

Razvoj metod za analizo redkih zemelj v zlitinah s posebnimi lastnostmi

The Development of Analytical Methods for Determination of Rare Earth Elements in Permanent Magnet Alloys

M. Renko, A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Delo obravnava študij optimalnih pogojev ločenja in določanja elementov redkih zemelj v trajno magnetni zlitini NdFeB z ionsko kromatografijo in ICP-AES detekcijo. Preiskovali smo vpliv spektralnih interferenc in ozadja na črte posameznih elementov ter njihovo prekrivanje.

Članek prikazuje praktične analizne parametre in optimalne pogoje ločenja za posamezne elemente (vrsto ionskega izmenjalca, koncentracijo in hitrost eluenta ter koncentracije elementov).

The optimal conditions for separation and determination of rare earth elements and ion chromatography by sequential ICP atomic emission spectrometry were studied. An analytical method for analysing of NdFeB permanent magnet alloy was developed.

The spectral interferences of all the elements present arising from overlapping and background disturbances were investigated.

The paper presents practical analysis parameters and optimal separation conditions (column packing, eluent concentration, eluent flow rate) for each element and separation efficiency was established.

Cilj predstavljenega dela je razvoj analiznih metod za določanje elementov redkih zemelj Sm, Nd, Pr, Ce in La v različnih koncentracijskih nivojih v zlitinah s posebnimi lastnostmi. Preiskovana je bila trajno-magnetna zlitina FeNdB.

Glavni del je bil namenjen študiju osnovnih in aplikativnih raziskav na področju atomsko emisijske spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES)^{1,2,3,4,5,6,7,8,9}. Klasični spektrofotometrični, gravimetrični in kompleksometrični postopki so namreč dolgotrajni, hkrati pa tudi neselektivni zaradi podobnih kemijskih lastnosti elementov redkih zemelj.

Atomsko emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo se od ostalih tehnik atomsko emisije razlikuje le po izvoru. Plazma je ioniziran argon, kjer so prisotni ioni, elektroni in neutralne molekule. Tvorji se v kvarčni cevi, ki je obdana z induktijskim navitjem, povezanim z visokofrekvenčnim generatorjem z močjo 2 kW. Hkrati z argonom priteka tudi raztopina vzorca. Argon povzroči v plamenu plazme kanal s temperaturo 6000–10000 K, kjer potekajo procesi odporevanja, disociacije, atomizacije in vzbujanja. Prednosti induktivno sklopljene plazme so predvsem možnost multielementne analize, dobra občutljivost in meje detekcije, široko linearno koncentracijsko območje ter malo kemijskih in ionizacijskih motenj.

Ostanejo pa še spektralne interference, ki so pri določanju sledov elementov najbolj kritične. Redke zemelje imajo zelo bogate emisijske spekture, zato je potrebno izbrati tisto spektralno črto, ki ima čim večjo občutljivost, čim manjše prekrivanje s črtami drugih elementov in nizko konstantno ozadje.

Toda kljub temu prihaja zlasti v nižjem koncentracijskem območju še vedno do motenj, predvsem zaradi izredno neugodnega razmerja elementov v vzorcu (30% Nd

in 0.003% Sm). Sm in Nd sta namreč zastopana v razmerju 1:10000.

Zato je potrebno predhodno ločiti elemente redkih zemelj od osnove oziroma posamezne elemente med seboj. Raziskave smo usmerili predvsem v separacijo z ionsko kromatografijo^{10,11,12,13,14,15,16,17}. To je oblika visoko ločljive tekočinske kromatografije, ki za svoje delovanje potrebuje visoke pritiske (od nekaj sto do nekaj tisoč pondov na kvadratni cm). Spojine, ki jih analiziramo, so nehlapne in po svoji naravi ionske. Eluenti, ki jih uporabljamo, so navadno vodne puferske raztopine, separacija pa se izvrši s pomočjo ionsko-izmenjalnih smol, s katerimi so napolnjene izmenjalne kolone. Skozi kolone s pomočjo visoko-tlačne črpalke potiskamo izbrani eluent, ki s prehodom skozi injektorsko zanko s seboj nosi analizno raztopino. Izbira izmenjalne smole je odvisna od vrste iona, ki ga želimo izmenjati (sl. 1).

Ker so tudi ionske lastnosti elementov redkih zemelj slične, se ti težko ločijo na kationskih imenjalcih kot trivalentni ioni. Njihova selektivnost se poveča z dodatkom primernega kelatnega eluenta, od katerih je najboljši α-hidroksi-izo-maslena kislina (HIBA).

Najprej smo določili vrsto ionskega izmenjalca, s katerimi so napolnjene kolone. V ta namen smo preizkusili tri kolone: HPIC-CS3 (sl. 2), NUCLEOSIL SA10 (sl. 3) in SULFOPROPYL SI-100 (sl. 4). Koncentracija eluenta, pretok eluenta skozi kolono ter volumen in koncentracija injicirane raztopine so bili za vse tri kolone enaki (tab. 2).

Iz dobljenih podatkov smo za nadaljnje delo izbrali kolono SULFOPROPYL SI-100 (sl. 5). Da bi dosegli čim boljše ločenje posameznih elementov, smo spremenjali koncentracijo eluenta HIBA od 50 mM do 300 mM. Ostali pogoji so ostajali nespremenjeni. Ugotovili smo, da se ele-

Tabela 1. Izbera spektralnih interferenc (navidezna koncentracija).

Element	Valovna dolžina (v nm)	Moteči element (v 1000 µg/ml)					
		Fe	Sm	Nd	Pr	Ce	La
Sm	330.636	15.4		7.3	12.4	3.0	-
Sm	356.827	-		42.2	18.4	30.0	-
Sm	359.260	0.1		35.3	3.0	0.5	0.2
Sm	442.434	-		9.4	47.9	17.2	0.2
Sm	446.734	-		10.1	3.6	75.6	-
Nd	386.337	-	47.4		36.7	15.3	4.1
Nd	406.109	-	40.2		30.6	5.9	-
Nd	415.608	-	71.8		22.2	14.4	-
Nd	430.358	-	16.9		123.8	2.3	-
Pr	418.948	-	9.2	19.7		26.9	-
Pr	440.882	-	8.9	8.6		51.9	-
Ce	446.020	-	4.9	16.4	8.0		-
Ce	456.236	-	3.8	3.1	9.9		3.0
La	333.749	-	0.7	0.5	1.5	0.4	

Tabela 2. Pogoji za ločenje z ionsko kromatografijo.

Koncentracija posameznega elementa v multistandardu	100 µg/ml
Koncentracija eluenta HIBA	150 mM
Pretok črpalki	1 ml/min
Volumen injicirane raztopine	200 µl

menti najbolje ločijo pri koncentraciji eluenta 100 mM (sl. 6).

Vendar to velja le v primeru, ko so koncentracije elementov enake. Pri povečani koncentraciji neodima, kakršna je v vzorcu, pa ločenje še vedno ni popolno. Kljub temu pa na ta način odstranimo večino motečega elementa, s tem pa se zmanjšajo spektralne interference in motnje ozadja, kar omogoča znižanje meje detekcije in večjo točnost rezultatov.

V nadaljevanju raziskave predvidevamo s spremnjenjem pogojev še izboljšati ločenje elementov redkih zemelj z ionsko kromatografijo tudi pri neugodnem razmerju koncentracij ter študirati možnost ločenja kovinskih kelatov redkih zemelj z ekstrakcijo z organskimi topili.

1 Literatura

- K. Fujimoto, T. Okano, Y. Matsumura: Analysis of Rare Earth Permanent Magnet by Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Trans. ISIJ 26 (1986) B-248
- D.W. Zachman: Matrix Effects in the Separation of Rare Earth Elements. Scandium and Yttrium and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Anal. Chem. 60, No. 5 (1988) 420
- C.J. Kantipuly, A.D. Westland: Review of Methods for the Determination of Lanthanides in Geological Samples. Talanta 35, No. 1 (1988) 1
- P.W.J.M. Boumans: Mutual Spectral Interferences of Rare Earth Elements in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry—1. Rational Line Selection and Correction Procedure. Spectrochim. Acta 43 B, No. 2 (1988) 173
- K. Robarts, S. Clarke, E. Patsalides: Advances in the Analytical Chromatography of the Lanthanides. Analyst 113 (1988) 1757
- J.A. Tielrooy, P.H.M. Vleeschhouwer, J.C. Kraak, F.J.M.J. Maessen: Determination of Rare Earth Elements by High-performance Liquid Chromatography/Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry. Anal. Chim. Acta 207 (1988) 149
- P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Pergamon Press, 1984
- E. Zuleger, J. Erzinger: Determination of the REE and Y in Silicate Materials with ICP-AES. Fr. Z: An. Chem. 332 (1988) 140
- A. Osojnik, M. Renko: Razvoj analitskih metod za določanje redkih zemelj v kovinah in zlitinah s posebnimi lastnostmi. Poročilo MI št. 90-004, 1990
- J.S. Fritz, J.N. Story: Chromatographic Separation of Metal Ions on Low Capacity, Macroreticular Resins. Anal. Chem. 46, No. 7 (1974) 825
- H. Deister, E.A. Runge: Erfahrungen mit der Ionenchromatographie in einem Laboratorium der Eisen- und Stahlindustrie. Arch. Eisenhuttenwes. 54, No. 10 (1983) 405
- J.M. Hwang, J.S. Shih, Y.C. Yeh, S.C. Wu: Determination of Rare Earths in Monazite Sand and Rare-earth Impurities in High-purity Rare-earth Oxides by High-performance Liquid Chromatography
- W. Wang, Y. Chen, M. Wu, Complementary Analytical Methods for Cyanide, Sulphide, Certain Transition Metals and Lanthanides in Ion Chromatography. Analyst 109 (1984) 281
- C. Cunzhi, G. Hanwen, Analytical Methods for Certain Transition Metals and Anions in Corrosive Products of Low Alloy Steel and Separation of Certain Rare Earth Elements by Ion Chromatography. proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis (1987) 71
- S.R. Kayasth, H.B. Desai, M. Sundaresan: Determination of Traces of Rare Earth Elements in High-purity Uranium by Ion-exchange Separation and Neutron Activation spectrometry. Anal. Chim. Acta 219 (1989) 313

Atomic Emission Spectrometry—1. Rational Line Selection and Correction Procedure. Spectrochim. Acta 43 B, No. 2 (1988) 173

5 K. Robarts, S. Clarke, E. Patsalides: Advances in the Analytical Chromatography of the Lanthanides, Analyst 113 (1988) 1757

6 J.A. Tielrooy, P.H.M. Vleeschhouwer, J.C. Kraak, F.J.M.J. Maessen: Determination of Rare Earth Elements by High-performance Liquid Chromatography/Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry. Anal. Chim. Acta 207 (1988) 149

7 P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Pergamon Press, 1984

8 E. Zuleger, J. Erzinger: Determination of the REE and Y in Silicate Materials with ICP-AES. Fr. Z: An. Chem. 332 (1988) 140

9 A. Osojnik, M. Renko: Razvoj analitskih metod za določanje redkih zemelj v kovinah in zlitinah s posebnimi lastnostmi. Poročilo MI št. 90-004, 1990

10 J.S. Fritz, J.N. Story: Chromatographic Separation of Metal Ions on Low Capacity, Macroreticular Resins. Anal. Chem. 46, No. 7 (1974) 825

11 H. Deister, E.A. Runge: Erfahrungen mit der Ionenchromatographie in einem Laboratorium der Eisen- und Stahlindustrie. Arch. Eisenhuttenwes. 54, No. 10 (1983) 405

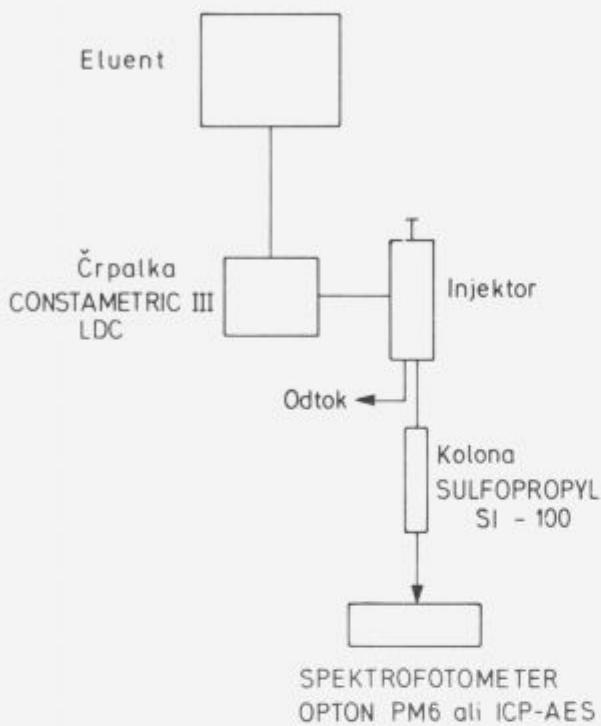
12 J.M. Hwang, J.S. Shih, Y.C. Yeh, S.C. Wu: Determination of Rare Earths in Monazite Sand and Rare-earth Impurities in High-purity Rare-earth Oxides by High-performance Liquid Chromatography

13 W. Wang, Y. Chen, M. Wu, Complementary Analytical Methods for Cyanide, Sulphide, Certain Transition Metals and Lanthanides in Ion Chromatography. Analyst 109 (1984) 281

14 C. Cunzhi, G. Hanwen, Analytical Methods for Certain Transition Metals and Anions in Corrosive Products of Low Alloy Steel and Separation of Certain Rare Earth Elements by Ion Chromatography. proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis (1987) 71

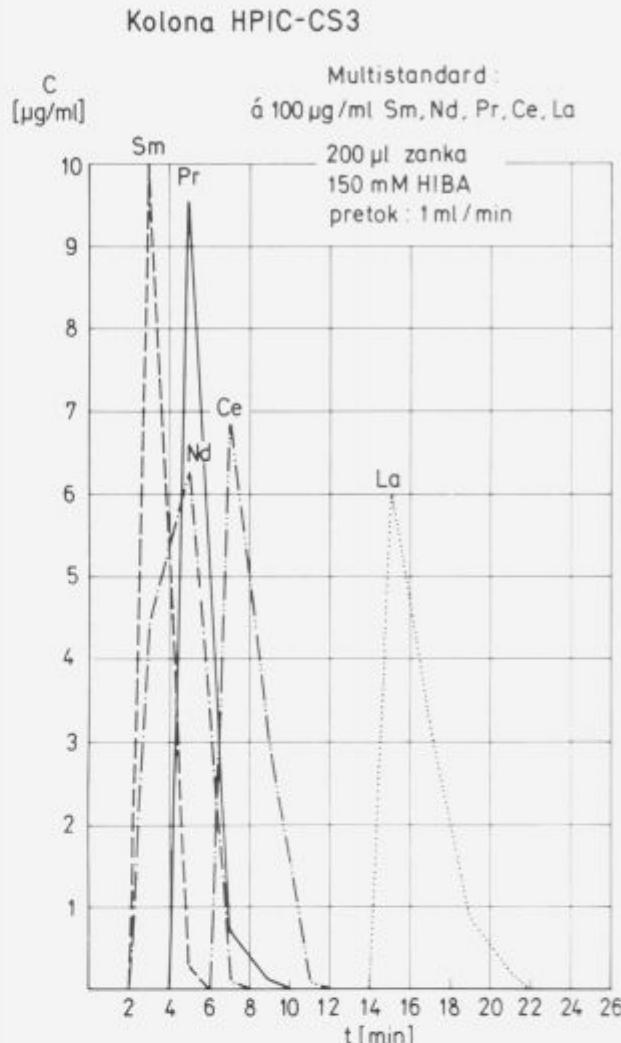
15 S.R. Kayasth, H.B. Desai, M. Sundaresan: Determination of Traces of Rare Earth Elements in High-purity Uranium by Ion-exchange Separation and Neutron Activation spectrometry. Anal. Chim. Acta 219 (1989) 313

- ¹⁶ I. Roelandts: Application of Inductively Coupled Plasma Spectrometry to the Determination of Nine Rare Earth Elements in Nine New United States Geological Survey Reference Samples. *Atom. Spectr.* 9 (1988) 48
¹⁷ J.G. Tarter: Ion Chromatography. Marcel Dekker, INC., New York, 1987, str. 150



Slika 1. Shematski prikaz ionsko-kromatografskega sistema.

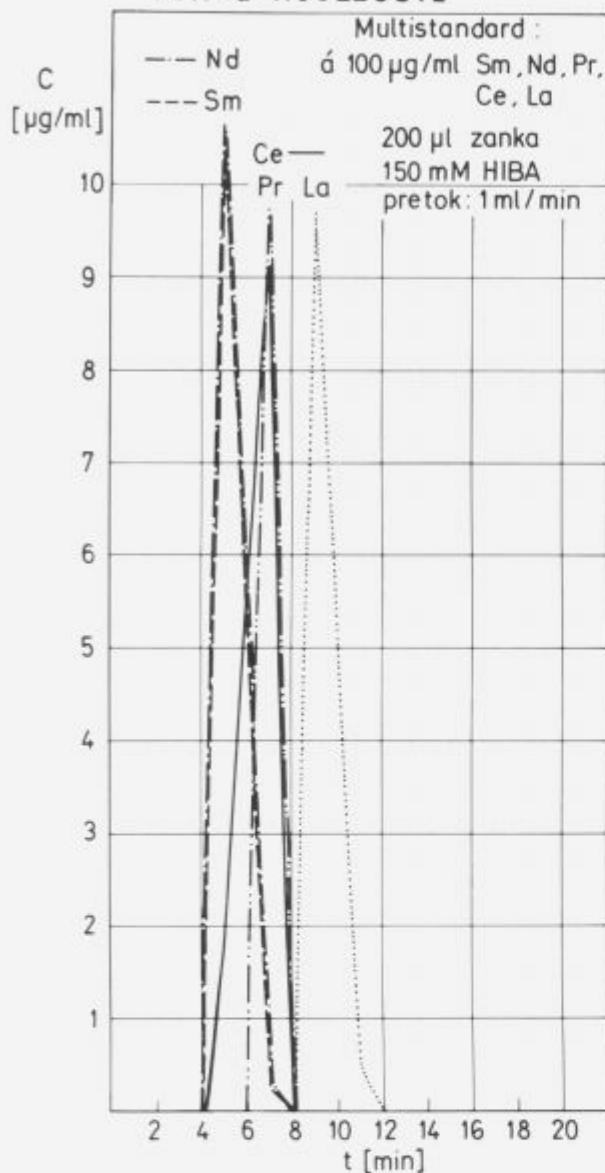
Figure 1. Ion chromatographic system.



Slika 2. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni HPIC-CS3.

Figure 2. Separation of rare earth elements on HPIC-CS3 column.

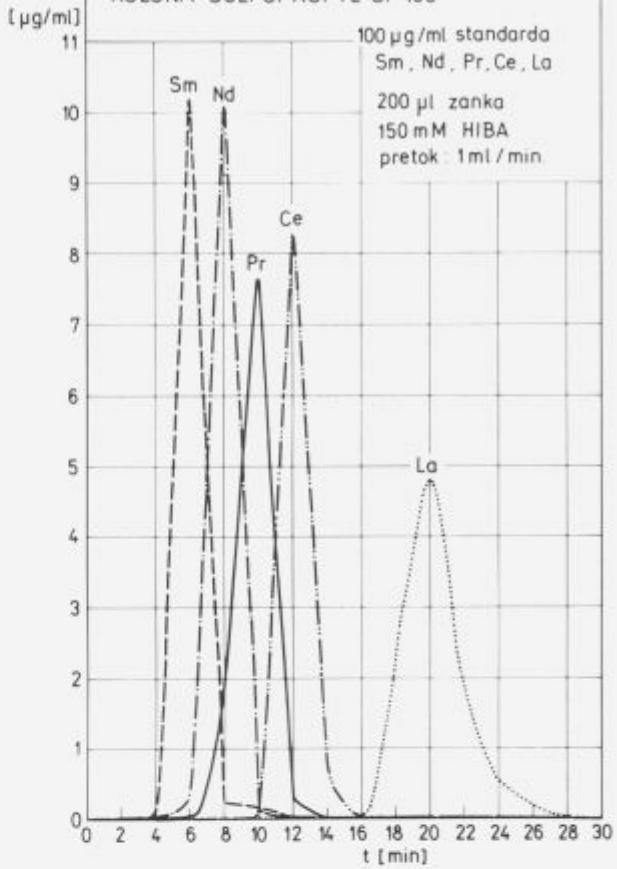
Kolona NUCLEOSYL



Slika 3. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni NUCLEOSYL SA10.

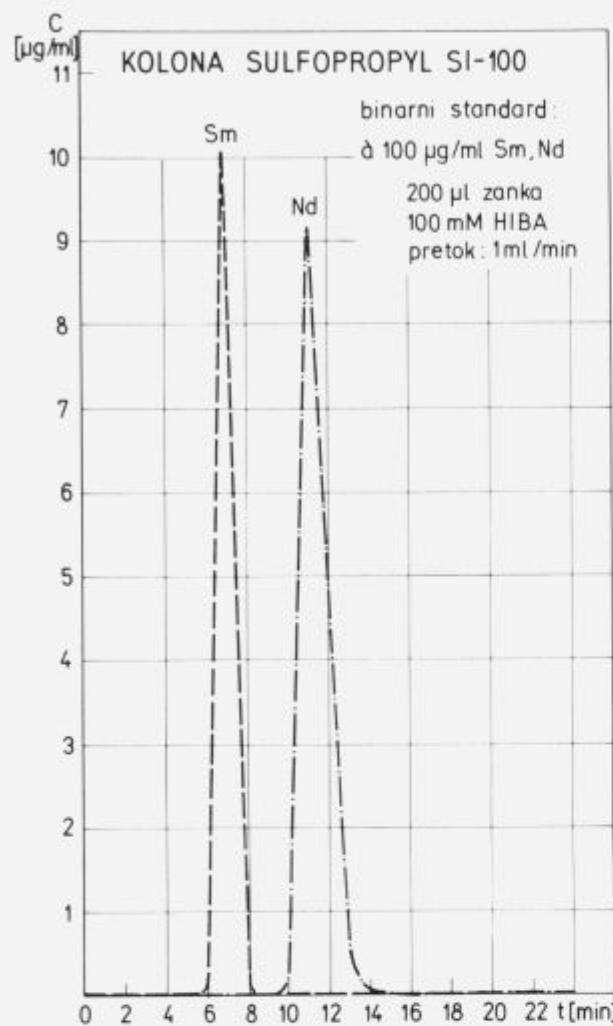
Figure 3. Separation of rare earth elements on NUCLEOSYL SA10 column.

KOLONA SULFOPROPYL SI-100



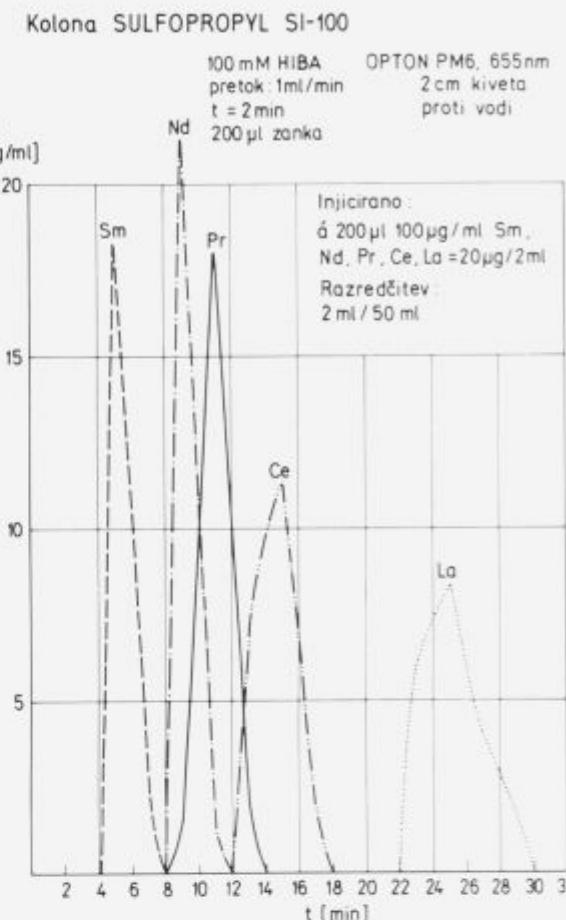
Slika 4. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni SULFOPROPYL SI-100.

Figure 4. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column.



Slika 5. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni SULFOPROPYL SI-100 (eluent: 100 mM α -hidroksi-izo-maslena kislina).

Figure 5. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column (eluent: 100 mM α -hydroxyisobutyric acid).



Slika 6. Ločenje neodima in samaria na koloni SULFOPROPYL SI-100 (eluent: 100 mM α -hidroksi-izo-maslena kislina).

Figure 6. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column (eluent: 100 mM α -hydroxyisobutyric acid).