ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 76, № 12, с. 1077–1088

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.42,543.51

АНАЛИЗ ОКСИДА ЦЕРИЯ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫМ И АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДАМИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2021 г. Н. А. Короткова[a], К. В. Петрова[a], *, В. Б. Барановская[a]

[a] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Ленинский просп., 31, стр. 1, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: gkv007@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.
После доработки 08.06.2021 г.
Принята к публикации 09.06.2021 г.

Разработаны методики многоэлементного анализа оксида церия высокой чистоты для изготовления люминофоров и оптических материалов с использованием масс-спектрометрии (**МС-ИСП**) и атомно-эмиссионной спектрометрии (**АЭС-ИСП**) с индуктивно связанной плазмой. Приведены результаты поиска и применения “устойчивых” настроек масс-спектрометра применительно к определению Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, РЗЭ в оксиде церия (скорость распылительного потока, скорость подачи образца в распылитель, глубина отбора плазмы, потенциал на линзе-экстракторе), позволяющих снизить влияние матрицы и, следовательно, использовать для анализа более концентрированные растворы. Оценено влияние матричного элемента при прямом анализе оксида церия методом АЭС-ИСП. Показаны преимущества комбинирования масс-спектрального и атомно-эмиссионного методов, позволяющие расширить круг определяемых элементов и повысить надежность анализа. В частности, применение метода АЭС-ИСП позволяет определять низкие содержания тербия в оксиде церия (предел определения тербия методом АЭС-ИСП составляет 1×10^{-4} мас. %), а также снизить пределы определения Fe и Pr в 4–5 раз по сравнению с методом МС-ИСП. Пределы определения целевых компонентов (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, РЗЭ) в оксиде церия методами МС-ИСП и АЭС-ИСП лежат в интервале $n \times 10^{-6}$ – $n \times 10^{-4}$ мас. %.

Ключевые слова: анализ церия, оксид церия высокой чистоты для изготовления люминофоров и оптических материалов, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

DOI: 10.31857/S0044450221120069

Редкоземельные металлы (**РЗМ**) находят применение во многих высокотехнологичных областях [1–4]. При этом большое значение имеет их химическая чистота. Так, при изготовлении люминофоров и оптических материалов используют оксид церия CeO_2 высокой чистоты (содержание основного вещества должно составлять не менее 99.99%) [5–7]. Критическими примесями в оксиде церия для люминофоров и оптических материалов являются окрашенные ионы Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, а также редкоземельные примеси, содержание которых не должно превышать 5×10^{-5}–1×10^{-3} мас. %. Для обеспечения требований к целевой чистоте оксида церия необходимо использовать высокочувствительные, многоэлементные и точные методы анализа.

В последние годы наиболее востребованными для анализа чистых и высокочистых РЗМ являются методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**) [8–12]. Следует отметить, что число доступных отечественных и зарубежных публикаций, посвященных анализу церия и его соединений, невелико [13–15]. Кроме того, большинство работ в этой области посвящено способам определения только редкоземельных примесей, которые включают трудоемкие операции разделения и концентрирования. В то же время для обеспечения требований к чистоте оксида церия необходимо контролировать содержание и других элементов.

Цель данной работы – исследование и комбинирование методов МС-ИСП и АЭС-ИСП, что позволит выявить их потенциальные возможности и ограничения и при совместном применении решить задачу определения целевых компонентов (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, а также РЗМ) в ок-

сиде церия с высокими чувствительностью и точностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Для анализа методом МС-ИСП применяли квадрупольный масс-спектрометр XSeries II (Thermo Scientific, США) с охлаждаемой до 3°C конической распылительной камерой и распылителем SeaSpray. Измерения проводили частично при стандартных настройках масс-спектрометра: выходная мощность генератора 1300 Вт, вспомогательный поток 0.80 л/мин, плазмообразующий поток 13 л/мин, глубина плазмоотбора 100 усл. ед., расход потока аргона через распылитель 0.80 л/мин, скорость подачи образца 50 об/мин, потенциал на линзе-экстракторе –150 В. Влияние глубины плазмоотбора, расхода потока аргона через распылитель, скорости подачи образца, потенциала на линзе-экстракторе исследовали дополнительно. При всех настройках уровень оксидных ионов BaO^+/Ba^+ был меньше 3%, уровень двухзарядных ионов Ba^{++}/Ba^+ меньше 1.5%.

Для анализа методом АЭС-ИСП применяли атомно-эмиссионный спектрометр ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Для достижения максимальной чувствительности измерения проводили в режиме аксиального обзора плазмы. Анализ методом АЭС-ИСП осуществляли при следующих настройках: выходная мощность генератора 1100 Вт, распылительный поток 0.60 л/мин, вспомогательный поток 0.35 л/мин, охлаждающий поток 10 л/мин, скорость перистальтического насоса 60 об/мин.

Реактивы и материалы. Использовали многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства High-Purity Standards (США), азотную кислоту ос. ч. по ГОСТ 11125, фтористоводородную кислоту ос. ч. “27-5” ТУ 2612-007-66853262-2010, деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см. Рабочие растворы готовили из стандартных растворов последовательным разбавлением 2%-ной HNO_3 с добавлением HF. Использовали одноразовые пробирки из полипропилена объемом 15 и 50 мл производства Corning (США), мерные колбы по ГОСТ 1770-74, стаканы стеклянные по ГОСТ 25336 и т.д.

Методика разложения образцов оксида церия. К навеске 0.1 г приливали 1–2 мл дистиллированной воды, перемешивали и оставляли на 2–3 мин. Затем приливали 25 мкл плавиковой кислоты (HF) и 5–6 мл азотной кислоты. Полученную смесь нагревали при 90°C в течение 10 мин. После охлаждения полученный раствор разбавляли до объема 100 мл деионизованной водой. Перед проведением анализа методом МС-ИСП полученный раствор разбавляли в 2 раза. Для анализа методом АЭС-ИСП использовали исходный раствор без разбавления.

Изложенный вариант разложения образцов ориентирован на пробы оксида церия, не подвергнутые предварительной термической обработке (прокаливанию). Следует отметить, что концентрация HF в анализируемом растворе с учетом коэффициентов разбавления составляла 0.025 и 0.012% для АЭС-ИСП и МС-ИСП-анализа соответственно, что соответствует каталитическим количествам [16]. Эти концентрации достаточно низкие, чтобы не влиять на аналитические характеристики используемых методов при определении целевых примесных элементов в оксиде церия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий анализа оксида церия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Анализ методом МС-ИСП включает не только масс-спектральное измерение, но и операции растворения, разбавления и при необходимости концентрирования или разделения элементов. Таким образом, чтобы реализовать потенциальные возможности этого метода, необходимо четко и тщательно осуществить стадии, предшествующие масс-спектральному определению. При этом чистота используемых реактивов в значительной степени влияет на пределы обнаружения и определения элементов. Следует отметить, что используемые в данной работе отечественные кислоты (азотная и плавиковая) марки ос. ч. характеризуются содержанием Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn на уровне не более $n \times 10^{-6}$% и поэтому пригодны для определения целевых примесей в оксиде церия с требуемой чувствительностью. Кроме того, для учета содержания определяемых элементов в реактивах одновременно с приготовлением растворов анализируемой пробы готовили растворы контрольного опыта: выполняли все операции без добавления анализируемой пробы.

Два основных ограничения метода МС-ИСП на стадии измерения – это матричный эффект и спектральные интерференции.

Матричный эффект при анализе РЗМ и их соединений выражается в подавлении сигнала ионов определяемого элемента (аналита) с увеличением концентрации матричного элемента [17, 18]. На рис. 1 представлена зависимость интенсивности сигналов элементов Be, Mg, Cu, In, Ba, Tl, Pb, Th от концентрации матричного элемента церия в растворе при стандартных условиях работы масс-спектрометра. Как видно, присутствие церия в анализируемом растворе в концентрации выше 100 мг/л приводит к подавлению аналитических сигналов выбранных элементов. Для рас-

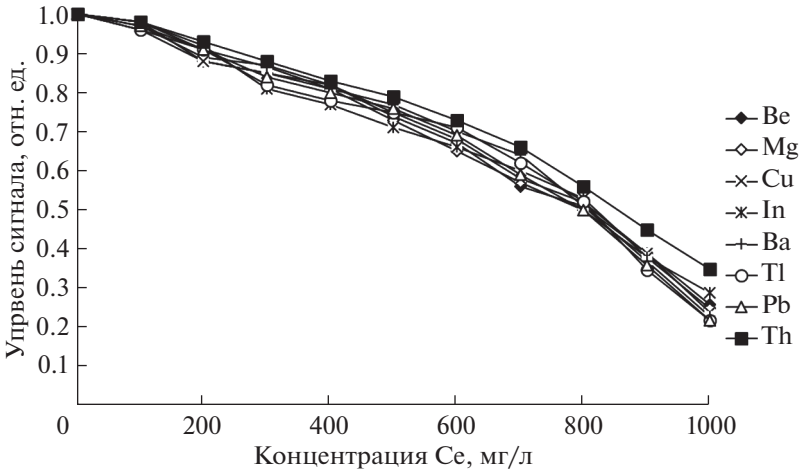

Рис. 1. Влияние концентрации церия в растворе на интенсивность сигналов аналитов в методе МС-ИСП.

творов с концентрацией матричного элемента 100 мг/л подавление сигналов большинства элементов не превышает 1–8%. Для растворов с концентрацией матричного элемента 1000 мг/л подавление сигналов некоторых элементов достигает 65–78%. Однако разбавление до уровня 100 мг/л основного элемента негативно сказывается на пределах определения примесных элементов. Как известно, толерантность масс-спектрометра к содержанию матричного компонента в пробе можно повысить, варьируя настройки системы ввода образца и источника ионизации [19–23]. В связи с этим важным этапом данной работы было изучение рабочих параметров масс-спектрометра применительно к анализу оксида церия – “устойчивых” настроек.

Исследовали влияние ряда параметров (расстояние между горелкой и самплером (глубина плазмоотбора), скорость подачи образца в распылитель, скорость потока аргона через распылитель, а также напряжение на линзе-экстракторе) на величину матричного эффекта от церия и уровень подавления сигналов ионов аналитов. Мощность плазмы во всех экспериментах составляла 1300 Вт. В экспериментах по выбору условий использовали растворы, содержащие 10 мкг/л Li, Co, In, Ba и U, и 500 мг/л Ce (рис. 2–5). Элементы выбирали таким образом, чтобы охарактеризовать всю массовую шкалу. Сигнал от полученных растворов сравнивали с сигналом чистого раствора (2%-ная HNO_3), содержащего 10 мкг/л определяемых элементов. Величину матричного эффекта рассчитывали как I_i/I_0, где I_i – интенсивность сигнала изотопа аналита в растворе с матричным элементом (500 мкг/мл Ce), I_0 – интенсивность сигнала изотопа в чистом азотнокислом растворе без матричного элемента.

На рис. 2 приведены данные по влиянию скорости распылительного потока на величину матричного эффекта. Влияние расхода газа в распылителе рассматривали в диапазоне 0.6–1.0 мл/мин. При скорости распылительного потока выше 1.0 мл/мин наблюдается заметное повышение уровня сигнала оксидных и двухзарядных ионов (BaO^+/Ba^+ и Ba^{++}/Ba^+) до 5%. Максимальная интенсивность сигналов ионов-аналитов в отсутствие матричного элемента наблюдается при расходе газа в распылителе 0.80 мл/мин. При скорости распылительного потока ниже 0.80 мл/мин наблюдали значительное снижение уровня сигналов определяемых элементов (до 85% при скорости 0.6 мл/мин). В присутствии матричного элемента подавление сигнала большинства определяемых элементов минимально при величине распылительного потока 0.90 мл/мин, поэтому дальнейшие эксперименты проводили при этом значении.

На рис. 3 приведены данные по влиянию глубины плазмоотбора на величину матричного эффекта в растворе, содержащем 500 мг/л церия. Интенсивность сигналов ионов-аналитов в отсутствие матричного элемента максимальна при глубине плазмоотбора 100 усл. ед. Увеличение расстояния между горелкой и пробоотборным конусом приводит к снижению интенсивности сигналов ионов-аналитов как в присутствии, так и в отсутствие матричного элемента (рис. 3). Увеличение глубины плазмоотбора до 500 усл. ед. приводит к снижению интенсивности сигналов определяемых элементов на 70–80% для растворов без матрицы. Дальнейшие эксперименты проводили при глубине плазмоотбора 100 усл. ед.

На рис. 4 приведены данные по влиянию потенциала на линзе-экстракторе на величину матричного эффекта в растворе, содержащего 500 мг/л Ce. В отсутствие матричного элемента максимальная интенсивность сигнала ионов-аналитов наблю-

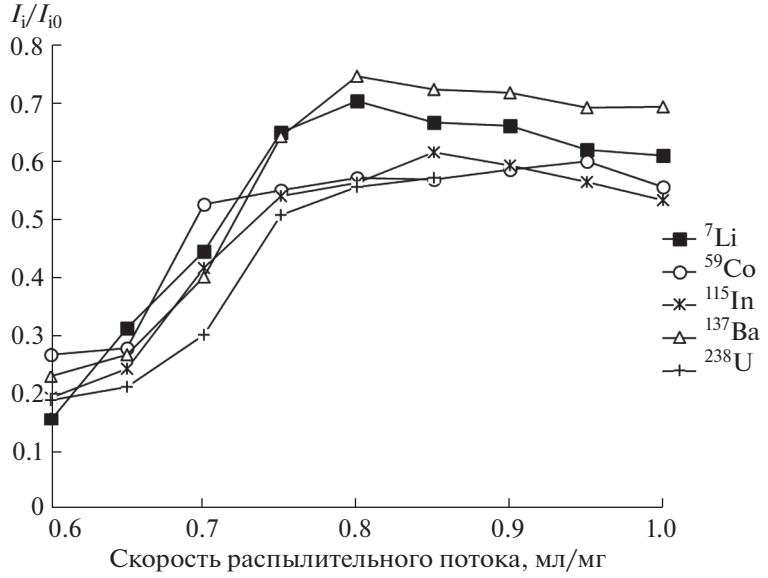

Рис. 2. Влияние скорости распылительного потока на величину матричного эффекта в растворе, содержащем 500 мг/л церия.

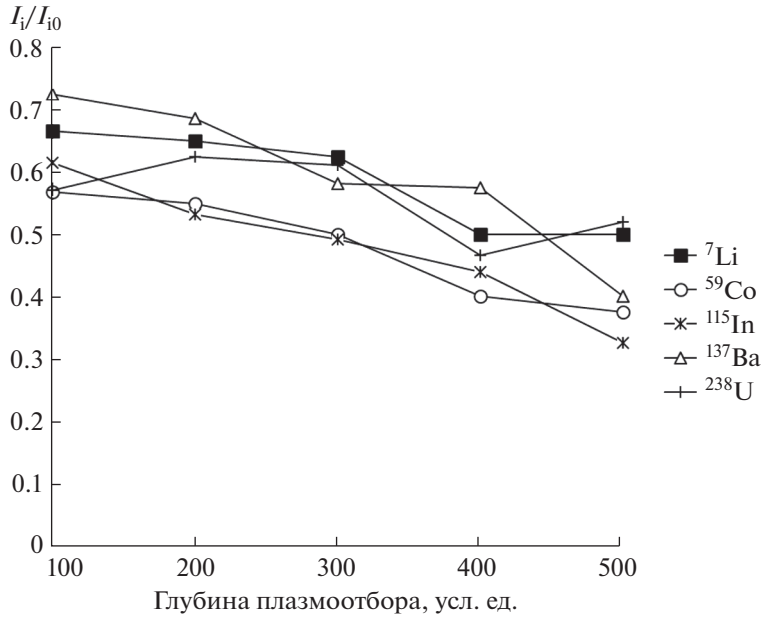

Рис. 3. Влияние глубины плазмоотбора на величину матричного эффекта в растворе, содержащем 500 мг/л церия.

далась при потенциале –150 В. В присутствии 500 мг/л Ce при снижении напряжения на линзе-экстракторе до –200 В наблюдается повышение значения I_i/I_0 до 0.74–0.95 отн. ед., однако, при дальнейшем снижении потенциала уровень сигнала определяемых элементов снижается. Дальнейшие измерения осуществляли при значении потенциала на линзе-экстракторе –200 В.

На рис. 5 приведены данные по влиянию скорости подачи образца на величину матричного эффекта. Скорость подачи образца 50 об/мин соответствует максимальной интенсивности сигналов аналитов в растворе без матричного элемента. Как видно из рис. 5, снижение скорости подачи образца от 50 до 30 об/мин незначительно влияет на уровень сигнала определяемых ионов, однако при уменьшении скорости подачи до 20–25 об/мин отношение I_i/I_0 повышается до 0.70–0.88 отн. ед. Интенсивности сигналов ионов аналитов при скорости 20 об/мин снижаются всего

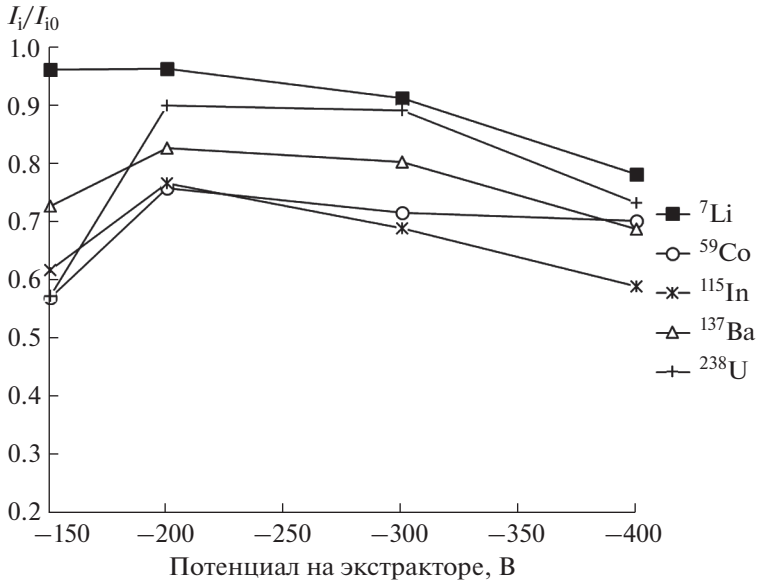

Рис. 4. Влияние потенциала на линзе-экстракторе на величину матричного эффекта в растворе, содержащем 500 мг/л церия.

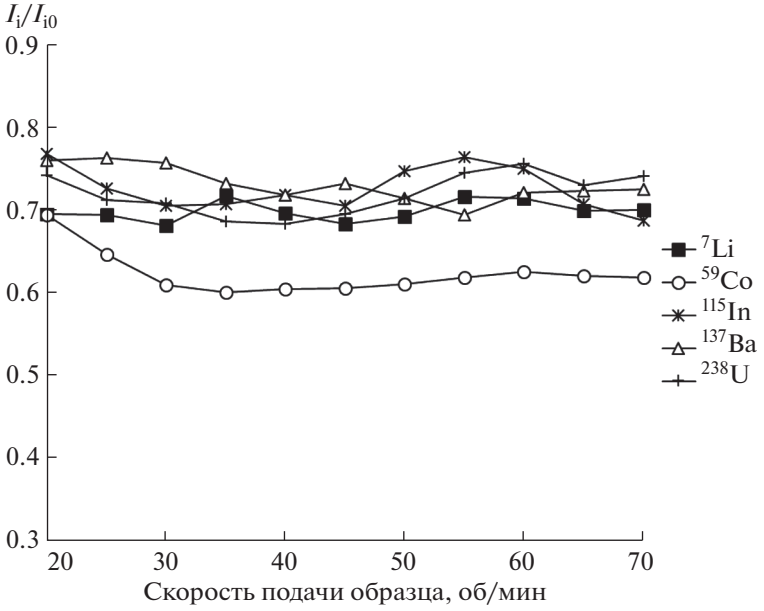

Рис. 5. Влияние скорости подачи образца на величину матричного эффекта в растворе, содержащем 500 мг/л церия.

на 5–10% для раствора без матрицы и на 9–21% для растворов, содержащих 500 мг/л Ce. Дальнейшие измерения осуществляли при скорости подачи образца 20 об/мин.

В табл. 1 приведены пределы обнаружения и определения целевых элементов в оксиде церия методом МС-ИСП. Пределы обнаружения рассчитывали по 3*s*-критерию для 10 параллельных измерений холостого опыта (2%-ная HNO_3 с добавлением HF). Пределы определения приведены для матрицы, содержащей 500 мг/л Ce при "устойчивых" настройках масс-спектрометра. Для учета матричного эффекта в анализируемые растворы добавляли 15 мкг/л In и Re в качестве внутренних стандартов. Как видно из табл. 1, для большинства примесных элементов пределы определения находятся в диапазоне от 0.02 до 1.5 мкг/л.

Серьезной проблемой при анализе церия и его соединений методом МС-ИСП являются спектральные интерференции, которые приводят к

Таблица 1. Пределы обнаружения и определения элементов в оксиде церия методом МС-ИСП

Элемент	Изотоп	Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения**, мкг/л	Спектральные интерференции
V	^{51}V	0.03	0.1	–
Cr	^{52}Cr	0.02	0.1	–
	^{53}Cr	0.04	0.2	–
Mn	^{55}Mn	0.01	0.05	–
Fe	^{54}Fe	0.5	10.3*	$^{38}Ar^{16}O^+$, $^{40}Ar^{14}N^+$
	^{57}Fe	0.8	10.5	$^{40}Ar^{16}O^1H^+$
Co	^{59}Co	0.002	0.06	–
Ni	^{58}Ni	0.03	0.1	–
	^{60}Ni	0.02	0.6	–
	^{62}Ni	0.05	0.4	–
Cu	^{63}Cu	0.02	0.1	–
	^{65}Cu	0.04	0.1	–
Y	^{89}Y	0.004	0.03	–
La	^{139}La	0.006	0.2	–
Pr	^{141}Pr	0.001	10.6*	$^{140}Ce^1H^+$
Nd	^{143}Nd	0.04	7.2*	$^{142}Ce^1H^+$
	^{145}Nd	0.02	0.1	–
	^{146}Nd	0.001	0.2	–
Sm	^{147}Sm	0.002	0.03	–
	^{149}Sm	0.001	0.3*	$^{136}Ce^{13}C^+$
	^{152}Sm	0.04	315*	$^{136}Ce^{16}O^+$, $^{138}Ce^{14}N^+$, $^{140}Ce^{12}C^+$
	^{154}Sm	0.05	495*	$^{138}Ce^{16}O^+$, $^{140}Ce^{14}N^+$, $^{142}Ce^{12}C^+$
Eu	^{151}Eu	0.001	0.02	–
	^{153}Eu	0.003	9.2*	$^{136}Ce^{16}O^1H^+$, $^{138}Ce^{13}C^+$, $^{138}Ce^{15}N^+$, $^{140}Ce^{13}C^+$
Gd	^{155}Gd	0.002	5.2*	$^{138}Ce^{16}O^1H^+$ $^{140}Ce^{15}N^+$
	^{156}Gd	0.01	30460*	$^{140}Ce^{16}O^+$, $^{142}Ce^{14}N^+$
	^{157}Gd	0.002	16850*	$^{140}Ce^{16}O^1H^+$, $^{142}Ce^{15}N^+$
	^{158}Gd	0.02	3980*	$^{142}Ce^{16}O^+$
	^{160}Gd	0.003	1.2*	$^{142}Ce^{18}O^+$, $^{142}Ce^{17}O^1H^+$
Tb	^{159}Tb	0.001	345*	$^{142}Ce^{16}O^1H^+$
Dy	^{161}Dy	0.003	0.2	–
	^{162}Dy	0.01	0.1	–
	^{163}Dy	0.002	0.08	–
	^{164}Dy	0.02	0.06	–
Ho	^{165}Ho	0.002	0.03	–
Er	^{166}Er	0.002	0.1	–
	^{167}Er	0.001	0.05	–
	^{168}Er	0.003	0.06	–
Tm	^{169}Tm	0.001	0.02	–
Yb	^{171}Yb	0.006	0.07	–
	^{172}Yb	0.007	0.8	–
	^{173}Yb	0.005	1.5	–
	^{174}Yb	0.005	1.0	–
Lu	^{175}Lu	0.005	0.07	–

*Приведена кажущаяся концентрация, соответствующая сигналу на определяемой массе (*m/z*) при анализе раствора, содержащего 500 мкг/мл церия. **Глубина плазмоотбора 100 усл. ед., расход потока аргона через распылитель 0.90 л/мин, скорость подачи образца 20 об/мин, потенциал на линзе-экстракторе –200 В.

уменьшению круга определяемых элементов и увеличению их пределов определения. Как видно из табл. 1, при определении Sm, Eu, Nd, Gd, Pr, Tb в церии наблюдаются спектральные интерференции от полиатомных ионов, образованных элементом основы (церием). В таких случаях в табл. 1 приведены кажущиеся концентрации, соответствующие сигналу на определяемой массе (m/z), полученному при анализе раствора, содержащего 500 мкг/мл Ce. При этом в случае Eu, Sm, Nd, Gd удается выбрать изотопы, свободные от значимых полиатомных интерференций церия (^{151}Eu, ^{147}Sm, ^{145}Nd, ^{146}Nd, ^{160}Gd соответственно). Пределы определения этих элементов составляют 0.02–1.2 мкг/л, что достаточно для анализа оксида церия, используемого для изготовления люминофоров и оптических материалов. Наибольшую сложность при анализе оксида церия методом МС-ИСП представляет определение низких содержаний моноизотопных Pr и Tb. Так, определению ^{141}Pr мешают спектральные помехи, обусловленные наличием гидридных полиатомных ионов ^{140}Ce^{1}H, а также присутствием "хвоста" соседнего интенсивного пика ^{140}Ce. Определение ^{159}Tb затруднено в связи с наличием гидроксидных помех от матричного элемента ^{142}Ce^{16}O^{1}H.

В настоящее время для решения проблемы спектральных интерференций при анализе РЗМ и их соединений используют ряд приемов. Это – предварительное химическое отделение и концентрирование примесных элементов [13–15], использование систем десольватации, применение газонаполненных реакционно-столкновительных ячеек [24]. Однако стадия предварительного отделения трудоемка и мало пригодна для рутинного анализа. Эффективным способом подавления полиатомных наложений является применение газонаполненных реакционно-столкновительных ячеек [24]. Однако следует учесть, что не все современные масс-спектрометры оснащены таким блоком. Кроме того, они эффективны для подавления оксидных и гидроксидных полиатомных ионов и не решают проблему помех от гидридных ионов, а также от "хвостов" соседнего интенсивного пика элемента-основы (в случае определения празеодима в оксиде церия).

В данной работе для определения Pr и Tb в оксиде церия, а также с целью контроля правильности определения других примесных элементов исследовали возможности альтернативного метода АЭС-ИСП.

Выбор аналитических линий примесных элементов и оценка матричного эффекта методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Основной проблемой при анализе соединений церия методом АЭС-ИСП является чрезвычайная сложность эмиссионных спектров элемента-основы, что усложняет процедуру выбора аналитических линий определяемых элементов. При выборе аналитических линий использовали раствор, содержащий 1000 мг/л церия, а также чистые растворы, содержащие 1–50 мкг/л определяемых элементов. Основными критериями при выборе аналитических линий определяемых элементов являлись отсутствие наложения линий матричного элемента или возможность их разрешения, а также возможность учета фона в окрестности аналитической линии определяемого элемента. В табл. 2 представлены выбранные аналитические линии, а также пределы обнаружения и определения примесных элементов в оксиде церия. Следует отметить, что выбранные линии ориентированы на анализ чистого оксида церия. В случае высокого содержания железа в пробе при определении празеодима (если концентрация железа превышает концентрацию празеодима в 10–1000 раз) рекомендуется вводить дополнительную поправку в связи со спектральным наложением линии Fe I 410.074 нм на линию Pr II 410.072 нм.

Достоинством метода АЭС-ИСП по сравнению с методом МС-ИСП является менее выраженная зависимость от содержания матричного элемента в анализируемом растворе. Однако при анализе реальных проб необходимо оценить концентрацию матричного элемента, оптимальную для определения целевых элементов с требуемой чувствительностью и без предварительного разбавления. Для оценки матричного эффекта при анализе оксида церия методом АЭС-ИСП использовали растворы, содержащие 50 мг/л определяемых элементов и 500–3000 мг/л Ce. В качестве примера на рис. 6 представлена зависимость интенсивности сигналов V, Cu, Cr, Mn, Eu, Tb от концентрации церия в анализируемом растворе. Как видно, значимое подавление сигналов большинства определяемых элементов наблюдается при концентрации церия в анализируемом растворе выше 1000 мг/л. Так, при концентрации матричного элемента 3000 мг/л подавление сигналов некоторых аналитов достигает 30%. Чтобы устранить матричный эффект, для построения градуировочных зависимостей использовали растворы (10, 50 и 200 мкг/л определяемых элементов), содержащие, как и исследуемая проба, 1000 мг/л основного компонента (церия).

Оценка показателей качества результатов анализа. Правильность анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП контролировали методом введено–найдено с использованием растворов, содержащих 0.1, 1, 5, 10, 50 мкг/л Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn и РЗМ, а также анализом образца оксида церия. Растворы для метода введено–найдено готовили из стандартных растворов последовательным разбавлением 2%-ной HNO_3 с добавлением HF. Содержание церия в анализируемом растворе составляло 500 мг/л для метода МС-ИСП и

Таблица 2. Аналитические линии, пределы обнаружения и определения элементов в оксиде церия методом АЭС-ИСП

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность	Предел обнаружения*, мкг/л	Предел определения**, мкг/л
Tb	332.440	300000 (II)	0.6	1
Gd	310.050	500000 (II)	0.5	3
Ho	345.600	2500000 (II)	0.2	2
Er	326.478	1200000 (II)	0.7	1.5
Yb	289.138	3000000 (II)	0.6	5
Lu	261.542	2000000 (II)	0.1	2
Pr	410.072	90000 (II)	0.5	4
Fe	263.105	100000 (II)	0.5	5
Ni	220.671	90000 (II)	0.6	5.5
Co	238.892	1000000 (II)	0.3	1.5
Cu	324.754	5000000 (I)	0.6	5
V	290.882	1000000 (II)	0.6	2
Mn	257.610	10000000 (II)	0.1	3.5
Cr	267.716	2000000 (II)	0.3	2
Eu	290.668	500000 (II)	0.5	2
Dy	340.780	300000 (II)	0.4	4
La	261.034	180000 (II)	0.5	6

* Пределы обнаружения найдены по 3*s*-критерию для 10 параллельных измерений холостого опыта (2%-ная HNO_3 с добавлением HF). **Пределы определения рассчитывали для раствора, содержащего 1000 мг/л церия.

1000 мг/л для метода АЭС-ИСП. При МС-ИСП-измерениях для учета матричного влияния использовали два внутренних стандарта – In и Re (содержание внутреннего стандарта в анализируемых растворах составляло 15 мкг/л). Полученные результаты приведены в табл. 3. Результаты анализа образца оксида церия методами МС-ИСП и АЭС-ИСП приведены в табл. 4. Как видно, комбинирование двух спектральных методов (МС-ИСП и АЭС-ИСП) позволяет одновременно определять целевые примесные элементы в чистом оксиде церия с высокой чувствительностью и без применения предварительного химического разделения и концентрирования. В частности, при-

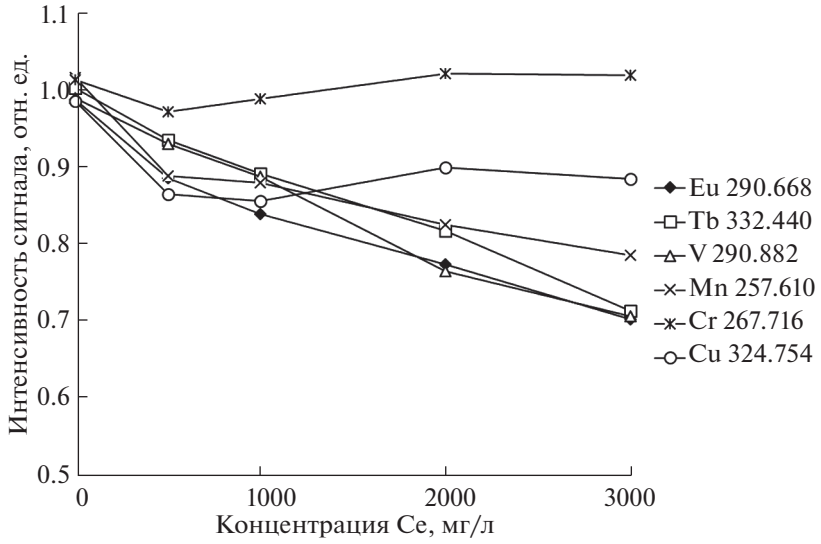

Рис. 6. Влияние концентрации церия в растворе на интенсивность сигналов аналитов в методе АЭС-ИСП.

Таблица 3. Результаты определения целевых аналитов способом введено–найдено в растворах CeO_2 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	ИСП-МС		ИСП-АЭС*	
	введено, $x \pm \Delta$, мкг/л	найдено, $x \pm \Delta$, мкг/л	введено, $x \pm \Delta$, мкг/л	найдено, $x \pm \Delta$, мкг/л
V	0.1 ± 0.0025	0.098 ± 0.004	5 ± 0.0025	5.8 ± 0.8
	1 ± 0.025	1.02 ± 0.02	10 ± 0.025	10.1 ± 0.9
	50 ± 0.5	50.07 ± 0.05	50 ± 0.5	49.7 ± 1.1
Cr	0.1 ± 0.0025	0.108 ± 0.009	5 ± 0.0025	5.5 ± 0.6
	1 ± 0.025	1.05 ± 0.05	10 ± 0.025	10.31 ± 0.6
	50 ± 0.5	50.32 ± 0.20	50 ± 0.5	49.6 ± 0.4
Mn	0.1 ± 0.0025	0.101 ± 0.004	5 ± 0.0025	4.8 ± 0.8
	1 ± 0.025	1.02 ± 0.02	10 ± 0.025	9.6 ± 0.4
	50 ± 0.5	49.85 ± 0.15	50 ± 0.5	49.5 ± 0.5
Fe	0.1 ± 0.0025	<ПО* (10.3)	5 ± 0.0025	5.05 ± 1,9
	1 ± 0.025	<ПО (10.3)	10 ± 0.025	9.89 ± 1.8
	50 ± 0.5	50.09 ± 0.10	50 ± 0.5	50.8 ± 1.8
Co	0.1 ± 0.0025	0.101 ± 0.006	5 ± 0.0025	5.04 ± 0.2
	1 ± 0.025	1.06 ± 0.07	10 ± 0.025	9.6 ± 0.4
	50 ± 0.5	50.01 ± 0.05	50 ± 0.5	49.5 ± 0.6
Ni	0.1 ± 0.0025	0.11 ± 0.01	5 ± 0.0025	<ПО (5.5)
	1 ± 0.025	1.07 ± 0.06	10 ± 0.025	10.6 ± 1.4
	50 ± 0.5	50.01 ± 0.04	50 ± 0.5	49.9 ± 1.2
Cu	0.1 ± 0.0025	0.101 ± 0.002	5 ± 0.0025	5.4 ± 0.4
	1 ± 0.025	1.03 ± 0.04	10 ± 0.025	10.5 ± 0.6
	50 ± 0.5	50.05 ± 0.06	50 ± 0.5	49.5 ± 0.8
Y**	0.1 ± 0.0025	0.102 ± 0.03		
	1 ± 0.025	1.04 ± 0.05	–	–
	50 ± 0.5	50.10 ± 0.07		
La	0.1 ± 0.0025	0.099 ± 0.010	5 ± 0.0025	<ПО (6)
	1 ± 0.025	1.08 ± 0.09	10 ± 0.025	11.8 ± 1.9
	50 ± 0.5	50.31 ± 0.15	50 ± 0.5	50.3 ± 1.9
Pr	0.1 ± 0.0025	<ПО (10.6)	5 ± 0.0025	5.4 ±1.0
	1 ± 0.025	<ПО (10.6)	10 ± 0.025	11.67 ± 1.8
	50 ± 0.5	50.06 ± 0.09	50 ± 0.5	49.6 ± 2.1
Nd**	0.1 ± 0.0025	0.102 ± 0.06		
	1 ± 0.025	1.01 ± 0.03	–	–
	50 ± 0.5	50.25 ± 0.10		
Sm**	0.1 ± 0.0025	0.106 ± 0.006		
	1 ± 0.025	1.02 ± 0.03	–	–
	50 ± 0.5	50.04 ± 0.06		
Eu	0.1 ± 0.0025	0.108 ± 0.009	5 ± 0.0025	4.8 ± 0.9
	1 ± 0.025	1.04 ± 0.05	10 ± 0.025	10.7 ± 0.95
	50 ± 0.5	50.60 ± 0.35	50 ± 0.5	49.2 ± 1.2
Gd	0.1 ± 0.0025	<ПО (1.2)	5 ± 0.0025	4.8 ± 0.9
	1 ± 0.025	<ПО (1.2)	10 ± 0.025	10.8 ± 0.8
	50 ± 0.5	50.76 ± 0.40	50 ± 0.5	49.8 ± 0.9

Таблица 3. Окончание

Элемент	ИСП-МС		ИСП-АЭС*	
	введено, $x \pm \Delta$, мкг/л	найдено, $x \pm \Delta$, мкг/л	введено, $x \pm \Delta$, мкг/л	найдено, $x \pm \Delta$, мкг/л
Tb	0.1 ± 0.0025	<ПО (345)	5 ± 0.0025	4.96 ± 0.4
	1 ± 0.025	<ПО (345)	10 ± 0.025	10.5 ± 0.8
	50 ± 0.5	95.02 ± 0.08	50 ± 0.5	49.7 ± 0.8
Dy	0.1 ± 0.0025	0.1 ± 0.04	5 ± 0.0025	4.8 ± 0.9
	1 ± 0.025	1.02 ± 0.03	10 ± 0.025	10.9 ± 0.9
	50 ± 0.5	49.82 ± 0.18	50 ± 0.5	50.2 ± 1.1
Ho	0.1 ± 0.0025	0.104 ± 0.005	5 ± 0.0025	4.6 ± 0.4
	1 ± 0.025	1.04 ± 0.06	10 ± 0.025	9.6 ± 0.4
	50 ± 0.5	49.84 ± 0.10	50 ± 0.5	49.4 ± 0.6
Er	0.1 ± 0.0025	0.103 ± 0.004	5 ± 0.0025	5.4 ± 0.6
	1 ± 0.025	1.04± 0.06	10 ± 0.025	10.0 ± 0.8
	50 ± 0.5	50.03 ± 0.05	50 ± 0.5	49.20 ± 1.2
Tm**	0.1 ± 0.0025	0.102 ± 0.005		
	1 ± 0.025	1.02 ± 0.03	–	–
	50 ± 0.5	49.93 ± 0.07		
Yb	0.1 ± 0.002	0.11 ± 0.01	5 ± 0.0025	5.03 ± 0.6
	1 ± 0.025	1.04 ± 0.04	10 ± 0.025	10.2 ± 0.2
	50 ± 0.5	50.09 ± 0.15	50 ± 0.5	49.39 ± 0.8
Lu	0.1 ± 0.0025	0.105 ± 0.005	5 ± 0.0025	5.1 ± 0.2
	1 ± 0.025	1.04 ± 0.05	10 ± 0.025	9.8 ± 0.2
	50 ± 0.5	50.15 ± 0.28	50 ± 0.5	49.7 ± 0.4

* Предел обнаружения. ** Y, Sm, Tm, Nd методом АЭС-ИСП не определяли в связи с наличием спектральных интерференций от матричного элемента.

влечение метода АЭС-ИСП позволяет определять низкие содержания тербия в оксиде церия (пределы определения тербия методом АЭС-ИСП составляют 1×10^{-4} мас. %), а также снизить пределы определения Fe и Pr в 4–5 раз. Это способствует расширению круга определяемых элементов, повышению точности и значительно сокращает продолжительность анализа.

* * *

Исследовано влияние матричного элемента и выбраны аналитические линии и изотопы для прямого определения примесных элементов (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn, а также РЗМ) в оксиде церия методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Благодаря оптимизации настроек масс-спектрометра удалось улучшить аналитические характеристики при определении целевых компонентов в оксиде церия для изготовления люминофоров и оптических материалов. В частности, уменьшение матричного влияния позволило использовать для анализа более концентрированные растворы (содержащие 500 мг/л матричного элемента) и снизить пределы определения большинства примесных элементов в оксиде церия по сравнению с таковыми при стандартных настройках масс-спектрометра. Для решения проблемы спектральных интерференций при определении Pr и Tb в оксиде церия, а также с целью контроля правильности определения других примесных элементов предложено применение альтернативного метода АЭС-ИСП. Пределы определения Tb и Pr методом АЭС-ИСП составили 1×10^{-4} и 3×10^{-4} мас. % соответственно. Кроме того, привлечение метода АЭС-ИСП позволило снизить пределы определения железа в оксиде церия в четыре раза по сравнению с методом МС-ИСП. Пределы определения для МС-ИСП и АЭС-ИСП лежат в диапазоне от $n \times 10^{-6}$ до $n \times 10^{-4}$ мас. %, что позволяет определять целевые компоненты в оксиде церия с требуемой чувствительностью. Таким образом, сочетание методов МС-ИСП и АЭС-ИСП позволяет не только расширить номенклатуру определяемых примесей в РЗМ и их соединениях, но и в рамках одной лаборатории оперативно контролировать правильность анализа.

Таблица 4. Результаты ($x \pm \Delta$, мкг/г) анализа проб оксида церия методами МС-ИСП и АЭС-ИСП ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	ИСП-МС		ИСП-АЭС	
	проба 1	проба 2	проба 1	проба 2
V	0.35 ± 0.01	<0.25	<1	<1
Cr	4.81 ± 0.12	3.76 ± 0.13	4.8 ± 0.2	3.8 ± 0.2
Fe	<ПО (20.6)	<ПО (20.6)	10.2 ± 1.5	21.7 ± 0.98
Mn	0.12 ± 0.04	0.17 ± 0.03	<3.5	<3.5
Ni	0.07 ± 0.02	0.12 ± 0.02	<5.5	<5.5
Co	0.01 ± 0.01	0.21 ± 0.01	<1.5	<1.5
Cu	0.35 ± 0.02	1.17 ± 0.02	<5	<5
Y	0.89 ± 0.02	3.13 ± 0.02	–	–
La	1.41 ± 0.3	41.04 ± 0.3	<6	38.1 ± 3.1
Pr	23.27 ± 0.6	175.6 ± 0.6	24.1 ± 2.1	173.8 ± 3.2
Nd	0.63 ± 0.07	14.70 ± 0.08	–	–
Sm	0.07 ± 0.02	2.19 ± 0.02	–	–
Eu	0.03 ± 0.05	0.32 ± 0.05	<2	<2
Gd	2.81 ± 0.4	3.43 ± 0.40	<3	3.5 ± 1.4
Tb	<ПО (690)	<ПО (690)	9.86 ± 0.75	61.7 ± 1.8
Dy	0.36 ± 0.01	0.60 ± 0.02	<4	<4
Ho	0.03 ± 0.01	0.46 ± 0.01	<2	<2
Er	0.75 ± 0.02	1.27 ± 0.02	<1.5	<1.5
Tm	<ПО (0.04)	0.5 ± 0.02	–	–
Yb	0.81 ± 0.02	2.82 ± 0.02	<5	<5
Lu	0.26 ± 0.02	1.89 ± 0.02	<2	<2

* Y, Sm, Tm, Nd методом ИСП-АЭС не определяли в связи с наличием спектральных интерференций от матричного элемента.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А.* Современные тенденции использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов // Цветные металлы. 2020. № 11. С. 54. (*Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A.* Current trends in the use of rare earth metals and their compounds in metallurgy and production of optical materials // Tsvetnye Metally. 2020. № 11. P. 54.)
2. *Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А.* Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2020. № 6. С. 4. (*Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A.* Actual trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials: A review // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2021. V. 62. № 1. P. 10.)
3. *Kanna R.R., Sakthipandi K., Seeni S.M. Maraikkayar M.A., Lenin N.* Doping effect of rare earth (lanthanum, neodymium and gadolinium) ions on structural, optical, dielectric and magnetic properties of copper nanoferrites // J. Rare Earths. 2018. V. 36. P. 1299.
4. *Oliveira A., Hneda M.L., Fernandez-Outon L.E., Barros de Sousa E.M., Ardisson J.D.* Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 17920.
5. *Wu Q., He Z., Huang Q., Zhao Q., Zhou J.* The electronic structure, site occupancy and luminescent properties of Ce^{3+} activated $Li_2Ca_2Si_2O_7$ blue phosphor // Ceramics Int. 2020. V. 46. № 4. P. 4511.
6. *Li Q., Cheng L., Zhang W., Xie J., Zhang X.* Luminescence properties and energy transfer investigations of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $NaCaGaSi_2O_7$ phosphors // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 150. P. 175.
7. *Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Vasil'ev A.* Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 139. P. 109.
8. *Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Дружинин Р.А.* Разработка методик количественного анализа празеодима с использованием атомно-эмиссионной и

масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Полифункциональные химические материалы и технологии. Материалы Международной научной конференции / Под ред. Слижова Ю.Г., 2019. С. 181.

9. *Цыганкова А.Р., Лундовская О.В., Сапрыкин А.И.* Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 2. С. 185.
10. *Yin J., Hu B., He M., Jiang Z.* Micro-sampling, high sensitivity ETV-ICP-MS method for the determination of trace rare earth impurities in high purity lanthanum oxide // Atom. spectrosc. 2005. V. 26. № 5. P. 197.
11. *Daskalova N., Velichkov S., Krasnobaeva N., Slavova P.* Spectral interferences in the determination of traces of scandium, yttrium and rare earth elements in "pure" rare earth matrices by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – I. Cerium, neodymium and lanthanum matrices // Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc. 1992. V. 47. № 14. P. 1595.
12. *Zhang A., Liu X., Zhang W.* Determination of rare earth impurities in high purity europium oxide by inductively coupled plasma-mass spectrometry and evaluation of concentration values for europium oxide standard material // Eur. J. Mass Spectrom. 2004. V. 10. № 4. P. 589.
13. *Herzig C., Frank J., Opitz A.K., Fleig J., Limbeck A.* Quantitative analysis of gadolinium doped cerium oxide thin films via online-LASIL-ICP-OES // J. Anal. Atom. Spectrom. 2019. V. 34. P. 2333.
14. *Bing Li, Yan Zhang, Ming Yin.* Determination of trace amounts of rare earth elements in high-purity cerium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by solvent extraction // Analyst. 1997. V. 122. № 6. P. 543.
15. *Shuai Qin, Hu Bin, Qin Yongchao, Ruth Wanjau, Jiang Zucheng.* Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexylhydrogen 2-ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase // J. Anal. Atom. Spectrom. 2000. V. 15. № 10. P. 1413.
16. *Florent Lemont, Alizée Barbier.* Kinetics and mechanism of the reduction-dissolution of cerium oxide catalyzed by fluoride ions in hydrochloric acid solution // Hydrometallurgy. 2019. V. 183. P. 193.
17. *Agatemor C., Beauchemin D.* Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 706. № 1. P. 66.
18. *Olivares J.A., Houk R.S.* Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 1. P. 20.
19. *Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Хвостиков В.А., Куцева Н.К., Пирогова С.В.* Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 5. С. 5. (*Karandashev V.K., Leikin A.Yu., Khvostikov V.A., Kutseva N.K., Pirogova S.V.* Analysis of water using mass spectrometry with inductively coupled plasma // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2015. V. 81. № 5. P. 5.)
20. *Tromp J.W., Pomares M., Alvarez-Prieto Manuel, Cole A.S., Hai Ying, Salin E.D.* Exploration of robust operating conditions in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc. 2003. V. 58. № 11. P. 1927.
21. *Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В.* Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 26.
22. *Olesic J.W., Jiao S.* Matrix effects using an ICP-MS with a single positive ion lens and grounded stop: analyte mass dependent // J. Anal. Atom. Spectrom. 2017. V. 32. P. 951.
23. *Medvedev N.S., Shaverina V.A., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide // Spectrochim. Acta B: Atom. Spectrosc. 2018. V. 142. P. 23.
24. *Лейкин А.Ю., Якимович П.В.* Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 752.