

УДК 543.42

## S,N-СОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. А. А. Архипенко<sup>a, \*</sup>, М. С. Доронина<sup>a</sup>, Н. А. Короткова<sup>a</sup>,  
А. С. Шевченко<sup>a, b</sup>, В. Б. Барановская<sup>a</sup>, Ю. С. Дальнова<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

Ленинский просп., 31, стр. 1, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет

Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

<sup>c</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической  
промышленности “Гиредмет”

ул. Электродная, 2, Москва, 111524 Россия

\*e-mail: alexandra622@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Исследована возможность использования S,N-содержащих сорбентов для дугового атомно-эмиссионного анализа материалов на основе редкоземельных элементов с определением примесей в фазе сорбционного концентрата. Изучены свойства S,N-содержащих сорбентов в водных растворах и различных редкоземельных матрицах. Описан методический подход к предварительному сорбционному концентрированию примесей в материалах на основе РЗЭ и дальнейшему прямому дуговому атомно-эмиссионному анализу сорбционного концентрата. Представлены результаты разработки химико-спектральной методики определения примесей в редкоземельных материалах, оценены метрологические характеристики.

**Ключевые слова:** сорбционное извлечение, дуговой атомно-эмиссионный анализ, материалы на основе редкоземельных элементов, разработка методики.

**DOI:** 10.31857/S004445022310002X, **EDN:** ZPWIGM

Создание функциональных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) – важное направление развития науки и техники, неотъемлемая часть атомной, химической, авиационной, медицинской, оптической отраслей производства [1–3]. Качество и эффективность применения данных материалов напрямую зависят от их химического состава, структуры и свойств [4–6]. Первичным в этой триаде является химический состав, который необходимо контролировать, начиная с исходных чистых соединений [7–9].

Чистота материала может быть оценена разными способами – “академическим”, т.е. посредством определения полного примесного состава и вычитания суммы содержаний примесей из 100%; по содержанию металлов, газообразующих примесей и т.д. Но для целей химической диагностики функциональных материалов наиболее востребованным подходом является оценка

“целевой” чистоты, что подразумевает определение примесей, оказывающих наиболее значимое влияние на конечные эксплуатационные характеристики материала.

Для контроля содержания примесей в РЗЭ и их соединениях традиционно использовались методы атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, химико-спектрального, люминесцентного, нейтронно-активационного, колориметрического, спектрофотометрического, ионометрического, полярографического, вольтамперометрического и турбидиметрического анализа [10, 11]. Оборудование, с помощью которого разрабатывали эти методики в семидесятих годах, устарело, а вследствие претерпевшего серьезные изменения, повлиявшие как на физико-химические процессы при анализе, так и на метрологические характеристики. Такие методы, как колориметрический, ионометрический, вольтамперометрический и тур-

бидиметрический уже практически не используются для решения перспективных задач.

Обзор актуальной современной литературы показывает, что для определения химического состава веществ и материалов на основе редкоземельных элементов применяют методы масс-спектрального [12–14], спектрального [15–19] и ядерно-физического [20–22] анализа. Спектральные и масс-спектральные методы анализа имеют схожие ограничения – матричное влияние и спектральные интерференции, которые в случае РЗЭ значимы [23]. Методы дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии имеют преимущество в связи с возможностью анализа твердых образцов и отсутствием необходимости перевода пробы в раствор. Однако для точного определения необходимо изготовление образцов сравнения, что в случае функциональных материалов может быть затруднено. При использовании методов с растворением пробы (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)) можно строить градуировочные зависимости с использованием водных растворов. Применение ядерно-физических методов анализа, в том числе нейтронно-активационного, для анализа РЗЭ осложнено необходимостью длительного облучения пробы из-за высокого сечения радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами лантаноидов, низкой производительностью и интерференциями от побочных реакций. Все эти сложности приводят к тому, что на практике данный вид анализа применяется крайне редко для исследования материалов на основе РЗЭ.

Исходя из указанных ограничений прямых методов, необходимы исследование и разработка способов химического преобразования пробы. На основании оценки большого количества методов разделения и концентрирования применительно к аналитическим объектам, содержащим редкоземельные металлы [24], можно сделать вывод, что наиболее распространенными подходами являются жидкостная экстракция и хроматография. Также применяют сорбцию, мицеллярную экстракцию и соосаждение. Что касается ДАЭА, химико-спектральные решения включают в себя отгонку матрицы и сорбционное извлечение с прямым анализом сорбционного концентрата.

Наиболее рациональным способом концентрирования примесей для дальнейшего ДАЭА является отделение основы. Так, например, для снижения пределов определения в высокочистом германии и его оксидах используют выпаривание основы в виде  $\text{GeCl}_4$  в специальных вкладышах в микроволновой печи с последующим определением примесей в остатке [25]. При анализе триоксида вольфрама применяли отгонку основы пробы

в виде летучих оксохлоридов вольфрама, образующихся при взаимодействии  $\text{WO}_3$  с парами четыреххлористого углерода, с последующим анализом концентрата дуговой атомно-эмиссионной спектроскопией [26]. Такой же подход использовали для анализа триоксида молибдена [27] и оксида висмута [28]. Описаны [29] способы выпаривания матрицы селена непосредственно на графитовом порошке с дальнейшим дуговым спектральным определением. К сожалению, соединения РЗЭ не обладают летучестью, способы отгонки матрицы для таких материалов не подходят.

Перспективным и приемлемым способом концентрирования является сорбционное извлечение с последующим определением примесей в фазе сорбента. Удобнее всего использовать сорбенты, не обладающие многолинейчатым спектром, т.е. на основе органической матрицы. К таким сорбентам относятся пенополиуретан [30] и силикагель [31]. Однако сильноокислые иониты обладают низкой избирательностью, работа со слабокислыми катионитами осложнена ограниченным диапазоном кислотности, высокоселективные сорбенты обладают невысокой сорбционной емкостью и не всегда отвечают заданным требованиям [32]. Использование активированных углей также ограничено низкой сорбционной емкостью [33]. Все преимущества природных сорбентов не оправдываются вследствие сложности работы с ними и низкой устойчивостью в кислых средах [34–36]. Сорбционная емкость сорбента D-001, являющегося макропористой катионообменной смолой с полистирольной матрицей и сульфокислотными активными группами, в присутствии кальциевой матрицы снижается [37, 38]. Использование сульфокислотного полистиролового катионита Amberlite IRC-120 ограничено в концентрированной матрице, так как наблюдается снижение сорбционного извлечения в присутствии натрия [32].

Интерес представляют S-содержащие и S,N-содержащие сорбенты, которые ранее применяли для улучшения метрологических характеристик как ДАЭА [39–42], так и других аналитических методов [43–45]. Эта группа сорбентов, в частности на основе полиизоэфира [46] и полиэтиленамина [47, 48], исторически использовалась для концентрирования цветных, тяжелых и платиновых металлов. Преимущество S,N-содержащих сорбентов заключается в возможности образования связей со многими элементами, иногда для этого необходимо введение дополнительных реагентов [49–51]. Благодаря такому приему можно расширить возможности применения S,N-содержащих сорбентов.

Цель работы – исследование и разработка методического подхода к предварительному сорбционному концентрированию примесей в материалах на основе РЗЭ и дальнейшему прямому дуговому

**Таблица 1.** Рабочие параметры атомно-эмиссионного комплекса “Гранд-Глобула”

Параметр	Значение
Рабочий спектральный диапазон, нм:	
• 1-й непрерывный диапазон (полихроматор высокого разрешения $F = 1000$ мм, 0.4 нм/мм)	195–350
• 2-й непрерывный диапазон (полихроматор высокого разрешения $F = 1000$ мм, 1 нм/мм)	350–700
Ширина входной щели, мкм	7
Спектральное разрешение, нм	0.012
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0.4
Минимальное время экспозиции, мс	3

атомно-эмиссионному анализу сорбционного концентрата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура.** Для взятия навесок применяли весы лабораторные ВЛ-224В (Госметр, Россия). Смесь стандартных образцов и сорбционного концентрата высушивали с использованием ИК-сушки TROMMELBERG IR 1 ECONOMY (TROMMELBERG, Германия). Для обеспечения постоянной температуры сорбции пробирки помещали в ультразвуковую ванну с механическим таймером и подогревом ОДА Сервис 2 л ОДА-МН20 (ОдаСервис, Россия) без включения ультразвука. Для растворения проб использовали нагреватель-

ную поверхность ПН-400 (ОАО “Электроприбор”, Россия) и лабораторную систему MARS 6 (SEM Corp., США).

Извлеченные примеси в фазе сорбента определяли с использованием атомно-эмиссионного комплекса “Гранд-Глобула” (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС, спектроаналитическим генератором “Шаровая молния”, штативом “Глобула”. Рабочие параметры прибора указаны в табл. 1. Полученные спектры обрабатывали в программном обеспечении “Атом 3.3”. Графитовые электроды готовили к работе с использованием устройства Кратер-2М (ВМК-Оптоэлектроника, Россия).

**Таблица 2.** Рабочие параметры атомно-эмиссионного спектрометра ICAP PRO XP

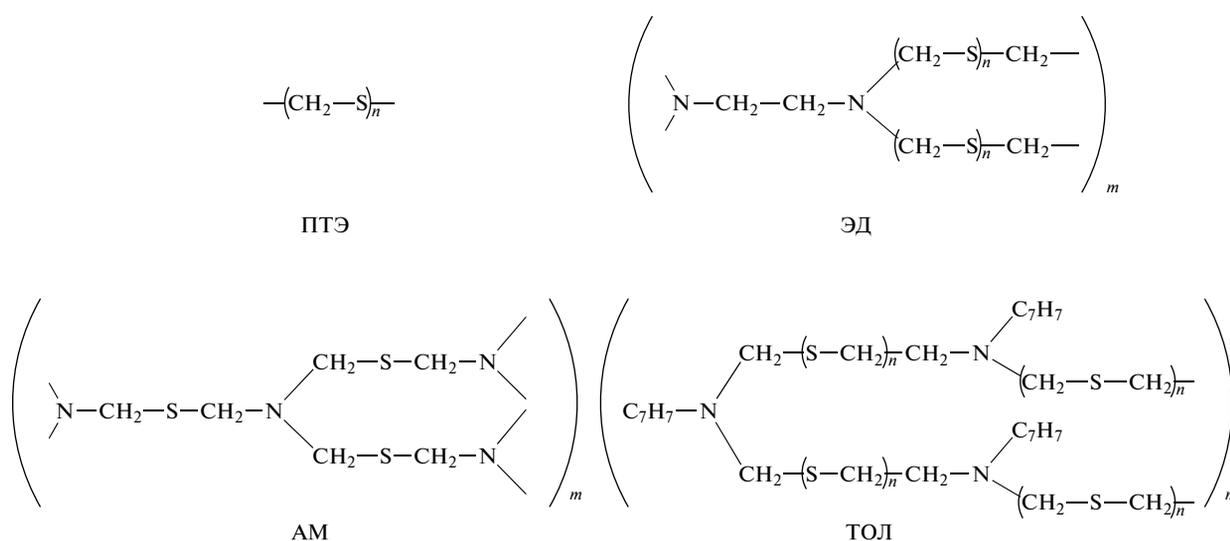
Параметр	Значение
Выходная мощность генератора, Вт	1300
Диапазон длин волн, нм	167–852
Скорость плазмообразующего потока аргона, л/мин	15
Скорость вспомогательного потока аргона, л/мин	0.35
Скорость распылительного потока, л/мин	0.5
Скорость перистальтического насоса, об./мин	60
Диаметр капилляров для перистальтического насоса, мм	0.64
Высота наблюдения в радиальном режиме, мм	10
Диаметр инжектора, мм	2
Тип пневматического распылителя	SeaSpray Nebulizer, Glass Expansion
Тип распылительной камеры	Cyclonic Spray Chamber, Glass Expansion
Аналитические линии определяемых элементов при анализе $\text{Er}_2\text{O}_3$ , нм	As 189.042, Bi 190.234*, Cu 217.894, Se 196.090, Te 200.202, Mo 204.598, Sb 217.581, Sn 226.891, Ti 336.121, Zr 349.621
Аналитические линии определяемых элементов при анализе $\text{Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{NdFeB}$ , нм	As 193.759, Bi 223.061, Cu 219.958, Se 196.090, Te 225.902, Mo 281.615, Sb 217.581, Sn 175.790, Ti 337.280, Zr 267.863*
Аналитические линии определяемых элементов при анализе $\text{Sm-Co}$ , нм	As 228.812, Bi 222.822, Cu 327.396, Se 196.090, Te 182.215*, Mo 203.844, Sb 259.805, Sn 283.999, Ti 336.121, Zr 257.139

\* Для учета спектральных наложений от матричного элемента на линии определяемых элементов использовали метод математической коррекции с применением коэффициентов наложения.

Сорбционное извлечение контролировали с использованием АЭС-ИСП-спектрометра ICAP PRO XR (Thermo Electron Corp., США), рабочие параметры которого представлены в табл. 2. Аналитические линии, по которым определяли целевые примеси, указаны в табл. 3.

**Реагенты и материалы.** Применительно к задачам данной работы выбрали тиоэфирный и аминотиоэфирные полимерные сорбенты (схема 1). Их выбор обусловлен высокой сорбционной емкостью по отношению к ряду элементов [52], эффективным установлением координационных связей

между металлом и сорбентом. Сорбент ПТЭ относится к классу политиоэфиров. Сорбенты АМ, ЭД и ТОЛ – полиаминотиоэфиры на основе амиака, этилендиамина и *n*-толуидина соответственно. Сорбенты синтезированы в Государственном научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности (АО “Гиредмет”). Тиоэфирные сорбенты синтезировали взаимодействием формальдегида и газообразного сероводорода/сульфида натрия [52]. Для введения атома азота в структуру сорбента во время синтеза добавляли этилендиамин. В случае ТОЛ вместо этилендиамина использовали *n*-толуидин.



**Схема 1.** Изучаемые S-содержащий и S,N-содержащие сорбенты.

Модельные смеси готовили из стандартных растворов эрбия, неодима, самария, кобальта, железа (High-Purity Standards, США) с концентрацией 10000 мг/л и стандартного раствора бора (High-Purity Standards, США) с концентрацией 1000 мг/л.

**Таблица 3.** Аналитические линии элементов в атомно-эмиссионных спектрах с индуктивно связанной плазмой

Элемент	Линия
Cu	327.396*
Mo	202.030
	204.598
Sb	206.833
	231.147
Bi	306.770*

\* Для учета спектральных наложений от эрбия на линии определяемых элементов использовали метод математической коррекции с помощью коэффициентов наложения.

Для определения сорбционной способности сорбента использовали стандартные одноэлементные и многоэлементные растворы производства High-Purity Standards (США) с концентрацией 1000 мг/л. Применяли азотную кислоту марки ос. ч. по ГОСТ 1125-84; соляную кислоту марки ос. ч. по ГОСТ 14261-77.

Использовали одноразовые пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл (Corning, США), фильтры “белая лента” (ОАО “Завод Химреактив-комплект”, Россия), воронки стеклянные В-56-80 (ПАО “Химлаборприбор”, Россия).

Электроды изготавливали из графитовых стержней ОСЧ-7-3 диаметром 6 мм. В качестве спектрального буфера использовали графитовый порошок особой чистоты (ОСЧ 8-4) по ГОСТ 23463-79. В качестве носителей применяли Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.999%, Редкийметалл.рф, Россия), GeO (99.99%, Химкрафт, Россия), NaCl (ОСЧ 6-4 по ТУ 6-09-3658-74), KCl (х. ч. по ГОСТ 4568-95), NaF (99.97%, Химкрафт, Россия), NaI (99.99%, Ланхит, Россия). Стандартные образцы для построения градуировочной зависимости изготавливали с использованием CuO

(99.9%, Химкрафт, Россия),  $\text{MoO}_3$  (99.9%, Химкрафт, Россия),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (99.7%, Химкрафт, Россия),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%, Химкрафт, Россия). Стандартные образцы замешивали в агатовой ступке объемом 90 мл (ПАО “Химлаборприбор”, Россия).

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования выбрали оксиды редкоземельных металлов – эрбия и неодима, а также отходы магнитных материалов –  $\text{SmCo}$  и  $\text{NdFeB}$ . Образцы отходов  $\text{SmCo}$ -магнитов аттестованы по содержанию искомым компонентам в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО “Гиредмет”.

**Пробоподготовка материалов на основе РЗЭ.** Навеску оксида эрбия или оксида неодима массой 0.05 г помещали в пластиковую пробирку емк. 15 мл и растворяли в 0.1 мл конц.  $\text{HCl}$ . Затем разбавляли дистиллированной водой до 10 мл.

Образец  $\text{SmCo}$ - или  $\text{NdFeB}$ -магнитов растворяли в закрытой системе путем микроволнового разложения. Для этого навеску образца 0.2 г помещали в фторопластовый сосуд и приливали 10 мл соляной кислоты (1 : 1). Растворение проводили при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. В случае наличия в образце большого количества примесей тугоплавких металлов к навеске образца 0.2 г приливали 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , 0.25 мл конц.  $\text{HF}$ , 10 мл конц.  $\text{HCl}$  и 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворение проводили при  $250^\circ\text{C}$  в течение 30 мин [53].

**Общий методический подход к исследованию сорбционных свойств** включает следующие этапы: установление целевых примесей в выбранных объектах; исследование возможности их извлечения S,N-содержащими сорбентами из водных растворов; выбор на основании полученных результатов наиболее эффективного сорбента; изучение сорбционной емкости сорбента, условий сорбции применительно к выбранным объектам и модельным образцам, имитирующим их состав; разработка методики прямого дугового спектрального анализа полученного сорбционного концентрата; оценка ее метрологических характеристик и контроль правильности полученных результатов с использованием аттестованных по химическому составу образцов.

**Оценка сорбционной способности сорбентов. В водных растворах.** В пластиковую пробирку емк. 10 мл вводили 5 мл дистиллированной воды, стандартные растворы сорбируемых элементов (концентрация в итоговом растворе составляла 1 мг/л), азотную или соляную кислоту (не более 0.1 М в итоговом растворе). Дистиллированной водой доводили до метки. Туда же вводили 0.1 г сорбента. Пробирки помещали в ультразвуковую ванну, выдерживали 1 ч при  $100^\circ\text{C}$ , взбалтывая каждые 10 мин. Далее охлаждали в течение 10 мин и фильтровали. Фильтрат анализировали методом АЭС-ИСП. При выборе условий сорбционного концентрирования опирались на данные [40, 42].

Степень сорбционного извлечения рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}}}{c_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $c_{\text{исх}}$  и  $c_{\text{равн}}$  – концентрация аналитов в растворе до и после сорбции, мг/л.

**В модельных растворах объектов.** Изучали сорбционные возможности сорбентов в матрицах материалов на основе РЗЭ – оксиде неодима, оксиде эрбия, самарий-кобальтовых магнитах, магнитах на основе  $\text{NdFeB}$ . Для этого использовали модельные растворы. В пластиковую пробирку емк. 10 мл вводили либо 2 мл стандартного раствора неодима с концентрацией 10000 мг/л (для получения модельного раствора оксида неодима), либо 2 мл стандартного раствора эрбия с концентрацией 10000 мг/л (для получения модельного раствора оксида эрбия), либо 1.2 мл стандартного раствора самария с концентрацией 10000 мг/л и 0.8 мл стандартного раствора кобальта с концентрацией 10000 мг/л (для получения модельного раствора самарий-кобальтового магнита), либо 0.8 мл стандартного раствора неодима с концентрацией 10000 мг/л, 1.2 мл стандартного раствора железа с концентрацией 10000 мг/л и 0.1 мл стандартного раствора бора с концентрацией 1000 мг/л (для получения модельного раствора  $\text{NdFeB}$ -магнита). Добавляли 0.1 мл соляной кислоты (что соответствует 0.6 М  $\text{HCl}$  при разбавлении до 10 мл). Далее в пробирку добавляли по 1 мл стандартных растворов элементов, сорбционное извлечение которых изучали, с концентрацией 10 мг/л. Дистиллированной водой доводили до метки. Туда же вводили 0.1 г сорбента. Пробирки помещали в ультразвуковую ванну, выдерживали в течение 1 ч при  $100^\circ\text{C}$ , взбалтывая каждые 10 мин. Охлаждали в течение 10 мин и фильтровали. Фильтрат анализировали методом АЭС-ИСП. При выборе условий сорбционного концентрирования опирались на данные [40, 42].

Степень сорбционного извлечения рассчитывали по формуле (1).

**Исследование условий сорбционного концентрирования.** Априорные данные по условиям сорбции в ряде случаев не подтверждаются, поэтому предварительный этап исследований посвятили их оптимизации. Алгоритм выбора условий сорбционного концентрирования в редкоземельных матрицах приведен ниже для примера извлечения  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  из эрбиевых растворов. В ходе эксперимента изучали влияние времени, температуры, массы сорбента и концентрации соляной кислоты на степень сорбционного извлечения. Также оценивали селективность S,N-содержащего сорбента.

**Кинетика сорбционного концентрирования.** Для обеспечения полного выделения аналитов из водной фазы в системе должно установиться сорбционное равновесие. Для этого необходимо изучить

кинетику сорбционного взаимодействия. Влияние времени на сорбционное извлечение примесей изучали путем определения содержания аналита в растворе через 30, 45, 60, 90 и 120 мин.

**Влияние температуры.** Температурный режим может значительно влиять на степень сорбционного извлечения. Изучали сорбцию при 20, 40, 60, 80 и 100°C.

**Влияние массы сорбента.** Очевидно, что чем больше масса сорбента, тем больше функциональных групп, способных к комплексообразованию, присутствует в системе. Необходимо установить минимальную массу сорбента, при которой степень сорбционного извлечения будет максимальной. Изучали сорбционное извлечение для следующих масс сорбента: 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 г.

**Влияние концентрации соляной кислоты.** Соляная кислота способствует комплексообразованию сорбента с ионом металла, но слишком большое количество кислоты может разрушить функциональные группы сорбента. Изучали степень сорбционного извлечения примесей из модельных растворов при концентрации соляной кислоты в них 0, 0.6, 1.2, 2.4, 3.6 М.

**Оценка селективности S,N-содержащего сорбента.** Матричные компоненты влияют на извлечение примесей. Чтобы установить, сорбируется ли эрбий в процессе эксперимента, контролировали его количество до и после сорбции. Также анализировали промытый сорбционный концентрат методом ДАЭА.

Изучали влияние других примесей на извлечение целевых. Для этого готовили раствор, в котором помимо целевых примесей присутствовали Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, In, Fe, Ga, Hf, K, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, Pb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr в концентрациях, близких к концентрациям аналитов.

**Условия дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата** значимо влияют на точность получаемых результатов и чувствительность определения. В рамках данного исследования выбрали аналитические линии, режим работы генератора, конфигурацию графитовых электродов, соотношение масс сорбента и графитового порошка, носитель, межэлектродное расстояние, время экспозиции.

**Апробация методического подхода к определению примесей в фазе сорбента.** Аликвотную часть растворенной пробы переносили в пластиковую пробирку и разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. Вводили 0.1 г сорбента ЭД. Пробирки помещали в ультразвуковую ванну, выдерживали в течение 1 ч при 60°C, взбалтывая каждые 10 мин. После этого пробирки доставали и охлаждали в течение 10 мин. Далее раствор фильтровали. Сорбционный концентрат высушивали под ультразвуковой лампой в течение 30 мин.

На лабораторных весах отбирали навески промытого водой и высушенного сорбционного концентрата (5 мг), графитового порошка (25 мг) и GeO в качестве носителя и тщательно перемешивали. Навеску помещали в графитовый электрод (глубина 4 мм, диаметр 5 мм, толщина стенок кратера 0.5 мм) и зажимали нижней лапкой штатива "Глобула". В верхнюю лапку помещали электрод, заточенный на конус с углом 60°. Устанавливали межэлектродное расстояние 3 мм. Пробу испаряли при постоянном токе 20 А в течение 25 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Оценка сорбционной способности сорбентов из водных сред.** В табл. 4 представлены результаты сорбционного концентрирования наиболее значимых для анализа оптических и магнитных материалов на основе РЗЭ примесей из водных солянокислой и азотнокислых сред. Установлено, что As, Bi, Cu, Se, Te, Sb, Se, Mo можно извлечь с использованием АМ, ЭД, ТОЛ. Также сорбентом ТОЛ можно извлечь Sn, Ti, Zr. Стоит отметить, что при необходимости степень сорбционного извлечения можно повысить с помощью введения дополнительных реагентов [46–48].

Наиболее перспективными сорбентами являются ЭД и ПТЭ ввиду удобства работы с ними, поэтому их выбрали для дальнейших исследований сорбционного извлечения примесей из редкоземельных матриц. При изучении изотерм сорбции ЭД и ПТЭ отмечено, что на ее начальном участке в диапазоне концентраций 0.01–10 мг/л наблюдается линейная зависимость емкости сорбента от количества аналитов в растворе, что говорит о постоянстве степени извлечения в этом диапазоне.

**Механизм взаимодействия.** S,N-содержащие сорбенты характеризуются быстрым образованием донорно-акцепторных связей между атомами азота и металла. В данном комплексе атом металла переходит к атому серы посредством молекулярных взаимодействий. Образовавшаяся связь оказывается очень прочной, а при добавлении хлоридов, которые являются лигандами, комплекс становится еще стабильнее. Межмолекулярные взаимодействия обуславливают устойчивость комплексов на основе полимерных сорбентов.

**Сорбция из редкоземельных матриц.** При переходе от сорбции из водных растворов к сорбции из редкоземельных матриц степень извлечения примесей снижается (табл. 5), что может быть обусловлено введением в раствор больших количеств матричных элементов и сдвигом равновесия в растворе. Кроме того, высокая концентрация атомов основы может пространственно затруднять соединение целевых аналитов и атомов сорбента, вследствие чего не достигаются те же результаты, что и в водных растворах. В связи с этим

**Таблица 4.** Степень сорбционного извлечения элементов (%) из водных растворов

Элемент	АМ (0.1 М НСl)	АМ (0.1 М HNO <sub>3</sub> )	ПТЭ (0.1 М НСl)	ПТЭ (0.1 М HNO <sub>3</sub> )	ЭД (0.1 М НСl)	ЭД (0.1 М HNO <sub>3</sub> )	ТОЛ (0.1 М НСl)	ТОЛ (0.1 М HNO <sub>3</sub> )
As	100	100	100	100	100	100	100	100
Bi	99	100	100	100	97	98	95	92
Cu	98	99	90	52	97	97	79	82
Se	99	99	100	100	99	98	76	80
Te	96	99	100	99	98	99	90	95
Mo	99	66	73	20	93	97	93	95
Sb	100	100	95	98	100	97	99	99
Sn	46	47	63	62	59	41	98	98
Ti	42	13	0	0	56	37	90	90
Zr	25	28	56	48	70	54	93	93

Условия сорбции: 0.1 М НСl/HNO<sub>3</sub>,  $m_{\text{сорбента}} = 0.1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч, 100°C,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л.

необходимо выбрать условия сорбционного концентрирования, способствующие полному извлечению примесей. Так, увеличение времени контакта фаз раствора и сорбента повышает вероятность образования связей сорбента и аналита; повышение температуры ускоряет тепловое движение частиц, отчего взаимодействие аналитов, хлоридов и сорбента становится более интенсивным. К тому же сорбция — эндотермический процесс, поэтому повышение температуры способствует извлечению элементов. При увеличении массы сорбента увеличивается число функциональных групп, и сорбент может извлечь большее количество аналитов. Повышение концентрации минеральных кислот, например соляной, ведет к увеличению количества лигандов в растворе, однако при значительной концентрации соляной кислоты повышается и кислотность, поэтому функциональные группы сорбента могут разрушаться. Таким образом, необходимо грамотно подходить к выбору условий сорбционного концентрирования.

**Выбор условий сорбционного концентрирования.** Ниже приведены детали разработки химико-спектральной методики с применением сорбента ЭД на примере оксида эрбия. Целевыми выбрали примеси Cu, Mo, Sb и Bi из-за их влияния на физические (оптические, магнитные и др.) свойства материалов, в изготовлении которых участвует оксид эрбия [54–57].

**Кинетика сорбционного концентрирования.** Результаты варьирования времени контакта фаз (рис. 1) показали, что при увеличении времени сорбции степень извлечения меняется незначительно или практически не меняется, следовательно, сорбционное равновесие устанавливается в первые минуты или даже секунды взаимодействия, для полного извлечения Cu, Mo, Sb, Bi достаточно 1 ч.

**Варьирование температуры.** Результаты изменения температуры нагревания сорбционных систем представлены на рис. 2. Как видно, температуры 20 и 40°C не хватает для полного извлечения Mo и Sb. При температуре выше 80°C степень сорбционного извлечения снижается, вероятно, из-за нарушения связей сорбента и иона металла или разрушения функциональных групп сорбента. Таким образом, наиболее подходящей для сорбционного извлечения Cu, Mo, Sb и Bi является температура 60°C.

**Варьирование массы сорбента.** Зависимость степени сорбции от массы сорбента (рис. 3) показала, что массы 0.1 г достаточно для полного извлечения Cu, Mo, Sb, Bi.

**Варьирование концентрации соляной кислоты.** Кривые зависимости степени извлечения аналитов сорбентом ЭД от кислотности раствора (рис. 4) показали, что концентрация 0.6 М (что соответствует растворению пробы в 0.1 мл НСl с последующим разбавлением до 10 мл) достаточна для полного растворения пробы и способствует полному извлечению целевых примесей. Кроме того, с увеличением концентрации ионов водорода степень извлечения хлорокомплексов целевых аналитов уменьшается. Полученная закономерность объясняется частичным разрушением сорбента в сильноокислых средах и возможным образованием сульфидов, нерастворимых в водных растворах и соляной кислоте.

**Оценка селективности S,N-содержащего сорбента.** Методом АЭС-ИСП установили, что в растворах до и после сорбции концентрация эрбия одинакова. Это означает, что сорбент ЭД не способен извлекать матричные редкоземельные элементы. В промывом сорбционном концентрате методом ДАЭА установлено содержание эрбия на уровне фонового сигнала, что не мешает определению целевых элементов.

**Таблица 5.** Степень сорбционного извлечения элементов (%) из растворов с редкоземельной матрицей

Элемент	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SmCo		NdFeB	
	ПТЭ	ЭД	ПТЭ	ЭД	ПТЭ	ЭД	ПТЭ	ЭД
As	15	84	4	100	24	70	11	19
Cu	100	100	64	61	49	95	5	25
Se	100	100	12	11	80	85	100	100
Te	100	100	79	76	92	93	85	87
Bi	100	100	74	65	93	96	100	100
Mo	17	75	40	87	100	100	89	75
Ti	88	87	78	70	47	51	63	71
Sn	100	100	82	85	79	85	67	84
Zr	86	81	78	75	58	39	62	40
Sb	77	77	81	92	64	62	87	70

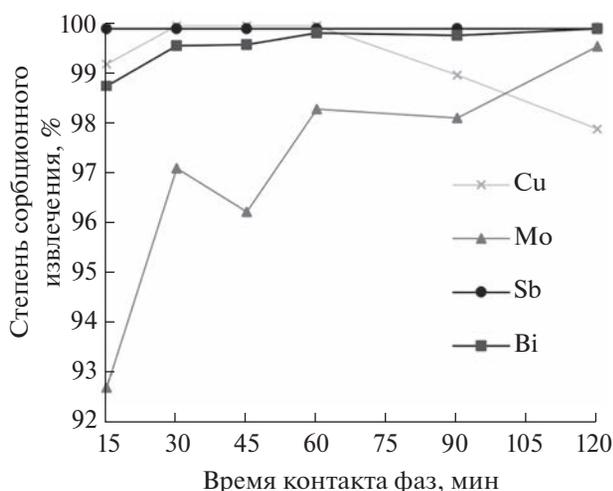
Условия сорбции: 0.6 М HCl,  $m_{\text{сорбента}} = 0.1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч, 100°C,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л,  $c_{\text{матричных элементов}} = 2000$  мг/л.

Присутствие других элементов не мешает выделению аналитов. В растворе помимо целевых примесей присутствовали Al, As, В, Ва, Ве, Са, Cd, Со, Cr, In, Fe, Ga, Hf, К, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, Pb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr в концентрациях, близких к концентрациям аналитов. Установлено, что они не снижали степень сорбционного извлечения Cu, Mo, Sb, Bi.

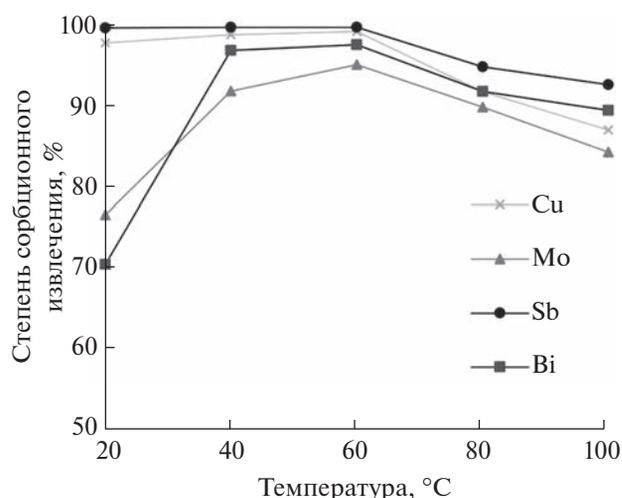
**Выбор условий дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата.** Условия ДАЭА, экспериментально установленные для определения примесей в сорбционном концентрате, представлены в табл. 6. Выбраны аналитические линии, наиболее свободные от спектральных наложений. Оптимальным режимом работы генератора

является постоянный положительный ток силой 20 А. В этих условиях разряд стабильнее, пробу не выбрасывает из электрода, в отличие от переменных режимов.

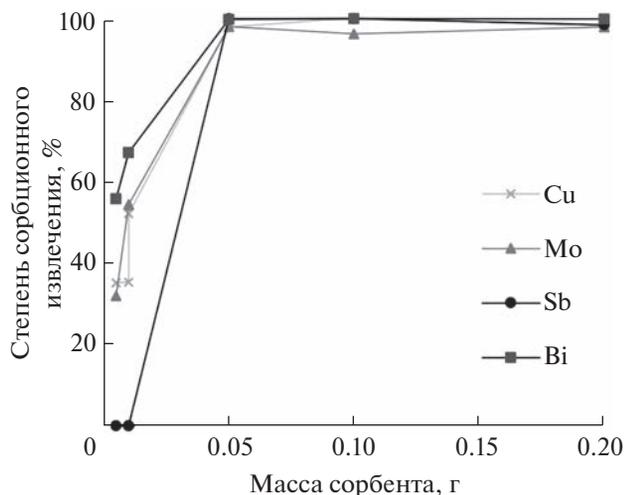
Изучение испарения пробы из нижнего электрода показало, что наиболее устойчивое состояние столба дуговой плазмы обеспечивается использованием электрода с кратером диаметром 5 мм, глубиной 4 мм, толщиной стенок 0.5 мм, без обточки и без шейки. Это обусловлено тем, что сорбент состоит в основном из серы, которая является легкоионизируемым элементом. Самый устойчивый электрический разряд и самую высокую интенсивность аналитических линий удалось до-



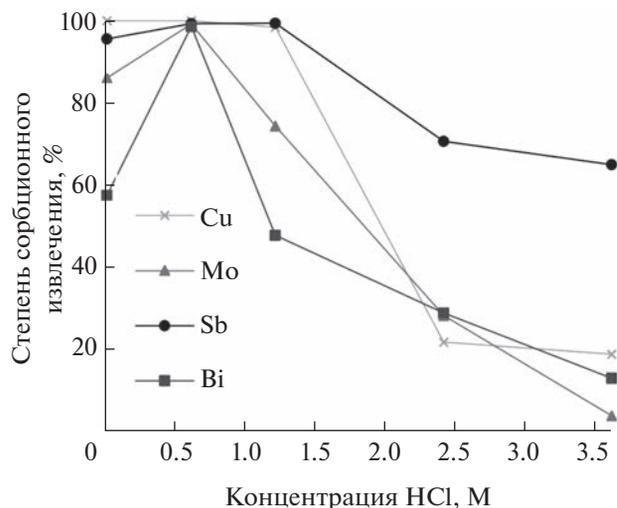
**Рис. 1.** Зависимость степени сорбционного извлечения от времени контакта фаз. Условия сорбции: 0.6 М HCl,  $m_{\text{сорбента}} = 0.1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл, 100°C,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л,  $c_{\text{матричных элементов}} = 2000$  мг/л.



**Рис. 2.** Зависимость сорбционного извлечения от температуры. Условия сорбции: 0.6 М HCl,  $m_{\text{сорбента}} = 0.1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л,  $c_{\text{матричных элементов}} = 2000$  мг/л.



**Рис. 3.** Зависимость степени сорбционного извлечения от массы сорбента. Условия сорбции: 0,6 М HCl,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л,  $c_{\text{матричных элементов}} = 2000$  мг/л.



**Рис. 4.** Зависимость степени сорбционного извлечения от концентрации соляной кислоты. Условия сорбции:  $m_{\text{сорбента}} = 0,1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч,  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{\text{аналитов}} = 1$  мг/л,  $c_{\text{матричных элементов}} = 2000$  мг/л.

стичь с использованием верхнего электрода в форме конуса с углом  $60^{\circ}$ .

Установили, что только в случае разбавления сорбента графитовым порошком (г. п.) в шесть раз пробу не выбрасывает из кратера электрода, поэтому для анализа выбрали соотношение  $m_{\text{сорбент}} : m_{\text{г. п.}} = 1 : 5$ .

Результаты эксперимента с носителями ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaI}$ ) показали, что введение оксида германия способствует увеличению интенсивности аналитических линий, его выбрали для дальнейших экспериментов. Галогениды натрия и калия, наоборот, снижают интенсивности аналитических линий, к тому же в составе

сорбционного концентрата присутствуют хлорид-ионы из соляной кислоты.

Варьирование межэлектродного расстояния показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности плазменного разряда в процессе горения дуги. Несмотря на то, что при увеличении межэлектродного расстояния увеличивается интенсивность аналитических линий из-за большего времени пребывания элементов в зоне разряда вследствие увеличения размера области дуговой плазмы, приняли решение использовать меж-

**Таблица 6.** Условия дугового атомно-эмиссионного анализа

Параметр	Значение
Аналитические линии, нм	
• Bi	251.57; 289.80; 293.83; 299.33
• Cu	212.30; 228.66; 249.21; 282.44
• Mo	315.82; 320.88; 204.60; 345.64
• Sb	217.58; 231.15; 259.81; 277.00
Ток	Постоянный 20 А
Электрод нижний	$\varnothing$ 5 мм
( $\varnothing$ — диаметр электрода; $\downarrow$ — глубина электрода; $t$ — толщина стенок электрода)	$\downarrow$ 4 мм
Электрод верхний	$t$ 0,5 мм
Межэлектродное расстояние, мм	Конус $60^{\circ}$
Соотношение $m(\text{сорбент}) : m(\text{г. п.})$	3
Носитель	1 : 5
Время экспозиции, с	$\text{GeO}$
	25

**Таблица 7.** Результаты (мас. %) анализа образца с аттестованными значениями содержаний элементов ( $x_i \pm \Delta_i$  при  $P = 0.95$ ,  $n = 3$ )

Элемент	Найдено				Аттестованное значение			
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SmCo	NdFeB	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SmCo	NdFeB
Cu	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(3.7 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(8.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-2}$
Mo	$(5.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(2.6 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(3.9 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-3}$
Sb	$(3.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(5.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-3}$
Bi	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(8.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$

Условия сорбции: 0.6 М HCl, сорбент ЭД,  $m_{\text{сорбента}} = 0.1$  г,  $V_{\text{жидкой фазы}} = 10$  мл,  $t = 1$  ч,  $60^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{навески}} = 0.05$  г.

электродное расстояние 3 мм, потому что при больших значениях межэлектродного расстояния пробу выбрасывает из кратера электрода.

В результате исследования кривых испарения выбрали индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси. Установили, что для полного испарения висмута достаточно 10 с, меди – 12 с, молибдена – 15 с, а сурьмы – 25 с.

Нижняя граница диапазона определяемых содержаний целевых элементов находится на уровне  $1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-4}$  мас. %; относительное стандартное отклонение лежит в диапазоне от 2 до 18%.

**Анализ реальных проб методом дугового атомно-эмиссионного анализа с определением примесей в фазе концентрата.** Правильность результатов, полученных по разработанной методике, контролировали анализом образцов с аттестованными значениями содержания аналитов. Как видно из данных табл. 7, полученные результаты согласуются с аттестованными значениями.

\* \* \*

Применение сорбционного концентрирования в дуговом анализе применительно к матрицам на основе редкоземельных элементов является новым методическим решением, позволяющим с высокой чувствительностью (до  $10^{-5}$  мас. %) и селективностью устанавливать целевую чистоту исходного сырья, полупродуктов и конечных продуктов с точностью 2–18%. Показана перспективность дальнейших разработок современных дуговых химико-спектральных методик для анализа веществ и материалов в твердой фазе.

Использовано оборудование ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou B., Li Z., Chen C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies // Minerals. 2017. V. 7. P. 203. <https://doi.org/10.3390/min7110203>
2. Binnemans K., Jones P.T., Müller T., Yurramendi L. Rare earths and the balance problem: How to deal with changing markets? // J. Sustain. Metall. 2018. V. 4. P. 126. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0162-8>
3. Ritter S.K. A whole new world for rare earths. How the technologically important metals rose from obscurity to ubiquity // Chem. Eng. News. 2017. V. 95. № 34. P. 30.
4. Zheng Z., Wang S., Long J., Wang J., Zheng K. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel // Corrosion Science. 2020. V. 164. Article 108359. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108359>
5. Zhang M., Wang X.H., Qu K.L., Liu S.S. Effect of rare earth oxide on microstructure and high temperature oxidation properties of laser cladding coatings on 5CrNiMo die steel substrate // Optics Laser Technol. 2019. V. 119. Article 105597. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105597>
6. Mayilsamy P., Kumareshababu S.P., Nayan K., Srinivasan S.A. Mechanical property study on C90300 copper composites reinforced with rare earth oxide // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 27. № 3. P. 2533. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.231>
7. Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Карпов Ю.А. Получение и контроль качества высокочистых оксидов редкоземельных металлов для кристаллов сцинтилляторов детектирующих медицинских систем // Изв. высш. учеб. завед. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-1-27-38>
8. Кольчугина Н.Б. Очистка редкоземельных металлов цериевой подгруппы для фундаментальных исследований и разработки новых материалов: I. Зонная перекристаллизация // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 5.
9. Карпов Ю.А., Хомутова Е.Г., Никитина А.А., Богатырев В.С. Сравнительный анализ номенклатуры

- и требований по качеству редкоземельной продукции в России и за рубежом // Химическая технология. 2004. № 6. С. 43.
10. ТУ 48-4-483-87. Скандий кристаллический. Технические условия. Янв. 2007 с изм. 1–5. Гиредмет, 2007.
  11. ГОСТ 23862.0-79 – ГОСТ 23862.36-79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. М.: Издательство стандартов, 2003. 276 с.
  12. Zhang X., Yi Y., Liu Y., Li X., Liu J., Jiang Y., Su Y. Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 555. № 1. P. 57.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.055>
  13. Nikolaeva I.V., Paleskii S.V., Koz'menko O.A., Anoshin G.N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) // Geochem. Int. 2008. V. 46. P. 1016.  
<https://doi.org/10.1134/S0016702908100066>
  14. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 6.
  15. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в оптической керамике и ее прекурсорах методами атомной спектроскопии // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2012. № 4 (1). С. 98.
  16. Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И. Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 2. С. 185.  
<https://doi.org/10.7868/S0044450216020158>
  17. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Рентгенофлуоресцентное определение высоких содержаний иттрия в редкоземельных концентратах // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 6. С. 25.
  18. Schramm R. Use of X-ray fluorescence analysis for the determination of rare earth elements // Phys. Sci. Rev. 2016. V. 1. № 9. Article 20160061.  
<https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>
  19. Papai R., Aparecida M., de Freitas S., da Fonseca K.T., de Almeida G.A., da Silveira J.R.F., da Silva A.L.N., Neto J.B.F., dos Santos C.A.L., Landgraf F.J.G., Luz M.S. Additivity of optical emissions applied to neodymium and praseodymium quantification in metallic didymium and (Nd,Pr)-Fe-B alloy samples by low-resolution atomic emission spectrometry: An evaluation of the mathematical approach used to solve spectral interferences // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1085. P. 21.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.049>
  20. Swain K.K., Kayasth S. High purity scandium and ion-exchangers: application in neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 260. № 3. P. 595.
  21. Трунов В.А. Исследование связи структурных и физико-химических свойств катализаторов на основе Zr- и редкоземельных элементов нейтронными методами (дифракция, активационный анализ): отчет о НИР/НИОКР С.-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН (СПБЯФ РАН); Санкт-Петербург, 1998. Номер гранта (контракта): 96-02-18462. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=753214> (18.05.2023)
  22. Товтин В.И., Иванов Л.И., Платов Ю.М., Лазоренко В.М., Догадкин Н.Н., Колотов В.П. Многоэлементный гамма-активационный анализ металлов и сплавов с использованием источникускорителя электронов “Микротрон-Ст” // Перспективные материалы. 2011. № S13. С. 837.
  23. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 4. С. 383.
  24. Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., Короткова Н.А., Архипенко А.А. Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. № 4. С. 25. (Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., Arkhipenko A.A. Separation and pre-concentration of impurities in rare-earth-based materials for spectrometric methods // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2022. V. 63. P. 510.  
<https://doi.org/10.3103/S106782122205008X>  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44>
  25. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. С. 50.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-50-55>
  26. Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И. Методика анализа триоксида вольфрама с концентрированием примесей отгонкой основы пробы и физико-химическое моделирование поведения примесей в этом процессе // Аналитика и контроль, 2010. Т. 14. № 3. С. 157.
  27. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. АЭС анализ триоксида молибдена с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы / Материалы X Международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. Новосибирск (Академгородок). 4–7 августа 2009 г. С. 60.
  28. Шелпакова И.Р., Чаяшсва Т.А., Цыганкова А.Р., Родионов С.Г., Троицкий Д.К., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с концентрированием примесей реакционной отгонкой основы пробы // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 8. С. 15.
  29. Черняева Е.А., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Машин Н.И. Матричные влияния при атомно-эмиссионном анализе селена с концентрированием примесей // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 6 (1). С. 119.
  30. Oskolok K.V., Dmitrienko S.G. Direct atomic-emission determination of metals on polyurethane foam sorbents

- with use of multichannel analyzer of emission spectra “МАЭС” / Материалы VIII Международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. Новосибирск (Академгородок). 14–17 августа 2007 г. С. 77.
31. *Otruba V., Strnadová M., Skalníková B.* Determination of platinum in plants by emission spectrometry after preconcentration on modified silicagel // *Talanta*. 1993. V. 40. № 2. 1993. P. 221.
  32. *Бобылев А.Е.* Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов “Катионит КУ-2 × 8-MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)” Дис. ... канд. хим. наук. Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 2016. 160 с.
  33. *Zhang Y.-J., Ou J.-L., Duan Z.-K., Xing Z.-J., Wang Y.* Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V. 481. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.050>
  34. *Bulut Y., Baysal Z.* Removal of Pb(I) from wastewater using wheat bran // *J. Environ. Manag.* 2006. V. 78. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.03.010>
  35. *Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R.* Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan // *React. Funct. Polym.* 2002. V. 50. P. 181. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4)
  36. *Li N., Bai R.* Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms // *Sep. Purif. Technol.* 2005. V. 42. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.08.002>
  37. *Pan B.C., Zhang Q.R., Du W., Zhang W.M., Pan B.J., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X.* Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism // *Water Research*. 2007. V. 41. № 14. P. 3103. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.004>
  38. *Pan B.C., Zhang Q.R., Zhang W.M., Pan B.J., Du W., Lv L., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X.* Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate: A case study of lead ion // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 310. № 1. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.064>
  39. *Петров А.М.* Определение примесного состава чистых цветных и редких металлов методом дугового атомно-эмиссионного анализа с применением МАЭС. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности “Гиредмет”, 2012. 191 с.
  40. *Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Петров А.М., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Сорбционно-атомно-эмиссионное определение As, Bi, Sb, Se и Te в возвратном металлсодержащем сырье // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 11. С. 3. (*Doronina M.S., Shiryaeva O.A., Petrov A.M., Dal'nova O.A., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A., Filatova D.G.* Sorption atomic emission determination of As, Bi, Sb, Se, and Te in recyclable metal-containing raw material // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 14. P. 1426.) <https://doi.org/10.1134/S0020168514140040>
  41. *Петров А.М., Климова О.И., Дальнова О.А., Карпов Ю.А.* Определение золота и платиновых металлов во вторичном и техногенном сырье сорбционно-атомно-эмиссионным методом с МАЭС // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 2. С. 14. (*Petrov A.M., Klimova O.I., Dal'nova O.A., Karpov Y.A.* Determination of gold and platinum metals in second hand and technogenic materials with the use of the sorption atomic emission method with a multichannel emission spectrum analyzer // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. № 14. P. 1387.) <https://doi.org/10.1134/S0020168514140118>
  42. *Кошель Е.С., Барановская В.Б., Доронина М.С.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 11. С. 9. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-11-9-14>
  43. *Доронина М.С., Ширяева О.А., Филатова Д.Г., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Определение мышьяка, кадмия, селена и теллура в техногенном сырье после сорбционного концентрирования на гидроксидах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 8. С. 3.
  44. *Еськина В.В., Дальнова О.А., Карева Е.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Определение примесей в высокочистом оксиде ниобия(V) методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра после предварительного сорбционного концентрирования // *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72. № 6. С. 562. <https://doi.org/10.7868/S0044450217060056>
  45. *Филатова Д.Г., Архипенко А.А., Статкус М.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Сорбция Se(IV) из водных растворов и его определение рентгенофлуоресцентным методом // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 10. С. 5. (*Filatova D.G., Arkhipenko A.A., Statkus M.A., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A.* Sorption of Se(IV) from aqueous solutions with subsequent determination by X-ray fluorescence analysis // *Inorg. Mater.* 2021. Т. 57. № 14. С. 1427. <https://doi.org/10.1134/S0020168521140053>) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-10-5-9>
  46. *Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Клещев Н.А., Гембицкий П.А., Золотов Ю.А.* Способ получения полимерного сорбционного материала. Патент СССР № 1578145. Номер заявки: 4292114 от 31.07.1987, опубл. 15.07.1990.
  47. *Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Марчева Е.В., Эсенова Н.К., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е., Золотов Ю.А.* Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов с использованием полимерного тиоэфира // *Журн. аналит. химии*. 1983. Т. 38. № 12. С. 2131.
  48. *Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Нефедов В.И., Салынь Я.В., Марчева Е.В., Шестаков В.А., Ширя-*

- ева О.А., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е., Золотов Ю.А. Сорбция платиновых металлов полимерным тиоэфиром // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 2. С. 250.
49. Филатова Д.Г., Архипенко А.А., Статкус М.А., Михеев И.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Сорбция As(III) и Se(IV) из водных растворов для определения методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 19. (Filatova D.G., Arkhipenko A.A., Statkus M.A., Mikheev I.V., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A. Sorption of As(III) and Se(IV) from aqueous solutions for subsequent determination by total reflection X-ray fluorescence // Inorg Mater. 2022. V. 58. P. 1435. <https://doi.org/10.1134/S0020168522140060>) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-8-19-22>
50. Arkhipenko A.A., Petrova K.V., Baranovskaya V.B. Sorption preconcentration and analytical determination of Cu, Zr and Hf in waste samarium–cobalt magnet samples // Molecules. 2022. V. 27. P. 5275. <https://doi.org/10.3390/molecules27165275>
51. Дальнова Ю.С., Ковтуненко С.В., Иващенко А.А., Алексеев С.В., Орехов С.В. Способ интенсификации сорбционного процесса благородных металлов на сорбентах типа тиоэфиров и аминотиоэфиров. Патент РФ № 2205239. Заявка № 2001121211/02 от 27.07.2001, опубл. 27.05.2003.
52. Дальнова О.А., Барановская В.Б., Дальнова Ю.С., Карпов Ю.А. Новые комплексообразующие полимерные аминотиоэфирные сорбенты в аналитическом контроле возвратного металлсодержащего сырья редких и благородных металлов // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 3. С. 181. <https://doi.org/10.7868/S0044450218030027>
53. Korotkova N.A., Baranovskaya V.B., Petrova K.V. Microwave digestion and ICP-MS determination of major and trace elements in waste Sm-Co magnets // Metals. 2022. V. 12. № 8. P. 1. <https://doi.org/10.3390/met12081308>
54. Shen H., Huang G., Zhang W.G., Ding W., Wang W.D., Zhou X.S., Shi L.Q., Peng S.M. Influencing factors of helium bubble growth in erbium tritides: Grain size and impurity element // J. Alloys Comp. 2021. V. 860. Article 157911. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157911>
55. Liu X., He J.-H., Sakthivel R., Chung R.-J. Rare earth erbium molybdate nanoflakes decorated functionalized carbon nanofibers: An affordable and potential catalytic platform for the electrooxidation of phenothiazine // Electrochim. Acta. 2020. V. 358. Article 136885. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136885>
56. Moustafa S.Y., Sahar M.R., Ghoshal S.K. Erbium ions oscillator strength and emission enhancement in antimony phosphate amorphous matrix // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 433. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.038>
57. Capoen E., Nowogrocki G., Chater R.J., Skinner S.J., Kilner J.A., Malys M., Boivin J.C., Mairesse G., Vanier R.N. Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part II: Characterisation of oxygen transfer in bismuth erbium oxide and bismuth calcium oxide ceramic // Solid State Ionics. 2006. V. 177. № 5–6. P. 489. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.034>