

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.423.1

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.68-82

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И АЛЮМИНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МИКРОВОЛНОВО- ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ

Е.О. Чибирев, Е.К. Конькова, А.Р. Гарифзянов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Для получения достоверных результатов при количественном определении редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии особое значение имеет учет матричных эффектов макрокомпонентов, содержащихся в анализируемых образцах. Растворы, получаемые при жидкофазном и автоклавном вскрытии геологических образцов руд и минералов РЗЭ, содержат значительные количества сильных минеральных кислот, используемых в качестве реагентов, и такие макрокомпоненты проб, как алюминий (алюмосиликаты) и фосфор (фосфаты в апатитах). Работа посвящена оценке степени влияния хлороводородной, азотной, серной, ортофосфорной кислот и алюминия на относительную интенсивность ионных аналитических линий La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Yb в атомно-эмиссионной спектроскопии микроволново-индуцированной плазмы (АЭС МИП). При повышении концентрации кислот от 0 до 1 М относительная интенсивность спектральных линий всех исследованных РЗЭ монотонно понижается на 10–20%. Депрессирующее влияние алюминия, обусловленное понижением степени ионизации атомов РЗЭ, проявляется существенно сильнее и достигает 70%. Показано, что по пределам обнаружения лантана, церия, гадолиния и эрбия метод АЭС МИП сопоставим с методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной аргоновой плазмы.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия, микроволново-индуцированная плазма, редкоземельные элементы, матричные помехи, минеральные кислоты, алюминий

Введение

В настоящее время при определении редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных объектах наиболее широкое распространение получили методы оптической атомной спектроскопии: атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС ИСП) и атомно-эмиссионная спектроскопия микроволново-индуцированной плазмы (АЭС МИП).

В эмиссионной спектроскопии возникновение аналитического сигнала связано с переходом электрона с возбужденного энергетического уровня на основной с испусканием кванта электромагнитного излучения [1]. Наиболее часто для анализа РЗЭ применяется ОЭС ИСП [2], где высокотемпературная плазма генерируется

путем ионизации аргона с использованием высокой частоты [3]. Зона индукции плазмы имеет самую высокую температуру (от 8000 до 10000 К), в аналитической зоне достигается температура 6000–8000 К.

Широкое распространение метода обусловлено низкими пределами обнаружения для большинства элементов в сравнении с другими способами определения содержания металлов. Кроме того, скорость анализа значительно выше в сравнении с другими методами атомной спектроскопии за счет возможности одновременного определения нескольких элементов [4]. Немаловажным является то, что данный метод обладает минимальными матричными помехами в сравнении со своими аналогами, что может быть связано с инертностью и очень высокими температурами горелки [5].

Однако влияние на интенсивность спектральных линий возрастает, если в растворах присутствуют различные легкоионизируемые элементы, и наиболее сильное влияние оказывается при их концентрации свыше 0.01 М. Отметим также, что матричное влияние для ионных линий анализируемых веществ слабее, чем для атомных линий [6]. Введение легкоионизируемых элементов в плазму может вызывать изменение температуры возбуждения и электронной плотности, а также изменение пространственного распределения атомных и ионных частиц и повлиять на механизм возбуждения определенных элементов. В [6] проводилось исследование матричных эффектов в методе ОЭС ИСП, и в качестве одной из основных причин матричных влияний признано изменение локальной плотности электронов, а оно, в свою очередь, может привести к смещению ионизационного равновесия в плазме. В работе [7] была приведена термодинамическая модель процессов в ОЭС ИСП и было подтверждено, что влияние матричных элементов проявляется за счет смещения ионизационного равновесия в плазме и оно максимально при низких температурах плазмы. Возникновение помех также может быть связано с образованием труднолетучих соединений.

Немаловажным является изучение матричного влияния минеральных кислот на аналитический сигнал исследуемых веществ, поскольку они используются для перевода металлов в раствор в различных методах металлургии. Известно, что кислоты понижают аналитический сигнал ряда металлов (депрессирующий характер влияния), причем степень влияния кислот неодинакова для различных элементов [8]. В работе [9] кислоты по степени депрессирующего воздействия располагаются в следующий ряд: $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$.

Более того, ОЭС ИСП имеет сложный эмиссионный спектр и высокий уровень оптических помех [10]. Поэтому актуальной проблемой является поиск иных вариантов эмиссионной спектроскопии с плазменным источником возбуждения спектров. Один из них – атомно-эмиссионная спектроскопия микроволново-индуцированной плазмы.

Ключевой особенностью метода АЭС МИП является использование в качестве плазмообразующего газа более доступного азота вместо аргона, что значительно сокращает эксплуатационные расходы. Однако азотная плазма имеет свойства, отличные от более распространенной индуктивно связанной аргоновой плазмы [11, 12].

Микроволновая индуцированная плазма создается за счет микроволнового излучения, которое заполняет резонатор и заставляет электроны в газе-носителе

плазмы колебаться. Колеблющиеся электроны сталкиваются с другими атомами в газе, создавая и поддерживая высокотемпературную плазму. Одним из важнейших условий получения микроволновой индуцированной плазмы является отсутствие контакта с электрическими проводниками. Контакт может происходить только через какой-либо диэлектрический барьер, например: слой газа, стенка диэлектрика и т. д. [13]. Основной принцип работы микроволновой плазмы следующий: плазменная горелка должна располагаться в такой области резонатора, где находится максимальная напряженность электрического или магнитного поля [14].

Для генерации микроволн, как правило, используются магнетроны или твердотельные устройства. Основное отличие МИП от ИСП – более низкая температура плазмы в аналитической зоне – около 5000 °С. Это может приводить к менее эффективному термическому разложению образца и возникновению матричных помех.

В работе [15] было исследовано влияние легкоионизируемых элементов на 35 аналитов, чтобы получить более полную картину поведения аналита в источнике возбуждения такого типа. Добавление натрия в растворы металлов повышает относительную интенсивность, тогда как в [16] при исследовании ОЭС ИСП такого эффекта получено не было. Был сделан вывод о том, что усиление или подавление излучения линии аналита зависит от спектрохимической природы данного элемента, а именно его потенциала возбуждения и ионизации, а также от электронной конфигурации.

Немаловажным является и наличие кислот в растворах анализируемых элементов. Так, в работе [17] было исследовано матричное влияние азотной кислоты, натрия и кальция на интенсивность спектральных линий. В отличие от легкоионизируемых натрия и кальция, повышающих интенсивность аналита, при анализе растворов методом АЭС МИП азотная кислота проявляла эффект подавления (как и в ОЭС ИСП) для всех спектральных линий, и этот эффект не зависел от энергии спектральных линий и мощности излучения сверхвысокой частоты.

Редкоземельные элементы встречаются в природе в виде минералов различного состава, в частности, в виде фосфатов, а также в алюминийсодержащих рудах [18, 19]. При этом фосфор и алюминий могут оказывать влияние на интенсивность спектральных линий при анализе солей лантаноидов. Кроме того, для получения растворимых форм металлов зачастую используют серную, азотную и соляную кислоты, которые также могут оказывать влияние на аналитический сигнал [20, 21].

Целью настоящей работы является оценка матричного влияния алюминия, фосфорной, азотной, серной и соляной кислот.

1. Экспериментальная часть

Для анализа растворов использовали атомно-эмиссионный спектрометр микроволновой плазмы Agilent 4100M (Agilent, США).

Параметры регистрации сигнала. Поток азота: охлаждающий 20 л/мин, промежуточный 1.5 л/мин. Количество измерений: 3. Скорость перестальтического насоса: 15 об./мин. Ввод пробы вручную. Время забора пробы: 15 с. Время стабилизации: 15 с. Коррекция фона автоматическая. Время регистрации сигнала:

5 с. Частота микроволнового излучения 2.45 ГГц, мощность 1 кВт. Режим одноэлементный, последовательный. Регистрируется высота пика.

Растворы, содержащие ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Al^{3+} готовили по рассчитанным навескам. Точную концентрацию металлов в полученных растворах определяли с помощью комплексонометрического титрования. Исходный раствор фосфорной кислоты готовили из оксида фосфора, $c = 1$ М, растворы азотной, серной и соляной кислот – разбавлением концентрированных кислот до концентрации 2 М. Точную концентрацию кислот определяли кислотно-основным титрованием.

2. Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние концентрации алюминия в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ М на интенсивность ионных аналитических линий Э(II) при анализе растворов, содержащих $2.8 \cdot 10^{-4}$ М трехзарядных катионов лантана, церия, неодима, самария, гадолиния, тербия, эрбия, иттербия. В исследуемый раствор также вводили азотную кислоту (0.1 М) с целью предотвращения выпадения гидроксидов металлов. На рис. 1 показано относительное изменение аналитического сигнала определяемого элемента в зависимости от концентрации алюминия (см. также табл. 1). Интенсивности всех спектральных линий были измерены в отсутствие и в присутствии матрицы в тех же условиях. Концентрация измеряемых ионов металлов постоянная и равна $2.8 \cdot 10^{-4}$ М. В качестве аналитического сигнала использовали значение максимальной высоты пика эмиссии. Матричный эффект был выражен в процентах путем нормировки величин аналитических сигналов с матрицей к соответствующим значениям без матрицы. 100% означает отсутствие матричного эффекта, менее 100 – подавляющий эффект.

Аналогично было исследовано влияние фосфорной кислоты на ряд РЗЭ. Интенсивности всех спектральных линий были измерены в отсутствие и в присутствии фосфорной кислоты в тех же условиях. Концентрация измеряемых ионов металлов постоянная и равна $5.6 \cdot 10^{-4}$ М. На рис. 2 представлена зависимость аналитического сигнала РЗЭ от концентрации фосфорной кислоты в пробе (см. также табл. 2). Исследование показало, что добавление фосфорной кислоты уменьшает аналитический сигнал в среднем на 10%.

Длины волн, при которых был измерен аналитический сигнал РЗЭ: La(II) – 394.9 нм, Ce(II) – 446.0 нм, Nd(II) – 430.4 нм, Sm(II) – 442.4 нм, Gd(II) – 342.2 нм, Tb(II) – 351.0 нм, Er(II) 337.3 нм, Yb(II) – 329.0 нм.

С увеличением концентрации фосфорной кислоты аналитический сигнал РЗЭ меняется не так значительно, как при добавлении соли алюминия, однако все равно уменьшается на 5–10%. Ряд металлов в порядке уменьшения влияния добавок фосфорной кислоты: $\text{Gd} > \text{Sm} > \text{Er} > \text{Tb} > \text{La} > \text{Yb} > \text{Ce} > \text{Nd}$.

Аналогичным образом было исследовано влияние азотной, серной и соляной кислот в растворах РЗЭ на интенсивность аналитического сигнала анализируемых металлов. На рис. 3–5 представлены наиболее типичные зависимости влияния минеральных кислот. Общие данные приведены в табл. 3–5. Интенсивности всех спектральных линий были измерены в отсутствие и в присутствии азотной, серной и соляной кислот в тех же условиях. Концентрации матричного вещества изменялись от $2 \cdot 10^{-5}$ до 1 М. Концентрация ионов металлов составила $2.8 \cdot 10^{-4}$ М.

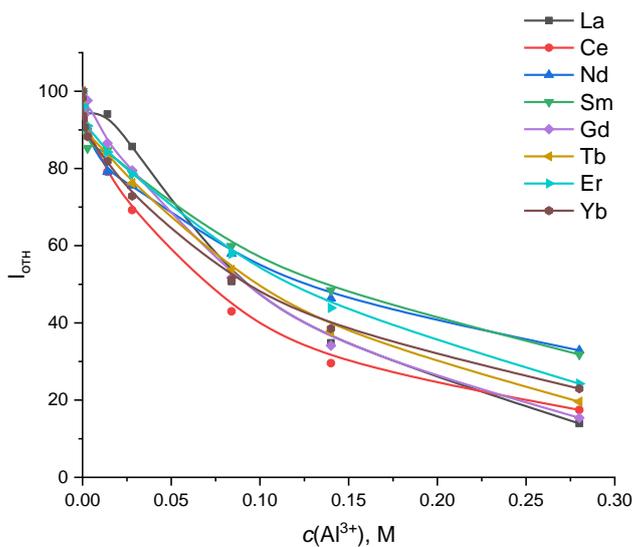


Рис. 1. Влияние концентрации алюминия на относительную интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов Э(II)

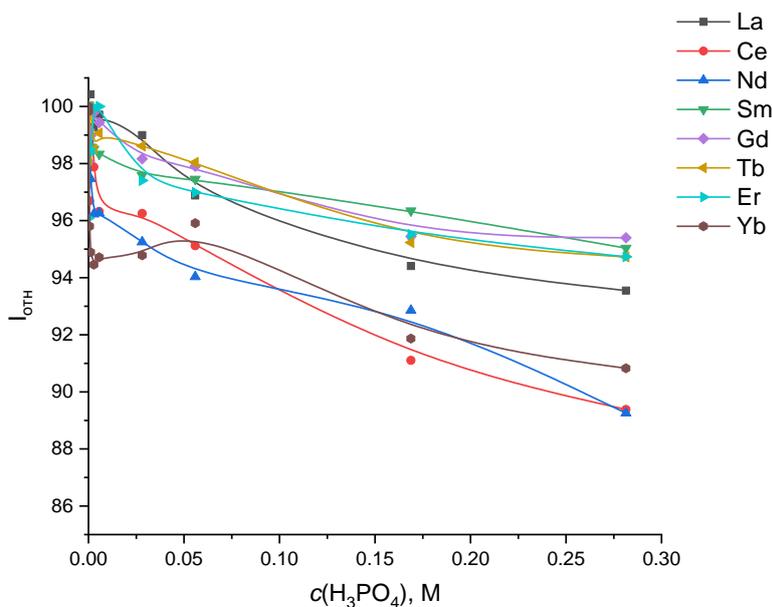


Рис. 2. Влияние концентрации фосфорной кислоты на относительную интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов Э(II)

Исследование показало, что добавление азотной, серной и соляной кислот уменьшает аналитический сигнал на 10–25%. Металлы в порядке уменьшения влияния концентрации добавленной кислоты на аналитический сигнал располагаются в следующие ряды:

- 1) азотная кислота: $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La} > \text{Tb} > \text{Er} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Yb}$;
- 2) серная кислота: $\text{Yb} > \text{Sm} > \text{Ce} > \text{Tb} > \text{Gd} > \text{Er} > \text{La} > \text{Nd}$;
- 3) соляная кислота: $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Tb} > \text{Yb} > \text{Er}$.

Табл. 1

Влияние концентрации Al на относительную интенсивность спектральных линий $2.8 \cdot 10^{-4}$ М металлов

$c(\text{Al}), \text{M}$	Относительная интенсивность, %									
	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb		
$2.8 \cdot 10^{-5}$	98.71 ± 0.02	96.56 ± 0.06	97.89 ± 0.04	97.53 ± 0.01	99.34 ± 0.13	97.46 ± 0.19	96.07 ± 0.06	98.22 ± 0.09		
$2.8 \cdot 10^{-4}$	95.63 ± 0.07	96.15 ± 0.13	95.24 ± 0.13	98.05 ± 0.05	93.59 ± 0.07	98.76 ± 0.03	96.22 ± 0.09	93.70 ± 0.08		
$5.6 \cdot 10^{-4}$	96.62 ± 0.01	96.56 ± 0.12	94.67 ± 0.08	96.75 ± 0.02	93.81 ± 0.15	98.14 ± 0.05	96.17 ± 0.02	92.71 ± 0.01		
$1.4 \cdot 10^{-3}$	97.72 ± 0.01	95.43 ± 0.02	91.83 ± 0.06	94.60 ± 0.08	94.13 ± 0.01	96.25 ± 0.09	90.29 ± 0.08	90.71 ± 0.04		
$2.8 \cdot 10^{-3}$	95.65 ± 0.13	90.13 ± 0.07	91.28 ± 0.07	85.25 ± 0.14	97.61 ± 0.02	95.96 ± 0.11	91.04 ± 0.03	88.23 ± 0.09		
$1.4 \cdot 10^{-2}$	87.90 ± 0.05	79.13 ± 0.08	84.81 ± 0.11	84.69 ± 0.09	86.56 ± 0.12	89.35 ± 0.03	84.27 ± 0.06	81.87 ± 0.04		
$2.8 \cdot 10^{-2}$	75.95 ± 0.08	69.22 ± 0.06	61.63 ± 0.04	78.73 ± 0.08	79.50 ± 0.03	80.59 ± 0.04	78.60 ± 0.03	72.87 ± 0.01		
$8.4 \cdot 10^{-2}$	45.79 ± 0.07	42.98 ± 0.01	58.43 ± 0.12	59.87 ± 0.01	51.71 ± 0.09	55.10 ± 0.05	57.91 ± 0.06	51.20 ± 0.01		
0.14	27.75 ± 0.21	29.57 ± 0.12	45.15 ± 0.04	48.44 ± 0.20	34.12 ± 0.02	38.30 ± 0.06	43.89 ± 0.01	38.54 ± 0.04		
0.28	12.32 ± 0.04	17.47 ± 0.09	26.96 ± 0.03	31.81 ± 0.07	15.40 ± 0.15	18.13 ± 0.08	24.24 ± 0.06	22.98 ± 0.09		

Табл. 2

Влияние концентрации H_3PO_4 на относительную интенсивность спектральных линий $5.6 \cdot 10^{-4}$ М металлов

$c(\text{H}_3\text{PO}_4), \text{M}$	Относительная интенсивность, %									
	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb		
$5.6 \cdot 10^{-5}$	98.48 ± 0.02	97.43 ± 0.06	98.85 ± 0.05	98.95 ± 0.04	98.07 ± 0.06	98.11 ± 0.01	96.09 ± 0.06	99.83 ± 0.11		
$5.6 \cdot 10^{-4}$	99.83 ± 0.09	96.69 ± 0.11	98.45 ± 0.04	99.86 ± 0.20	99.18 ± 0.03	100.0 ± 0.1	98.51 ± 0.11	95.80 ± 0.07		
$1.1 \cdot 10^{-3}$	100.4 ± 0.3	99.96 ± 0.01	97.47 ± 0.02	98.58 ± 0.03	98.98 ± 0.11	99.99 ± 0.03	98.39 ± 0.06	94.89 ± 0.06		
$2.8 \cdot 10^{-3}$	99.27 ± 0.10	97.88 ± 0.05	96.23 ± 0.08	98.51 ± 0.22	99.79 ± 0.10	98.50 ± 0.08	99.98 ± 0.25	94.46 ± 0.16		
$5.6 \cdot 10^{-3}$	99.71 ± 0.12	96.32 ± 0.03	96.27 ± 0.06	98.33 ± 0.04	99.44 ± 0.12	99.06 ± 0.13	100.0 ± 0.1	94.72 ± 0.06		
$2.8 \cdot 10^{-2}$	99.00 ± 0.11	96.25 ± 0.20	95.25 ± 0.03	97.58 ± 0.05	98.16 ± 0.15	98.61 ± 0.04	97.41 ± 0.09	94.78 ± 0.03		
$5.5 \cdot 10^{-2}$	96.88 ± 0.22	95.12 ± 0.06	94.03 ± 0.07	97.46 ± 0.04	97.91 ± 0.08	98.04 ± 0.21	96.99 ± 0.17	95.91 ± 0.07		
0.17	94.41 ± 0.15	91.10 ± 0.09	92.85 ± 0.02	96.35 ± 0.10	95.45 ± 0.06	95.23 ± 0.06	95.51 ± 0.15	91.87 ± 0.19		
0.28	93.55 ± 0.01	89.38 ± 0.12	89.25 ± 0.06	95.04 ± 0.05	95.40 ± 0.06	94.72 ± 0.07	94.73 ± 0.04	90.83 ± 0.10		

Табл. 3

Влияние концентрации азотной кислоты на относительную интенсивность спектральных линий $2.8 \cdot 10^{-4}$ М металлов

$c(\text{HNO}_3), \text{M}$	Относительная интенсивность, %									
	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb		
$2.4 \cdot 10^{-5}$	97.83 ± 0.08	104.0 ± 0.1	100.9 ± 0.2	98.27 ± 0.08	101.3 ± 0.1	101.5 ± 0.1	98.29 ± 0.02	99.79 ± 0.03		
$2.4 \cdot 10^{-4}$	99.63 ± 0.03	101.2 ± 0.1	101.9 ± 0.1	100.9 ± 0.1	104.8 ± 0.2	108.1 ± 0.1	102.0 ± 0.1	101.1 ± 0.1		
0.0011	100.1 ± 0.1	100.1 ± 0.1	100.8 ± 0.1	101.5 ± 0.1	105.7 ± 0.1	105.2 ± 0.1	101.8 ± 0.1	103.0 ± 0.1		

0.010	96.48 ± 0.06	96.43 ± 0.03	96.01 ± 0.06	98.39 ± 0.10	103.9 ± 0.1	102.6 ± 0.1	101.3 ± 0.1	102.2 ± 0.1
0.052	94.24 ± 0.06	90.79 ± 0.01	86.96 ± 0.11	96.35 ± 0.10	101.7 ± 0.1	97.22 ± 0.04	96.48 ± 0.12	100.0 ± 0.1
0.104	92.01 ± 0.02	88.73 ± 0.08	84.89 ± 0.11	96.08 ± 0.01	97.10 ± 0.01	95.64 ± 0.02	95.11 ± 0.04	100.0 ± 0.1
0.504	85.79 ± 0.08	80.54 ± 0.12	81.26 ± 0.03	91.83 ± 0.05	94.10 ± 0.16	86.69 ± 0.01	90.50 ± 0.20	95.65 ± 0.05
1.00	84.72 ± 0.18	75.87 ± 0.03	79.29 ± 0.09	90.54 ± 0.08	91.20 ± 0.03	86.03 ± 0.18	88.65 ± 0.09	94.90 ± 0.10

Табл. 4

Влияние концентрации соляной кислоты на относительную интенсивность спектральных линий $2.8 \cdot 10^{-4}$ М металлов

$c(\text{HCl}), \text{M}$	Относительная интенсивность, %								
	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb	
$2.5 \cdot 10^{-5}$	98.52 ± 0.15	102.4 ± 0.1	96.53 ± 0.05	97.90 ± 0.04	92.46 ± 0.05	98.85 ± 0.04	99.59 ± 0.01	99.68 ± 0.06	
$2.5 \cdot 10^{-4}$	98.72 ± 0.02	101.5 ± 0.1	100.6 ± 0.1	99.47 ± 0.05	95.46 ± 0.15	100.3 ± 0.1	101.3 ± 0.1	104.1 ± 0.1	
0.0012	93.99 ± 0.04	100.7 ± 0.1	102.4 ± 0.1	99.30 ± 0.03	97.60 ± 0.04	100.6 ± 0.1	103.7 ± 0.1	104.4 ± 0.1	
0.011	92.32 ± 0.08	99.23 ± 0.04	99.98 ± 0.09	98.41 ± 0.01	95.23 ± 0.08	100.6 ± 0.1	104.1 ± 0.1	100.2 ± 0.1	
0.055	90.02 ± 0.05	93.88 ± 0.05	98.10 ± 0.11	96.79 ± 0.06	96.03 ± 0.18	98.01 ± 0.07	101.1 ± 0.2	97.68 ± 0.11	
0.110	90.07 ± 0.15	92.63 ± 0.07	94.83 ± 0.09	93.79 ± 0.03	93.35 ± 0.13	98.33 ± 0.13	97.08 ± 0.22	97.74 ± 0.12	
0.534	80.35 ± 0.03	87.40 ± 0.08	91.16 ± 0.06	89.49 ± 0.05	88.94 ± 0.26	92.23 ± 0.11	94.91 ± 0.1	93.62 ± 0.03	
1.06	81.06 ± 0.30	85.19 ± 0.05	89.78 ± 0.02	85.84 ± 0.10	88.03 ± 0.35	90.16 ± 0.02	91.34 ± 0.12	90.81 ± 0.06	

Табл. 5

Влияние концентрации серной кислоты на относительную интенсивность спектральных линий $2.8 \cdot 10^{-4}$ М металлов

$c(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{M}$	Относительная интенсивность, %								
	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Tb	Er	Yb	
$2.9 \cdot 10^{-5}$	100.6 ± 0.1	103.0 ± 0.1	102.9 ± 0.1	103.7 ± 0.1	100.4 ± 0.1	100.5 ± 0.1	101.7 ± 0.1	96.72 ± 0.08	
$3.0 \cdot 10^{-4}$	99.90 ± 0.02	105.7 ± 0.1	104.1 ± 0.1	104.3 ± 0.1	104.7 ± 0.1	104.0 ± 0.1	103.3 ± 0.1	95.95 ± 0.14	
0.0015	102.9 ± 0.1	105.5 ± 0.1	106.6 ± 0.1	105.0 ± 0.1	106.7 ± 0.1	107.3 ± 0.1	105.4 ± 0.1	95.41 ± 0.06	
0.015	97.32 ± 0.08	102.6 ± 0.1	100.7 ± 0.1	100.7 ± 0.1	104.0 ± 0.1	99.95 ± 0.1	103.0 ± 0.1	93.80 ± 0.03	
0.03	97.74 ± 0.11	101.4 ± 0.1	101.5 ± 0.1	100.5 ± 0.1	102.3 ± 0.1	101.3 ± 0.2	100.2 ± 0.1	94.95 ± 0.09	
0.15	94.60 ± 0.05	94.88 ± 0.15	97.96 ± 0.09	94.26 ± 0.10	100.3 ± 0.1	96.82 ± 0.06	95.26 ± 0.09	87.40 ± 0.04	
0.50	93.10 ± 0.10	88.75 ± 0.17	98.25 ± 0.21	86.27 ± 0.03	92.41 ± 0.05	93.12 ± 0.14	86.85 ± 0.38	84.21 ± 0.04	
1.00	90.81 ± 0.02	86.14 ± 0.12	95.52 ± 0.12	83.85 ± 0.09	87.32 ± 0.11	87.24 ± 0.05	90.10 ± 0.50	80.05 ± 0.07	

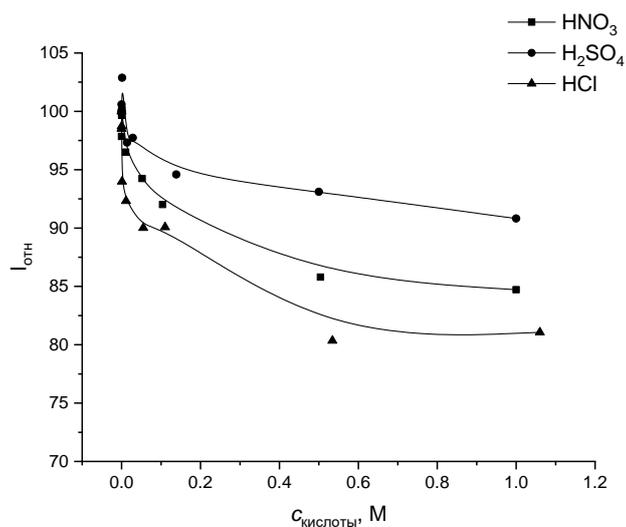


Рис. 3. Влияние концентрации HNO₃, HCl и H₂SO₄ на относительную интенсивность спектральной линии La(II) – 394.9 нм

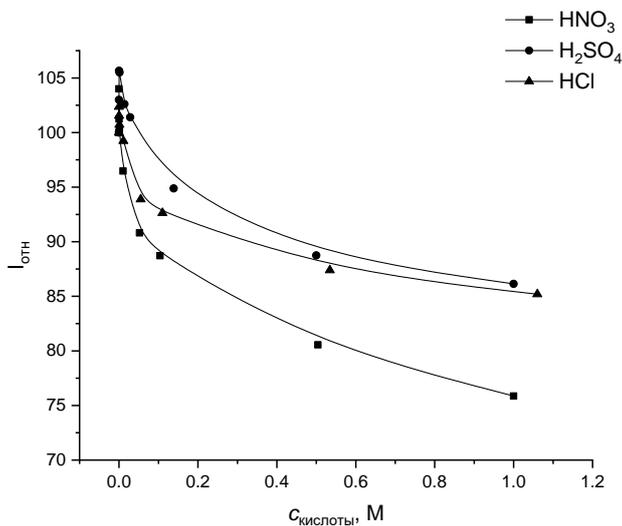


Рис. 4. Влияние концентрации HNO₃, HCl и H₂SO₄ на относительную интенсивность спектральной линии Ce(II) – 446.0 нм

На основе полученных значений можно сделать вывод, что кислоты по-разному влияют на аналитический сигнал РЗЭ. На церий, неодим и тербий сильнее всего влияет азотная кислота, на гадолиний, эрбий и иттербий – серная кислота, а на лантан и самарий – соляная кислота.

Добавление соли алюминия уменьшает сигнал лантана примерно на 90% при концентрации алюминия около 0.5 М. Для других ионов металлов также происходит уменьшение аналитического сигнала в 3–10 раз. Металлы в порядке уменьшения влияния Al³⁺ на аналитический сигнал располагаются в следующий ряд: La > Gd > Ce > Tb > Yb > Er > Nd > Sm. Для объяснения полученных результатов по влиянию алюминия на интенсивность аналитических ионных линий РЗЭ Э(II) было проверено влияние того же фактора на относительную интенсивность

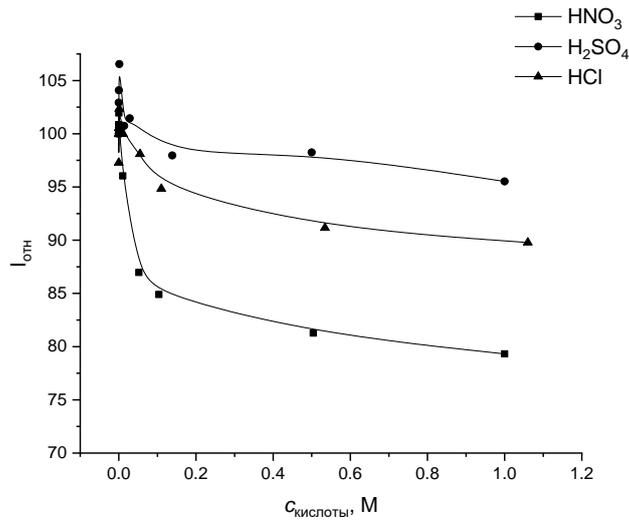


Рис. 5. Влияние концентрации HNO_3 , HCl и H_2SO_4 на относительную интенсивность спектральной линии $\text{Nd}(II) - 430.4$ нм

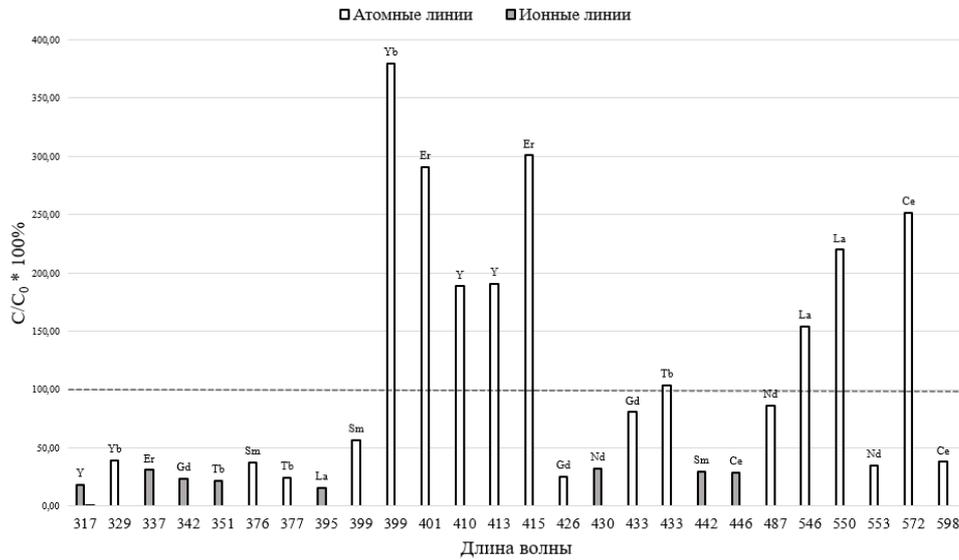


Рис. 6. Влияние алюминия на интенсивность атомных и ионных линий редкоземельных элементов при $c(\text{Al}^{3+}) = 0.28$ М. Концентрация измеряемых ионов металлов $2.8 \cdot 10^{-4}$ М

атомных линий $\mathcal{E}(I)$ при концентрации алюминия в исследуемом растворе, равной 0.28 М (рис. 6). Можно видеть, что интенсивность атомных линий, в отличие от ионных, в присутствии алюминия возрастает или незначительно понижается, что можно объяснить подавлением процесса ионизации РЗЭ из-за возрастания концентрации электронов в микроволновой плазме.

Кроме того, необходимо учитывать, что конструкции плазменной горелки использованного спектрометра присущ серьезный недостаток. Воздушный нож, используемый для срезания верхней, холодной зоны плазмы с целью подавления помех, связанных с самопоглощением при аксиальном обзоре, расположен

Табл. 6

Зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации металла в растворе, мг/л

Лантан		Церий		Эрбий		Гадолиний	
<i>c</i> , мг/л	<i>I</i>						
0.10	3423	0.10	459	0.10	1035	0.10	3609
0.20	5219	0.20	634	0.20	2889	0.20	9433
0.50	14975	0.50	1817	0.50	7036	0.50	23307
0.80	23109	0.81	2974	0.80	12550	0.80	37838
1.00	29686	1.01	3893	1.00	15474	1.01	47157
2.00	62447	2.02	7609	2.00	32040	2.01	98223
5.00	157760	5.04	19668	5.01	83412	5.02	236759
8.01	242917	8.06	31894	8.02	139409	8.04	370685
10.01	300334	10.08	38731	10.02	173405	10.05	457218
12.01	366085	12.10	47102	12.02	207866	12.06	542759

Табл. 7

Пределы обнаружения (c_{lim}) лантана, церия, эрбия и гадолиния в воде в сравнении с методом ОЭС ИСП

c_{lim} , мг/л	Лантан	Церий	Эрбий	Гадолиний
АЭС МИП	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
ОЭС ИСП	$2 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

значительно выше, чем в горелках для ОЭС ИСП. В связи с этим световой поток, исходящий от зоны наблюдения, проходит через протяженную охлажденную зону, в которой могут присутствовать молекулы, молекулярные ионы и радикалы, способные поглощать излучение, испускаемое атомами определяемого элемента. Вероятно, введение больших количеств алюминия вызывает изменение абсорбционного спектра холодной зоны, что может приводить к заметному изменению наблюдаемой интенсивности эмиссионных линий.

На рис. 6 показано относительное изменение аналитического сигнала определяемого элемента в зависимости от изменения длины волны. Интенсивности всех спектральных линий были измерены в отсутствие и в присутствии матрицы в тех же условиях. На основе построенных градуировочных зависимостей (табл. 6) установлены пределы обнаружения (c_{lim}) четырех РЗЭ, которые рассчитывали по следующей формуле:

$$c_{\text{lim}} = \frac{3\sigma}{I} c,$$

где σ – среднее квадратичное отклонение; c – концентрация металла; I – интенсивность. Результаты представлены в табл. 7. Для расчетов σ был измерен аналитический сигнал фона для той же длины волны, при которой измеряется аналитический сигнал металла.

Для сравнения в табл. 7 также приведены пределы обнаружения лантана, церия, эрбия и гадолиния на приборе Agilent 5800 ICP-OES (Agilent, США), рассчитанные по 3σ -критерию. Регистрация сигнала – аксиальная.

Заключение

Проведенное исследование влияния матричных компонентов аналитов при определении РЗЭ с использованием метода АЭС МИП показало, что соляная, серная, азотная и ортофосфорная кислоты оказывают депрессирующее влияние на аналитический сигнал. Подобное влияние имеет место и при использовании других спектральных методов анализа, в которых ввод пробы в атомизатор осуществляется с использованием пневматических распылителей (ААС с пламенной атомизацией, эмиссионная фотометрия пламени, ОЭС ИСП). В значительной степени это может быть связано с влиянием матричных компонентов на распределение частиц аэрозоля по размерам, а следовательно, и на долю анализируемого раствора, попадающего в плазму. Таким образом, для обеспечения необходимой правильности результатов необходимо контролировать кислотный состав эталонных растворов и аналитов.

Алюминий при концентрациях выше $1,4 \cdot 10^{-2}$ М существенно понижает интенсивность ионных аналитических линий Э(II) исследованных элементов вследствие повышения концентрации электронов в микроволновой азотной плазме. Следовательно, при анализе проб с высоким содержанием алюминия необходимо использовать метод добавок или удалять этот матричный элемент на стадии пробоподготовки.

С учетом приведенных выше рекомендаций метод АЭС МИП может быть успешно использован для решения аналитических задач, связанных с определением РЗЭ в различных объектах, и служить экономически выгодной альтернативой методу ОЭС ИСП по причине низкой стоимости спектрометров и небольших эксплуатационных расходов за счет использования азота (получаемого на месте из генератора азота) вместо аргона.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Литература

1. *Thakur S.N.* Chapter 2 – Atomic emission spectroscopy // Singh J.P., Thakur S.N. (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. – Elsevier, 2020. – P. 23–40. – doi: 10.1016/b978-0-12-818829-3.00002-2.
2. *Djingova R., Ivanova J.* Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation // *Talanta*. – 2002. – V. 57, No 5. – P. 821–829. – doi: 10.1016/S0039-9140(02)00126-1.
3. *Fernández-Sánchez M.L.* Atomic emission spectrometry | Inductively coupled plasma // Worsfold P., Poole C., Townshend A., Miró M. (Eds.) *Encyclopedia of Analytical Science*. – Acad. Press, 2018. – P. 169–176. – doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14542-1.
4. *Olesik J.W.* 10.9 – ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy // Brundle C.R., Evans Ch.A., Wilson Sh. (Eds.) *Encyclopedia of Materials Characterization*. – Butterworth-Heinemann, 1992. – P. 633–644. – doi: 10.1016/b978-0-08-052360-6.50059-x.
5. *Ganjali M.R., Gupta V. K., Faridbod F., Norouzi P.* Chapter 6 – Spectrometric determination of lanthanides series // Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P. (Eds.)

- Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods. – Elsevier, 2016. – P. 209–358. – doi: 10.1016/B978-0-12-804704-0.00006-2.
6. *Sesi N.N., Hieftje G.M.* Studies into interelement matrix effect in inductively coupled plasma spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1996. – V. 51, No 13. – P. 1601–1628. – doi: 10.1016/S0584-8547(96)01560-1.
 7. *Путьшев А.А., Данилова Д.А.* Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой Ч. 1. Матричные неспектральные помехи // *Аналитика и контроль.* – 2001. – № 2. – С. 112–136.
 8. *Mandiwana K.L.* Physical interferences by mineral acids in ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000. – V. 15, No 10. – P. 1405–1407. – doi: 10.1039/A910176O.
 9. *Путьшев А.А., Данилова Д.А.* Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии // *Аналитика и контроль.* – 2007. – № 2–3. – С. 131–181.
 10. *Путьшев А.А.* Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2019. – Т. 81, № 1(II). – P. 15–32. – doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32.
 11. *Maeda T., Wagatsuma K.* Emission characteristics of high-powered microwave induced plasma optical emission spectrometry by using nitrogen–oxygen mixture gas // *Microchem. J.* – 2004. – V. 76, No 1–2. – P. 53–60. – doi: 10.1016/j.microc.2003.11.010.
 12. *Karlsson S., Sjöberg V., Ogar A.* Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*) // *Talanta.* – 2015. – V. 135. – P. 124–132. – doi: 10.1016/j.talanta.2014.12.015.
 13. *Jankowski K.J., Reszke E.* Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. – *R. Soc. Chem.*, 2011. – 264 p. – doi: 10.1039/9781849732147.
 14. *Jankowski K.J.* Atomic emission spectrometry | Microwave plasma sources // *Worsfold P., Poole C., Townshend A., Miró M. (Eds.) Encyclopedia of Analytical Science.* – Acad. Press, 2019. – P. 187–193. – doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14378-1.
 15. *Jankowski K.J., Dreger M.* Study of an effect of easily ionizable elements on the excitation of 35 elements in an Ar-MIP system coupled with solution nebulization // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2000. – V. 15, No 3. – P. 269–274. – doi: 10.1039/a906941k.
 16. *Fischer P.T., Ellgren A.J.* Analysis of rare earth-containing metallurgical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1983. – V. 38, No 1–2. – P. 309–316. – doi: 10.1016/0584-8547(83)80129-3.
 17. *Zhang Z., Wagatsuma K.* Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – V. 57, No 8. – P. 1247–1257. – doi: 10.1016/S0584-8547(02)00049-6.
 18. *Wall F.* Rare earth elements // *Alderton D., Elias S.A. (Eds.) Encyclopedia of Geology.* – Acad. Press, 2020. – P. 680–693. – doi: 10.1016/B978-0-08-102908-4.00101-6.
 19. *Davris P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I.* Chapter 12 – Leaching rare earth elements from bauxite residue using Brønsted acidic ionic liquids // *De Lima I.B., Filho W.L. (Eds.) Rare Earths Industry.* – Elsevier, 2016. – P. 183–197. – doi: 10.1016/B978-0-12-802328-0.00012-7.
 20. *Demol J., Ho E., Senanayake G.* Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C // *Hydrometallurgy.* – 2018. – V. 179. – P. 254–267. – doi: 10.1016/j.hydromet.2018.06.002.

21. *Bandara A.M.T.S., Senanayake G.* Dissolution of calcium, phosphate, fluoride and rare earth elements (REEs) from a disc of natural fluorapatite mineral (FAP) in perchloric, hydrochloric, nitric, sulphuric and phosphoric acid solutions: A kinetic model and comparative batch leaching of major and minor elements from FAP and RE-FAP concentrate // *Hydrometallurgy*. – 2018. – V. 184. – P. 218–236. – doi: 10.1016/j.hydromet.2018.09.002.

Поступила в редакцию 11.01.2023

Принята к публикации 15.02.2023

Чибирев Егор Олегович, ассистент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *chibirevegor@mail.ru*

Конькова Екатерина Константиновна, студент Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *redatushared@gmail.com*

Гарифзянов Айрат Ризванович, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *agar@live.ru*

ISSN 2542-064X (Print)

ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2023, vol. 165, no. 1, pp. 68–82

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.68-82

**Assessment of the Effect of Mineral Acids and Aluminum
on the Intensity of Spectral Lines of Rare Earth Elements
in Atomic Emission Spectroscopy of Microwave-Induced Plasma**

E.O. Chibirev^{}, E.K. Konkova^{**}, A.R. Garifzyanov^{***}*

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: **chibirevegor@mail.ru, **redatushared@gmail.com, ***agar@live.ru*

Received January 11, 2023; Accepted February 15, 2023

Abstract

To obtain reliable results in the quantitative determination of rare earth elements (REE) by atomic emission spectroscopy, it is particularly important to take into account the matrix effects of the macro-components contained in the analyzed solutions. Analytes obtained by liquid-phase and autoclave opening of geological samples of REE ores and minerals contain significant amounts of strong mineral acids used as reagents and such macrocomponents of the samples as aluminum (aluminosilicates) and phosphorus (phosphates in apatites). Here, we studied the effects of hydrochloric, nitric, sulfuric, and orthophosphoric acids and aluminum on the relative intensity of the ion analytical lines of La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, and Yb in atomic emission spectroscopy of the microwave-induced plasma (AES MIP). With an increase in the acid concentration from 0 to 1 mol/L, the relative intensity of the spectral lines of all investigated REE decreased monotonically by 10–20%. The depressing effect of aluminum, which

is due to a decrease in the degree of ionization of REE atoms, was much stronger and reached 70%. It was shown that the AES MIP method is not inferior to atomic emission spectroscopy of inductively coupled argon plasma in terms of the detection limits of lanthanum, cerium, gadolinium, and erbium.

Keywords: atomic emission spectroscopy, microwave-induced plasma, rare earth elements, matrix interference, mineral acids, aluminum

Acknowledgments. This study was supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Figure Captions

Fig. 1. Effect of the aluminum concentration on the relative intensity of spectral lines of rare earth elements E(II).

Fig. 2. Effect of the phosphoric acid concentration on the relative intensity of spectral lines of rare earth elements E(II).

Fig. 3. Effect of the HNO₃, HCl, and H₂SO₄ concentrations on the relative intensity of La(II) – 394.9 nm.

Fig. 4. Effect of the HNO₃, HCl, and H₂SO₄ concentrations on the relative intensity of Ce(II) – 446.0 nm.

Fig. 5. Effect of the HNO₃, HCl, and H₂SO₄ concentrations on the relative intensity of Nd(II) – 430.4 nm.

Fig. 6. Influence of aluminum on the intensity of atomic and ion lines of rare earth elements with $c(\text{Al}^{3+}) = 0.28 \text{ M}$. The concentration of the measured metal ions is $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

References

1. Thakur S.N. Chapter 2 – Atomic emission spectroscopy. In: Singh J.P., Thakur S.N. (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Elsevier, 2020, pp. 23–40. doi: 10.1016/b978-0-12-818829-3.00002-2.
2. Djingova R., Ivanova J. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. *Talanta*, 2002, vol. 57, no. 5, pp. 821–829. doi: 10.1016/S0039-9140(02)00126-1.
3. Fernández-Sánchez M.L. Atomic emission spectrometry | Inductively coupled plasma. In: Worsfold P., Poole C., Townshend A., Miró M. (Eds.) *Encyclopedia of Analytical Science*. Acad. Press, 2018, pp. 169–176. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14542-1.
4. Olesik J.W. 10.9 – ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. In: Brunelle C.R., Evans Ch.A., Wilson Sh. (Eds.) *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992, pp. 633–644. doi: 10.1016/b978-0-08-052360-6.50059-x.
5. Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P. Chapter 6 – Spectrometric determination of lanthanides series. In: Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P. (Eds.) *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Elsevier, 2016, pp. 209–358. doi: 10.1016/B978-0-12-804704-0.00006-2.
6. Sesi N.N., Hieftje G.M. Studies into interelement matrix effect in inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, vol. 51, no. 13, pp. 1601–1628. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01560-1.
7. Pupyshev A.A., Danilova D.A. Developing a model of thermochemical processes for the method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Part 1. Non-spectral matrix interference. *Anal. Kontrol'*, 2001, no. 2, pp. 112–136. (In Russian)
8. Mandiwana K.L. Physical interferences by mineral acids in ICP-OES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, no. 10, pp. 1405–1407. doi: 10.1039/A910176O.
9. Pupyshev A.A., Danilova D. A. The use of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma for the analysis of materials and products of ferrous metallurgy. *Anal. Kontrol'*, 2007, nos. 2–3, pp. 131–181. (In Russian)
10. Pupyshev A.A. Spectral interference and their correction in atomic emission spectral analysis. *Zavod. Lab. Diagn. Mater.*, 2019, vol. 81, no. 1(II), pp. 15–32. doi: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32.
11. Maeda T., Wagatsuma K. Emission characteristics of high-powered microwave induced plasma optical emission spectrometry by using nitrogen–oxygen mixture gas. *Microchem. J.*, 2004, vol. 76, nos. 1–2, pp. 53–60. doi: 10.1016/j.microc.2003.11.010.

12. Karlsson S., Sjöberg V., Ogar A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). *Talanta*, 2015, vol. 135, pp. 124–132. doi: 10.1016/j.talanta.2014.12.015.
13. Jankowski K.J., Reszke E. *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*. R. Soc. Chem., 2011. 264 p. doi: 10.1039/9781849732147.
14. Jankowski K.J. Atomic emission spectrometry | Microwave plasma sources. In: Worsfold P., Poole C., Townshend A., Miró M. (Eds.) *Encyclopedia of Analytical Science*. Acad. Press, 2019, pp. 187–193. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14378-1.
15. Jankowski K.J., Dreger M. Study of an effect of easily ionizable elements on the excitation of 35 elements in an Ar-MIP system coupled with solution nebulization. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, vol. 15, no. 3, pp. 269–274. doi: 10.1039/a906941k.
16. Fischer P.T., Ellgren A.J. Analysis of rare earth-containing metallurgical samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1983, vol. 38, nos. 1–2, pp. 309–316. doi: 10.1016/0584-8547(83)80129-3.
17. Zhang Z., Wagatsuma K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, vol. 57, no. 8, pp. 1247–1257. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00049-6.
18. Wall F. Rare earth elements. In: Alderton D., Elias S.A. (Eds.) *Encyclopedia of Geology*. Acad. Press, 2020, pp. 680–693. doi: 10.1016/B978-0-08-102908-4.00101-6.
19. Davris P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I. Chapter 12 – Leaching rare earth elements from bauxite residue using Brønsted acidic ionic liquids. In: De Lima I.B., Filho W.L. (Eds.) *Rare Earths Industry*. Elsevier, 2016, pp. 183–197. doi: 10.1016/B978-0-12-802328-0.00012-7.
20. Demol J., Ho E., Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 179, pp. 254–267. doi: 10.1016/j.hydromet.2018.06.002.
21. Bandara A.M.T.S., Senanayake G. Dissolution of calcium, phosphate, fluoride and rare earth elements (REEs) from a disc of natural fluorapatite mineral (FAP) in perchloric, hydrochloric, nitric, sulphuric and phosphoric acid solutions: A kinetic model and comparative batch leaching of major and minor elements from FAP and RE-FAP concentrate. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 184, pp. 218–236. doi: 10.1016/j.hydromet.2018.09.002.

Для цитирования: Чибирев Е.О., Конькова Е.К., Гарифзянов А.Р. Оценка влияния минеральных кислот и алюминия на интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов в атомно-эмиссионной спектроскопии микроволново-индуцированной плазмы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2023. – Т. 165, кн. 1. – С. 68–82. – doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.68-82.

For citation: Chibirev E.O., Konkova E.K., Garifzyanov A.R. Assessment of the effect of mineral acids and aluminum on the intensity of spectral lines of rare earth elements in atomic emission spectroscopy of microwave-induced plasma. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2023, vol. 165, no. 1, pp. 68–82. doi: 10.26907/2542-064X.2023.1.68-82. (In Russian)