

ŠTUDIJ IN APLIKACIJA ICP ATOMSKE EMISIJSKE SPEKTROMetriJE ZA DOLOČANJE ELEMENTOV REDKIH ZEMELJ IN BORA V TRAJNO MAGNETNIH MATERIALIH TIPA NdFeB

Andreja Osojnik, Mija Renko

KLJUČNE BESEDE: kemična analiza, spektrometrija ICP AES, spektralne interference, analizne metode, magneti NdFeB, trajni magneti, magneti redkih zemelj, elementi redkih zemelj, trdomagnetni materiali

POVZETEK: Izdelali smo metodo določanja elementov redkih zemelj in bora v zlitini za trajne magnetne na osnovi NdFeB s sekvenčno ICP atomsko emisijsko spektrometrijo. Študirali smo spektralne interference vseh prisotnih elementov zaradi prekrivanja spektralnih črt in motenj ozadja ter izvršili potrebne korekcije. Za vsak element podajamo praktično dobljene analizne parametre, na osnovi katerih smo izbrali optimalne pogoje analize ter kritično ocenili dobljene rezultate.

ICP ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY - RESEARCH AND APPLICATION FOR RARE EARTH ELEMENTS AND BORON DETERMINATION IN PERMANENT MAGNETIC ALLOY OF NdFeB TYPE

KEY WORDS: spectral interferences, analytical methods, NdFeB magnets, permanent magnets, rare earth magnets, rare earth elements, permanent magnetic alloys

ABSTRACT: An analytical method for rare earth elements and boron determination in NdFeB permanent magnetic alloy by sequential inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES) was developed. The spectral interferences of all the elements present, arising from overlapping and background disturbances, were investigated, as well as the necessary corrections were carried out. The paper presents practical analysis parameters, observing that, a critical estimation of results was performed.

UVOD

Elementi redkih zemelj postajajo pomembne sestavine sodobnih kovinskih materialov, bodisi kot glavne legirne komponente, kot na primer v trajno magnetnih zlitinah SmCo, NdFeB, bodisi kot mikrolegirni dodatki, s katerimi želimo doseči posebne lastnosti zlitin.

Predpogoj za učinkovito in racionalno uporabo elementov redkih zemelj pa je sposobnost točne opredelitve količine teh elementov na vseh nivojih vsebnosti v različnih kovinskih materialih.

To delo obsega raziskave, katerih cilj je razvoj analiznih metod za določanje bora in elementov redkih zemelj neodima (glavna legirna komponenta), prazeodima, lantana, cerija in samarija na različnih koncentracijskih nivojih v trajno magnetni zlitini tipa NdFeB. Ta zlitina ima prednost pred zlitino na bazi SmCo zaradi boljših magnetnih lastnosti, večje mehanske trdnosti in nižje cene surovin. Je pa slabše korozijsko odporna in ima nižjo Curiejevo temperaturo, kar omejuje njeno uporabo pri višjih temperaturah. Z nekaterimi dodatki je mogoče te lastnosti delno izboljšati, dodatek npr. disprozija in hafnija poveča koercitivno silo in zviša temperaturno območje uporabe¹.

Glavni del raziskav je bil namenjen študiju osnovnih in aplikativnih raziskav na področju ICP atomske emisijske spektrometrije, ki je poleg rentgenske fluorescence ena izmed perspektivnih metod za analizo redkih zemelj^{2,3,4,5,6}. Zaradi dolgotrajnih in zahtevnih klasičnih spektrofotometričnih postopkov določanja redkih zemelj je študij uporabe ICP atomske emisijske spektrometrije v te namene toliko bolj upravičen. Prednosti te raztopinske metode so predvsem možnost multielementne analize, dobra občutljivost, široko linearno koncentracijsko območje ter malo kemijskih motenj. Glavni problem predstavljajo spektralne interference zaradi bogatega sprekttra večine elementov redkih zemelj ter zaradi visokega, neenakomernega ozadja. Ti problemi postajajo izrazitejši pri določanju elementov v nižjem koncentracijskem območju, kjer se priporoča uporaba separacijskih postopkov za medsebojno ločenje elementov redkih zemelj z ionsko kromatografijo^{2,6,7} ali ekstrakcijo^{8,9}. S tem odpadejo vsi problemi zaradi navedenega prekrivanja spektralnih črt, motenj ozadja in osnove.

EKSPERIMENTALNO DELO

Vse meritve smo izvršili s sekvenčnim vakuumskim emisijskim spektrometrom z ICP izvorom, firme Applied

Research Laboratories (ARL), model 3520 OES. Karakteristike aparature in eksperimentalni parametri so navedeni v tabeli 1.

APARATURA:	ARL, model 3520 OES sekvenčni, vakuumski spektrometer, ICP izvor
Spektrometer	
Monokromator:	1 m premera, Paschen-Runge nastavitev
Uklonska mreža:	1080 zarez/mm
Spektralno območje:	170 - 797 nm
Širina reže, primarna:	20 μm
Širina reže, sekundarna:	50 μm
RF generator	
Frekvenca:	27.12 MHz
Moč:	1200 W
Reflektirana moč:	<10 W
ICP izvor	
Gorilec:	koncentričen, kremenčev, tip Fassel
Pretok Ar, hladilni:	12 l min ⁻¹
Pretok Ar, plazma:	0.8 l min ⁻¹
Pretok Ar, nosilni:	0.95 l min ⁻¹
Višina opazovanja:	15 mm nad tuljavo
Vnašanje raztopine	
Razpršilec:	steklen, tip Meinhard
Hitrost sesanja raztopine:	1.8 ml min ⁻¹
Analizni parametri	
čas izpiranja:	15 s
čas integracije:	2 s

Tabela 1: Karakteristike aparature in eksperimentalni pogoji

Priprava standardnih raztopin

Za pripravo osnovnih standardnih raztopin (1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$) bora, neodima, prazeodima, lantana, cerija in samarija smo raztapljali ustrezne količine borne kisline, nitratov (Nd, Pr, La, Sm), oz. cerijevega klorida v dvakrat destilirani vodi. Standardno raztopino železa smo pripravili z raztapljanjem kovinskega železa v koncentrirani klorovodikovi kislini na enak način kot vzorce.

Umerjanje

Umeritvene krivulje za B, Nd in Pr smo izdelali s pomočjo čistih standardnih raztopin in pri izračunu upoštevali korekcijo motečih elementov.

Umeritvene krivulje za lantan, cerij in samarij smo izde-

lali s pomočjo standardnih raztopin lantana, cerija in samarija z dodatkom elementov osnove v koncentracijah, kakršne vsebujejo preiskovani vzorci (650 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Fe, 320 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Nd). Pri izračunu smo upoštevali korekturo glede na moteče elemente razen neodima, ki je vsebovan že v standardnih raztopinah, iz katerih smo pripravili umeritvene krivulje.

Priprava vzorca

0.5 g vzorca topimo s klorovodikovo kislino (15 ml) in vodikovim peroksidom (5 kapljic) ter dopolnimo z destilirano vodo do 500 ml.

REZULTATI IN DISKUSIJA

Prvi pogoj za uspešno aplikacijo ICP AES je poznavanje, oz. ugotavljanje vseh možnih interferenc v danem sistemu. Medtem, ko je natančnost metode pogojena s stabilnostjo aparativnega sistema in analiznih parametrov, predvsem vzdrževanja konstantnih pogojev razprševanja, je točnost metode odvisna od sistematičnih napak, ki nastanejo zaradi fizikalnih, kemijskih ali spektralnih interferenc.

Zato je pri razvoju analizne metode izredne važnosti izbira in ovrednotenje ustreznih spektralnih črt, ki so optimalne za posamezni element glede na sestavo vzorca in njegovo koncentracijsko območje.

Spektralne interference, ki so posledica vpliva katerega koli prisotnega elementa v vzorcu, smo ugotavljali z opazovanjem profila spektralnih črt pri ustreznih valovnih dolžinah za elemente B, Nd, Pr, La, Ce in Sm v območju ± 0.2 nm od maksimuma izbrane spektralne črte. Valovne dolžine za posamezni element smo izbrali iz liste možnih ICP AES spektralnih črt po Boumansu¹⁰, upoštevajoč njihovo občutljivost, čim manjše interference ter nizko in konstantno ozadje. Ugotovljene spektralne interference za posamezni element pri različnih spektralnih črtah prikazuje tabela 2.

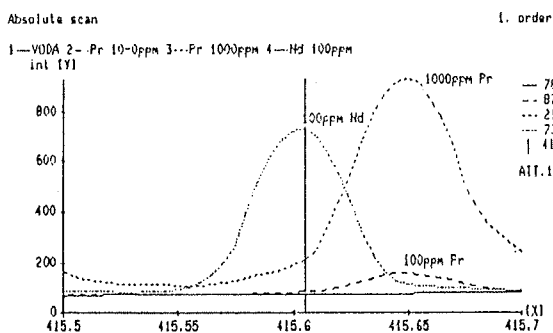
Na slikah 1 - 6 prikazujemo nekatere značilne spektralne interference, oz. motnje ozadja (slika 2) elementov redkih zemelj na različnih spektralnih črtah. Številčne vrednosti na desni strani slike ustrezajo izmerjeni intenziteti za posamezni element in koncentracijo po zaporednem redu, kot je navedeno na vrhu slike. Spodnja vrednost na desni strani slike ustreza valovni dolžini, pri kateri so bile intenzitete izmerjene.

Glede na ugotovljene spektralne interference, občutljivost preiskovanih spektralnih črt, višino ozadja in kemijsko sestavo preiskovanih magnetnih zlitin, smo izbrali optimalne analizne spektralne črte.

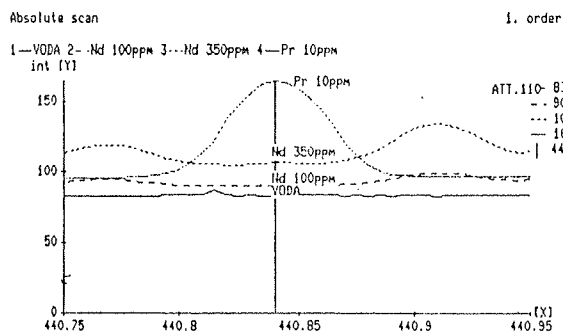
Navidezne koncentracije bora, prazeodima, lantana, cerija, oz. samarija, ki jih določimo v prisotnosti motečih elementov (železa pri določanju bora, neodima pri določanju prazeodima, prazeodima pri določanju lantana in cerija, oz. prazeodima in cerija pri določanju sa-

Element	Val.dolž. nm	Moteči element 1000 ppm						
		Fe	Nd	Pr	La	Ce	Sm	Dy
B	249.773	1.32	-	-	-	-	-	-
Nd	415.608	-	-	22.2	-	14.4	71.8	7.89
Nd	430.358	-	-	123.8	-	2.25	16.9	8.18
Nd	406.109	-	-	30.6	-	5.90	40.2	7.73
Nd	386.337	-	-	36.7	4.10	15.3	47.4	62.4
Pr	418.948	-	19.7	-	-	26.9	9.16	19.6
Pr	440.882	-	8.79	-	-	51.9	8.87	7.36
La	333.749	-	0.45	1.50	-	0.38	0.71	2.25
Ce	446.020	-	16.4	8.9	-	-	4.9	-
Ce	456.236	-	3.1	9.9	3.0	-	3.8	-
Sm	330.636	15.4	7.3	12.4	-	3.0	-	-
Sm	356.827	-	42.2	18.0	-	30.3	-	-
Sm	359.260	0.1	35.3	3.0	0.2	0.5	-	-
Sm	442.434	-	9.4	47.9	0.2	17.2	-	-
Sm	446.734	-	10.1	3.6	-	75.6	-	-

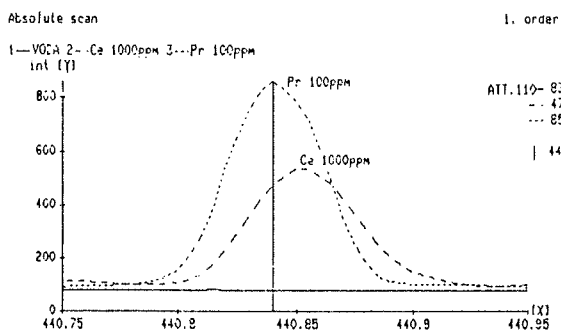
Tabela 2: Spektralne interference (navidezna koncentracija v ppm)



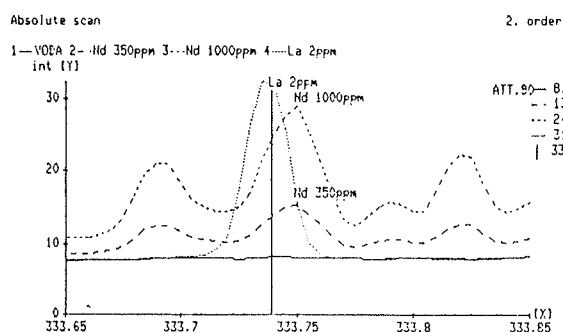
Slika 1: spektralna interferenca Pr na Nd 415.605 nm



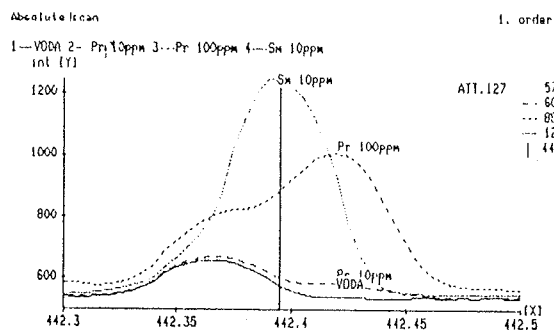
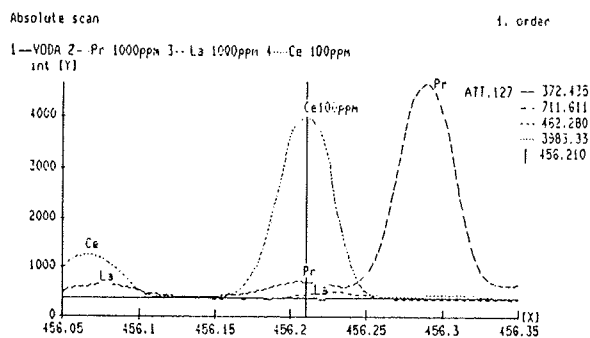
Slika 2: spektralna interferenca Nd na Pr 440.840 nm (vpliv ozadja)



Slika 3: spektralna interferenca Ce na Pr 440.840 nm



Slika 4: spektralna interferenca Nd na La 333.739 nm



Slika 5: spektralna interferenca Pr in La na Ce 456.210

Slika 6: spektralna interferenca Pr na Sm 442.395 nm

Parameter	B	Nd	Pr	La	Ce	Sm
Valovna dolžina (nm)	249.773	415.608	440.882	333.749	456.236	442.434
Spektralna interferenca	Fe(-0.0013)	-	Nd(-0.0086)	Pr(-0.0015)	Pr(-0.0099)	Pr(-0.0479) Ce(-0.0172)
Občutljivost (za 1 $\mu\text{g ml}^{-1}$ elementa)	8.14	5.63	20.70	148.1	32.19	64.96
Meja zaznavnosti ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	0.029	0.069	0.15	0.005	0.25	0.20
Ozadju ekv. konc. ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	0.67	12.24	10.90	0.73	10.37	7.93
Konc.območje um.kr. ($\mu\text{g ml}^{-1}$) ^x	1-50	200-380	1-50	0.5-30	0.2-10	0.2-10

x - pri zatehtu in razredčitvi vzorca 0.5 g/500 ml (številke deljene z 10 = %)

Tabela 3: Analizni parametri in karakteristični podatki za oceno ICP AES metode določanja redkih zemelj in bora

Element	Vzorec 1			Vzorec 2		
	Atest	Metoda 1	Metoda 2	Atest	Metoda 1	Metoda 2
B	1.00	1.09	0.99	1.31	1.42	1.29
Nd	31.94	32.09		31.99	31.80	
Pr	0.37	0.65	0.37	0.52	0.78	0.49
La	0.062	0.085	0.061	0.033	0.047	0.032
Ce	0.019	0.025	0.022	0.065	0.068	0.063
Sm	0.003	<0.020	<0.020	0.091	0.13	0.097

Metoda 1 - brez korekcije motečih elementov
Metoda 2 - z upoštevanjem korekcije motečih elementov

Tabela 4: Točnost metode (rezultati v %)

	B	Nd	Pr	La	Ce	Sm
\bar{x}	1.29	31.80	0.49	0.032	0.063	0.097
$\pm S$	0.01	0.22	0.01	0.001	0.003	0.006
$\pm RSD$	0.78	0.69	2.0	3.1	4.8	6.2

Tabela 5: Ponovljivost rezultatov (v %)

marija) smo korigirali z eksperimentalno določenimi korekcijskimi faktorji, ki smo jih vnesli v računalniški program, ki omogoča avtomatsko korekcijo izmerjenih koncentracij v odvisnosti od koncentracije motečih elementov. Zaradi nizkih koncentracij lantana in samarija v preiskovanih vzorcih korekcija teh elementov pri določanju cerija ni potrebna. Za določanje neodima nismo upoštevali korekcije motečih elementov, saj so vsebnosti ostalih elementov redkih zemelj v primerjavi z vsebnostjo neodima tako majhne, da korekcija ni potrebna. Prav tako nismo upoštevali motenj neodima pri določanju lantana, cerija in samarija, ker je ta že vsebovan v standardnih raztopinah za izdelavo umeritvenih krivulj. Dodatek glavnih elementov osnove k standardnim raztopinam lantana, cerija in samarija pri izdelavi umeritvene krivulje eliminira vpliv osnove (matrix efekt) in vpliv viskoznosti raztopine na intenziteto spektralne črte preiskovanega elementa, oz. na rezultate.

V tabeli 3 so prikazani analizni parametri in karakteristični podatki za oceno metode za določanje B, Nd, Pr, La, Ce in Sm z ICP AES, v tabeli 4 in 5 pa podajamo točnost in ponovljivost rezultatov, ki smo jih preverili s primerjalnimi rezultati dveh vzorcev zlitine NdFeB znane sestave (firma Treibacher Chemische Werke, Avstrija), pri čemer navajamo rezultate z in brez korekcije motečih elementov.

Rezultati sorazmerno dobro sovpadajo z rezultati firme TCW, če upoštevamo korekcije motečih elementov. Koncentracije cerija in samarija so v območju meje zaznavnosti ali podnjo, kar skupno z visokih ozadjem zmanjšuje točnost in ponovljivost rezultatov.

SKLEPI

Na osnovi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da je izdelana metoda ICP AES z upoštevanjem navedenih korekcij ustrezna za analizo večine elementov redkih zemelj v preiskovanih magnetnih zlitinah v koncentracijskem območju nad 0.02 % posameznega elementa. Relativni standardni odmik se giblje v območju 1 - 6 %. Razširitev koncentracijskega območja pod 0.02 % je možno le s predhodno separacijo in ločenjem elementov redkih zemelj (ionska krometografija, ekstrakcija), kar naj bi bilo predmet nadaljnjih raziskav.

LITERATURA

1. Beseničar S., J. Holc, B. Saje: Permanentni magnetni materiali na osnovi NdFeB, Zbornik XXXIX. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih 289-290 (1988)
2. 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, B-248 (1986)
3. C.J. Kantipuly, A.D. Westland: Review of Methods for the Determination of Lanthanides in Geological Samples, Talanta 35, No. 1, 1-13 (1988)
4. P.W.J.M. Boumans, J.A. Tielroy, F.J.M.J. Maessen: Mutual spectral interferences of rare earth elements in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - I. Rational line selection and correction procedure, Spectrochim. Acta 43 B, No. 2, 173-199 (1988)
5. K. Robards, S. Clarke, E. Patsalides: Advances in the Analytical Chromatography of the Lanthanides, Analyst, 113, 1757-1779 (1988)
6. D.W. Zachmann: Matrix Effects in the Separation of Rare - Earth Elements, Scandium, and Yttrium and Their Determination by Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry, Anal. Chem. 60, No. 5, 420-427 (1988)
7. 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, 149-159 (1988)
8. D.D. Desai, V.M. Shinde: Liquid Anion-Exchange Extraction and Separation of Yttrium, Neodymium and Samarium, Anal. Chim. Acta 167, 413-417 (1985)
9. R. Keil: Flammen-atomabsorptions-spektralfotometrische Spurenbestimmung der Seltenen Erden nach Vorkonzentrierung durch Extraktion, Fresenius Z. Anal. Chem. 303, 188-196 (1980)
10. P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Pergamon Press (1984)

*Andreja Osojnik, dipl.ing.kem.
Mija Renko, dipl.ing.kem.
SŽ - Metalurški inštitut
Ljubljana, Lepi pot 11*

Prispelo: 13. 6. 1990 Sprejeto: 20. 7. 1990