

# АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И КРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТА КАДМИЯ С ИОНООБМЕННЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ВОЛЬФРАМА

**Н.П. Заксас, Л.Н. Комиссарова, П.С. Галкин, А.П. Зубарева**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3  
[zak@niic.nsc.ru](mailto:zak@niic.nsc.ru)*

Поступила в редакцию 22 октября 2012

Определение примесей в оксиде вольфрама ( $WO_3$ ) и кристаллах вольфрамата кадмия  $CdWO_4$  (**CWO**) проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с двухструйной дуговой плазмой (**ДДП-АЭС**) после ионообменного отделения вольфрама. Металлический вольфрам, полученный при восстановлении  $WO_3$  и **CWO** водородом, растворяли в 30 % растворе пероксида водорода и пропускали через катионообменную колонку. Примеси, адсорбированные на колонке, элюировали раствором азотной кислоты и упаривали на графитовый порошок. Содержание элементов в графитовом концентрате микропримесей определяли методом **ДДП-АЭС**. Разработанная методика позволяет определять Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Mg, Mn, Ni, Sm и Ti с пределами обнаружения 0.5-500 ( $WO_3$ ) и 0.3-350 (**CWO**) нг/г.

**Ключевые слова:** оксид вольфрама, вольфрамат кадмия, восстановление водородом, ионообменная хроматография, двухструйная дуговая плазма, примеси, атомно-эмиссионный анализ.

**Заксас Наталья Павловна** – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов – спектральные методы анализа биологических и экологических проб, высокочистых веществ.

Автор более 70 публикаций

**Комиссарова Любовь Николаевна** – ведущий инженер-технолог аналитической лаборатории ИХ СО РАН.

Область научных интересов – спектральный анализ разнообразных неорганических объектов и разработка способов концентрирования примесей при анализе высокочистых веществ.

Автор более 20 опубликованных работ.

**Галкин Петр Сергеевич** – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов – неорганическая и аналитическая химия, электрохимия.

Автор более 20 опубликованных работ.

**Зубарева Анна Петровна** – ведущий инженер-технолог аналитической лаборатории ИХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов – неорганическая и аналитическая химия, **CHNS**-анализ комплексных соединений.

Автор более 50 публикаций.

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря оптическим, электрическим и структурным свойствам, оксид вольфрама ( $WO_3$ ) широко используется в различных областях науки и техники, включая фотоэлектрохромные устройства, газовые сенсоры, ячейки для превращения и хранения солнечной энергии, электронную и ионно-лучевую литографию, оптическую запись и хранение изображения [1-3].  $WO_3$  является также

исходным материалом для синтеза кристаллов  $MeWO_4$  ( $Me - Pb, Cd, Zn$ ) [4], хорошо известных скнтилляторов, люминесцирующих в видимой области спектра. Благодаря высокой радиационной стойкости и высокому коэффициенту поглощения рентгеновского излучения, кристаллы вольфрамата кадмия  $CdWO_4$  (**CWO**) являются перспективным материалом для использования в спектроскопическом и радиометрическом оборудовании, компьютерной томографии, скнтилля-

ционных болометрах с регистрацией как световых, так и тепловых сигналов [5-9].

$WO_3$  и CWO производятся в Институте неорганической химии СО РАН. Изучение влияния примесей на оптико-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики CWO показало их сильную зависимость от содержания трехвалентных элементов – Bi, Cr, Fe и др. [10, 11]. Комплексы с трехвалентными металлами дают окрашенные центры, поглощающие в полосе собственной люминесценции кристалла, что ведет к ухудшению светового выхода CWO. Поэтому определение примесного состава исходного  $WO_3$  и CWO является важным звеном технологической цепочки.

Атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ  $WO_3$  часто затруднен из-за сложного спектра вольфрама, перекрывающего аналитические линии элементов-примесей. Высокий фоновый сигнал затрудняет проведение и атомно-абсорбционного спектрального (ААС) анализа. Электротермическая (ЭТ) ААС позволяет снизить фон путем испарения матрицы на стадии пиролиза при анализе суспензий [12] или восстановления водородом твердой пробы  $WO_3$  до металлического вольфрама (W) в графитовой трубке [13].

Ранее авторами была предложена методика прямого АЭС анализа  $WO_3$  с использованием дуги постоянного тока (ДПТ) с графитовыми электродами [14]. Образование труднолетучего карбида вольфрама в кратере электрода позволило провести фракционное испарение примесей и обеспечить пределы обнаружения (ПО) 35 примесей на уровне 0.01-10 мкг/г. Для многих элементов они были ниже, чем ПО, полученные АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) при анализе растворов вольфрама [15].

Дистилляция вольфрама в виде оксихлоридов [16] или фторидов [17] с последующим ДПТ-АЭС анализом позволила получить значительно более низкие ПО ряда элементов в  $WO_3$ . Существенным недостатком этих методик являются потери Fe или Cr, а также других важных примесей, влияющих на свойства кристаллов.

Имеется очень мало данных по элементному анализу CWO. Золотовицкая и др. [18] проводили определение щелочных и щелочноземельных элементов в CWO методом пламенной эмиссионной фотометрии после его растворения в фосфорной кислоте, а также прямое определение ряда элементов в дуге переменного тока. Однако набор примесей и их ПО (0.1-100 мкг/г) не удовлетворяют технологическим требованиям к получению сцинтилляционных кристаллов.

Большое количество работ, описанных в литературе, посвящено анализу W. Ионнообменная хроматография [19, 20], твердофазная экстракция [21] и концентрирование примесей на целлюлозном коллекторе [22] применялись для отделения вольфрама из растворов пероксида водорода. Так, ИСП-АЭС позволяет определять более 30 примесей,

включая Fe, Cr и ряд других трехвалентных металлов, в W после его ионообменного отделения [19].

Целью настоящей работы было изучить возможность использования ионообменного отделения вольфрама для АЭС анализа  $WO_3$  и CWO с двухструйной дуговой плазмой (ДДП) в качестве источника возбуждения, нашедшей применение для анализа как геологических [23] и биологических [24-27] проб, так и высокочистых веществ [28-30].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура

В работе использовали двухструйный дуговой плазмотрон высокой мощности (10-15 кВт) [31]. Анализ проводили при следующих операционных параметрах: сила тока дуги – (80-85) А, расход плазмообразующего газа – 4 л/мин, транспортирующего – 0.7 л/мин, зона наблюдения – (4-5) мм ниже места слияния струй.

Модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штрихов/мм (спектральный диапазон 198-355 нм) и многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника») применяли для регистрации спектров, обрабатываемых с помощью программы «АТОМ».

Подачу порошковой пробы в плазму проводили с помощью устройства ввода пробы. Пробу в стаканчике из оргстекла (диаметр 10 мм, высота 40 мм), помещали в устройство ввода, где аэрозоль пробы, образующийся под воздействием ударных волн от искры (0.5 кГц) между кольцевым и центральным электродом над поверхностью порошка, подавался в плазму транспортирующим газом.

### Материалы и реактивы

Для проведения анализа использовали 30% пероксид водорода ( $H_2O_2$ ) марки ос.ч 33-4 (ТУ 2611-003-57856778-04), дополнительно очищенный на катионообменной колонке, применяемой для отделения вольфрама, перегнанные азотную и соляные кислоты марки ос.ч, катионит Dowex 50 W x 4 в  $H^+$ -форме (20/50 меш), спектрально чистый графитовый порошок (ГП) марки ос.ч 8-4 (ГОСТ 23463-79) и натрий хлористый марки ос.ч 6-4 (ТУ 6-05-3658-74).

### Восстановление $WO_3$ и CWO водородом

Предварительно взвешенные кварцевые лодочки с навеской 1 г  $WO_3$  или 1.5 г CWO помещали в кварцевый реактор, который устанавливали в кварцевую печь сопротивления. Водород, полученный электрохимическим разложением воды в генераторе водорода «Кулон», пропускали через реактор. Температуру в реакторе постепенно поднимали до 900 °С и выдерживали пробы при этой температуре в течение 1 ч ( $WO_3$ ) или 1.5 ч (CWO), после чего печь выключали, а водород подавали в систему до полного остывания печи.

## Подготовка пробы

Порошок металлического вольфрама (~0.8 г), полученный в результате восстановления, переносили в пластиковый контейнер и растворяли при добавлении 1 мл 0.05 М  $\text{HNO}_3$  и 5 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученный раствор пропускали через полипропиленовую колонку объемом 2 мл, наполненную 0.5 г катионита, после чего колонку промывали 6 мл 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 30 мл воды. Примеси, адсорбированные на колонке, элюировали 6 мл 4 М  $\text{HNO}_3$  в течение 6 мин в пластиковый контейнер, а элюат упаривали на 50 мг графитового порошка под ИК-лампой.

Для ДДП-АЭС анализа графитовый концентрат микропримесей разбавляли графитовым порошком, содержащим 30 %  $\text{NaCl}$ , в соотношении 1:1. 40 мг разбавленной пробы, в которую было введено 15 %  $\text{NaCl}$ , подавали в плазму. За результат анализа принимали среднеарифметическое значение из двух параллельных определений.

## Градуировочные образцы

Образцы сравнения (ОС) для построения градуировочных графиков готовили на основе Государственных стандартных образцов состава графитового порошка СОГ-24 и СОГ-37 (г. Екатеринбург).

ДДП-АЭС анализ проводили с использованием ОС на основе графитового порошка, содержащего 15 %  $\text{NaCl}$  и примеси в диапазоне 0.01-100 мкг/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Анализ $\text{WO}_3$

**Схема анализа.**  $\text{WO}_3$  легко растворяется в щелочных растворах и трудно растворим в кислотах. Для кислотного разложения  $\text{WO}_3$  обычно используют смесь фтористоводородной и азотной кислот. Как щелочные, так и сильноокислые растворы не подходят для ионообменного отделения вольфрама. Поэтому восстановление  $\text{WO}_3$  до  $\text{W}$  и его растворение в растворе пероксида водорода представлялось наиболее подходящим способом переведения оксида в раствор. Исходя из этого, была предложена следующая схема анализа.

На первом этапе  $\text{WO}_3$  восстанавливают водородом до  $\text{W}$  [32] и растворяют в растворе пероксида водорода. Полученный раствор пропускают через катионообменную колонку, при этом вольфрам в анионной форме уходит в слив, а примеси, адсорбируемые на колонке, элюируют раствором азотной кислоты. Анализ элюата проводят методом ДДП-АЭС после его упаривания на графитовый порошок в условиях, ранее выбранных для анализа графита [33].

**Поведение примесей, проверка правильности результатов анализа.** Как высокотемпературная процедура восстановления водородом, так и ионный обмен могут привести к потере при-

месей. Потери As, Hf, Mo, Nb, Re, Sb, Se, Ta, V и Zr, находящихся в анионной форме, при аналогичных условиях ионообменного отделения вольфрама показаны в работе [19]. Эксперименты с модельными растворами, проведенные в настоящей работе, подтверждают эти данные, кроме того, обнаружена потеря Ge. Поэтому вышеуказанные элементы не рассматривали в дальнейших экспериментах. Изучение поведения других элементов во время всей процедуры анализа проводили с использованием реальных и синтетических образцов  $\text{WO}_3$  с разным набором примесей. Для приготовления синтетических образцов азотнокислые растворы аналитов упаривали на  $\text{WO}_3$  под ИК-лампой, после чего оксид прокаливали в течение трех часов при 400 °С в муфельной печи и тщательно растирали. Некоторые примеси были введены в форме оксидов. Приготовленные и реальные образцы  $\text{WO}_3$  анализировали прямым методом при использовании ДПТ-АЭС [14] и ДДП-АЭС после их восстановления до металла и ионообменного отделения вольфрама. В табл. 1 приведены результаты анализа проб, полученные прямым методом и с отделением вольфрама. Как видно из данной таблицы, частичные потери In, Pb и Sn (50-70 %) и практически полные потери Cd и Zn наблюдаются при отделении основы. Эти потери можно отнести к стадии восстановления водородом, поскольку при работе с модельными растворами на стадии ионного обмена потери этих элементов не были выявлены.

Для других элементов наблюдается хорошее согласование концентраций, найденных разными методами анализа, что подтверждает правильность результатов, полученных по предлагаемой методике. Значительной разницы в поведении элементов в реальных и синтетических пробах не обнаружено.

В табл. 2 приведены результаты анализа образца  $\text{WO}_3$ , полученные ДДП-АЭС с ионообменным отделением вольфрама и ДПТ-АЭС с дистилляцией вольфрама в виде оксихлоридов [16] и фторидов [17]. Видно, что результаты в основном хорошо согласуются, а несколько заниженные концентрации Cu и Ni, полученные методикой [16], вероятно, связаны с частичными потерями этих элементов. Важным преимуществом разработанной методики по сравнению с методиками с дистилляцией является возможность определения Fe, и Cr.

**Пределы обнаружения элементов.** Отделение вольфрама и упаривание элюата на графитовый порошок ведет к концентрированию примесей. При использовании 1 г  $\text{WO}_3$  коэффициент обогащения равен 10. ПО примесей были рассчитаны по стандартному отклонению аналитических сигналов в контрольном опыте ( $n = 10$ , 3 $\sigma$ -критерий). Для приготовления контрольного образца все стадии пробоподготовки были проведены без  $\text{WO}_3$ . ПО 18 элементов находятся на уровне 0.5-500 нг/г (табл. 3). Высокий ПО Ca (500 нг/г) обусловлен его присутстви-

**Таблица 1**

Результаты анализа образцов  $WO_3$ , полученные прямым ДПТ-АЭС методом и ДДП-АЭС с ионообменным отделением вольфрама (мкг/г)

Проба*	Элемент	Прямой ДПТ-АЭС ( $n = 5$ ; $P = 0.95$ )	Отделение вольфрама ДДП-АЭС ( $n = 4$ ; $P = 0.95$ )
1s	Ag	2.7 ± 0.3	2.4 ± 0.6
2r	Al	1.8 ± 0.3	1.9 ± 0.7
3s	Al	2.1 ± 0.4	2.4 ± 0.6
1s	Ba	25 ± 3	30 ± 5
1s	Bi	0.95 ± 0.12	0.86 ± 0.15
2r	Ca	150 ± 28	120 ± 30
3s	Cd	10 ± 1	<0.04
1s	Co	6.5 ± 0.8	6.0 ± 1.0
3s	Co	2.4 ± 0.3	2.9 ± 0.5
2r	Cr	4.9 ± 0.6	4.8 ± 0.8
3s	Cr	1.5 ± 0.2	1.2 ± 0.3
2r	Cu	0.21 ± 0.03	0.25 ± 0.04
5r	Cu	0.15 ± 0.02	0.18 ± 0.03
6s	Dy	50 ± 6	55 ± 9
6s	Eu	55 ± 7	61 ± 10
3s	Fe	1.8 ± 0.3	1.3 ± 0.4
2r	Fe	10 ± 2	13 ± 3
1s	Ga	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.2
6s	Gd	52 ± 6	58 ± 10
1s	In	1.1 ± 0.2	0.40 ± 0.1
2r	Mg	16 ± 2	16 ± 3
2r	Mn	0.15 ± 0.02	0.11 ± 0.03
3s	Mn	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.2
2r	Ni	0.55 ± 0.07	0.65 ± 0.11
1s	Pb	5.1 ± 0.6	1.8 ± 0.5
6s	Sm	45 ± 5	51 ± 8
1s	Sn	4.4 ± 0.5	2.4 ± 0.4
5r	Ti	5.1 ± 0.6	5.1 ± 0.8
3s	Ti	3.7 ± 0.5	3.6 ± 0.6
5r	Zn	40 ± 5	<0.5

Примечания: \* г – реальные, s – синтетические пробы.

**Таблица 2**

Сопоставление результатов анализа образца  $WO_3$ , полученных разными методиками анализа (мкг/г)\*

Элемент	ДДП-АЭС, ионный обмен	ДПТ-АЭС [16], отгонка оксихлоридов W	ДПТ-АЭС [17], отгонка фторидов W
Cr	0.077	0.073	Потери
Cu	0.18	0.10	0.15
Fe	2.5	Потери	4.0
Mg	0.23	0.20	0.30
Mn	0.025	0.024	0.020
Ni	0.25	0.10	0.20

Примечание: \* – относительное стандартное отклонение составляет 10-25 %.

**Таблица 3**

Пределы обнаружения примесей в  $WO_3$  и W, полученные ДДП- и ИСП-АЭС с ионообменным отделением вольфрама (нг/г)

Элемент	Аналитическая* линия, нм	ДДП-АЭС, 1 г $WO_3$	ИСП-АЭС, 5 г W [19]
Ag	328.07	0.5	35
Al	308.22	70	96
Ba	233.53	20	12
Bi	306.77	20	-
Ca	317.93	500	9
Co	345.35	10	27
Cr	284.32	15	22
Cu	324.75	10	25
Dy	346.10	30	58
Eu	281.39	9	30
Fe	302.06	60	34
Ga	294.36	3	-
Gd	302.76	10	60
Mg	280.27	40	11
Mn	279.48	3	10
Ni	305.08	6	26
Sm	336.58	120	-
Ti	308.80	15	12

Примечание: \* – линии, используемые в ДДП-АЭС.

ем в контрольном опыте в высоких концентрациях. ПО Al, Fe, Mg также ограничены их присутствием в контрольном образце и могут быть снижены при использовании более чистых реактивов. В табл. 3 приведены также ПО элементов в W, полученные ИСП-АЭС при использовании аналогичных условий отделения вольфрама [19]. Для многих элементов ПО, полученные ДДП- и ИСП-АЭС сопоставимы, хотя используемая навеска  $WO_3$  в 5 раз меньше, чем навеска W, а спектральный диапазон ДДП спектрометра значительно меньше. Отметим, что

для анализа графитового концентрата может использоваться и ДПТ с графитовыми электродами, однако ПО примесей, в частности редкоземельных элементов, будут хуже.

### Анализ кристалла вольфрамата кадмия (CWO)

Кристаллы CWO довольно хрупкие и легко растираются в порошок после разбивания на кусочки. При восстановлении водородом порошковой пробы CWO происходит полное испарение Cd, и анализ образующегося W проводят по схеме, описанной выше. Из 1.5 г CWO образуется приблизительно столько же W, сколько из 1 г  $WO_3$  (~0.8 г). Поэтому коэффициент обогащения в 1.5 раза больше, чем для  $WO_3$ , а ПО примесей, соответственно, в 1.5 раза ниже (табл. 4).

Разработанная методика применяется для контроля процесса роста кристаллов. В табл. 5 приведены результаты анализа кристалла и отходов кристаллизации. Видно, что содержание Cu, Cr и Ni в кристалле значительно меньше. Несмотря на относительную сложность пробоподготовки, включающей процедуру восстановления водородом и ионообменного разделения, методика анализа CWO очень важна из-за отсутствия методик анализа, обеспечивающих низкие ПО примесей в CWO.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена ДДП-АЭС методика анализа  $WO_3$  и CWO, включающая восстановление проб до металлического вольфрама в токе водорода и ионообменное отделение вольфрама из раствора пероксида водорода. Методика позволяет определять важные примеси, влияющие на свойства кристалла, с пределами обнаружения 0.5-500 ( $WO_3$ ) и 0.3-350 (CWO) нг/г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tungsten oxide ( $WO_3$ ) thin films for application in advanced energy systems / S.K. Gullapalli et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. V. 28. P. 824-828.
2. Righettoni M., Tricoli A., Pratsinis S.E. Si: $WO_3$  sensors for highly selective detection of acetone for easy diagnosis of diabetes by breath analysis // Anal. Chem. 2010. V. 82. P. 3581-3587.
3. Deb S.K. Opportunities and challenges in science and technology of  $WO_3$  for electrochromic and related applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 245-258.
4. Bridgman growth of  $CdWO_4$  single crystals / H. Xiao et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 521-524.
5. Development of bolometric light detectors for double beta decay searches / S. Pirro et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2006. V. 559. P. 361-363.
6. Cadmium tungstate scintillators with excellent radiation hardness and low background / M. Kobayashi et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 1994. V. 349. P. 407-411.

Таблица 4

Пределы обнаружения (ПО) примесей в CWO (нг/г)

Элемент	ПО	Элемент	ПО
Ag	0.3	Eu	6
Al	45	Fe	40
Ba	15	Ga	2
Bi	15	Gd	7
Ca	350	Mg	25
Co	7	Mn	2
Cr	10	Ni	4
Cu	7	Sm	80
Dy	20	Ti	10

Таблица 5

Результаты анализа CWO и отходов кристаллизации (мкг/г)\*

Элемент	Кристалл	Отходы
Cr	<0.01	0.2
Cu	0.03	0.3
Ni	0.03	0.15

Примечание: \* – относительное стандартное отклонение – 10-20 %.

7. Оптические и люминесцентные свойства монокристаллов  $CdWO_4$  и  $CdWO_4:Mo$  / О.В. Ржевская и [др.] // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 104, № 3. С. 415-422.
8. Scintillation materials and detectors on their base for non-destructive two energy testing / V. Ryzhikov et al. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 915-920.
9.  $CdWO_4$  bolometers for double beta decay search / L. Gironi et al. // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 1388-1392.
10. Tale V., Tale I., Nagornaya L.L. Thermoactivated spectroscopy of heterovalent impurity traps in  $CdWO_4$  // Radiat. Eff. Defects Solids. 1995. V. 134. P. 477-480.
11. Production of the high-quality  $CdWO_4$  single crystal for application in CT and radiometric monitoring / L. Nagornaya et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2005. V. 537. P. 163-167.
12. Krivan V., Heger A., Hauptkorn S. Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for trace element analysis of high-purity tungsten trioxide // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 360. P. 167-174.
13. Hornung M., Krivan V. Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of high-purity tungsten trioxide and high-purity tungsten blue oxide // Spectrochim Acta. Part B. 1999. V. 54. P. 1177-1191.
14. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы / Л.Н. Комиссарова и [др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 73-81.
15. Direct trace element analysis of tungsten powders, alloys and related materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) / I.B. Brenner et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1987. V. 2. P. 637-644.

16. Методика анализа триоксида вольфрама с концентрированием примесей отгонкой основы пробы и физико-химическое моделирование поведения примесей в этом процессе / И.П. Шелпакова и [др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 3. С. 157-163.
17. Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г. Атомно-эмиссионный анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей отгонкой основы пробы при фторировании в автоклаве // Ж. структ. химии. 2010. Т. 51, спец. вып. С. 192-196.
18. Определение микропримесей в вольфрамате кадмия для сцинтилляционных детекторов / Э.С. Золотовицкая и [др.] // Ж. аналит. химии. 1991. Т. 46, № 12. С. 2423-2427.
19. Krivan V., Theimer K-H. Trace characterization of high-purity molybdenum and tungsten by electrothermal atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and total reflection X-ray fluorescence spectrometry involving analyte-matrix separation // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52. С. 2061-2076.
20. High performance ultra trace analysis in molybdenum and tungsten accomplished by on-line coupling of ion chromatography with simultaneous ICP-AES / P. Wilhartz et al. // Mikrochim. Acta. 1997. V. 125. С. 45-52.
21. Hasegawa S-I. Determination of trace elements in high purity tungsten using solid-phase extraction/ICP-MS // J. Jpn. Inst. Met. 2009. V. 73. С. 15-18.
22. Trace-matrix separations for high-purity chromium, molybdenum and tungsten with cellulose collectors / W. Bödorn et al. // Mikrochim. Acta. 1989. V. 3. P. 423-432.
23. Атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов в геологических объектах с использованием аргонового дугового двухструйного плазматрона / А.С. Черевко и [др.] // Ж. аналит. химии. 1989. Т. 44, № 2. С. 298-306.
24. Заксас Н.П., Султангазиева Т.Т., Корда Т.М. Использование двухструйного дугового плазматрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб // Ж. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 6. С. 632-637.
25. Zaksas N.P., Gerasimov V.A., Nevinsky G.A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Talanta. 2010. V. 80. P. 2187-2190.
26. Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Gerasimov V.A. Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 687-693.
27. Zaksas N.P., Nevinsky G.A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Spectrochim Acta. Part B. 2011. V. 66. С. 861-865.
28. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / I.R. Shelpakova et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 270-273.
29. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.П. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, спец. вып. С. 89-92.
30. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 240-244.
31. Жеенбаев Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон. Фрунзе: Илим, 1983. 200 с.
32. Fouad N.E., Attyia K.M.E., Zaki M.I. Thermogravimetry of  $WO_3$  reduction in hydrogen: Kinetic characterization of autocatalytic effects // Powder Technol. 1993. V. 74. P. 31-37.
33. Заксас Н.П., Шелпакова И.П., Герасимов В.А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // Ж. аналит. химии. 2004, Т. 59, № 3. С. 254-260.

## ANALYSIS OF HIGH-PURITY TUNGSTEN OXIDE AND CADMIUM TUNGSTATE CRYSTALS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY USING ION EXCHANGE TUNGSTEN SEPARATION.

**N.P. Zaksas, L.N. Komissarova, P.S. Galkin, A.P. Zubareva**

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
630090, Prospect Akad. Lavrent'eva, 3*

Determination of impurities in tungsten oxide ( $WO_3$ ) and cadmium tungstate crystals  $CdWO_4$  (CWO) was performed by atomic emission spectrometry with a two-jet arc plasma (TJP-AES) after ion exchange tungsten separation. Tungsten metal obtained under reduction of  $WO_3$  and CWO by hydrogen was dissolved in 30 % hydrogen peroxide solution and passed through a cation exchange column. Impurities adsorbed on the column were eluted by nitric acid solution and evaporated on graphite powder. Element concentrations in graphite concentrate of impurities were determined by TJP-AES. The technique developed allows the determination of Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Mg, Mn, Ni, Sm, and Ti with detection limits in the range of 0.5-500 ( $WO_3$ ) and 0.3-350 (CWO) ng/g.

**Keywords:** tungsten oxide, cadmium tungstate, reduction by hydrogen, ion exchange chromatography, two-jet arc plasma, impurities, atomic emission spectrometry