

Определение примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Злобина Е.В.*, Усманова Д.С.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

Цель настоящего исследования – разработка методики определения примесей в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Методология работы включала: анализ нормативной документации, регламентирующей номенклатуру и содержание примесей в оксиде скандия, а также методы их определения; проведение предварительного полуколичественного анализа Sc_2O_3 методом ИСП-МС и выбор элементов-примесей для дальнейших исследований; выбор изотопов элементов и условий работы масс-спектрометра; исследование влияния матричного элемента (скандия) на результаты прямого определения элементов-примесей; оценка правильности и воспроизводимости определений. Выбран 31 элемент: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 15 редкоземельных элементов, торий. Исследовано влияние матричного элемента – скандия на прямое определение примесей. Учет спектральных и неспектральных влияний на определение примесей в оксиде скандия проведен с помощью метода добавок и метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта применяли раствор индия. Рассчитаны метрологические характеристики разработанной методики: пределы воспроизводимости, пределы правильности, расширенная неопределенность.

Ключевые слова: оксид скандия; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; метод добавок; метод внутреннего стандарта; методика анализа; метрологические характеристики.

Скандий оксиді құрамындағы түсті және сирек жер металдар қоспасын индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия әдіспен анықтау

Злобина Е.В.*, Усманова Д.С.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

Зерттеудің мақсаты – индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия (ИПБ-МС) әдісі арқылы скандий оксиді құрамындағы қоспаларды анықтау әдістемесін даярлау. Жұмыстың методологиясы мынаны қамтиды: нормативті құжаттарды талдау, номенклатура және скандий оксиді құрамындағы қоспаны регламенттеуші нормативті құжат анализі, сонымен қатар оларды анықтау әдістері; индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия әдісі арқылы скандий оксидіне алдын-ала жартылай сандық сараптама жүргізу және әрі қарай зерттеуге элемент-қоспаларды, масс-спектрометрдің жұмыс істеу жағдайы мен элемент изотоптарын таңдау. Элемент-қоспаларды тікелей анықтауда матрицалық элемент скандийдің әсері зерттеу, анықтаудың қайталанымдылығы мен дұрыстылығына баға беру. 31 элемент таңдап алынған: Na, K, сілтілік жер металдары және Mg, Al, 3d-элементтері, Pb, 15 СЖЭ, торий. Қоспаларды тікелей анықтауда матрицалық элемент скандийдің әсері зерттелінді. Скандий оксиді құрамындағы қоспаларды анықтауда спектральды және спектральды емес әсерлерді қосу-алу әдісі және ішкі стандарт әдісі арқылы жасалынды. Даярланған әдістеменің метрологиялық сипаттамалары есептелінді: қайталанымдылық шегі, дұрыстық шегі, кеңейтілген белгісіздік.

Түйінді сөздер: скандий оксиді; индуктивті плазмамен байланысқан масс-спектрометрия; қосу-алу әдісі; ішкі стандарт әдісі; талдау әдістемесі; метрологиялық сипаттамалар.

Determination of non-ferrous and rare earth metals impurities in scandium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry

Zlobina E.V.*, Usmanova D.S.

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

The purpose of this study is the development of the method of the impurities' determination in scandium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The methodology of the work included: the analysis of the normative documentation regulating the nomenclature, the content of the impurities in scandium oxide and the methods of their determination; carrying out a preliminary semi-quantitative analysis of Sc_2O_3 by ICP-MS and selection of the elements as impurities for further study; selection of the elements' isotopes and the conditions for ICP-MS analysis; study of the effect of the matrix element (scandium) on the results of the direct determination of impurities; the assessment of the accuracy and reproducibility of the determination. 31 elements were selected as impurities: Na, K, alkaline earth metals, Al, 3d-elements, Pb, 15 rare earth elements and thorium. The effect of the matrix elemental scandium on the direct determination of the impurities was investigated. Considering spectral and non-spectral effects on the determination of impurities in scandium oxide was carried out by the standard addition and the internal standard methods. Indium solution was used as the internal standard. Metrological characteristics of the developed technique: reproducibility limits, accuracy limits and expanded uncertainty were calculated.

Keywords: scandium oxide; mass spectrometry with inductively coupled plasma; standard addition; method of the internal standard; analytical method; metrological specifications.



Определение примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Злобина Е.В. *, Усманова Д.С.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz

1. Введение

Контроль химического состава чистых веществ и материалов – сложная аналитическая задача. Это связано с непредсказуемостью поведения элементов-примесей при их одновременном определении, а также концентрациями примесей, различающимися на несколько порядков [1]. Несмотря на актуальность проблемы, не существует универсального аналитического метода, обеспечивающего точное, быстрое и одновременное определение всех возможных примесей. Используемые методы анализа – химические, спектральные, электрохимические, рентгеноспектральные позволяют контролировать лишь ограниченную часть заранее известных элементов, при этом не удаётся достичь необходимой точности, а измерения являются трудоемкими, дорогостоящими и длительными.

Инструментальными возможностями одновременного определения от 50 до 80 элементов-примесей обладают, соответственно, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). При этом абсолютные пределы обнаружения элементов составляют 10^{-9} г (ИСП-АЭС) и 10^{-13} г (ИСП-МС). Для достижения указанных аналитических характеристик требуется переводить анализируемых твердых образцов в 0,5-1% растворы неорганических кислот с содержанием матричных компонентов $\sim 1 \times 10^{-2}$ % масс. (для ИСП-АЭС) и $\sim 1 \times 10^{-3}$ % масс. (для ИСП-МС), что существенно ограничивает возможности методов [2-4]. Важную роль в расширении аналитических возможностей методов играет предварительная химическая

подготовка проб к анализу, включающая частичное или полное отделение матричных компонентов и концентрирование элементов-примесей. Распространёнными способами пробоподготовки являются экстракция и ионный обмен [5,6].

Для анализа оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), иттрия и скандия применяются химические и химико-спектральные методы. Многие из разработанных методик устарели и требуют замены, поэтому возникла необходимость улучшения методов аналитического контроля РЗЭ, Y и Sc, их гармонизации с существующими требованиями и возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением. Применительно к анализу чистых оксидов РЗЭ, иттрия и скандия, актуальным является увеличение числа контролируемых примесей и повышение чувствительности анализа.

Перспективным способом решения данной задачи является определение примесей методом ИСП-МС. Основные ограничения ИСП-МС обусловлены матричным эффектом и спектральными интерференциями [7-9].

Матричный эффект связан с увеличением плотности объемного заряда в высоковакуумной части масс-спектрометра, что приводит к большей степени рассеивания ионов и, как следствие, к снижению чувствительности масс-спектрометра. Снижение чувствительности происходит также вследствие осаждения матричных элементов на рабочих поверхностях конусов интерфейса.

Основной причиной спектральных интерференций являются плазмохимические реакции, протекающие между

ионами определяемых элементов и компонентами раствора. В результате образуются полиатомные ионы – оксиды (MeO^+ , ArO^+), аргиды (Ar^{2+} , MeAr^+), гидроксиды (H_nO^+ , ArOH^+ , MeOH^+), гидриды (ArH^+ , MeH^+) и др., имеющие такое же отношение массы к заряду что и изотоп определяемого элемента [10].

Среди способов преодоления ограничений, вызванных спектральными интерференциями, следует отметить совершенствование как конструкции измерительной аппаратуры, так и программного обеспечения масс-спектрометров. Использование масс-спектрометров с двойной фокусировкой в режиме высокого (10000) разрешения или спектрометров, комбинирующих магнитный и электростатический анализаторы, позволяет разделять пики ионов определяемых элементов и большинства мешающих ионов. Но даже этот метод не может до конца справиться с проблемой спектральных интерференций, например, для отделения $^{45}\text{Sc}^+$ от $^{90}\text{Zr}^{2+}$ необходимо разрешение более 20000, что в серийных приборах нереализуемо. Кроме того, описанные приборы труднодоступны из-за высокой цены [11-13].

Более доступным приёмом учета вклада спектральных наложений является вывод уравнений математической коррекции, индивидуальных для каждого изотопа [14]. Коррекционные уравнения подразумевают введение двух типов коэффициентов. Первый тип выводится при переходе от одного изотопа к другому путем соотношения их природной распространенности, второй – получается при анализе чистых растворов анализируемых элементов. Программное обеспечение современных масс-спектрометров позволяет проводить математическую коррекцию интерференций непосредственно в процессе получения результатов, а уравнения для многих известных интерференций заранее составлены и включены в программы. Во избежание большой ошибки, связанной с эффектом дискриминации масс, в уравнениях коррекции интерференций должны фигурировать изотопы, массы которых различаются не более чем на 10 а.е.м. В последнее время применению таких уравнений уделяется большое внимание.

Проблему устранения полиатомных интерференций решают, применяя реакционную (или столкновительную) ячейку, помещаемую в высоковакуумной части масс-спектрометра перед основным квадруполем и представляющую собой дополнительный квадруполь, гексаполь или октополь, заполняемый различными газами (He , H_2 , NH_3 и т.д.). Удаление мешающих ионов происходит за счет их столкновений или реакций с атомами газа, заполняющего ячейку. Процессы, протекающие в ячейке, позволяют снизить поток интерферирующих полиатомных ионов на 6-8 порядков, что вполне достаточно для устранения многих интерференций [15].

Для количественного определения анализов широко применяют метод внутреннего стандарта, позволяющий учитывать влияние неспектральных интерференций на

результат анализа. В качестве внутреннего стандарта в методе ИСП-МС часто используют ^{115}In . Но поправка концентрации ^7Li по ^{115}In будет некорректной в силу того, что влияние матричного эффекта на чувствительность прибора по ^7Li и ^{115}In существенно отличаются по величине. Также ^{115}In не подойдет в качестве внутреннего стандарта при определении олова в силу наличия изотопа ^{115}Sn , создающего изобарное наложение на ^{115}In . На практике идеальный выбор внутреннего стандарта не всегда возможен [16].

Цель настоящей работы – разработка методики определения примесей цветных и редкоземельных металлов в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

2. Эксперимент

В работе для исследований использовали образец оксида скандия с неизвестным содержанием примесей. Исходный раствор (ИР) готовили растворением точной навески Sc_2O_3 в концентрированной азотной кислоте при нагревании с последующим разбавлением полученного раствора до фиксированного объема. Для приготовления растворов использовали азотную кислоту марки о.с.ч., все растворы готовили с применением бидистиллированной воды. Посуду для приготовления растворов перед использованием выдерживали в течение 2-3 дней в 5 %-ной HNO_3 , затем промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Для получения градуировочных характеристик применяли стандартные растворы для ИСП-МС (Multi-element Calibration Standard 1, Multi-element Calibration Standard 2A – Agilent Technologies, США). В качестве внутреннего стандарта применяли раствор индия (Indium Internal Standard Stock Solution). Калибровку масс-спектрометра проводили по настроенному раствору (Tuning Solution).

Исследования проводили на масс-спектрометре 7500a (Agilent, Япония). Условия работы спектрометра: скорости потоков плазмообразующего газа и газа-носителя 0,1 и 1,0 $\text{дм}^3/\text{мин}$, соответственно, температура плазмы 8000°C, время интеграции сигнала 0,1 с, мощность высокочастотного сигнала 1600 Вт.

Исследование влияния матричного элемента (скандия) на определение содержания примесей проводили методом добавок и методом внутреннего стандарта.

Определение содержания элементов-примесей по методу добавок проводили графическим способом. Полученные градуировочные зависимости $I_x = f(C_d)$ (I_x – интенсивность аналитического сигнала элемента в исследуемом растворе, у.е., C_d – концентрация добавленного элемента, $\text{мкг}/\text{дм}^3$) линеаризовали методом наименьших квадратов.

Содержание элементов по методу внутреннего стандарта рассчитывали по формуле:

$$C_x = \frac{I_x}{I_{st}} \cdot k \cdot C_{st}, \quad (1)$$

где

C_x – концентрация элемента-примеси, мкг/дм³;

I_{st} – интенсивность аналитического сигнала внутреннего стандарта (индия), у.е.;

C_{st} – концентрация внутреннего стандарта, мкг/дм³.

Поправочный коэффициент k рассчитывали для смеси стандартного и определяемого вещества известного состава по формуле:

$$k = \frac{I_{st} \cdot C_x^*}{I_x \cdot C_{st}^*}, \quad (2)$$

где

C_x^* – известная концентрация элемента-примеси, мкг/дм³;

C_{st}^* – известная концентрация внутреннего стандарта, мкг/дм³.

3. Результаты и обсуждения

3.1 Выбор определяемых элементов-примесей

Выбор перечня элементов-примесей для дальнейшего исследования проводили, исходя из тех контролируемых элементов, которые приведены в ТУ-48-4-417-87 «Скандия окись марки СкО-3», а также на основании результатов

полуколичественного анализа ИР, проведённого методом ИСП-МС (таблица 1).

Для дальнейшего исследования был выбран 31 металл: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 15 редкоземельных элементов (РЗЭ), торий.

3.2 Выбор изотопов элементов для ИСП-МС определения

Одной из причин искажения результатов масс-спектрометрического анализа является наложение на спектры определяемых элементов спектров молекулярных ионов, образующихся в плазме в результате реакций между компонентами пробы, растворителя и аргоном. В некоторых случаях спектральные наложения удаётся минимизировать путем выбора подходящих изотопов определяемых элементов, свободных от интерференций. Проведены исследования по выбору таких изотопов. В таблице 2 представлены результаты определения содержания некоторых элементов-примесей в Sc₂O₃, полученные для масс, рекомендованных программой спектрометра Agilent и альтернативных масс, свободных от спектральных наложений. В таблице не приведены данные для элементов, имеющих только один природный изотоп. Для сравнения в таблице приведены результаты, полученные методом внутреннего стандарта.

Как следует из полученных данных, при определении таких металлов как Mg, Ca, Sr, и Ba можно использовать как рекомендованный, так и альтернативный изотопы. В случае определения V, Cr, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu оптимальные результаты получены только для рекомендованных масс.

Таблица 1 – Результаты полуколичественного анализа Sc₂O₃ методом ИСП-МС

Элемент	Содержание, масс.%	Элемент	Содержание, масс.%	Элемент	Содержание, масс.%
Li	2,13·10 ⁻⁴	Ni	2,03·10 ⁻²	Sm	4,00·10 ⁻⁴
Na	1,94	Cu	8,50·10 ⁻³	Eu	1,18·10 ⁻⁴
Mg	1,34·10 ⁻²	Zn	8,75·10 ⁻³	Gd	3,44·10 ⁻⁴
Al	8,94·10 ⁻³	Ga	5,56·10 ⁻⁴	Tb	6,94·10 ⁻⁵
Si	3,81·10 ⁻²	Br	2,31·10 ⁻³	Dy	4,19·10 ⁻⁴
P	0,08	Rb	3,00·10 ⁻⁴	Ho	9,13·10 ⁻⁵
S	0,51	Sr	2,38·10 ⁻²	Er	2,69·10 ⁻⁴
Cl	0,13	Y	2,13·10 ⁻³	Tm	5,44·10 ⁻⁵
K	0,79	Zr	7,00·10 ⁻²	Yb	3,94·10 ⁻⁴
Ca	0,55	Cd	2,19·10 ⁻⁴	Lu	6,13·10 ⁻⁵
Ti	6,75·10 ⁻³	I	2,56·10 ⁻³	Hf	6,00·10 ⁻⁴
V	1,10·10 ⁻⁴	Ba	1,38·10 ⁻²	Pb	4,19·10 ⁻³
Cr	7,88·10 ⁻⁴	La	1,31·10 ⁻³	Bi	3,13·10 ⁻⁴
Mn	4,06·10 ⁻³	Ce	1,11·10 ⁻³	Th	0,09
Fe	0,05	Pr	3,31·10 ⁻⁴	U	3,00·10 ⁻⁴
Co	1,44·10 ⁻⁴	Nd	1,44·10 ⁻³		

Таблица 2 – Содержание некоторых элементов-примесей в Sc_2O_3 , полученных методом ИСП-МС для разных изотопных масс

Металл	Рекомендованный изотоп	ω_{Me} , % в Sc_2O_3 (для рекомендованных изотопов)	Альтернативный изотоп	ω_{Me} , % в Sc_2O_3 (для альтернативных изотопов)	ω_{Me} , % в Sc_2O_3 (по методу внутреннего стандарта)
Mg	24	$3,71 \cdot 10^{-2}$	26	$3,92 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$
Ca	43	1,71	44	1,63	1,83
V	51	$7,44 \cdot 10^{-4}$	50	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$7,63 \cdot 10^{-4}$
Cr	53	$2,97 \cdot 10^{-3}$	52	$5,74 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
Fe	57	$1,18 \cdot 10^{-1}$	54	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$
Cu	63	$6,09 \cdot 10^{-3}$	65	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$
Zn	66	$2,64 \cdot 10^{-2}$	68	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Sr	88	$5,63 \cdot 10^{-2}$	86	$4,99 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-2}$
Ba	137	$2,62 \cdot 10^{-2}$	135	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Gd	157	$5,94 \cdot 10^{-4}$	159	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$
Dy	163	$7,48 \cdot 10^{-4}$	162	$7,17 \cdot 10^{-3}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$
Yb	172	$6,79 \cdot 10^{-4}$	171	$7,53 \cdot 10^{-3}$	$9,82 \cdot 10^{-4}$
Lu	175	$1,83 \cdot 10^{-4}$	176	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$

Проблема завышения результатов на целый порядок возникла при определении цинка, что, возможно, связано со спектральным наложением аргидов магния, хрома и меди. Содержание этих металлов в пробе составляет 10^{-2} масс. % с вероятностью влияния 84–95 %, что приводит к завышению результатов.

При определении железа следует применять альтернативный изотоп ^{54}Fe , т.к. на рекомендованный изотоп ^{57}Fe с вероятностью 92 % влияет, образованный в плазме ион $^{56}Fe^+H^+$.

3.3 Исследование влияния матричного эффекта

Высокое содержание скандия (матричный элемент) в анализируемом растворе увеличивает концентрацию его ионов в плазме, что приводит к увеличению плотности объемного заряда, повышению рассеяния всех ионов и к снижению чувствительности масс-спектрометра. Влияние матричного элемента на определение металлов-примесей было исследовано методом добавок и методом внутреннего стандарта.

Согласно методу добавок была приготовлена серия растворов, в которых содержание ИР оставалось постоянным, а концентрации добавок стандартного раствора элементов-примесей увеличивались соответственно соотношению 1:2:4. В полученных растворах определяли элементы-примеси методом ИСП-МС. В таблице 3 представлены результаты прямого определения элементов-примесей и результаты, полученные по методу добавок.

Как следует из таблицы 3, на определение цветных металлов: Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb и редкоземельных металлов Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb не обнаружено влияние матричного элемента. Методом добавок можно повысить

чувствительность определения Co, V и Cr, которые не обнаруживаются при прямом определении. Вследствие высокого содержания Ca, K и Na в исследуемом образце, их определение методом добавок не целесообразно. Следует отметить, что при определении методом добавок Eu, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, Lu были полученные заниженные результаты, а при определении Th – завышенные.

Для исследования влияния скандия на определение элементов-примесей по методу внутреннего стандарта была приготовлена серия растворов, в которых содержание внутреннего стандарта – индия оставалось постоянным, а соотношение ИР:In составляло 1:1, 1:2 и 1:4. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, для таких металлов, как Ca, K, Na, Mn, Fe, Cu, Sr, Zn, Ba, Pb результаты прямого определения и результаты, полученные методом внутреннего стандарта, согласуются между собой. Оптимальным методом, учитывающим матричное влияние скандия на определение редкоземельных элементов, является метод внутреннего стандарта

3.4 Оценка метрологических характеристик методики ИСП-МС определения элементов примесей в оксиде скандия

Оценивание показателей точности методики проводили в соответствии с РМГ 61-2003 [17]. Показатели правильности методики анализа оценивали с применением метода добавок.

Качество результатов анализа, полученных в соответствии с разрабатываемой методикой оценивали также с позиций концепции неопределенности [18]. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 3 – Сравнение результатов, полученных методами внутреннего стандарта и добавок при определении элементов-примесей в оксиде скандия

Me	Содержание, масс. %			Me	Содержание, масс. %		
	Прямое определение	Метод внутреннего стандарта	Метод добавок		Прямое определение	Метод внутреннего стандарта	Метод добавок
Na	1,94	1,98	-	Y	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-3}$
Mg	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	-	La	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$
Al	$0,933 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$0,706 \cdot 10^{-2}$	Ce	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$
K	2,54	3,07	-	Pr	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$	$7,28 \cdot 10^{-4}$
Ca	1,18	1,83	-	Nd	$7,01 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$
V	$2,50 \cdot 10^{-4}$	-	$7,63 \cdot 10^{-4}$	Sm	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$8,60 \cdot 10^{-4}$
Cr	$0,445 \cdot 10^{-3}$	-	$2,34 \cdot 10^{-3}$	Eu	$3,00 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$
Mn	$2,98 \cdot 10^{-3}$	$7,71 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	Gd	$5,94 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-4}$
Fe	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$8,29 \cdot 10^{-2}$	$6,36 \cdot 10^{-2}$	Tb	$0,88 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$
Co	$3,04 \cdot 10^{-4}$	-	$6,88 \cdot 10^{-4}$	Dy	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$
Cu	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
Zn	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	Er	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$
Sr	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	Tm	$0,48 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$
Ba	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	Yb	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$9,82 \cdot 10^{-4}$	$8,78 \cdot 10^{-4}$
Pb	$10,3 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$6,51 \cdot 10^{-3}$	Lu	$9,44 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$	$33,0 \cdot 10^{-5}$
				Th	0,36	0,27	-

3.5 Разработка методики определения примесей в оксиде скандия

Методика определения примесей в оксиде скандия методом ИСП-МС включает следующие этапы:

1. Приготовление основного исследуемого раствора.

Растворить навеску ($0,5000 \pm 0,0002$) г исследуемого образца оксида скандия в 15 см^3 концентрированной азотной кислоты при нагревании. Перевести раствор в мерную колбу вместимостью $200,0 \text{ см}^3$ и довести до метки 2,5 %-ной азотной кислотой.

2. Приготовление стандартных растворов для получения градуировочных характеристик ИСП-МС определения металлов.

В мерные колбы поместить аликвотные части стандартных растворов цветных и редкоземельных металлов (например, Multi-element Calibration Standard 1, Multi-element Calibration Standard 2A – Agilent Technologies, США). В каждую колбу добавить по $10,00 \text{ см}^3$ раствора индия (внутренний стандарт) с концентрацией $1,00 \text{ мг/дм}^3$. Довести до метки 2,5 %-ной азотной кислотой.

Градуировочные характеристики построить в координатах $I_{Me}/I_{in} = f(C_{Me}, \text{мкг/дм}^3)$

3. Приготовление растворов для анализа.

Аликвотную часть $2,00 \text{ см}^3$ основного раствора оксида скандия поместить в мерную колбу вместимостью $50,0 \text{ см}^3$, добавить $10,00 \text{ см}^3$ раствора индия (внутренний стандарт) с концентрацией $1,00 \text{ мг/дм}^3$ довести до метки 2,5 %-ной азотной кислотой.

4. Подготовка масс-спектрометра к анализу.

Подготовить масс-спектрометр согласно инструкции производителя.

5. Определение элементов-примесей в оксиде скандия методом ИСП-МС.

6. Расчёт результатов анализа.

Содержание каждого металла (ω , масс.%) в оксиде скандия рассчитать по формуле:

$$\omega_{Me} = \frac{C_{Me} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 10^{-9} \cdot 100\%}{V_3 \cdot m} \cdot \frac{C_{Me} \cdot V_1 \cdot V_1 \cdot 10^{-7}}{V_3 \cdot m}, \quad (3)$$

где

C_{Me} – концентрация металла, определённая по градуировочному графику, мкг/дм^3 ;

V_1 – объём исходного раствора оксида скандия, см^3 ;

V_2 – объём мерной колбы, см^3 ;

V_3 – объём аликвотной части раствора, см^3 ;

m – масса навески оксида скандия, г;

10^{-9} – коэффициент пересчёта.

7. Метрологическая обработка результатов анализа.

Таблица 4 – Показатели точности методики (% масс.) (S_R – стандартное отклонение воспроизводимости; R – предел воспроизводимости; Δ_c – показатель правильности методики анализа; Δ – границы интервала, в котором находится погрешность результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$)

Элемент	Содержание, масс.%	Воспроизводимость		Правильность Δ_c	Точность $\pm \Delta$	Расширенная неопределенность $U(\dots)$
		S_R	R			
Na	2,5	0,79	2,19	0,04	0,15	0,06
Mg	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$
Al	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$8,68 \cdot 10^{-5}$
K	2,1	0,56	1,56	0,03	0,11	0,08
Ca	1,8	1,49	4,14	0,07	0,29	0,17
V	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
Mn	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,93 \cdot 10^{-5}$
Fe	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,01	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
Zn	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,26 \cdot 10^{-5}$
Sr	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	0,11	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$
Ba	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	0,01	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-4}$
Pb	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,12	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
Y	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-5}$
La	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ce	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$
Pr	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,58 \cdot 10^{-5}$
Nd	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$
Sm	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-5}$
Eu	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,61 \cdot 10^{-5}$
Gd	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
Tb	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,38 \cdot 10^{-7}$
Dy	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
Ho	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$
Er	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$
Tm	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$7,01 \cdot 10^{-6}$	$8,44 \cdot 10^{-7}$
Yb	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9,77 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
Lu	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
Th	0,30	0,09	0,24	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,07

4. Заключение

В работе проведены исследования для разработки методики определения элементов-примесей в оксиде скандия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Перечень определяемых в Sc_2O_3 элементов, расширен по сравнению с ТУ-48-4-417-87 до 31 элемента и включает: Na, K, щелочноземельные металлы, Al, 3d-элементы, Pb, 13 РЗЭ, иттрий, лантан, торий.

Основными факторами, влияющими на точность результатов анализа, получаемых методом ИСП-МС, являются спектральные интерференции и матричный эффект.

Для элементов-примесей, определение которых можно проводить по разным изотопам, были выбраны изотопы с наименьшим спектральным влиянием. При определении V, Cr, Mn, Cu, Gd, Tb, Dy, Yb, Lu оптимальные результаты получены только для рекомендованных

программой масс-спектрометра изотопов. При определении железа следует применять альтернативный изотоп ^{54}Fe .

Установлено что, учет влияния матричного элемента – скандия на определение содержания Cr, Co и Cd следует проводить с помощью метода добавок. Оптимальных результатов при определении остальных 28 элементов можно достичь с помощью метода внутреннего стандарта.

Таким образом, предложены способы минимизации матричного эффекта и спектральных интерференций на определение примесей в оксиде скандия методом ИСП-МС. Разработана и метрологически обоснована методика определения элементов-примесей в оксиде скандия. Разработанная методика может применяться в практике заводских лабораторий металлургических производств.

Список литературы

- 1 Стойкова Е.Е., Порфирьева А.В., Евтюгин Г.А. Анализ следовых количеств веществ. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2010. – 72 с.
- 2 Жерноклеева К.В. Анализ редкоземельных металлов и их оксидов атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами с индуктивно-связанной плазмой. Дисс. на соиск. уч. ст. к. т. н. – М., 2011. – 198 с.
- 3 Харитонов П.С., Степанов А.И., Рамендик Г.И., Карманников В.П. Определение примесей редкоземельных элементов в высококочистом оксиде неодима методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т.67, №8. – С.18-27.
- 4 Krejčová A., Černohorský T., Pouzar M. Determination of metal impurities in pure hydroxides and salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – Vol.582, Is.2. – P.208-213.
- 5 Zhang X., Liu J., Yi Y., Liu Y., Li X., Su Y., Lin P. Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2007. – Vol. 260, Is.1. – P.57-66.
- 6 Matsumiya H., Kato T., Hiraide M. Ionic liquid-based extraction followed by graphite-furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace heavy metals in high-purity iron metal // *Talanta*. – 2014. – Vol.119. – P.505-508.
- 7 Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. – 2001. – Т.5, №4. – С.335-369.
- 8 Cao X., Yin M., Wang X. Elimination of the spectral interference from polyatomic ions with rare earth elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by combining algebraic correction with chromatographic separation // *Spectrochimica Acta, Part B*. – 2001. – Vol.56, №4. – P.431-441.
- 9 Палесский С.В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н. –Новосибирск, 2008. – 128 с.
- 10 Прокопчук И., Смирнова Е.В., Балбекина Н.Г. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении некоторых редкоземельных элементов и иттрия в природных объектах // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т.55, №4. – С.352-359.
- 11 Nakane K., Uwamino Y., Morikawa H., Tsuge A., Ishizuka T. Determination of trace impurities in high-purity aluminium oxide by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 1998. – Vol.369. – P.79-85.
- 12 Xu Jing, Wang Zhi-Qiang, Li Ming-Lai, Pang Si-Ming, Chen De-Hong, Li Zong-An. Determination of fifteen rare earth elements in Dy-Fe electrolysis dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Metallurgical Analysis*. – 2013. – Vol.7. – P.214-224.
- 13 Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., da Silva Queiroz C.A., Abrao A. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol.344. – P.17-20.
- 14 Аношкина Ю.В. Анализ углеродистых геологических пород методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск. – 2012. – 21 с.
- 15 Лапшин С., Прошенкина О. Современные масс-спектрометры высокого разрешения для прецизионного элементного анализа в индуктивно связанной аргоновой плазме и источнике тлеющего разряда // *Аналитика*. – 2010. – Т.4, №3. – С.27-36.
- 16 Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т.67, №8. – С.34-42.
- 17 РМГ 61-2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2005-01-01. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 38 с.
- 18 РМГ 43-2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». – Введ. 2003-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 20 с.

References

- 1 Stoykova EE, Porfiryeva AV, Evtyugin GA (2010) Analysis of trace amounts of substances [Analiz sledovykh kolichestv veshchestv]. Kazan (Privolzhsky) Federal University, Kazan, Russia. (In Russian)
- 2 Zhernokleeva KV (2011) The analysis of rare earth metals and their oxides, atomic emission and mass spectral techniques inductively coupled plasma [Analiz redkozemel'nykh metallov i ih oksidov atomno-ehmissionnym i mass-spektral'nym metodami s induktivno-svyazannoy plazmoy]. Dissertation for Candidate of Technical Science Degree, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Haritonov PS, Stepanov AI, Ramendik GI, Karmannikov VP (2001) Factory Laboratory. Diagnosis materials [Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov] 67:8:18-27. (In Russian)
- 4 Krejčová A, Černohorský T, Pouzar M (2007) Anal Chim Acta 582:208-213. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.031>
- 5 Zhang X, Liu J, Yi Y, Liu Y, Li X, Su Y, Lin P (2007) Int J Mass Spectrom 260:57-66. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.07.003>
- 6 Matsumiyaa H, Katob T, Hiraideb M (2014) Talanta 119:505-508. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.057>
- 7 Pupyshv AA, Epova EH (2001) Analytics and Control [Analitika i kontrol] 5:335-369. (In Russian)
- 8 Cao X, Yin M, Wang X (2001) Spectrochim Acta B 56:431-441. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00170-7)
- 9 Paleeskij SV (2008) Definition of rare and scattered elements by a mass spectrometry method with the inductive and connected plasma [Opredelenie redkih i rasseyannykh ehmentov metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 10 Prokopchuk I, Smirnova EV, Balbekina NG (2000) J Anal Chem+ 55:313-320. <https://doi.org/10.1007/BF02757763>
- 11 Nakanea K, Uwaminoa Y, Morikawaa H, Tsugea A, Ishizukab T (1998) Anal Chim Acta 369:79-85. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00240-2)
- 12 Jing X, Zhi-qiang W, Li M, Pang S, Chen D, Li Z (2013) Metallurgical Analysis 7:214-224.
- 13 Pedreira WR, Sarkis JES, Rodrigues C, Tomiyoshi IA, Queiroz S, Abrao A (2002) J Alloy Compd 344:17-20. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00297-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00297-9)
- 14 Anoshkina YUV (2012) The analysis of carbonaceous geological breeds by mass spectrometry methods with the inductive and connected plasma and nuclear and issue spectrometry [Analiz uglerodistykh geologicheskikh porod metodami mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy i atomno-ehmissionnoj spektrometrii]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Tomsk, Russia. (In Russian)
- 15 Lapshin S, Proshenkina O (2010) Analytics [Analitika] 4:3:27-36. (In Russian)
- 16 Lejkin AYU., YAKimovich PV (2012) J Anal Chem+ 67:8:677-686. <https://doi.org/10.1134/S1061934812080047>
- 17 (2005) RMG 61-2003. Recommendations on interstate standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of determination [Rekomendacii po mezhgosudarstvennoj standartizacii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody ocenki]. Publishing House of Standards, Moscow, Russia. (In Russian)
- 18 (2003) RMG 43-2001. Recommendations on interstate standardization. The use of «Guide to the Expression of Uncertainty of Measurement» [Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenij. Primenenie «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmerenij»]. Publishing House of Standards, Moscow, Russia. (In Russian)