На правах рукописи

Жерноклеева Ксения Вадимовна

АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДАМИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Государственном научном центре «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор Карпов Юрий Александрович

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук,
профессор Большов Михаил Александрович

кандидат химических наук Тесёлкина Анна Эдуардовна

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

Защита диссертации состоится «25» января 2012 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.043.01 при ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» по адресу: 119017, Москва, Б.Толмачевский пер.,5, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОАО «Гиредмет».

Автореферат разослан «20» декабря 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук А.И. Белогорохов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Значение редкоземельных металлов (РЗМ) непрерывно возрастает благодаря их использованию во многих современных технологиях, в том числе в производстве сверхпроводников, лазеров, высокотемпературной керамики, высококачественного оптического стекла и т.д. Эффективность применения чистых РЗМ во многом зависит от их примесного состава, который влияет на структуру и свойства материалов. Анализ РЗМ является сложной задачей, особенно в части определения примесных редкоземельных элементов (РЗП), из-за сходства их физико-химических свойств. Поэтому требуется применение высокочувствительных, многоэлементных, селективных и точных методов.

Для анализа РЗМ и их оксидов применяются многие методы от фотометрии и полярографии до рентгенофлуоресцентного и нейтронно-активационного и, прежде всего, атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия. При анализе чистых и высокочистых РЗМ с точки зрения универсальности и информативности наиболее эффективными являются методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). В работе ряда авторов на примере анализа отдельных РЗМ продемонстрированы такие достоинства ИСП-АЭС и, особенно, ИСП-МС, как широкий круг определяемых элементов, низкие пределы обнаружения, высокая точность и широкий линейный диапазон определяемых концентраций.

В то же время, комплексного исследования аналитических и метрологических характеристик определения примесей (как редкоземельных, так и нередкоземельных) в РЗМ и их соединениях методом ИСП-МС до сих пор не было проведено, хотя необходимость в таком исследовании является бесспорной.

Аналитическим возможностям атомно-эмиссионного метода с использованием в качестве источника возбуждения дуги или индуктивно-связанной плазмы посвящено большое количество работ. Однако большинство из них выполнено на устаревших спектрометрах, использующих регистрацию эмиссионных спектров на фотопластинку или фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), что не позволило разработать унифицированные методики прямого определения большинства примесей в РЗМ и их соединениях. Возможности современных атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП и полупроводниковым детектором, позволяющих в зависимости от анализируемой основы выбирать различные аналитические линии, изучены недостаточно.

Возрастающая потребность в чистых редкоземельных материалах сопровождается повышением интереса к совершенствованию их аналитического контроля. Применительно к чистым РЗМ и их соединениям актуальным является расширение круга определяемых примесных элементов и увеличение чувствительности анализа. Поэтому особенно остро встает вопрос о разработке усовершенствованных методов аналитического контроля РЗМ, их гармонизации с возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением.

Цель работы. Исследование аналитических возможностей методов ИСП-МС и ИСП-АЭС, разработка научно-методического подхода к анализу РЗМ и их соединений; разработка и аттестация методик анализа РЗМ и их соединений, а также совместное использование этих методов для контроля их химической чистоты.

В рамках поставленной цели решали следующие задачи:

- выбор условий определения примесных элементов в РЗМ и их соединениях (выбор наиболее подходящих изотопов и спектральных линий, параметров работы спектрометров, содержания матричного элемента в анализируемом растворе и т.п.);

- оценка возможностей прямого, без отделения основы, ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа РЗМ и их соединений;

- разработка способов устранения или учета влияний элементов основы при ИСП-МС и ИСП-АЭС определении примесей в РЗМ и их оксидах;

- оценка пределов обнаружения и определения примесей в РЗМ и их соединениях;

- разработка и аттестация методик анализа конкретных РЗМ.

Научная новизна:

1. Выявлено и исследовано влияние матричного элемента на результаты определения редкоземельных и нередкоземельных примесных элементов в РЗМ методом ИСП-МС в зависимости от атомной массы матричного и примесного элементов.

2. Предложен и разработан способ экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения тугоплавких металлов от макроколичеств РЗМ для их последующего высокочувствительного ИСП-МС определения.

3. Предложен и разработан способ минимизации мешающего влияния оксидных ионов при ИСП-МС определении редкоземельных примесей в неодиме, самарии, европии и их соединениях, основанный на использовании двухзарядных ионов определяемых элементов.

Практическая значимость

1. Систематизированы полученные экспериментальные данные по матричному эффекту и спектральным интерференциям при определении редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ и их соединениях методами ИСП-АЭС и ИСП-МС и предложены способы их минимизации.

2. Найдены условия экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения тугоплавких металлов от макроколичеств РЗМ из солянокислых сред с помощью триоктилфосфиноксида в дихлорэтане.

3. Исследовано влияние РЗМ на определение нередкоземельных примесей методом ИСП-АЭС и разработан подход для учета спектральных наложений элемента, основанный на расчете коэффициентов наложений.

4. Разработаны методики:

- масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения Mn, Mo, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Hf и U в скандии, иттрии и их оксидах на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %
- химико-масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te в оксиде эрбия и йодиде европия на уровне $n \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ массовых долей, %
- химико-масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te в диспрозии на уровне $n \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ массовых долей, %
- масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu в неодиме, самарии, европии и их оксидах на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %
- атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, V, Zn в РЗМ и их оксидах с нижними границами диапазона определяемых содержаний $n \cdot 10^{-5}$-10^{-3} массовых долей, %.

Разработанные методики внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета и Аналитического сертификационного испытательного центра ИПТМ РАН.

<u>На защиту выносятся</u>:

1. Результаты изучения матричного эффекта при определении редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ методом ИСП-МС и способы его учета и устранения.
2. Результаты изучения условий экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te от макроколичеств РЗМ с использованием триоктилфосфиноксида в дихлорэтане.
3. Способ определения Dy и Ho в неодиме, Ho, Tm и Er в самарии, Tm в европии методом ИСП-МС, основанный на измерении сигнала двухзарядных ионов определяемых элементов.

4. Комплекс методик определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в чистых РЗМ и их соединениях методами ИСП-МС и ИСП-АЭС.

Апробация работы. Результаты работы доложены на III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. (г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2009 г.); Съезде аналитиков России «Аналитическая химия - новые методы и возможности» (г. Москва, 26 - 30 апреля 2010 г.); Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Москва, 8-10 ноября 2010 г.); XIV Всероссийской конференции и VI Школе молодых ученых. «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород 30 мая – 2 июня 2011); III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. (г. Краснодар , 2–7 октября 2011 г).

Публикации. По материалам работы опубликованы 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-5), выводов, списка литературы из 153 наименований. Объем диссертации 122 стр. текста, содержит 32 рисунка, 39 таблиц, 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. Обобщены и изучены литературные и нормативные источники по аналитическому контролю индивидуальных РЗМ и их соединений. Показано, что методы ИСП-МС и ИСП-АЭС являются перспективными для определения РЗП и НРЗП в чистых РЗМ и их соединениях. На основании проведенного литературного обзора выбраны объекты и направления исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Аппаратура, реактивы и химическая посуда

Исследования проводили на масс-спектрометрах X-7 (Thermo Electron Corp., США) и 800-MS (Varian, Австралия), а также на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP 6300 (Thermo Electron Corp., США).

В работе использовали многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США); азотную (Suprapur) и соляную (Fuming 37% GR, ISO) кислоты производства Merck (Германия); азотную кислоту марки о.с.ч. по ГОСТ 11125; соляную кислоту марки о.с.ч. по ГОСТ 14261; деионированную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см; кислоту щавелевую марки о.с.ч. по ГОСТ 2180; триоктилфосфиноксид (Merck, Германия); 1,2-дихлорэтан марки х.ч. по ГОСТ 1942-86; порошок политетрафторэтилена марки “ПФ-4”.

В работе использовали одноразовые пробирки из полиэтилена или полипропилена объемом 15 и 50 мл; мерные колбы по ГОСТ 1770-74; стаканы стеклянные по ГОСТ 25336; кварцевые чашки по ГОСТ 25336 и т.д. Перед использованием кварцевую и стеклянную лабораторную посуду промывали смесью соляной и азотной кислот (3:1) при нагревании в течении 20 мин., затем вымачивали 4-5 дней в 5 % азотной кислоте и промывали деионированной водой; пробирки из полиэтилена или полипропилена вымачивали 4-5 дней в 5 % азотной кислоте и перед использованием промывали деионированной водой.

Хроматографические колонки представляли собой стеклянные трубки с внутренним диаметром 7 мм и высотой 80 мм. В нижнюю часть трубки был впаян кран и стеклянный фильтр №1 с диаметром пор 100-120 мкм.

Исследование аналитических возможностей метода ИСП-МС и разработка методического подхода к анализу РЗМ и их соединений

В настоящее время метод ИСП-МС благодаря высокой чувствительности, многоэлементности и широкому динамическому диапазону является одним из наиболее эффективных методов анализа чистых неорганических веществ, в том числе индивидуальных РЗМ, а также их соединений.

Однако реализовать на практике высокие аналитические характеристики метода ИСП-МС удается далеко не всегда. Это связано, по крайней мере, с тремя ограничениями:

- неконтролируемое загрязнение на стадии растворения образцов;
- матричный эффект;
- спектральные интерференции.

Основными источниками неконтролируемого загрязнения, особенно при определении распространенных элементов (Na, Ca, Fe и т.д.) являются реактивы, используемые для растворения образцов, вода, лабораторная посуда и др.

Матричный эффект при анализе РЗМ выражается в подавлении сигнала ионов определяемого элемента (аналита) с увеличением концентрации матричных элементов.

Спектральные интерференции в ИСП-МС обусловлены многообразием ионов, образующихся в плазме. Наряду с однозарядными ионами определяемых элементов в плазме присутствуют также ионы аргона, водорода, кислорода, азота и других компонентов раствора анализируемого образца, а также двух- и трехзарядные ионы. Эти ионы, как в плазме, так и особенно при прохождении интерфейса, вступают в плазмохимические реакции, в результате которых образуются полиатомные ионы, имеющие примерно такую же массу, что и изотоп определяемого элемента. Разрешения квадрупольных масс-спектрометров недостаточно для разделения таких

ионов. Поэтому проблема спектральных интерференций является самой сложной при анализе РЗМ, склонных образовывать оксидные, гидроксидные и другие более сложные полиатомные ионы, мешающие определению однозарядных ионов РЗП и НРЗП.

Исследование влияния матричных элементов на аналитический сигнал определяемых элементов

Матричный эффект при анализе РЗМ обусловлен влиянием матричных ионов на степень рассеяния ионов аналита при их прохождении через интерфейс и ионную оптику из плазмы в высоковакуумную часть масс-спектрометра. Величина этого эффекта зависит не только от концентрации матричных элементов в анализируемом растворе, но также от атомной массы определяемого и матричного элементов, состояния конусов интерфейса, а также настроек спектрометра. С целью определения оптимальной концентрации матричного элемента в анализируемом растворе были изучены зависимости интенсивности сигналов элементов от концентрации легкого РЗМ (Sc), РЗМ со средними массами (Y, Nd, Sm, Eu, Gd) и тяжелых РЗМ (Dy, Er). Концентрацию матричного элемента варьировали в диапазоне от 50 до 1000 мг/л.

Эксперименты проведены на двух масс-спектрометрах с различной конструкцией ионной оптики. В качестве примера на рис. 1-2 показано влияние концентрации Sc (атомная масса 44,95 а.е.м.) и Er (атомная масса 167,26 а.е.м.) на сигналы однозарядных ионов элементов в диапазоне масс от ^{9}Be до ^{232}Th.

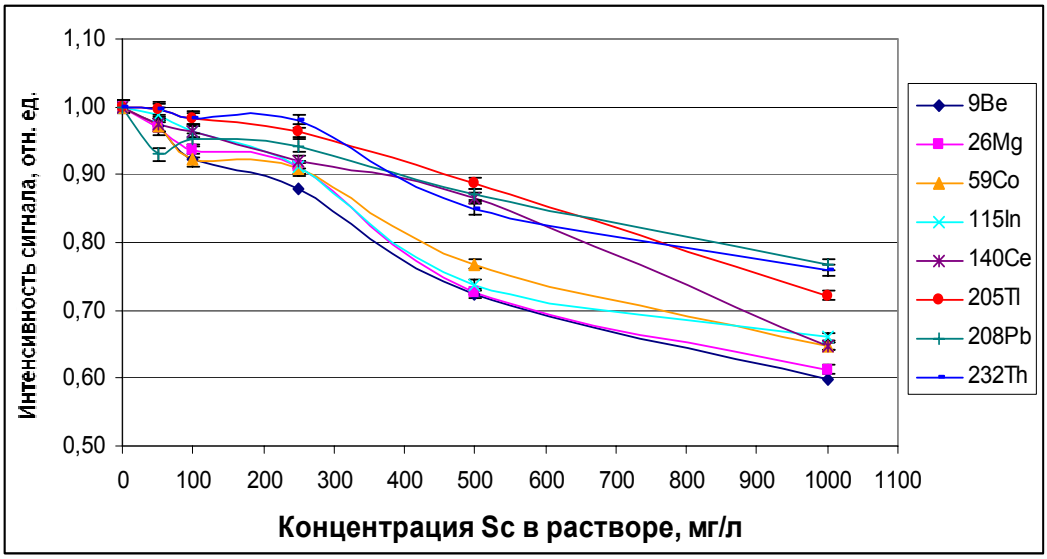

Рис. 1. Влияние концентрации Sc в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр Varian 800-MS)

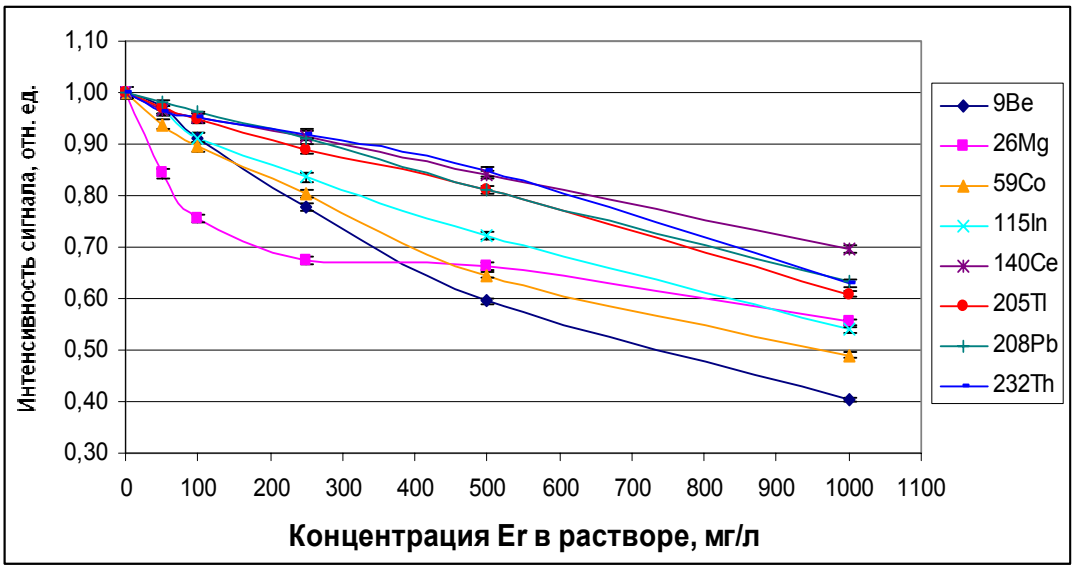

Рис. 2. Влияние концентрации Er в растворе на интенсивность сигналов элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

Как видно из этих кривых, независимо от конструкции ионной оптики присутствие матричного элемента существенно снижает интенсивность сигнала однозарядных ионов примесных элементов. В случае использования двухзарядных ионов (рис. 3) наблюдается аналогичное влияние матричного элемента.

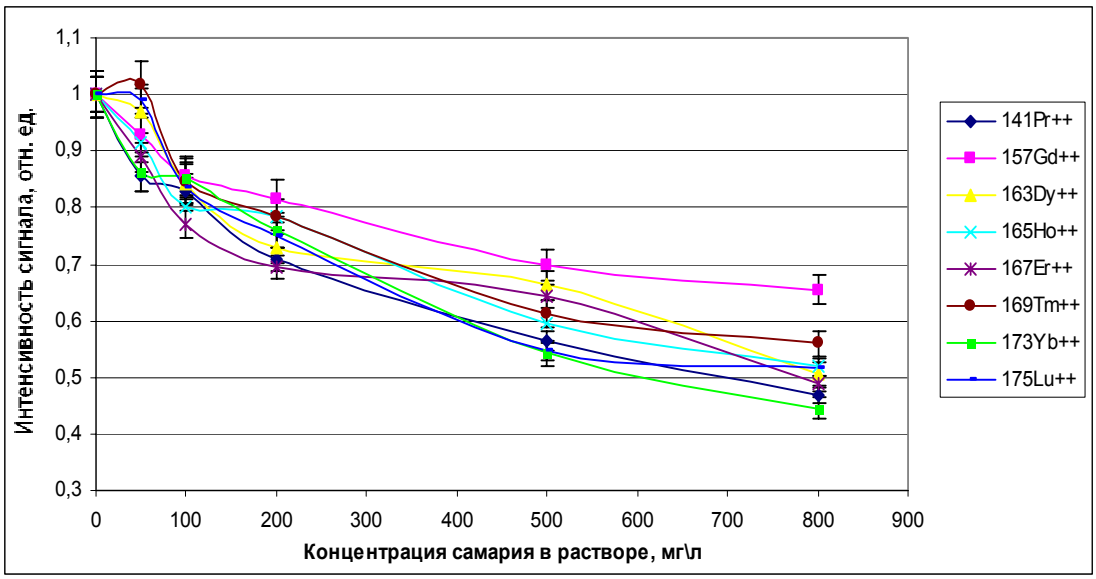

Рис. 3. Влияние концентрации самария в растворе на аналитический сигнал двухзарядных ионов редкоземельных элементов-примесей (масс-спектрометр X-7)

Как видно из рис. 4, величина матричного эффекта зависит не только от содержания РЗМ в анализируемом растворе, но также и от их атомной массы.

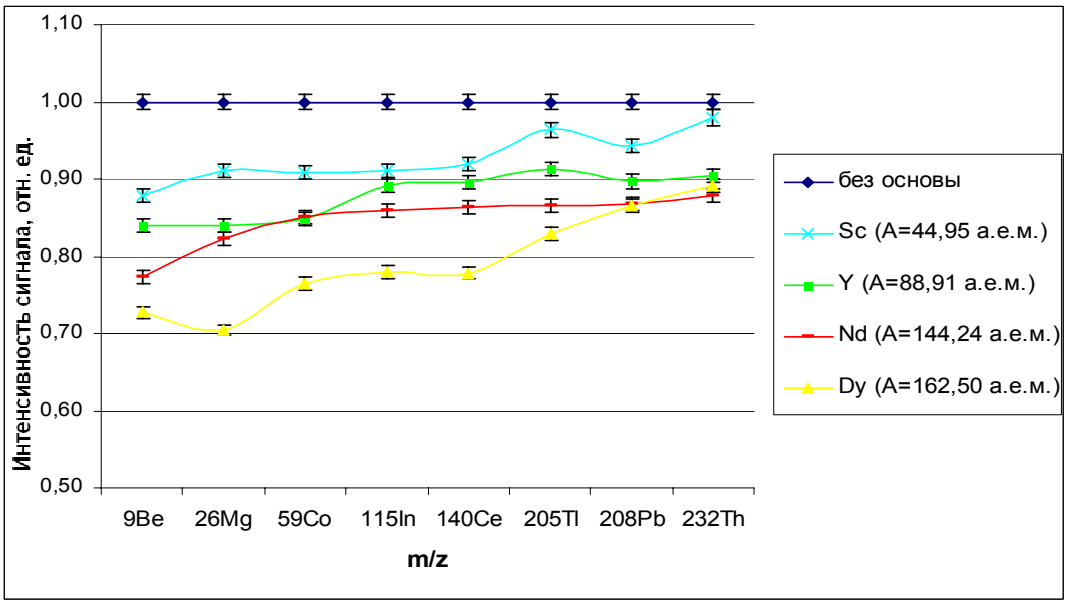

Рис. 4. Влияние атомной массы РЗМ на интенсивность сигналов элементов-примесей. Концентрация РЗМ в анализируемом растворе 250 мг/л (масс-спектрометр X-7)

Таким образом, при анализе скандия, имеющего наименьшую атомную массу, значимое подавление аналитического сигнала большинства определяемых элементов наблюдается при концентрации матричного элемента в анализируемом растворе выше 200 мг/л. При анализе остальных РЗМ (от Y (88,91 а.е.м.) до Er (167,27 а.е.м.)) необходимо предварительное

разбавление анализируемого раствора до концентрации элемента-основы, не более 100 мг/л. Поэтому для дальнейших исследований использовали растворы с концентрацией матричного элемента 100 мг/л (для Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) и 200 мг/л (для Sc).

Исследование влияния спектральных интерференций на определение примесей в РЗМ

В современных масс-спектрометрах уровень образования оксидных, гидроксидных и гидридных ионов в плазме меньше 1-3 %. Однако присутствие в анализируемом растворе макросодержаний редкоземельного элемента приводит к появлению в масс-спектре интенсивных линий мешающих ионов. Следует отметить, что при анализе редкоземельных элементов, имеющих только один природный изотоп (Sc, Y, Pr, Tb, Ho, Tm) количество возможных спектральных интерференций ограничено и предсказуемо. При анализе этих элементов возможные помехи от полиатомных интерференций в большинстве случаев удается минимизировать путем выбора подходящих изотопов определяемых элементов, свободных от интерференций элемента-основы.

При анализе РЗМ, имеющих два природных изотопа (La, Eu, Lu) и более (Nd, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb), далеко не всегда удается выбрать подходящие изотопы определяемых элементов. Кроме того, в зависимости от настройки масс-спектрометра мешающий вклад тех или иных интерференций будет различным.

Поэтому в данной работе изучено и количественно охарактеризовано влияние полиатомных ионов, возникающих при анализе РЗМ, имеющих несколько природных изотопов (Nd, Sm, Eu, Gd, Dy и Er), на определение примесных элементов, а также предложены способы решения этой проблемы.

В таблице 1 приведены результаты исследования для масс-спектрометра X-7 при стандартных настройках (выходная мощность генератора 1250 Вт;

расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0,90 л/мин; расход потока аргона в распылителе 0,98 л/мин; расход анализируемого образца 0,8 мл/мин; уровень CeO^+/Ce^+ <1,5 %, Ce^{2+}/Ce^+ < 3 %).

Таблица 1

Полиатомные ионы, мешающие определению элементов в растворе, содержащем 100 мг/л РЗМ, методом ИСП-МС

Элемент	Изотоп	Полиатомные ионы	Кажущаяся концентрация определяемого элемента, мкг/л
НЕОДИМ			
Tb	^{159}Tb	$^{142}Nd^{16}O^1H^+$, $^{143}Nd^{16}O^+$	116,9
Dy^*	^{160}Dy	$^{143}Nd^{16}O^1H^+$, $^{144}Nd^{16}O^+$	533,6
	^{161}Dy	$^{144}Nd^{16}O^1H^+$, $^{145}Nd^{16}O^+$	444,4
	^{162}Dy	$^{145}Nd^{16}O^1H^+$, $^{146}Nd^{16}O^+$	524,6
	^{163}Dy	$^{146}Nd^{16}O^1H^+$	57,7
	^{164}Dy	$^{148}Nd^{16}O^+$	85,8
Ho	^{165}Ho	$^{148}Nd^{16}O^1H^+$	4,9
САМАРИЙ			
Eu	^{151}Eu	$^{150}Sm^1H^+$	2,2
	^{153}Eu	$^{151}Sm^1H^+$	3,3
Ho	^{165}Ho	$^{149}Sm^{16}O^+$, $^{148}Sm^{16}O^1H^+$	47,8
Tm	^{169}Tm	$^{152}Sm^{16}O^1H^+$	18,5
Er^{**}	^{166}Er	$^{150}Sm^{16}O^+$, $^{149}Sm^{16}O^1H^+$	39,2
	^{167}Er	$^{150}Sm^{16}O^1H^+$	9,9
	^{168}Er	$^{152}Sm^{16}O^+$	119,6
	^{170}Er	$^{154}Sm^{16}O^+$	174,6
ЕВРОПИЙ			
Tm	^{169}Tm	$^{153}Eu^{16}O^+$	30,3
ГАДОЛИНИЙ			
Tb	^{159}Tb	$^{158}Gd^1H^+$	0,743
Tm	^{169}Tm	$^{152}Gd^{16}O^1H^+$	0,120
Lu	^{175}Lu	$^{158}Gd^{16}O^1H^+$	12,0
Yb	^{171}Yb	$^{155}Gd^{16}O^+$, $^{1154}Gd^{16}O^1H^+$	264,2
	^{172}Yb	$^{156}Gd^{16}O^+$, $^{155}Gd^{16}O^1H^+$	267,0
	^{173}Yb	$^{157}Gd^{16}O^+$, $^{156}Gd^{16}O^1H^+$	304,1
	^{174}Yb	$^{158}Gd^{16}O^+$, $^{157}Gd^{16}O^1H^+$	216,6
ДИСПРОЗИЙ			
Tb	^{159}Tb	$^{158}Dy^1H^+$	0,065
Ho	^{165}Ho	$^{164}Dy^1H^+$	0,797
Lu	^{175}Lu	$^{158}Dy^{16}O^1H^+$	0,514
Hf	^{176}Hf	$^{160}Dy^{16}O^+$	162,0
	^{177}Hf	$^{160}Dy^{16}O^1H^+$, $^{161}Dy^{16}O^+$	418,8
	^{178}Hf	$^{161}Dy^{16}O^1H^+$, $^{162}Dy^{16}O^+$	394,1
	^{179}Hf	$^{162}Dy^{16}O^1H^+$, $^{163}Dy^{16}O^+$	813,9

Продолжение таблицы 1

Hf	^{180}Hf	$^{164}Dy^{16}O^{+}$	352,9
Ta	^{181}Ta	$^{164}Dy^{16}O^{1}H^{+}$	18,7
ЭРБИЙ			
Ho	^{165}Ho	$^{164}Er^{1}H^{+}$	3,1
Tm	^{169}Tm	$^{168}Er^{1}H^{+}$	0,850
Ta	^{181}Ta	$^{164}Er^{16}O^{1}H^{+}$	0,870
W	^{180}W	$^{164}Er^{16}O^{+}$	12,5
	^{182}W	$^{166}Er^{16}O^{+}$	418,7
	^{183}W	$^{166}Er^{16}O^{1}H^{+}$	643,3
	^{184}W	$^{168}Er^{16}O^{+}$, $^{167}Er^{16}O^{1}H^{+}$	331,9
	^{186}W	$^{170}Er^{16}O^{+}$	181,8
Re	^{185}Re	$^{168}Er^{16}O^{1}H^{+}$	32,9
	^{187}Re	$^{170}Er^{16}O^{1}H^{+}$	10,8
Pb	^{204}Pb	$^{164}Er^{40}Ar^{+}$	0,118
	^{206}Pb	$^{166}Er^{40}Ar^{+}$	0,116
	^{207}Pb	$^{167}Er^{40}Ar^{+}$	0,117
	^{208}Pb	$^{168}Er^{40}Ar^{+}$	0,119

*Изотопы ^{156}Dy (0,056 %) и ^{158}Dy (0,1 %) в исследовании не рассматривались, поскольку они являются изобарами более распространенных изотопов ^{156}Gd (14,8 %) и ^{158}Gd (24,8 %), соответственно.

**Изотопы ^{162}Er (0,14 %) и ^{164}Er (1,61 %) в исследовании не рассматривались, поскольку они являются изобарами более распространенных изотопов ^{162}Dy (25,5 %) и ^{164}Dy (28,2 %), соответственно.

При определении указанных в таблице 1 элементов стандартного разрешения (0,7М-0,8М) квадрупольных масс-спектрометров недостаточно для разделения пиков однозарядных ионов определяемых элементов от мешающих ионов.

Для решения проблемы полиатомных интерференций при определении Tb, Dy и Ho в неодиме, Eu, Ho, Tm, Er в самарии, Tm в европии, а также Tb, Tm, Lu и Yb в гадолинии были проведены дополнительные исследования по использованию двухзарядных ионов определяемых элементов.

Двухзарядные ионы РЗМ (Ln^{2+}) находятся в диапазоне масс 69–88 а.е.м. С использованием квадрупольного масс-спектрометра регистрация большинства Ln^{2+} по целочисленным массам не представляется возможной из-за ионов Kr^{+}, Ar_2^{+} и т.д., всегда присутствующих в масс-спектре. В то же время, как видно из рис. 5, в области m+0,5 фон невелик, что позволяет использовать двухзарядные ионы с массами m+0,5 для определения искомых

элементов. Для регистрации аналитических сигналов масс m+0,5 в диапазоне от 69 а.е.м. до 88 а.е.м. было использовано разрешение 0,4М.

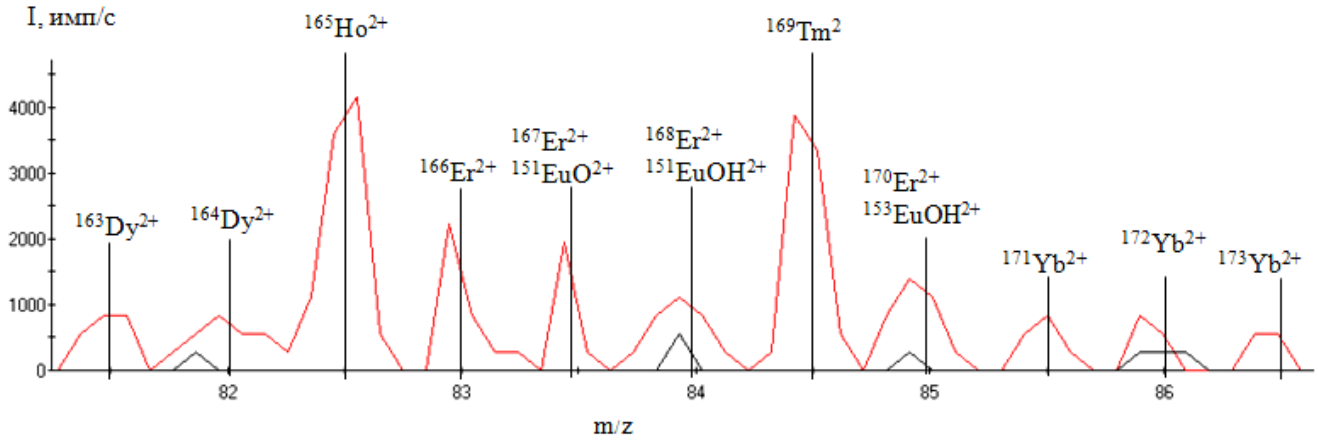

Рис. 5. Масс-спектр растворов, содержащих —— 100 мг/л чистого европия

—— 100 мг/л европия и 50 мкг/л Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Для выбора условий, при которых уровень Ln^{2+}/Ln^{+} определяемых РЗЭ максимален, а уровень LnO^{2+}/LnO^{+} и $LnOH^{2+}/LnOH^{+}$ для элемента-основы минимален, исследовано влияние глубины отбора плазмы (положения горелки относительно самплера), подводимой к плазме мощности и скорости распылительного потока аргона. Для масс-спектрометра X-7 при выбранных условиях работы (глубина отбора плазмы 180 отн. ед., выходная мощность генератора 1250 Вт, расход потока аргона в распылителе 1,05 л/мин) выход двухзарядных ионов РЗЭ составил 2-3 %, выход двухзарядных оксидных и гидроксидных ионов Eu, Sm и Nd не превышал 10^{-3}-10^{-2} %. В этом случае, при анализе растворов, содержащих 100 мг/л элемента-основы, возможно определение ионов $^{165}Ho^{2+}$, $^{169}Tm^{2+}$ и $^{167}Er^{2+}$ в самарии; $^{163}Dy^{2+}$ и $^{165}Ho^{2+}$ в неодиме, а также $^{169}Tm^{2+}$ в европии. В случае с гадолинием, из-за более высокого уровня образования мешающих двухзарядных гидроксидных ионов элемента-основы ($^{158}GdOH^{2+}/^{158}GdOH^{+}$ = 0,2 %) использовать этот прием для определения Yb и Lu не удается.

Оценка пределов обнаружения и пределов определения примесей в РЗМ методом ИСП-МС

Пределы обнаружения, рассчитанные в данной работе по 3S-критерию для 10 параллельных измерений холостого опыта (1 %-ный раствор HNO_3), а также нижние пределы определения представлены в таблице. Расчет пределов определения (нижних границ определяемых содержаний) проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего выбранную концентрацию матричного элемента: для Sc 200 мг/л, для Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er 100 мг/л.

Таблица 2

Пределы обнаружения и пределы определения элементов-примесей в РЗМ

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения, мкг/г	Предел определения, мкг/г							
			Матрица							
			Sc	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
Li	^{7}Li	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	0,80	0,30
Be	^{9}Be	0,02	0,02	0,03	0,12	0,20	0,03	0,03	0,05	0,05
Sc	^{45}Sc	0,02	-	2,0	1,0	1,0	0,50	1,0	2,0	3,0
Ti	^{49}Ti	0,80	2,0	3,0	1,0	2,0	1,0	0,90	1,50	2,0
V	^{51}V	0,40	0,50	0,50	0,50	0,90	2,0	2,0	2,0	1,0
Cr	^{52}Cr	0,60	3,50	0,80	1,0	0,80	0,60	0,70	0,60	1,0
Mn	^{55}Mn	0,20	0,50	0,50	1,0	1,00	0,30	0,50	1,0	0,50
Co	^{59}Co	0,07	0,15	0,10	0,40	0,50	3,0	1,0	0,10	0,10
Ni	^{58}Ni	0,30	0,40	3,0	2,0	2,0	2,0	1,0	5,0	3,0
	^{60}Ni	0,50	-	3,0	2,0	2,0	1,0	1,0	4,0	2,0
Cu	^{63}Cu	0,80	1,75	5,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0
	^{65}Cu	0,70	1,50	4,0	1,0	1,0	0,60	1,0	0,90	4,0
Zn	^{66}Zn	0,30	4,0	1,0	3,0	5,0	2,0	2,0	0,80	1,0
Ga	^{69}Ga	0,03	1,0	0,20	0,70	0,20	2,0	0,45	0,20	0,20
	^{71}Ga	0,02	1,50	0,20	-	0,20	3,5	0,25	0,10	0,10
Ge	^{70}Ge	0,15	0,50	0,50	0,35	1,0	0,30	0,90	0,50	0,60
	^{74}Ge	0,06	0,30	0,10	-	-	0,20	0,10	0,10	0,20
Se	^{77}Se	1,8	-	2,0	3,5	-	9,0	-	4,10	6,0
	^{78}Se	0,7	3,50	2,0	3,0	5,0	3,0	-	-	-
	^{82}Se	2,0	-	6,0	5,0	-	10,8	3,0	-	-
Rb	^{85} Rb	0,10	0,30	0,70	0,20	0,20	0,20	0,30	0,20	-
	^{87} Rb	0,10	-	-	-	-	-	-	-	0,25
Sr	^{86}Sr	0,20	2,5	5,0	1,0	1,0	1,5	3,0	0,50	0,30
	^{88}Sr	0,10	2,0	-	0,20	0,15	0,15	0,15	0,20	0,30

Продолжение таблицы 2

Y	^{89}Y	0,01	0,15	-	0,10	0,60	0,05	0,10	3,0	0,40
Zr	^{90}Zr	0,10	0,50	-	0,30	0,20	0,10	0,10	0,70	0,20
	^{91}Zr	0,20	0,50	1,0	0,50	0,30	0,20	0,20	0,60	0,30
Nb	^{93}Nb	0,01	0,15	0,10	0,08	0,05	0,03	0,03	0,30	0,07
Mo	^{95}Mo	0,10	0,05	0,10	0,10	0,60	0,10	0,15	1,30	0,30
	^{98}Mo	0,10	0,10	0,20	0,15	0,30	0,20	0,20	0,80	0,09
Cd	^{111}Cd	0,06	0,15	2,0	0,05	0,03	0,10	0,10	0,09	0,10
	^{114}Cd	0,08	-	-	0,05	0,10	0,15	0,10	0,10	0,10
In	^{115}In	0,007	0,02	0,30	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03
Sn	^{118}Sn	0,20	0,50	0,40	0,20	0,30	0,75	0,20	0,60	0,30
	^{120}Sn	0,30	0,45	0,30	0,40	0,30	0,70	0,30	0,30	0,30
Sb	^{121}Sb	0,02	0,04	0,20	0,07	0,09	0,09	0,05	0,20	0,05
	^{123}Sb	0,07	0,05	0,40	0,10	0,09	0,10	0,08	0,20	0,07
Te	^{125}Te	0,009	0,15	0,10	0,30	0,20	0,84	0,30	1,0	0,30
	^{126}Te	0,07	0,10	0,10	0,07	0,07	0,14	0,40	1,0	0,09
Cs	^{133}Cs	0,02	0,09	0,10	0,08	0,08	0,02	0,02	0,03	0,09
Ba	^{138}Ba	0,12	0,25	1,0	0,50	0,60	1,0	0,70	0,95	1,0
La	^{139}La	0,08	0,40	1,0	0,30	0,50	0,10	0,20	0,10	0,70
Ce	^{140}Ce	0,01	0,50	0,80	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10	0,30
Pr	^{141}Pr	0,003	0,04	0,20	0,20	0,10	0,02	0,05	0,07	0,20
Nd	^{143}Nd	0,08	-	-	-	14,0	1,0	0,80	0,40	2,0
	^{146}Nd	0,01	0,10	0,40	-	-	0,70	0,10	0,20	1,1
Sm	^{147}Sm	0,005	0,02	0,07	-	-	0,50	0,05	0,20	0,60
	^{149}Sm	0,02	0,03	0,10	-	-	0,80	0,20	0,40	0,50
	^{152}Sm	0,04	0,05	0,10	0,10	-	9,0	-	0,20	0,50
Eu	^{151} Eu	0,009	-	-	-	8,00	-	0,40	0,04	0,25
	^{153}Eu	0,002	0,02	0,10	0,03	14,0	-	-	0,02	0,20
Gd	^{155}Gd	0,05	0,07	0,40	-	-	0,20	-	1,00	1,0
	^{156}Gd	0,09	0,10	0,50	0,60	-	0,33	-	-	2,0
	^{157}Gd	0,009	0,05	0,30	-	15,0	0,22	-	-	1,0
Tb	^{159}Tb	0,002	0,01	0,07	1200,0	7,0	0,10	12,5	0,70	0,30
Dy	^{161}Dy	0,009	0,10	0,30	3660,0	-	0,22	-	-	17,0
	^{162}Dy	0,01	-	-	4400,0	3,0	0,18	-	-	-
	^{163}Dy	0,004	0,05	0,20	570,0	-	0,19	1,0	-	-
Ho	^{165}Ho	0,001	0,02	0,20	48,0	350,0	0,10	0,10	8,0	32,0
Er	^{166}Er	0,002	0,02	0,20	-	740,0	0,50	0,30	0,20	-
	^{167} Er	0,01	0,02	0,20	-	170,0	-	0,40	0,30	-
	^{168} Er	0,01	0,03	0,25	2,50	2110,0	-	1,0	-	-
Tm	^{169}Tm	0,001	0,02	0,10	0,05	130,0	300,0	1,0	0,03	8,8

Окончание таблицы 2

Yb	^{171}Yb	0,01	0,40	0,17	0,25	-	1,0	3650,0	0,20	-
	^{172}Yb	0,004	0,40	0,16	0,20	-	1,0	3630,0	-	5,5
	^{173}Yb	0,02	0,40	0,18	0,25	-	0,10	4100,0	-	-
	^{174}Yb	0,009	0,45	0,19	0,30	1,0	0,05	2980,0	-	-
Lu	^{175}Lu	0,002	0,05	0,09	0,04	0,10	0,02	180,0	5,0	0,15
Hf	^{177}Hf	0,10	0,13	0,20	0,08	0,08	0,10	-	4190,0	0,10
	^{178}Hf	0,10	0,15	0,10	0,09	0,07	0,09	0,50	3940,0	-
Ta	^{181}Ta	0,10	0,10	0,50	0,10	0,08	0,10	0,10	190,0	9,0
W	^{182}W	0,10	0,13	1,0	0,20	0,10	0,15	0,09	2,0	4010,0
	^{184}W	0,06	0,20	1,0	0,20	0,08	0,09	-	1,0	3230,0
	^{186}W	0,10	0,15	1,0	0,20	0,10	0,10	-	1,0	1730,0
Re	^{185}Re	0,03	0,05	0,10	0,09	0,04	-	0,03	0,04	325,0
	^{187}Re	0,02	-	-	-	-	0,03	-	-	-
Tl	^{205}Tl	0,008	0,03	0,20	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,11
Pb	^{208}Pb	0,07	0,50	0,90	0,30	0,30	0,10	0,30	0,40	2,0
Bi	^{209}Bi	0,06	0,02	0,06	0,05	0,10	0,10	0,09	0,30	0,20
Th	^{232}Th	0,007	0,50	0,07	0,05	0,06	0,02	0,03	0,20	0,03
U	^{238}U	0,001	0,04	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,06

В таблице 3 приведены значения пределов определения редкоземельных элементов в неодиме, самарии, европии и гадолинии с использованием двухзарядных ионов, найденные по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего 100 мг/л элемента-основы, а также их сравнение с пределами определения однозарядных ионов РЗП.

Таблица 3

Пределы определения редкоземельных элементов в неодиме, самарии, европии и гадолинии с использованием одно- и двухзарядных ионов

Изотоп определяемого элемента	m/z	Предел определения, мкг/г			
		Матрица			
		Nd	Sm	Eu	Gd
^{163}Dy	81,5	50	-	-	-
	163	570	-	-	-
^{165}Ho	82,5	4,0	2,0	-	-
	165	48	350	-	-
^{169}Tm	84,5	-	0,85	1,7	0,9
	169	-	130	300	1,0
^{167}Er	83,5	-	6,0	-	-
	167	-	170	-	-
^{173}Yb	86,5	-	-	-	1170
	173	-	-	-	4100
^{175}Lu	87,5	-	-	-	400
	175	-	-	-	180

Как видно из таблицы 3, использование сигнала двухзарядных ионов позволяет на 1-2 порядка снизить пределы определения некоторых РЗП в неодиме, самарии, европии и их оксидах.

Экстракционное и экстракционно-хроматографическое концентрирование для определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te в РЗМ и их соединениях

При масс-спектральном анализе РЗМ возникают проблемы определения Hf, Ta и W за счет помех от полиатомных ионов редкоземельного элемента (Dy, Er и др.). Для снижения нижних пределов определения этих элементов, а также снижения погрешностей, обусловленных полиатомными интерференциями и матричным эффектом, в данной работе изучена возможность предварительного отделения тугоплавких металлов от редкоземельной основы. Для этого были найдены условия экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te от макроколичеств РЗМ с использованием триоктилфосфиноксида (ТОФО) в дихлорэтане.

Изучено влияние концентрации HCl в водной фазе на экстракцию Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, Sb и Te от макроколичеств РЗМ 0,1 М раствором ТОФО в дихлорэтане. Увеличение концентрации HCl от 2 М до 6 М приводит к росту коэффициентов распределения (D) для Zr, Nb, Mo, Sb, Te, Hf, Ta, W и Re (рис.6).

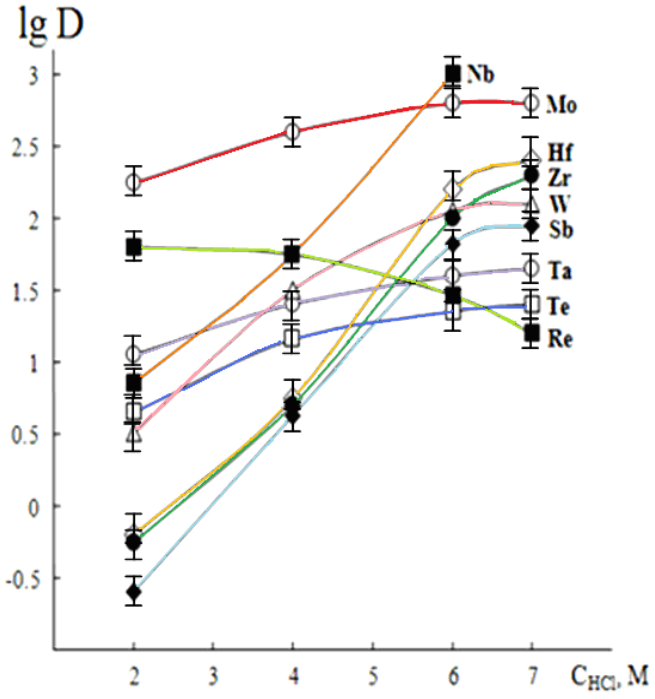

Рис. 6. Влияние концентрации HCl в водной фазе на экстракцию (коэффициент распределения) некоторых элементов 0,1М раствором ТОФО в дихлорэтане. (Исходная концентрация каждого элемента 2 мг/л. Водная фаза также содержит HNO_3 ($7 \cdot 10^{-2}$ М) и следы HF).

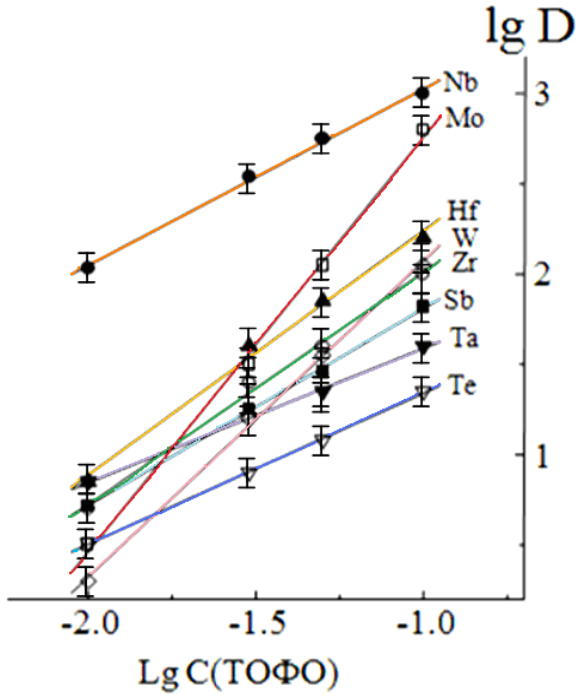

Рис. 7. Влияние концентрации ТОФО в дихлорэтане на экстракцию (коэффициент распределения) некоторых элементов из 6М HCl

Зависимость степени извлечения тугоплавких металлов от концентрации ТОФО в органической фазе представлена на рис. 7. Достаточно полное (> 90%) извлечение всех исследуемых элементов в системе HCl – ТОФО в дихлорэтане наблюдается из раствора 6М HCl и концентрации ТОФО 0,1М. В этих условиях РЗМ практически не извлекаются в органическую фазу. После промывки органической фазы 6М раствором HCl в растворе концентрата содержание редкоземельных элементов не превышает 0,5-1 мг/л и не мешает определению примесных элементов.

В качестве реэкстрагентов были исследованы 0,1М водные растворы HCl, трилона Б, винной, лимонной и щавелевой кислот. Наиболее полный переход определяемых элементов в водную фазу наблюдался при использовании 0,1М раствора щавелевой кислоты (рис. 8).

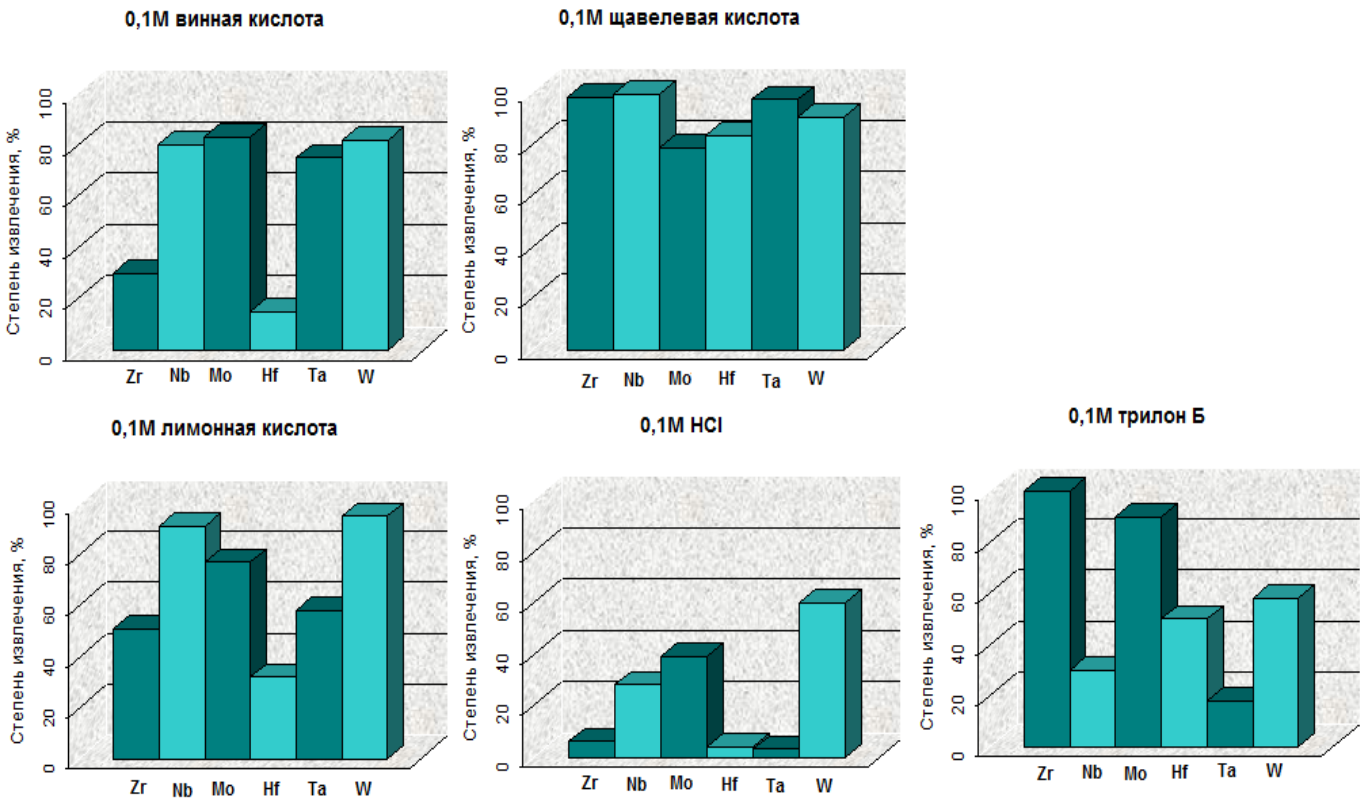

Рис. 8. Реэкстракция Zr, Nb, Mo, Hf, Ta и W из 0,1М раствора ТОФО в дихлорэтане

Для возможной автоматизации процесса отделения искомых элементов, а также с целью исключения загрязнения концентрата примесных элементов элементом-основой на стадии разделения фаз также разработан экстракционно-хроматографический вариант отделения тугоплавких металлов от РЗМ при условиях, аналогичных условиям экстракционного разделения. Химический выход для Zr, Mo, Hf, W и Te составил 94 ± 7 %, а для Nb и Ta 90 ± 5 %. Содержание редкоземельных элементов в области элюирования примесных элементов не превышает 0,2 мг/л.

Разработка методик определения примесей в чистых РЗМ и их соединениях методом ИСП-МС

На основе проведенных исследований разработаны методики масс-спектрального определения РЗП и НРЗП в РЗМ и их соединениях.

Правильность анализа контролировали использованием стандартных образцов состава, метода «введено-найдено», варьирования навески, а также сопоставления с результатами, полученными другими методами анализа.

Прямое ИСП-масс-спектральное определение примесей в РЗМ и их соединениях

Методика масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения примесей в скандии, иттрии и их оксидах

Разработана методика прямого определения Mn, Mo, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Lu, Tm, Hf и U в скандии, иттрии и их оксидах при содержании определяемых элементов на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %. Для учета мешающего влияния редкоземельного элемента-основы выбраны изотопы определяемых элементов, свободные от полиатомных интерференций РЗМ.

Ход анализа. Навеску пробы (металл или оксид) массой 0,1 г растворяют при нагревании в 20 мл азотной кислоты (1:1). После охлаждения полученный раствор переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки деионированной водой. Перед проведением масс-спектрального анализа полученный раствор разбавляют 1%-ной HNO_3 в 5 раз (при анализе скандия и его оксида) или в 10 раз (при анализе иттрия и его оксида).

Контроль правильности разработанной методики проводили с использованием модельных растворов, а также стандартных образцов состава, разработанных в институте Гиредмет (табл. 4).

Таблица 4

Результаты анализа отраслевого стандартного образца оксида иттрия ОСО 48-4-10-85 и стандартного образца предприятия СОП металлического иттрия методом ИСП-МС

Элемент	Концентрация (x ± Δ), массовые доли, %	
	Определено	Аттестованное значение
ОСО оксида иттрия		
Nd	0,0011 ± 0,0001	0,0012 ± 0,0007
Sm	0,000032 ± 0,000008	0,000024 ± 0,000009
Gd	0,00030 ± 0,00004	0,00029 ±0,00002
Tb	0,000012 ± 0,000004	0,000011 ± 0,000004
Dy	0,000028 ± 0,000006	0,000027 ± 0,000009
Ho	0,000066 ± 0,000009	0,000063 ± 0,000015
Tm	0,000055 ± 0,000009	0,000058 ± 0,000013
СОП металлического иттрия		
Mn	0,0014±0,00009	0,0012±0,0002
Ce	0,00032±0,00003	0,0003±0,00002
La	0,00092±0,00006	0,0010±0,0002
Nd	0,0016±0,0001	0,0020±0,0004
Sm	0,00086±0,00005	0,00075±0,00009
Dy	0,00086±0,00005	0,00070±0,00016
Tm	0,000130±0,000009	0,0002±0,00003
Lu	0,000095±0,000008	0,00010±0,000009
Gd	0,0016±0,0001	-

Как видно из таблицы 4, между полученными результатами и аттестованными характеристиками анализируемых проб нет значимого различия.

Разработанная методика позволяет одновременно определять РЗП и НРЗП в чистых скандии, иттрии и их оксидах с высокой чувствительностью и без применения предварительного химического разделения и концентрирования, что способствует расширению круга определяемых элементов, повышению точности и значительно сокращает время проведения анализа.

Методика определения редкоземельных примесей в неодиме, самарии, европии и их оксидах методом ИСП-МС

Разработана методика определения РЗП в неодиме, самарии, европии и их оксидах методом ИСП-МС при их содержании $n \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %. Для определения Dy и Ho в неодиме, Ho, Tm и Er в самарии, а

также Tm в европии предложено использование сигнала их двухзарядных ионов. Определение остальных РЗП осуществлялось по их однозарядным ионам. Для контроля правильности разработанной методики использовали модельные растворы, а также сопоставление с пробами с известным содержанием определяемых элементов. В качестве примера в таблице приведены результаты анализа СОП оксида европия, разработанного в институте Гиредмет (табл.5).

Таблица 5

Результаты анализа СОП оксида европия

Элемент	Концентрация (x ± Δ), массовые доли, %	
	Определено	Аттестованное значение
Sm	0,0020 ± 0,0002	0,0025 ± 0,0006
Gd	0,00090 ± 0,00004	0,0010 ±0,00015
Tb	0,00021 ±0,00004	0,00030 ± 0,00007
Dy	0,00097 ± 0,00004	0,0010 ± 0,00015
Ho	0,00018 ± 0,00001	0,00020 ± 0,00004
Er	0,00043 ± 0,00004	0,00060± 0,00020
Tm	0,00023 ± 0,00007	0,00020 ± 0,00007
Yb	0,00031 ± 0,00003	0,00050± 0,00018
Lu*	0,000041 ± 0,000004	0,000050± 0,000010
* Для контроля правильности использовали метод добавок		

Таким образом, использование сигнала двухзарядных ионов позволяет проводить определение низких содержаний редкоземельных примесей в чистых Nd, Sm, Eu и их оксидах без применения трудоемких операций отделения искомых компонентов с высокой чувствительностью.

Методики химико-масс-спектрального с индуктивно-связанной плазмой определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te в оксиде эрбия, иодиде европия и металлическом диспрозии

Разработаны методики определения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te с использованием предварительного экстракционного или экстракционно-хроматографического концентрирования. Нижние границы определяемых содержаний тугоплавких металлов составили $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ массовых долей, %.

Оценку метрологических характеристик, а также проверку правильности разработанных методик проводили с использованием метода “введено – найдено”, метода варьирования навески, а также сопоставления с результатами, полученными другим методом.

Разработанные методики химико-масс-спектрального определения тугоплавких металлов позволили на 1-4 порядка снизить пределы определения группы тугоплавких металлов по сравнению с прямым определением методом ИСП-МС, а также решить проблемы, связанные с полиатомными интерференциями и матричным эффектом.

Исследование возможностей метода ИСП-АЭС применительно к анализу РЗМ и их соединений

Основным достоинством метода ИСП-АЭС по сравнению с методом ИСП-МС наряду с многоэлементностью и универсальностью, является меньшая зависимость от содержания матричного элемента в анализируемом растворе (до 1-2 % и более). Указанное преимущество делает возможным определение распространенных элементов в РЗМ с требуемыми пределами определения.

В данной работе исследованы возможности современных атомно-эмиссионных спектрометров с полупроводниковым детектором и возможностью дополнительной программной и математической обработки аналитического сигнала для прямого определения распространенных элементов в РЗМ. Выбраны подходящие для определения аналитические линии элементов, исследованы спектральные наложения редкоземельного элемента на выбранные линии и рассчитаны коэффициенты наложения.

Основными критериями выбора аналитических линий определяемых элементов являлось отсутствие наложения линий матричного элемента или возможность их разрешения, а также возможность учета фона в окрестности аналитических линий определяемых элементов. Спектры растворов, содержащих 50-2000 мг/л матричного элемента (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er), сопоставляли со спектром чистых растворов, содержащих 1 мг/л определяемых элементов, что позволило выбрать наиболее подходящие аналитические линии (табл. 6).

Таблица 6

Аналитические линии элементов для анализа различных РЗМ и их оксидов методом ИСП-АЭС

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Интенсивность, отн. ед.	Матрица							
			Sc	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
Na	589.592 (I)	500000	++	++	++	+	+	+	+	++
	588.995 (I)	900000	-	-	-	-	-	-	-	-
	818.326 (I)	49500	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	279.553 (II)	50000000	++	++	-	++	++	++	++	+
	280.270 (II)	15000000	-	-	+	-	-	-	-	-
	285.213 (I)	6000000	-	-	+	-	-	-	-	-
	202.582 (I)	180000	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 6

Al	167.079 (II)	1825000	++	-	++	++	++	++	+	++
	309.271 (I)	600000	-	-	-	-	-	-	-	-
	308.215 (I)	350000	-	-	-	-	-	-	-	-
	396.152 (I)	350000	-	++	-	-	-	-	-	-
	394.401 (I)	250000	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	396.847 (II)	30000000	++	++	-	+	-	-	-	-
	393.366 (II)	70000000	-	-	-	-	++	++	++	-
	422.673 (I)	900000	-	-	-	-	-	-	-	++
	317.933 (II)	300000	-	-	-	-	-	-	-	-
	184.006 (II)	180000	-	-	+	-	-	-	-	-
V	290.882 (II)	1000000	++	++	-	++	-	-	-	-
	290.911 (II)	1000000	-	-	++	-	-	-	-	-
	292.402 (II)	1800000	-	-	++	-	-	-	+	++
	309.311 (II)	2500000	-	-	-	-	-	++	-	-
	310.230 (II)	2000000	-	-	-	-	++	-	-	-
Cr	205.552 (II)	500000	++	++	++	-	-	++	-	-
	267.716 (II)	1000000	-	-	-	-	++	-	+	-
	283.563 (II)	1500000	-	-	-	++	-	-	-	++
	284.325 (II)	1000000	-	-	-	-	-	-	-	-
	357.869 (II)	900000	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	257.610 (II)	10000000	++	++	++	-	-	-	++	-
	259.373 (II)	9000000	-	-	-	++	++	++	-	++
	260.569 (II)	7000000	-	-	-	-	-	-	-	++
	279.482 (I)	1800000	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	239.562 (II)	900000	++	++	-	-	-	-	++	-
	259.940 (II)	2000000	-	-	++	-	++	+	-	+
	238.204 (II)	18000000	-	-	++	-	-	-	-	-
	240.488 (II)	600000	-	-	++	++	++	-	-	-
	259.837 (II)	600000	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	228.616 (II)	1000000	++	++	++	-	-	++	+	-
	238.892 (II)	1000000	-	-	-	++	-	-	-	-
	237.862 (II)	700000	-	-	-	-	-	-	-	++
	230.786 (II)	600000	-	-	++	-	-	-	-	-
	231.160 (II)	500000	-	-	++	-	++	-	-	-
Ni	221.647 (II)	600000	++	++	-	-	-	-	-	-
	231.604 (II)	600000	-	-	-	-	++	++	+	++
	341.476 (I)	300000	-	-	-	-	-	-	-	-
	216.556 (II)	250000	-	-	++	-	-	-	-	-
	232.003 (I)	250000	-	-	-	++	-	-	-	-
Cu	224.700 (II)	1000000	++	-	-	-	-	-	++	+
	219.958 (I)	500000	-	++	++	-	-	-	-	-
	324.754 (I)	5000000	-	-	-	-	+	+	-	-
	327.396 (I)	3000000	-	-	-	-	-	-	-	-
	221.810 (II)	400000	-	-	-	++	-	-	-	-
Zn	202.548 (II)	1000000	++	-	++	++	-	++	-	-
	213.856 (I)	3000000	-	++	-	-	-	-	++	-
	206.200 (II)	900000	-	-	++	-	++	-	-	++
	481.053 (I)	30000	-	-	-	-	-	-	-	-

«++» элемент основы не оказывает значимого влияния
«+» для учета мешающего влияния элемента основы рассчитан коэффициент наложения
«-» элемент основы оказывает значимое влияние

Как видно из таблицы 6, 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 некоторых примесных элементов в Gd, Dy, Er 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.

$$\mathbf{K = C_к / C_{м.э.}},$$

где K - коэффициент наложения, усл. ед.;

$C_к$ – кажущаяся концентрация определяемого элемента, мг/л;

$C_{м.э.}$ – концентрация матричного элемента, мг/л.

В таблице 7 приведены пределы обнаружения и определения примесей в РЗМ методом ИСП-АЭС. Пределы обнаружения, рассчитывали по 3S-критерию для 10 параллельных измерений холостого опыта (10 %-ный раствор HNO_3). Расчет пределов определения проводили по 3S-критерию для 10 параллельных измерений раствора, содержащего 2000 мг/л матричного элемента.

Таблица 7

Пределы обнаружения и определения примесей в РЗМ

Элемент	Предел обнаруже-ния, мкг/г	Предел определения, мкг/г							
		Матрица							
		Sc	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er
Na	1,5	10	6	10	10	20	7,5	8	7,5
Mg	0,2	0,5	1	1,5	0,5	1	1	5	1,5
Al	3	10	7,5	10	10	5	7,5	15	5
Ca	0,5	10	5	10	10	10	2	8	15
V	1	2,5	2,5	1,5	2	1,5	2,5	3,5	2
Cr	0,5	2,5	1	2	5	1	1,5	7,5	2,5
Mn	0,2	0,5	0,5	1,5	0,5	0,5	1	5	3,5
Fe	1,5	10	7,5	5	3,5	3	3	8	2,5
Co	0,5	2,5	5	2	4,5	3	2,5	20	20
Ni	0,5	2,5	5	10	10	10	10	10	2,5
Cu	1	3,5	7,5	2	7	5	4,5	20	2,5
Zn	0,2	10	2,5	2	0,5	1,5	2	3,5	1,5

На основе проведенных исследований разработана методика прямого определения НРЗП в РЗМ с нижними границами диапазона определяемых содержаний $n \cdot 10^{-5}$-10^{-3} массовых долей, %.

Проведенные исследования показали, что сочетание методов ИСП-МС и ИСП-АЭС позволяет не только расширить круг определяемых примесей в РЗМ и их соединениях, но и в рамках одной лаборатории оперативно контролировать правильность анализа. В качестве примера в таблице 8 приведены результаты анализа иттрия.

Таблица 8

Результаты анализа иттрия

Элемент	Концентрация (x ± Δ), массовые доли, %		
	ИСП-АЭС	ИСП-МС	Аттестованное значение
Mg	0,00020±0,00003	-	0,00020±0,00004
Al	0,0100±0,0008	-	0,0095±0,0010
Ca	0,017±0,001	-	0,018±0,002
Cr	0,0029±0,0004	-	0,0030±0,0005
Mn	0,0013±0,0001	0,0014±0,00009	0,0012±0,0002
Ti	-	0,00095±0,00005	0,00080±0,00009
Fe	0,0129±0,0006	-	0,0120±0,0010
Ni	0,036 ±0,001	0,035±0,001	-
Cu	0,0078 ± 0,0007	0,0071±0,0004	-
Ce	-	0,00032±0,00001	0,00030±0,00002
La	-	0,00092±0,00006	0,0010±0,0002
Nd	-	0,0015±0,0001	0,0020±0,0004
Sm	-	0,00086±0,00005	0,00075±0,00009
Dy	-	0,00086±0,00005	0,00070±0,00016
Er	-	0,028 ±0,002	0,030 ±0,001
Ho	-	0,021 ± 0,001	0,020 ± 0,001
Tm	-	0,000130±0,000009	0,00020±0,00003
Lu	-	0,000095±0,000006	0,00010±0,000009
Gd	-	0,0016±0,0001	0,0015 ± 0,0004

Отсутствие значимых различий результатов и хорошие метрологические характеристики подтверждают эффективность применения разработанных методов для определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ и их соединениях.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы возможности метода ИСП-МС для определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) и их соединениях. Изучено и количественно оценено влияние редкоземельной основы на определение элементов-примесей. Установлены нижние границы количественного определения примесей в прямом, без предварительного отделения основы, варианте. Нижние границы определения большинства примесных элементов при отсутствии спектральных интерференций составили 10^{-6}-10^{-4} массовых долей, %.

2. Для решения проблемы спектральных интерференций при определении Dy и Ho в неодиме, Ho, Tm и Er в самарии, Tm в европии методом ИСП-МС с использованием квадрупольных масс-спектрометров разработан способ, основанный на измерении сигнала двухзарядных ионов определяемых элементов. Показано, что использование двухзарядных ионов позволяет на 1-2 порядка снизить пределы определения некоторых РЗП в неодиме, самарии, европии и их оксидах без применения химического разделения и концентрирования.

3. Предложен и разработан способ экстракционного и экстракционно-хроматографического отделения Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te от макроколичеств РЗМ. Для отделения примесных элементов использовали их экстракцию 0,1М раствором триоктилфосфиноксида в дихлорэтане из солянокислых сред (6М HCl) с реэкстракцией 0,1М раствором щавелевой кислоты. Показано, что степень извлечения тугоплавких металлов в указанных условиях составляет не менее 90 %. Использование химического отделения позволяет на 1-4 порядка снизить нижние границы диапазонов определяемых содержаний этих элементов методом ИСП-МС.

4. Исследованы аналитические возможности метода ИСП-АЭС для прямого, без предварительного отделения основы, определения нередкоземельных примесей в РЗМ (Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) и их оксидах. Исследовано влияние РЗ-основы и выбраны подходящие для прямого определения

аналитические линии НРЗП. Для учета помех от матричного элемента и снижения нижних границ определяемых содержаний 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 рассчитаны коэффициенты наложений матричного элемента.

5. Разработаны методики прямого ИСП-МС ($n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %) и ИСП-АЭС ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$ массовых долей, %), а также химико-масс-спектрального ($n \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ массовых долей, %) определения примесей в РЗМ и их соединениях. Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета и Аналитического сертификационного испытательного центра ИПТМ РАН.

Основное содержание диссертации изложено в следующих опубликованных работах:

1. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. - т. 76 - № 11. - с. 20-26.

2. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Оценка бюджета неопределенности при анализе иттрия и его оксида с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. «Измерительная техника». 2011. - № 9. - с. 69-72.

3. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой: особенности применения в аналитическом контроле редкоземельных металлов и их оксидов. Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием, 2009 - Краснодар. – с. 232.

4. Жерноклеева К.В., Семенова М.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Тезисы докладов Съезда аналитиков России «Аналитическая химия - новые методы и возможности», 2010 – Москва. – с. 109.

5. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Карандашев В.К., Туранов А.Н. Применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для контроля чистоты редкоземельных металлов и их соединений. Тезисы докладов Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности

национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 2010 – Москва. - с. 71-79.

6. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Совместное применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для контроля чистоты РЗМ и их оксидов. Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции и VI Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». 2011 - Нижний Новгород. – с. 61-62.

7. Жерноклеева К.В., Карандашев В.К., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Исследование аналитических возможностей метода химико-масс-спектрального определения тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, 2011 – Краснодар. – с. 112.

Благодарность

Автор приносит свою благодарность канд. хим. наук В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН) и канд. техн. наук В.Б. Барановской (Гиредмет) за неоценимую помощь в процессе выполнения данной работы при постановке задачи, проведении исследований и обсуждении результатов