3}$	0,18	$1 \cdot 10^{-3}$	0,15
2	Al	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,051	0,05	0,054	0,06
3	As	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,0046	0,08	0,0043	0,07
4	B	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,032	0,08	0,035	0,07



**ИМЕТ РАН**
**80 лет**

5	Ba	1	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10	$<5 \cdot 10^{-4}$	0,10
		2	0,10	0,05	0,11	0,06
6	Be	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,092	0,08	0,095	0,08
7	Bi	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,046	0,06	0,048	0,08
8	Ca	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,021	0,06	0,022	0,04
9	Cd	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,012	0,070	0,010	0,08
10	Ce	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,042	0,07	0,045	0,09
11	Co	1	0,001	0,12	0,001	0,15
		2	0,012	0,10	0,013	0,10
12	Cr	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,032	0,08	0,035	0,07
13	Cu	1	$<1 \cdot 10^{-4}$		$<1 \cdot 10^{-4}$	
		2	0,004	0,12	0,003	0,13
14	Fe	1	0,001	0,12	0,001	0,15
		2	0,012	0,10	0,013	0,10
15	Hf	1	0,032	0,08	0,035	0,07
		2	1,03	0,01	1,04	0,008
16	K	1	$<1 \cdot 10^{-4}$		$<1 \cdot 10^{-4}$	
		2	0,004	0,12	0,003	0,13
17	Li	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,009	0,12	0,010	0,10
18	Mg	1	0,005	0,10	0,006	0,15
		2	0,016	0,07	0,014	0,09
19	Mn	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$	
		2	0,041	0,08	0,042	0,17
20	Mo	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,023	0,10	0,025	0,15
21	Na	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,046	0,06	0,048	0,08
22	Nb	1	$<2 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,012	0,10	0,013	0,10
23	Ni	1	$<5 \cdot 10^{-4}$		$<5 \cdot 10^{-4}$	
		2	0,012	0,10	0,013	0,10
		1	0,012	0,10	0,013	0,10
24	Pb	2	0,45	0,08	0,44	0,10

**ИМЕТ РАН**
**80 лет**

25	Si	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,010	0,12	0,012	0,10
26	Sn	1	0,0011	0,18	0,0013	0,15
		2	0,012	0,10	0,013	0,10
27	Ta	1	0,014	0,11	0,013	0,10
		2	0,56	0,05	0,57	0,04
28	Ti	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,010	0,12	0,012	0,10
29	V	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,015	0,12	0,013	0,10
30	W	1	0,56	0,05	0,57	0,04
		2	5,87	0,012	5,82	0,01
31	Y	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,010	0,12	0,012	0,10
32	Zn	1	$<1 \cdot 10^{-3}$		$<1 \cdot 10^{-3}$	
		2	0,015	0,12	0,013	0,10

**Выводы**

Для обеспечения работ по созданию материалов нового поколения и проведения химического анализа разработаны методики определения примесных элементов в цирконии и его соединениях с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, для чего:

1. Проведено сравнение различных способов переведения образцов в раствор. Выбраны кислоты для растворения образцов (HF, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и получения устойчивых растворов матричных и определяемых примесных элементов. Найдены способы удержания матричного и определяемых элементов в растворе (1-4М HCl или HNO<sub>3</sub>).

2. Выбраны оптимальные аналитические параметры для одновременного АЭС с ИСП определения Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn.

3. Изучено влияние циркония на величины аналитических сигналов выше перечисленных химических элементов. Проведенные эксперименты показали, что с увеличением концентрации Zr в растворе наблюдается изменение угла наклона градуировочного графика, а в некоторых случаях его сдвиг. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией матричного элемента циркония использовали метод интерактивного согласования матрицы.

4. Изучены взаимные влияния определяемых элементов. При содержаниях элементов на уровне 0.01 – 5 ppm взаимные влияния не проявляются.

5. Найденны пределы обнаружения примесей (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn) в присутствии матричного элемента циркония.

6. Выбрана концентрации матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка - распылитель. Для циркония благоприятной является концентрация не более 500 ppm.

7. Предложены алгоритмы математического учета матричного влияния при АЭС с ИСП определении низких концентраций элементов-примесей в изучаемых соединениях. Для этого использовали метод орторекурсивных разложений по базисам вложенных пространств.

8. Разработанные методики растворения образцов и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения примесей: Al, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, Fe, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Y, Zn в сплавах, порошках циркония, различных его природных и промышленных соединениях, новых функциональных материалах, получаемых в ИМЕТ РАН, в том числе керамике медицинского назначения, позволяют экспрессно определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от  $1 \cdot 10^{-3}$  до п%, с хорошими метрологическими характеристиками ( $S_r \leq 0,20$ ), используя ограниченные навески образцов (от 1 мг), без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов.

9. Новые методики аналитического контроля обеспечили исследования по разработке функциональных материалов нового поколения. Были выявлены источники загрязнений и даны рекомендации, позволившие уменьшить содержание примесей.

*Настоящая работа выполнена в рамках проекта по программе фундаментальных исследований президиума РАН: «Разработка методов диагностики и исследования структуры и свойств металлических функциональных и наноразмерных материалов».*

## Литература

1. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978г., 432 с.
2. Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье. Под редакцией Остроумова Г.В. М.: Недра, 1983г. 252 с.

3. Морачевский Ю.В., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов. Л. Ленинградский университет, 1980г. 208 с.
4. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976г., с. 25-28.
5. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Носенко С.В. Анализ оксида молибдена методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. ЖАХ Т.66, №1, 2011, с.40-468.
6. Медведев Н.С., Цыганкова А.Р., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И. Оценка возможностей атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и электротермическим испарением проб для анализа высокочистых реактивов. ЖАХ Т.69, №6, 2014, с.652-659.
7. Томпсон М., Уэлш Д. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988г., 288 с.
8. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Т. 2 М.: ВИНТИ, 1990, 255 с.
9. Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Куранова О.В. Разработка анализа и способа очистки солей циркония. Тезисы докладов съезда аналитиков России, 26-30 апреля, 2010 г., с.101-102.
10. Ichizuka Tochio, Uwamino Yoshinori, Morikava Hisashi, Jida Yasio, Tguge Akira. Determination of impurities in zirconium carbide and nitride by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Sci., 1990.-6, с.315-317.
11. Кряжков И.И., Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А. Определение примесей в тугоплавких металлах и их соединениях методом АЭС с ИСП. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» г. Улан-Удэ, 9-13 июля 2012 г., с.196-197.
12. Voumans P.W. J.M. Line Coincidence Tables for Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry. Vol. 1, 2. Oxford Pergamon Press. 1984г., 902 с.
13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов. ЖАХ Т.67. №8, 2012, с.799-804.
14. Nygaard D.D., Chase D.S., Leighty D.A. Определение элементов вблизи предела обнаружения с помощью последовательно сканирующего эмиссионного спектрометра с индукционной плазмой. Appl. Spectrosc., 1983, 37, №5, p.432-435.
15. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера-Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2000, с. 168.
16. Паунов А.К. Орторекурсивные разложения. Материалы X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" Москва, ИМЕТ РАН. 2013г., с.12.
17. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Москва. Химия. 1984. 432 с.
18. Якубенко Е.В., Черникова И.И., Ермолаева Т.Н. Совершенствование схем анализа материалов металлургического производства методом атомной эмиссионной спектрометрии. Тезисы докладов Менделеевского съезда. Екатеринбург 2016, стр.227.
19. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. Определение основных компонентов аморфизирующихся сплавов системы Cu-Zr-Al. Тезисы докладов Менделеевского съезда. Екатеринбург 2016, стр.295.

20. Мансурова Е.Р., Волчёнкова В.А., Григорович К.В. Способы пробоподготовки элементов IV группы и их соединений для определения примесей методом АЭС с ИСП. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» г. Улан-Удэ, 9-13 июля 2012г., с.234.
21. Кубракова И.В., Торопченова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях. ЖАХ Т.68, №6, 2013, с.524-534.