



Анализ следовых содержаний редкоземельных элементов в редкоземельной матрице с использованием ИСП ОЭС высокого разрешения.

Dr. Matthieu Chausseau, Dr. Alice Stankova, HORIBA Jobin Yvon, 16-18 rue du canal, 91165 Longjumeau Cedex, France,

Благодаря своей способности легко отдавать и принимать электроны, редкоземельные элементы (РЗЭ) незаменимы в производстве электронных, оптических, магнитных и каталитических компонентов. От iPod'ов до каталитических преобразователей, от ветрогенераторов до компьютерных дисководов и гибридных электрических транспортных средств – применение редкоземельных элементов распространено повсеместно и имеет решающее значение, как в повседневной жизни, так и в передовых областях научных исследований по всему миру.

Большинство редкоземельных ресурсов Земли расположены в Китае, но потребность в редкоземельных ресурсах существует в Бразилии, Австралии, Канаде, Южной Африке и США. Отходы электронной промышленности потенциально являются альтернативным источником РЗЭ.

В РЗ рудах содержатся более 14 редкоземельных элементов и иттрия. После извлечения и переработки, РЗЭ материалы необходимо проанализировать для оценки чистоты полученных продуктов.

Анализ методом оптической спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП – ОЭС).

ИСП – ОЭС наиболее подходящий метод для анализа микросодержаний редкоземельных элементов в одноименных матрицах. Преимуществами метода ИСП – ОЭС в сравнении с альтернативными методами анализа являются скорость анализа, возможность измерить все элементы в одном анализе и устойчивость к высоким содержаниям макрокомпонентов в пробе. Для анализа РЗЭ требуется ИСП спектрометр с высоким спектральным разрешением, так как РЗ элементы обладают достаточно богатым спектром эмиссии.

Аналитические матрицы РЗЭ

В этой работе, изучены образцы проб трёх редкоземельных матриц с различным составом микропримесей.

Матрица №1: Ce₂O нитрат (500 г/л) – анализ La₂O₃

Матрица №2: Gd₂O₃ нитрат (100 г/л) – анализ Tm₂O₃, Yb₂O₃ и Lu₂O₃

Матрица №3: Ce₂O нитрат (200 г/л) – анализ Ca, Na и K

Инструмент

В этом исследовании, для достижения наилучшего спектрального разрешения спектров РЗ элементов использован спектрометр с ИСП ULTIMA 2 (Рис.1). Характеристики и рабочие параметры спектрометра ULTIMA 2 приведены в таблицах 1-3.



Рис1: ULTIMA 2 ИСП – ОЭС высокого разрешения.

Таблица 1. Характеристики спектрометра с ИСП Ultima 2

Оптическая схема	
Фокусное расстояние	
Дифракционная решетка	Сдвоенная решетка 4340 шт/мм в диапазоне 430-800 нм 2400 шт/мм в диапазоне 430-800 нм
Спектральное разрешение	<5 пм в диапазоне 120-430 нм <11 в диапазоне 430-800 нм
ВЧ-генератор	40.68 МГц твердотельный, с водяным охлаждением
Положение горелки	Вертикальное с радиальным обзором (Полный обзор плазмы)*

* Полный обзор плазмы: наблюдение всей аналитической зоны (НАЗ) в плазме для обеспечения наилучшей чувствительности метода и минимизации матричных эффектов.

Таблица 2. Система подачи растворов

Распылитель	Концентрический распылитель 0.8 л/мин при 2.8 бар
Распылительная камера	Циклонного типа
Расход раствора пробы	1 мл/мин
Внутренний диаметр инжектора	3 мм

Таблица 3. Параметры измерения

Режим съемки	Высота пика (Max)
Количество точек	1
Время интеграции сигнала	1 мл/мин
Входная щель	10 или 20 мкм
Выходная щель	15 или 80 мкм

Спектрометр ULTIMA 2 обладает вариативным разрешением благодаря возможности выбора щелей разного размера. Таким образом, влияние спектрального разрешения на анализ может быть изучено и установлена оптимальная комбинация щелей. Измерения проводились в режиме Max (по высоте пика), чтобы минимизировать возможность интерференционных наложений от близлежащих матричных линий.

Выбор спектральных линий

Наиболее критичным шагом для анализа РЗЭ в матрице РЗЭ является выбор длины волны. Фактически, для такой матрицы может иметь место масса спектральных интерференций, большинство спектральных линий не приведено в таблицах. Накопленный многолетний опыт HORIBA Scientific в анализе РЗЭ позволяет нам выбрать адекватную длину волны благодаря таблице, которую мы разработали специально для этого приложения. Длины волн, используемые в методе, приведены в таблице ниже.

Таблица 4. Спектральные линии элементов

Матрица №1	La 333,749 нм
Матрица №2	Tm 313,126 нм, Yb 289,138 нм, Lu 261,542 нм
Матрица №3	Ca 396,847 нм, Na 588,995, K 769,696 нм

Стратегия градуировки спектрометра

Поскольку более чистых реактивов для имитации матричных растворов, чем анализируемые пробы не существуют фактически, для градуировки спектрометра был использован метод стандартных добавок. Следует избегать внешней градуировки спектрометра т.к. различия в составе между искусственными стандартными растворами и реальными растворами при изучении микросодержаний приобретает особо важное значение и может повлиять на результаты анализа. Для проведения анализа, матричные растворы проб №1 и №2 были разбавлены до концентрации 20 г/л, а раствор №3 до 100 г/л. Концентрации добавок определены из ожидаемого известного содержания в анализируемых растворах и приведены в таблице ниже.

Таблица 5. Стандартные добавки

	Добавка 1	Добавка 2
La (Матрица №1)	20 ppm (0,4 мг/л)	40 ppm (0,8 мг/л)
Tm, Yb, Lu (Матрица 2)	5 ppm (0,1 мг/л)	10 ppm (0,2 мг/л)
Ca, Na, K (Матрица 3)	25 ppm (0,1 мг/л)	50 ppm (5 мг/л)

Анализ разрешения

Для настройки параметров аналитического метода необходимо выбрать оптимальную комбинацию щелей. Спектральный профиль линии лантана с длиной волны 333.749 нм матричного раствора №1 со стандартной добавкой 2 сняты в режиме высокого разрешения с

комбинацией щелей 10/15 мкм и в режиме низкого разрешения 20/80 мкм

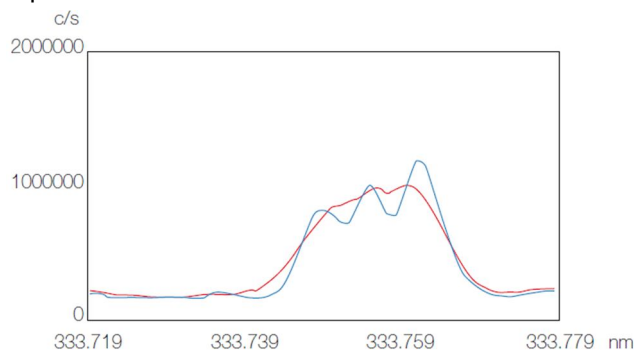


Рис 2:Профили линий La 333.749 со стандартной добавкой 2 матрицы №1. Красный: комбинация щелей 20/80 мкм (измеренное разрешение 7.8 пм), синий: комбинация щелей 10/15 мкм (измеренное разрешение 3.8 пм)

При измерении лантана с низким разрешением, анализ невозможен из-за спектральных помех от линий Се. С высоким разрешением можно выделить пик La 333.749 нм от матричного дуплета Се.

Для обеспечения высокой точности, выбрана комбинация щелей 10/15 мкм для всех длин волн редкоземельных элементов.

Детализация спектра образцов с добавками в режиме «Профиль» выполнена для всех анализируемых растворов. На рисунке 3 отображаются профили, полученные для La 333.749 нм, на рисунке 4 профили пиков Lu 261.542 нм.

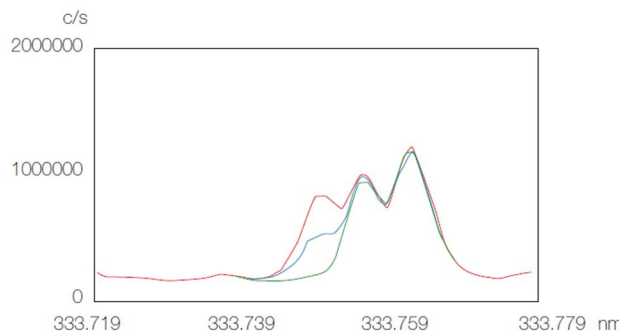


Рис. 3. Профили пика La 333,749 нм Матрицы 1 (зеленый профиль), с добавкой 1 (20 ppm – синий) и добавкой 2 (40 ppm – красный) с комбинацией щелей 10/15.

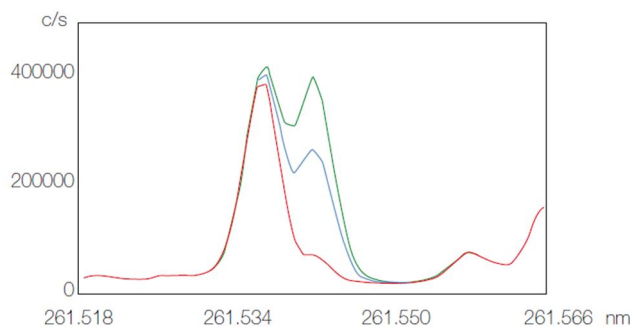


Рисунок 4. Профиль пика Lu 261.542 нм матричного раствора 2 (красный), с добавкой 1 (5 ppm- синий) и с добавкой 2 (10 ppm-зеленый). Щели 10/15 мкм.

Как видно из рисунков 3 и 4, спектрального разрешения спектрометра достаточно для выделения пиков аналита от матричных пиков.

Стабильность анализа

Для обеспечения достоверности результатов анализа низких содержаний РЗ на фоне высоких содержаний (от 20 до 100 г/л) ИСП спектрометр должен демонстрировать стабильность сигнала на протяжении нескольких часов. Вертикальное расположение горелки и 3 мм внутренний диаметр инжектора, совместно с модулем оболочного газа, разработанного и запатентованного HORIBA Scientific, позволяют добиться непревзойденной стабильности в анализе такого рода образцов.

Тест долгосрочной стабильности проводился на основе измерения интенсивности сигнала матричного раствора 1 с добавкой, в течение 3-х часов и матричного раствора 2 в течение 90 минут. Стабильность сигнала матричных растворов 1 и 2, демонстрируется на рисунках 5 и 6, соответственно.

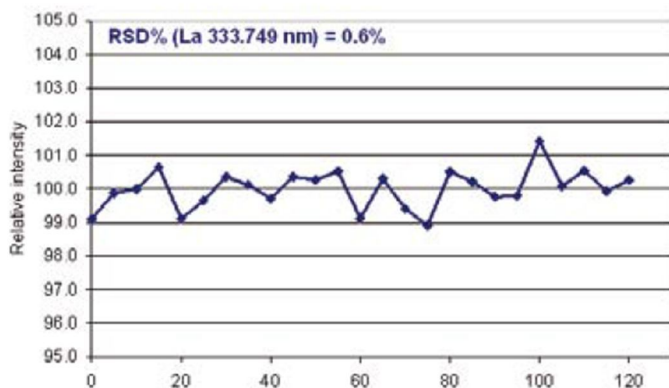


Рис.5. Стабильность сигнала La 333.749 в матрице №1 на протяжении 3 часов.

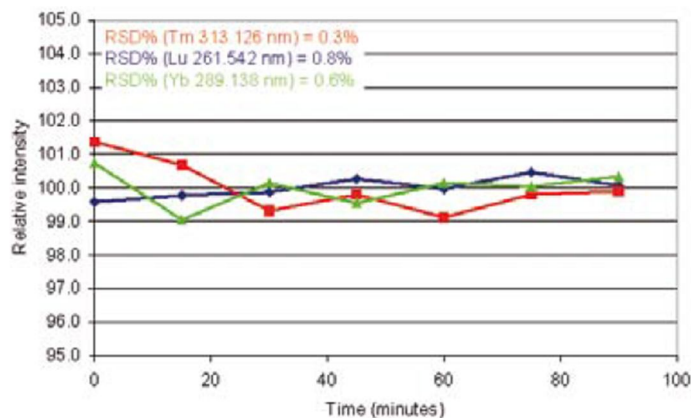


Рисунок 6. Стабильность сигнала Tm 313.126, Lu 261,542, Yb 289.138, в матрице №1 на протяжении 90 минут.

Стабильность сигнала в матричных растворах 1 и 2 идентична стабильности сигнала в анализе водных растворов, однозначно доказывая стабильность параметров плазменного источника ИСП спектрометра Ultima 2.

Эксклюзивный дистрибьютор в РФ и странах СНГ:

ЗАО «Найтек Инструментс»

т/ф. +7 495 661-0681

nytek@nytek.ru

www.nytek.ru

Результаты

Результаты анализа приведены в таблицах ниже. В миллионных долях (ppm) приведены результаты для оригинальных образцов, для разбавленных растворов в мкг/л. Для растворов Матрицы №1 и №2, проанализировано два разных раствора, один без добавки, второй с добавкой. Обратите внимание, образец с добавкой взят из другой партии образцов, этим объясняется вариации в сходимости. Цель стандартной добавки - убедиться в способности спектрометра детектировать ультранизкие содержания.

Таблица 6. Результаты анализа Матрицы №1 (Содержание Ce_2O_3 – 20 г/л).

	Измеренное значение	Ожидаемое значение
La 333.749nm	3 ppm (59 мкг/л)	≤ 3 ppm
La 333.749nm с добавкой	4.6 ppm (90 мкг/л)	≤ 3 ppm, затем добавили 1 ppm (20мкг/л)

Таблица 7. Результаты анализа Матрицы №2 (Содержание Gd_2O_3 – 20г/л)

	Измеренное значение	Ожидаемое значение
Lu 261.542nm	0.3 ppm (5.9 мкг/л)	≤ 3 ppm
Lu 261.542nm с добавкой	1.4 ppm (27 мкг/л)	3 ppm, затем добавили 1 ppm(20мкг/л)
Tm313.126nm	0.4 ppm (8.4 мкг/л)	≤ 1 млн-
Tm313.126nm с добавкой	1.4 ppm (28мкг/л)	1 ppmзатем добавили 1 ppm(20мкг/л)
Yb 289.138nm	0.5 ppm (8.2 мкг/л)	≤ 3 ppm
Yb 289.138nm с добавкой	1.4 ppm (23,9 мкг/л)	3 ppmзатем добавили 1 ppm(20мкг/л)

Таблица 8. Результаты анализа Матрицы №3 (Содержания Ce_2O_3 – 20г/л)

	Измеренное значение	Ожидаемое значение
Ca 396.847nm	2.1 ppm (206 мкг/л)	≤ 2 ppm
Na 588.995nm	1.4 ppm (138 мкг/л)	
K 769.896	0.6 ppm (56 мкг/л)	

Полученные данные прекрасно согласуются с ожидаемыми значениями. Сходимость между образцами с добавкой и без неё, близки к 100%, даже в образцах из разных партий проб.

Заключение

Следовой анализ РЗЭ является не простой задачей из-за богатого эмиссионного спектра этих элементов. Тем не менее, использование спектрометра с ИСП высокого разрешения HORIBA Scientific ULTIMA 2 с непревзойденным спектральным разрешением <5 пм в диапазоне длин волн от 120-430 нм помогает добиться высоких аналитических результатов в такого рода матрицах.

Полученные данные профилей пиков, долгосрочная стабильность аналитического сигнала – эти данные подтверждают, что спектрометр ULTIMA 2 является идеальным инструментом для анализа микропримесей РЗ в широком спектре приложений от извлечения, переработки и стандартных исследовательских задач до высокотехнологичных научно-исследовательских производств.

