

Комплекс методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа для установления целевой химической чистоты соединений редкоземельных металлов и материалов на их основе

В. Б. Барановская, д. х. н.^{1, 2}, К. В. Петрова, к. т. н.¹, М. С. Дорониная, к. т. н.¹,
Е. С. Кошель, к. х. н.³, Н. А. Короткова¹, А. А. Архипенко¹

УДК 543.062

Исследование и разработка материалов на основе редкоземельных металлов (РЗМ) востребованы и перспективны для микроэлектроники, оптической связи, лазерных технологий и др. Важным требованием для их эффективного применения являются химическая чистота и прогнозируемый состав исходных веществ. Установление чистоты исходных РЗМ и их соединений, контроль состава промежуточных и конечных продуктов представляют собой сложную аналитическую задачу. В результате исследований созданы комплексные методики анализа магнитных, люминофорных и оптических материалов и исходных веществ для их получения методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и дугового атомно-эмиссионного анализа (ДАЭА). Предложено комплексное взаимодополняющее применение этих методов, что позволяет обеспечить высокую точность и достоверность результатов, расширить границы определяемых содержаний целевых примесей, перечень аналитов и номенклатуру анализируемых материалов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, дуговой атомно-эмиссионный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, разработка методики, магнитные материалы, оптические материалы

¹ ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук «ИОНХ РАН», Москва, Россия.

² baranovskaya@list.ru.

³ Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия.

Создание и практическое применение новых материалов на основе или с добавлением редкоземельных металлов (РЗМ) – характерная черта нашего времени. В первую очередь в таких материалах заинтересованы создатели и пользователи функциональных материалов. Ассортимент функциональных материалов с РЗМ обширен и разнообразен – это проводники, полупроводники, магниты, сверхпроводники, оптические материалы, люминофоры, конструкционные материалы, ядерные материалы, катализаторы, сорбенты и многие другие. Общей чертой всех этих материалов является то, что исходные вещества для их получения должны обладать необходимой химической чистотой.

Единой классификации химических веществ по степени их чистоты не существует. Чаще всего – это оценка уровня чистоты по содержанию основного вещества, определяемая как разность 100% и суммарного содержания установленных примесей. В случае если идентифицированы практически все примеси, такую чистоту называют «академической» [1]. Однако использование понятия академической чистоты в качестве единственного критерия не всегда рационально для практического использования, так как примеси по-разному влияют на функциональные свойства веществ или материалов. Поэтому наряду с понятием академической чистоты используется понятие «целевой чистоты» [1], когда из общего перечня примесей выбирают те, которые оказывают наибольшее влияние на свойства материала. Важно отметить, что максимально информативно установление академической и целевой чистоты совместно, так как данные дополняют друг друга – то есть в основе подхода к оценке целевой чистоты лежит первичная информация об общей чистоте.

Многообразие актуальных и востребованных видов сырья и материалов на основе РЗМ является предпосылкой развития и совершенствования не только отдельных аналитических методов, но и разработки общего методического подхода к их взаимодополняющему использованию. Комплексное применение методов дает возможность обеспечить высокую точность и достоверность получаемой аналитической информации, расширить границы определяемого диапазона

содержаний, перечень аналитов и номенклатуру анализируемых материалов.

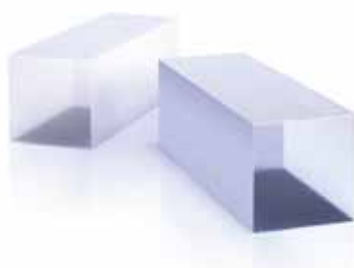
Как объект анализа РЗМ имеют свои особенности – близкие химические и физические свойства, что обусловлено их электронной структурой; многолинейчатость эмиссионных спектров и ряд других. В связи с этим возникает ряд сложных фундаментальных, технологических и аналитических проблем, заключающихся не только в разделении редкоземельных элементов (РЗЭ), но и определении их в виде примесей и анализе РЗМ как основы.

Настоящая статья посвящена обобщению цикла исследований по созданию и взаимодополняющему совместному применению аналитических методик определения целевой чистоты редкоземельных металлов, их соединений и материалов на их основе.

Объекты исследования и их первичная характеристика

Люминофоры, оптические (лазеры) и магнитные материалы являются важными направлениями исследований по созданию новых материалов на основе РЗМ. Для данного исследования выбраны следующие материалы (рис. 1):

- кристаллы-сцинтилляторы на основе ортосиликата лютеция ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$);



$\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$



YAG (Иттрий-алюминиевые гранаты)



NdFeB



Галлий-замещенный железо-иттриевый гранат

Рис. 1. Материалы на основе РЗМ

Таблица 1. Объекты исследований

Объект	Целевые компоненты	Чистота прекурсоров	Уровень содержания определяемых элементов, % масс.
Кристаллы-сцинтилляторы на основе ортосиликата лютеция	Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, Pr, Nd, Sm, Er, Tb, Yb	Lu ₂ O ₃ 99,999% масс., CeO ₂ 99,99% масс., SiO ₂ 99,99% масс.	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5}$
Магнитные материалы, в том числе на основе сплава неодим-железо-бор	Nd, Co, B, PЗЭ, Nb, Al, Ga, Mo, V, Ti, Cu, Ag, Mn, Fe, Mg, Ga, In, Ni	Соединения целевых компонентов – 99,99% масс.	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10$
Оптическая керамика на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната	Er, Cr, PЗЭ	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, YCl ₃ ·6H ₂ O, Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, ErCl ₃ ·6H ₂ O, LuCl ₃ ·6H ₂ O, ScCl ₃ ·6H ₂ O, Yb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, YbCl ₃ ·6H ₂ O – 99,99% масс.	Не выше $1 \cdot 10^{-3}$

- магнитные материалы – поликристаллические оксиды на основе галлатов, индатов, ферритов; материалы на основе сплава неодим-железо-бор;
- оптические материалы. Оптическая керамика на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната, легированного эрбием для лазеров ИК-диапазона.

В табл. 1 приведены сведения о выбранных объектах, целевых компонентах и их содержании.

Важная стадия химического анализа РЗМ и исходных веществ для их получения (прекурсоров) – идентификация материала и его обзорный качественный анализ. Для первичной характеристики прекурсоров целесообразны к использованию твердофазные методы рентгеноспектрального

анализа, твердотельной масс-спектрометрии, дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. В рамках данного исследования применен искровой масс-спектрометр (ИМС) с двойной фокусировкой (рис. 2).

Твердотельная масс-спектрометрия является уникальным методом обзорного определения примесного состава, позволяющая одновременно определить содержание более 70 примесных элементов с пределами обнаружения на уровне 10^{-6} – 10^{-7} % масс. в диапазоне от ⁶Li до ²³⁸U с относительной погрешностью около 30%.

Обзорному ИМС-анализу подвергнуты исходные вещества для получения функциональных материалов и образцы оптической керамики YAG. Подтверждена химическая чистота и присутствие целевых компонентов в заявленных материалах (табл. 2). Полный примесный состав определяли методом на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 (Jeol, Япония). Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15–0,30.

Уровни содержаний целевых примесей являются предпосылками выбора следующих методов анализа: оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (ДАЭА) для их точного количественного определения. В табл. 3 на примере оксида церия – прекурсора для кристаллов-сцинтилляторов на основе ортосиликата лютеция – приведена схема применения методов, исходя из содержаний определяемых элементов.



Рис. 2. Искровой масс-спектрометр с двойной фокусировкой (JEOL, Япония)

Таблица 2. Результаты обзорного ИМС-анализа

Элемент	ppm масс.*	Элемент	ppm масс.*	Элемент	ppm масс.*
H	ND**	Zn	4	Pr	<0,01
Li	0,3	Ga	<0,05	Nd	<0,01
Be	<0,01	Ge	<0,05	Sm	<0,01
B	0,8	As	<0,05	Eu	<0,01
C	ND	Se	<0,05	Gd	<0,01
N	ND	Br	<0,05	Tb	300
O	ND	Rb	<0,05	Dy	<0,01
F	2	Sr	<0,05	Ho	<0,01
Na	1	Y	Основа	Er	60
Mg	30	Zr	7	Tm	<0,01
Al	Основа	Nb	ND***	Yb	150
Si	20	Mo	150	Lu	20
P	1	Ru	<0,05	Hf	<0,2
S	0,5	Rh	<0,05	Ta	ND***
Cl	70	Pd	<0,05	W	
K	3	Ag	<0,05	Re	<0,2
Ca	10	Cd	<0,05	Os	<0,2
Sc	Основа	In	<0,05	Ir	<0,2
Ti	50	Sn	<0,05	Pt	<0,2
V	2	Sb	<0,05	Au	<0,2
Cr	4	Te	<0,05	Hg	<0,2
Mn	4	I	0,3	Tl	<0,2
Fe	20	Cs	<0,1	Pb	<0,2
Co	0,	Ba	5	Bi	<0,2
Ni	40	La	3	Th	<0,2
Cu	4	Ce	9	U	<0,2

* Результаты анализов представлены в частях на миллион - ppm (1 ppm=0,0001%).

** Ta, Nb, W являются конструкционными материалами ионного источника.

*** ND - не определяется.

Таблица 3. Схема применения методов

Метод анализа	Шкала границ определяемых содержаний, массовая доля, %				
	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
МС-ИСП	Tm, Ho, Sm, Y	V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, La, Nd, Eu, Dy, Er, Yb, Lu	Gd	Fe, Pr	Tb
ДАЭА	Bi, Cd, Co, Cr, Mn, Pb	Al, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, Sn, Zn, Dy, Eu, Gd, Lu, Sc, Tm	B, Sb, Si, Ti, V, Er, Sm, Y, Yb	Ho, La, Nd, Tb	Pr
АЭС-ИСП	Не опред.	Не опред.	Tb, Gd, Ho, Yb, Er, Pr, Eu, Dy, La, Fe, Ni, Lu, Cu, Co, V, Mn, Cr	Не опред.	Не опред.

Исследование и разработка методик оптико-спектрального (АЭС-ИСП, ДАЭС) и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой РЗМ и материалов на их основе

Методы анализа проб в виде раствора

Особенности РЗМ оказывают влияние и на способы их химической подготовки для последующего применения аналитических методов, связанных с анализом растворов. РЗМ легко вытесняют водород из разбавленных кислот, поэтому для их растворения используют разбавленные серную, азотную и соляные кислоты [2].

Обобщенные условия для их перевода в раствор приведены в табл. 4.

В отдельных случаях оксиды РЗМ не растворяются в вышеперечисленных условиях. Тогда перед растворением их следует прокалить в платиновой чаше при температуре 850–900 °С в течение 2–3 ч.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Исследования возможностей метода АЭС-ИСП проводили на оптическом атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP XP (Thermo Electron Corp., США) (рис. 3). АЭС-ИСП в настоящее время является одним из наиболее информативных и универсальных методов анализа различных материалов, в том числе на основе РЗМ.

Несомненные преимущества метода состоят в широком диапазоне определяемых содержаний,

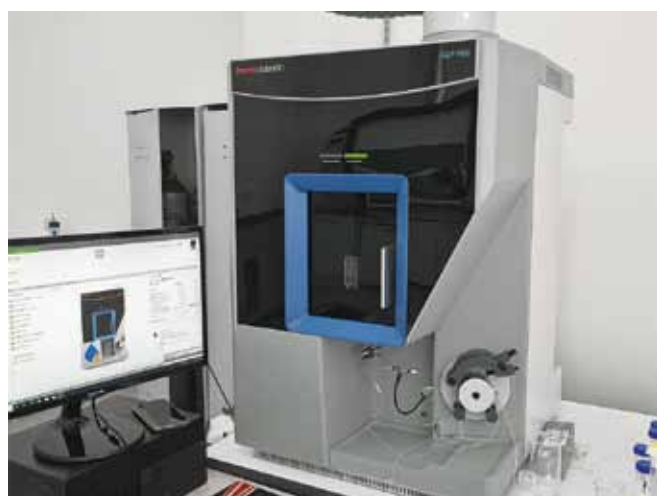


Рис. 3. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP XP (Thermo Electron Corp., США)

многоэлементности, универсальном подходе к градуировке и экспрессности. Особенно эффективен метод АЭС-ИСП для определения низких содержаний таких элементов, как Fe, Ca, Na, Mg, Al, Cu, Ni, Mn, Co, Cr, V, Zn в РЗМ. Кроме того, в АЭС-ИСП по сравнению с МС-ИСП возможен анализ растворов с более высоким солевым составом (до 1–2% и более). Указанное преимущество делает возможным проведение прямого анализа растворенной пробы без применения дополнительных стадий разбавления, что позволяет избежать загрязнения анализируемого раствора.

Однако существует ряд проблем, ограничивающих применение метода АЭС-ИСП для анализа чистых РЗМ и их соединений. Основная проблема при анализе соединений РЗМ методом АЭС-ИСП – сложность их эмиссионных спектров. В работе исследованы возможности современного атомно-эмиссионного спектрометра с полупроводниковым детектором и блоком дополнительной программной и математической обработки аналитического сигнала для прямого определения распространенных элементов в РЗМ. Как известно, эмиссионные спектры редкоземельных атомов и ионов сложны, число линий может достигать нескольких десятков тысяч. Поэтому основными критериями выбора аналитических линий определяемых элементов являлись свобода от спектрального наложения линий матричного компонента (например, Nd, Gd, Dy) или возможность их разрешения, а также учета фона в окрестности аналитических линий определяемых элементов [3]. Предварительно на основании справочника спектральных линий

Таблица 4. Способы пробоподготовки исследуемых материалов

Объект	Способ растворения
Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , Tb ₄ O ₇ , Dy ₂ O ₃ , Er ₂ O ₃ , Tm ₂ O ₃	0,1–0,5 г 10–15 мл HNO ₃ (1:1) Нагревание 5–15 мин при ~110 °С
CeO ₂ , Yb ₂ O ₃ , Lu ₂ O ₃	0,1–0,5 г 20–25 мкл HF 10–15 мл HNO ₃ (1:1) Нагревание 10–15 мин при ~110 °С
Магнитные материалы, содержащие Nd и Pr	0,2–0,5 г 10 мл 15% (масса / объем) HNO ₃ и 5 мл 15% (масса / объем) HCl через 20 мин 10 мл 15% (масса / объем) HNO ₃

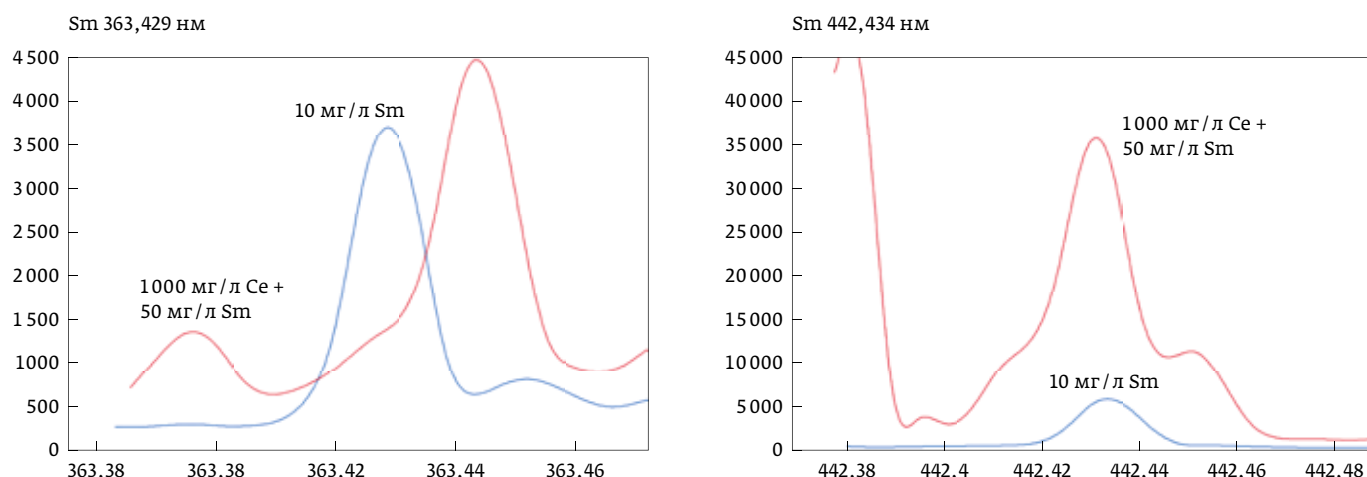


Рис. 4. Сравнение профилей спектральных линий на примере Sm в чистых растворах и с матрицей (1000 мг / л Ce)

и библиотеки программного обеспечения ИСП-спектрометра для исследования были выбраны 4–6 наиболее подходящих линий каждого элемента. Эксперимент для выбора аналитических линий проводили с использованием растворов, содержащих 1 мг / л определяемых элементов и 50, 100, 250, 500, 1000 и 2000 мг / л матричного элемента (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er). Профили спектральных линий в растворах, содержащих матричный элемент, сопоставляли с профилями спектральных линий в чистых растворах (рис. 4).

В результате проведенного эксперимента выбраны аналитические линии искоемых элементов. Установлено, что при определении большинства распространенных элементов в Sc, Y, Nd, Sm, Eu возможно выбрать аналитические линии, на которые элемент основы не оказывает значимого влияния. При определении Ca, Mg в неодиме; Cu, Na в европии; Fe, Cu, Na в гадолинии; Al, Co, Cr, Na, Ni, V в диспрозии; Ca, Na в самарии, а также Fe, Cu, Mg в эрбии наблюдается пропорциональная зависимость интенсивности аналитических линий определяемых элементов от концентрации матричного элемента. Для учета влияния редкоземельной матрицы при определении таких элементов были рассчитаны коэффициенты наложения, которые при разработке методики введены в программу для автоматического учета во время анализа.

Для разработки методик изучены и выбраны рабочие параметры спектрометра применительно к анализу материалов на основе РЗМ.

В методе АЭС-ИСП повышение толерантности спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно достигнуть, варьируя настройки

Таблица 5. Установленные параметры АЭС-ИСП-спектрометра для исследуемых материалов

Объект	Параметр		
	Режим наблюдения плазмы	Мощность генератора, Вт	Скорость распылительного потока, л / мин
Исходные чистые вещества и промежуточные продукты для синтеза кристаллов-сцинтилляторов на основе ортосиликата лютеция	Аксиальный	1 200	0,5 (для Dy – 0,7)
Поликристаллические оксиды на основе галлатов, индатов, ферритов и других магнитных материалов	Радиальный	1 200	0,6
Исходные чистые вещества и промежуточные продукты оптической керамики на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната:	Аксиальный	1 200	0,5
Хлориды и нитраты алюминия			
Соли иттербия		1 300	0,5–0,6
Соли эрбия		1 400–1 500	0,5
Соли иттрия		1 500	0,5
Скандий		1 150	0,6

системы ввода образца. Такими условиями являются высокая мощность (> 1,3 кВт) и низкие скорости распылительного потока аргона (до 0,8 л/мин).

Выявлено, что снижение скорости распылительного потока приводит к уменьшению матричного эффекта для большинства элементов. Такой эффект связан со снижением нагрузки на плазму; а также увеличением времени пребывания аэрозоля в плазме, что повышает эффективность процессов возбуждения и ионизации. В табл. 5 приведены параметры ИСП-спектрометра для различных объектов.

Скорость плазмообразующего потока – 15 л/мин, вспомогательного – 0,35 л/мин; скорость подачи пробы – 60 об/мин.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

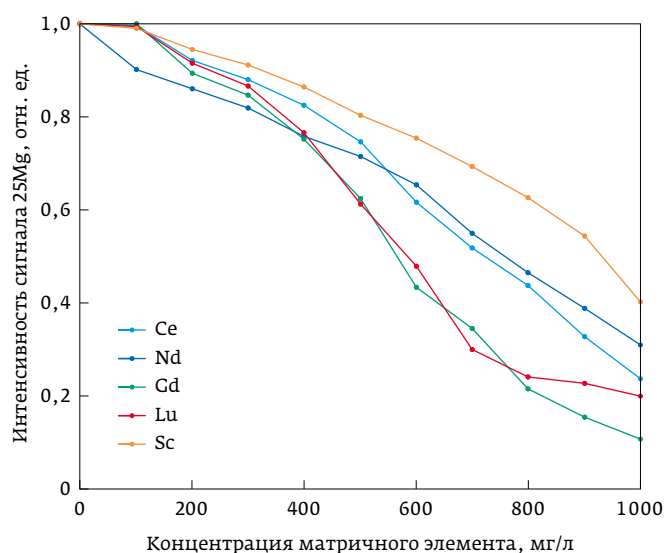
Исследования возможностей метода МС-ИСП проводили на масс-спектрометре с ИСП XSeries II (Thermo Electron Corp., США) (рис. 5).

МС-ИСП является одним из лидирующих методов определения низких концентраций элементов в различных матрицах вследствие высокой чувствительности и точности результатов [4]. Сегодня метод МС-ИСП активно применяется в различных областях науки, например, геохимии, экологии и аналитической химии, а также пищевой, химической, полупроводниковой, атомной промышленности, судебной экспертизе и археологии [5]. Однако, несмотря на неоспоримые преимущества, одним

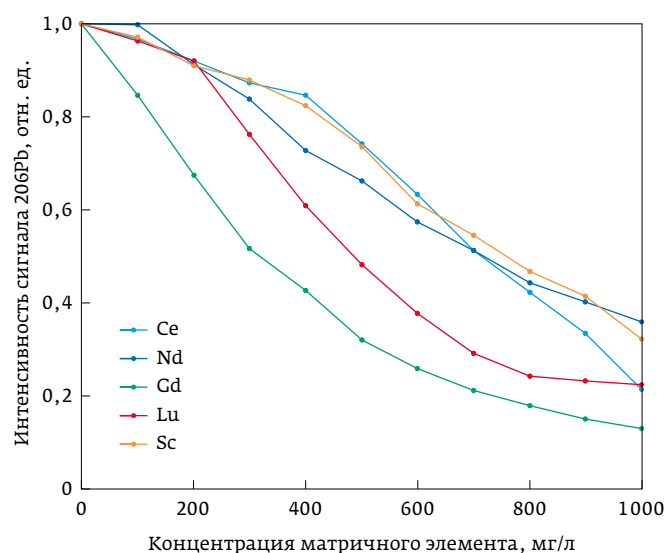


Рис. 5. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Electron Corp., США)

из серьезных ограничений при анализе веществ методом МС-ИСП является матричный эффект. Он возникает за счет влияния ионов матрицы на степень рассеяния ионов аналитов при их прохождении через интерфейс и ионную оптику из плазмы в высоковакуумную часть масс-спектрометра. Величина матричного эффекта напрямую зависит от концентрации матричных элементов в анализируемой пробе, а также от атомных масс определяемого и матричного элементов, состояния конусов интерфейса и рабочих параметров прибора. Для определения оптимальной концентрации РЗМ как



а)



б)

Рис. 6. Влияние концентрации матрицы в растворе на интенсивность сигналов элементов аналитов в методе ИСП-МС: (а) – Mg; (б) – Pb

матричного элемента в анализируемом растворе изучили изменение интенсивности сигнала в зависимости от их концентрации. Для этого анализировали серию модельных растворов, содержащих от 100 до 1000 мг/л La, Ce, Nd, Lu. Измерение степени влияния матричных элементов на ионы аналитов проводили при стандартных рабочих условиях на элементах с массой от 9 до 232 а. е. м. (Be, Mg, Cu, In, Ba, Tl, Pb, Th), что позволяет охарактеризовать всю массовую шкалу. Подавление сигналов ионов аналита сигналом редкоземельной матрицы начинается с уровня 0,5–18% для растворов с концентрацией матричного элемента 100 мг/л и до 60–90% для растворов с концентрацией матричного элемента 1000 мг/л. Причем, подавление уровня сигналов определяемых ионов матрицей на основе легких редкоземельных металлов (Ce, Nd, La) происходит более плавно и на меньшем уровне (от 1–10% для 100 мг/л матричного элемента до 70–80% для 1000 мг/л матричного элемента), чем для матриц на основе тяжелых редкоземельных металлов (Gd, Er, Yb, Lu), где подавление уровня сигнала начинается с 1–18% для 100 мг/л матричного элемента и доходит до 75–90% для 1000 мг/л матричного элемента (рис. 6). Более плавное (начиная от 0,5–2,5% для 100 мг/л) и менее сильное (до 60–68% для 1000 мг/л) снижение уровня сигнала наблюдается для матричных элементов иттрия и скандия. С повышением концентрации матричного элемента растет степень снижения сигналов ионов аналитов, оптимальная концентрация матричного элемента для анализа матриц на основе РЗМ в стандартных условиях составляет 100 мг/л.

Как следует из полученных результатов, один из способов снижения матричного эффекта состоит в разбавлении растворов. Однако это может привести к неконтролируемому загрязнению из реактивов, лабораторной посуды, воздуха и т. д. Для того чтобы снизить влияние матрицы на уровень сигнала аналитов, есть несколько подходов, одним из которых является выбор рабочих параметров спектрометра, а именно скорости распылительного потока, глубины плазмоотбора, потенциала на линзе-экстракторе и скорости ввода пробы. В связи с этим была проведена работа по изучению и выбору рабочих параметров масс-спектрометра применительно к анализу матриц на основе редкоземельных металлов (табл. 6). Кроме того, для учета остаточного матричного эффекта выбран внутренний стандарт – ^{115}In .

Особенно сложны для определения методом МС-ИСП легкие распространенные элементы (Fe, Ca, Na и т. д.). Это связано с несколькими причинами. Во-первых, с влиянием эффекта пространственного

заряда – дисбалансом чистого заряда, вызванным избытком положительных ионов в ионном пучке, выходящем из индуктивно связанной плазмы [6]. Из-за взаимного отталкивания избыточных ионов, при котором ионный пучок рассеивается радиально, происходит расфокусировка ионного потока и общая потеря эффективности пропускания ионов с последующим снижением чувствительности. Объемный заряд приводит к потере преимущественно легких ионов, которые отталкиваются от ионного пучка легче, чем тяжелые ионы [7]. Во-вторых, некоторые из распространенных элементов подвержены влиянию ионов, образующихся из элементов атмосферного воздуха и аргона. Например, на $^{40}\text{Ca}^+$ накладывается ион $^{40}\text{Ar}^+$, а на $^{56}\text{Fe} - ^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Поскольку, согласно существующей нормативной документации и для обеспечения требований современного производства РЗМ и материалов на их основе определение указанных примесей необходимо, то для этих целей целесообразно применение АЭС-ИСП.

Как уже было сказано ранее, характерной особенностью анализа методом МС-ИСП с квадрупольным анализатором является образование в плазме большого числа полиатомных и двухзарядных ионов, таких как $^{13}\text{C}^+\text{H}^+$, $^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{23}\text{Na}^{2+}$ и др., которые могут накладываться на изотопы других элементов и тем самым мешать их определению. Несмотря на то, что в современных

Таблица 6. Рабочие параметры масс-спектрометра

Параметр	Значение
Выходная мощность, Вт	1 300
Охлаждающий поток, л/мин	0,8
Плазмообразующий поток, л/мин	13
Распылительный поток, л/мин	0,80–0,85
Скорость подачи образца, об/мин	20
Глубина плазмоотбора, отн. ед.	101
Потенциал на линзе-экстракторе, В	–200
Температура в камере охлаждения, °С	3
Уровень оксидных ионов, %	<2
Уровень двухзарядных ионов, %	<1,5
Режим измерения	Peak hopping
Распылитель	SeaSpray Nebulizer, Glass Expansion
Распылительная камера	Кварцевая коническая с охлаждением Пельтье
Внутренний стандарт	^{115}In

масс-спектрометрах уровень образования оксидных, гидроксидных и гидридных ионов в плазме более, чем в сто раз меньше уровня образования однозарядных моноизотопных ионов, присутствие в анализируемом растворе макросодержаний матричного элемента приводит к появлению в масс-спектре интенсивных линий мешающих ионов.

В рамках работы изучены и количественно охарактеризованы влияния полиатомных ионов на примесные элементы при анализе растворов, в которых в качестве матричных элементов выступают La, Ce, Nd и Lu. Эксперимент проводили при стандартных настройках с использованием модельных растворов, содержащих 100 мг/л матричного элемента. Сигнал от полученных растворов сравнивали с сигналом чистого раствора, содержащего 1 и 10 мкг/л определяемых элементов. В большинстве случаев удается либо выбрать изотопы, свободные от каких-либо спектральных интерференций, либо изотопы с несильным влиянием полиатомных ионов матричного элемента. Однако, это возможно не во всех случаях. Так, при анализе матриц на основе лантана полиатомный ион $^{139}\text{La}^+\text{H}^+$ мешает определению ^{140}Ce (предел определения (ПО) – 14,0 мкг/г). В случае анализа матриц на основе Ce, определению ^{141}Pr мешают спектральные помехи, обусловленные наличием гидридных полиатомных ионов $^{140}\text{Ce}^+\text{H}$, а также присутствием «хвоста» соседнего интенсивного пика ^{140}Ce (ПО 10,6 мкг/л), а определение ^{159}Tb затруднено в связи с наличием гидроксидных помех от матричного элемента $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+\text{H}$ (ПО 345 мкг/л). Неодим же является одной из наиболее сложных матриц для анализа в МС-ИСП, так как он имеет семь стабильных изотопов (142–146, 148 и 150 а. м. е.), что приводит к образованию большого количества полиатомных ионов, которые мешают определению элементов с массами в интервале 159–165 а. м. е., а именно ^{159}Tb , ^{165}Ho и всех стабильных изотопов Dy, не пересекающихся с другими РЗЭ. ПО для ^{159}Tb составляет 350 мкг/л ($^{146}\text{Nd}^{13}\text{C}^+$, $^{144}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$, $^{150}\text{Nd}^+\text{H}$), для ^{164}Dy 25 мкг/л ($^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{150}\text{Nd}^{14}\text{N}^+$), а для ^{165}Ho 15 мкг/л ($^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+\text{H}$, $^{150}\text{Nd}^{15}\text{N}^+$). Из соединений на основе РЗМ самыми легкими в анализе являются материалы на основе Lu, так как есть возможность выбрать изотопы определяемых элементов без спектральных наложений.

Исходя из вышеперечисленного, оптимальным решением является проведение сопоставительных экспериментов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП, так как их комбинирование расширяет круг определяемых элементов и повышает достоверность анализа. Так, например, АЭС-ИСП позволяет определять низкие содержания тербия в оксиде церия (до 0,0001% масс.), а также снизить пределы определения Fe и Pr

в 4–5 раз по сравнению с МС-ИСП. Нижние границы определяемых (например, в оксиде Ce) содержаний целевых компонентов (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, РЗЭ) лежат в интервале 10^{-6} – 10^{-4} % масс. Правильность анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП контролировали методом «введено-найдено». Прецизионность полученных результатов составляла 1–3% отн.

Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ проб в твердом состоянии

Исследования возможностей метода ДАЭС проводили на дуговом атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Глобула» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия) (рис. 7).

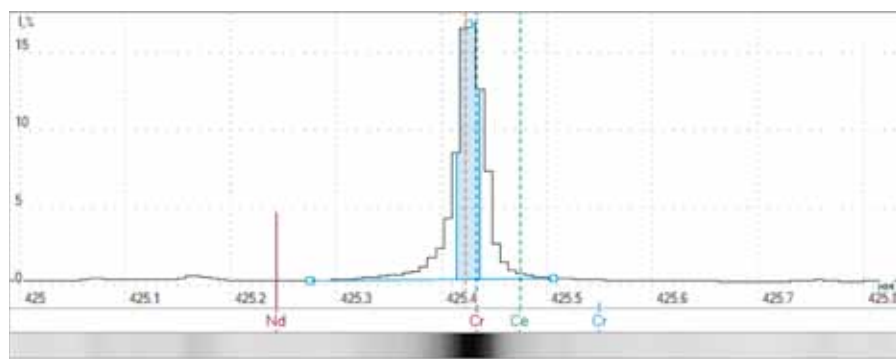
Современное состояние дугового атомно-эмиссионного метода анализа позволяет рассматривать его как эффективное дополнение к широко распространенным методам АЭС-ИСП и МС-ИСП для анализа РЗМ и материалов на их основе.

Благодаря экспрессности, отсутствию необходимости растворения пробы, низким пределам обнаружения, возможности определения большого числа элементов в широком диапазоне концентраций этот метод представляется перспективным для анализа РЗМ и их оксидов.

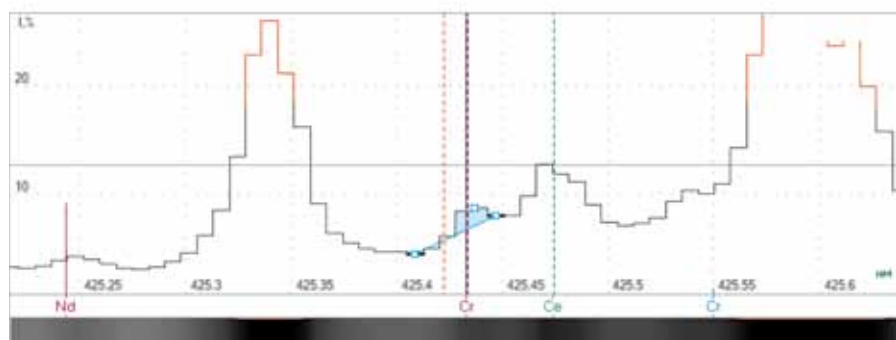
Для оценки потенциальных возможностей метода ДАЭС проведен выбор аналитических линий определяемых элементов, который ограничивается составом проб, характеристиками используемых спектрометров и приемником излучения. При определении малых содержаний элементов аналитические линии обычно выбирают из числа наиболее интенсивных (чувствительных) линий его спектра, к ним



Рис. 7. Дуговой атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Глобула» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия)



а)



б)

Рис. 8. Влияние РЗМ-основы на пик спектральной линии хрома. а – хром в графитовом порошке; б – хром в смеси графитового порошка и оксида церия

принадлежат линии с наименьшими значениями потенциала возбуждения. Поскольку при анализе РЗМ и материалов на их основе выбор аналитических линий затруднен мешающими матричными (рис. 8) и межэлементными влияниями, поиск свободных от прямых спектральных наложений аналитических линий, удовлетворяющих требованиям по чувствительности, осуществляли в рабочем спектральном диапазоне спектрометра «Гранд» (190–346 и 386–470 нм). Для этого были изучены спектры исследуемых оксидов РЗМ, содержащие 0,1; 0,001; 0,0001% масс. примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) и 0,01; 0,001; 0,00001% масс. примесей нередкземельных элементов (НРЗЭ). Основные наиболее чувствительные линии НРЗЭ находятся в области 250–350 нм, в этой области относительно мало сильных аналитических линий РЗЭ, что позволяет выбрать минимум две линии определяемого элемента. Чувствительные линии РЗЭ находятся в интервале 300–450 нм, из-за присутствия в этой области многочисленных пиков элемента-основы и других РЗМ выбор достаточно ограничен.

Матричное влияние оксидов РЗМ на интенсивность спектральных линий НРЗЭ (Al, As, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, V, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn)

и РЗЭ (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb, Y) изучали на модельной смеси на основе графитового порошка, содержащей 0,01% масс. каждой исследуемой примеси.

При увеличении количества испаряемого оксида РЗЭ в плазме дугового разряда наблюдается уменьшение интенсивности линий всех исследуемых примесей. Снижение интенсивности линий в среднем на 20–25% наблюдается уже при добавлении 20–40% матричного оксида РЗМ (рис. 9).

Аппаратурные возможности дугового атомно-эмиссионного спектрометра также позволяют выбрать наилучшие условия для анализа исходных веществ и промежуточных продуктов, содержащих РЗМ. Были исследованы режимы работы генератора, форма и размер графитовых электродов, межэлектродное расстояние, соотношение навесок пробы и графитового порошка, разные носители (табл. 7).

Исследования физико-химических особенностей ДАЭА и использование методического подхода научного коллектива к выбору условий для формирования

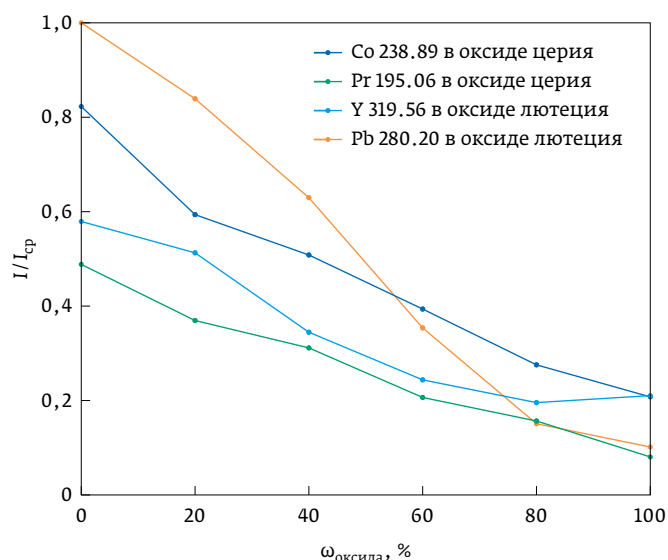


Рис. 9. Зависимость относительной интенсивности аналитических линий от концентрации матрицы

Таблица 7. Условия работы дугового атомно-эмиссионного спектрометра

Параметр	Объект		
	Исходные чистые вещества и промежуточные продукты для синтеза кристаллов-сцинтилляторов на основе ортосиликата лютеция		Исходные чистые вещества и промежуточные продукты оптической керамики на основе иттрий-скандий-алюминиевого граната
Ток	Постоянный 20 А		Постоянный 15 А
Электроды (\varnothing – диаметр электрода; ↓ – глубина электрода; t – толщина стенок электрода)	SeO ₂ : Ø 5 мм ↓ 4 мм t 0,5 мм	Lu ₂ O ₃ : Ø 4 мм ↓ 3 мм t 1 мм	Ø 5 мм ↓ 4 мм t 1 мм
Межеlectродное расстояние, мм	3		4
Соотношение m (пробы): m (гр.п.)	5:1		3:1
Носитель	Ga ₂ O ₃ – для НРЗЭ; без носителя – для РЗЭ	Ga ₂ O ₃ – для НРЗЭ; NaCl – для РЗЭ	NaCl

оптимального аналитического сигнала позволило разработать прямые методики дугового атомно-эмиссионного анализа магнитных, люминофорных и оптических материалов и исходных веществ для их получения. Диапазон определяемых содержаний в данных методиках составляет для РЗЭ · 10⁻⁵–1% масс., НРЗЭ 10⁻⁶–1% масс., расширена номенклатура определяемых примесей по сравнению со стандартизованными методиками, допустимое расхождение результатов в два раза меньше, чем в стандартизованных методиках. Для контроля правильности анализа применены стандартные образцы состава для люминофорных и магнитных материалов, для оптических материалов использован метод добавок совместно с методом разбавления пробы (по РМГ 61–2010).

В результате исследований разработаны три комплексные методики:

- прямого АЭС-ИСП-анализа магнитных, люминофорных и оптических материалов и исходных веществ для их получения;
- МС-ИСП-определения примесей в магнитных, люминофорных и оптических материалах и в исходных веществах для их получения;
- дугового атомно-эмиссионного анализа магнитных, люминофорных и оптических материалов и исходных веществ для их получения.

Взаимодополнение методов оптико-спектрального и масс-спектрального анализа при оценке суммарной химической чистоты и содержания отдельных примесей в высокочистых РЗМ предложено осуществлять следующим образом: для количественного определения РЗП перспективно применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой или твердотельного атомно-эмиссионного

метода с дуговым источником возбуждения, для определения НРЗП возможно применение атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой или ДАЭС. Учет индивидуальных особенностей применяемых в комбинировании методов позволяет достичь не только поставленной цели в части оценки химической чистоты, но и обеспечить правильность получаемых результатов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180) с использованием ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП АО «Гиредмет».

Литература / References

1. Девятых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. 2003. М.: Наука, 236 с. Devyatykh G. G., Karpov Yu. A., Osipova L. I. Exhibition-collection of substances of special purity. 2003. M.: Nauka publ., 236 p.
2. Voncken J. H. L. The Rare Earth Elements. *SpringerBriefs in Earth Sciences*. 2016. P. 53–71. DOI 10.1007/978-3-319-26809-5_3.
3. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой. *Серия аналитическая химия*. Том 2. М.: Академия наук, 1990. 254 с. Chudinov E. G. Atomic emission analysis with inductively coupled plasma. *Series analytical chemistry*. Volume 2. M.: Academy of Sciences, 1990. 254 p.
4. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019; 10:1286–1303.
5. Ammann Adrian A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.* 2007;42:419–427.
6. Becker Johanna Sabine. *Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. 2007, 496 p.
7. Praphairaksit N., Houk R. S. Reduction of space charge effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using a supplemental electron source inside the skimmer: Ion transmission and mass spectral characteristics. *Anal Chem*. 2000;72(11):2356–2361.

Статья получена 15.08.2022

Принята к публикации 8.09.2022

Testing&Control

25–27 октября 2022
Москва, Крокус Экспо

19-я Международная выставка
испытательного и контрольно-
измерительного оборудования



testing-control.ru



Измерительное
и метрологическое
оборудование



Оборудование
для лабораторного
контроля



Испытательное
оборудование



Оборудование
для неразрушающего
контроля и технической
диагностики



Производственный
контроль и машинное
зрение



Системы диагностики
и мониторинга

Забронируйте стенд
testing-control.ru



Организатор

MVK

Международная
Выставочная
Компания

+7 (495) 252 11 07
control@mvk.ru