

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава 1. Аналитический контроль редкоземельных металлов и их оксидов – актуальность, текущее состояние и направления совершенствования	8
1.1. Общие сведения о редкоземельных металлах	8
1.1.1. Химическая характеристика редкоземельных металлов	8
1.1.2. Минеральные запасы и производство редкоземельных металлов	9
1.1.3. Области применения редкоземельных металлов и их оксидов	11
1.1.4. Требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов	13
1.2. Методы аналитического контроля редкоземельных металлов и материалов на их основе	15
1.2.1. Современные методы аналитической химии редкоземельных металлов и их оксидов.....	15
1.2.2. Стандартные методы анализа редкоземельных металлов и их оксидов	26
1.3. Метод дугового атомно-эмиссионного анализа	30
1.3.1. Принципы метода, аналитические возможности и современная аппаратура	31
1.3.2. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и материалов на их основе – прошлое и настоящее	34
Глава 2. Общий методический подход к дуговому атомно-эмиссионному анализу чистых редкоземельных металлов и их оксидов	40
2.1. Выбор объектов исследования.....	40
2.2. Физико-химические особенности дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	40
2.3. Методические особенности инструментального дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	44

2.4. Методические особенности химико-атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов.....	45
2.5. Оценка метрологических характеристик и разработка методик дугового атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов	46
Глава 3. Исследование аналитических возможностей дугового атомно-эмиссионного анализа чистых редкоземельных металлов и их оксидов	47
3.1. Используемая аппаратура, реактивы и материалы	47
3.1.1. Аппаратура.....	47
3.1.2. Реактивы и материалы	49
3.2. Исследование влияния условий проведения анализа и параметров спектрометра на аналитический сигнал	50
3.2.1. Исследование влияния основы оксидов РЗМ на кинетику испарения примесей	50
3.2.2. Исследование влияния графитового порошка на кинетику испарения примесей и интенсивность спектральных линий	53
3.2.3. Исследование влияния различных носителей на кинетику парообразования примесей	58
3.2.4. Исследование влияния формы и размера электрода на аналитический сигнал.....	63
3.2.5. Исследование влияния силы тока и режима работы генератора на аналитический сигнал.....	65
3.2.6. Исследование динамики поступления примесей в плазму дугового разряда.....	69
3.2.7. Исследование влияния межэлектродного расстояния на интенсивность аналитических линий примесей	72
3.2.8. Выбор аналитических линий	73
3.3. Оценка пределов обнаружения и определения примесей	76
Глава 4. Исследование аналитических возможностей дугового химико-атомно-эмиссионного анализа чистых оксидов редкоземельных металлов.....	80
4.1. Характеристика сорбента.....	81
4.2. Условия проведения сорбционного концентрирования	81
4.2.1. Зависимость степени извлечения примесных элементов от кислотности раствора.....	81
4.2.2. Кинетика извлечения примесных элементов	83

4.3. Получение сорбционного концентрата для последующего дугового атомно-эмиссионного анализа	84
4.4. Выбор условий проведения дугового атомно-эмиссионного анализа сорбционного концентрата	86
Глава 5. Разработка методик дугового атомно-эмиссионного и химико-атомно-эмиссионного анализа редкоземельных металлов и их оксидов.....	91
5.1. Методика прямого атомно-эмиссионного определения примесей в оксидах иттрия, гадолиния, неодима, европия и скандия.....	91
5.2. Методика химико-атомно-эмиссионного определения примесей	102
Глава 6. Применение дугового атомно-эмиссионного анализа в контроле качества высокочистых нанодисперсных оксидов европия и гадолиния.....	104
6.1. Применение дугового атомно-эмиссионного анализа для входного контроля исходного сырья	106
6.1.1. Качественный дуговой атомно-эмиссионный анализ исходных оксидов европия и гадолиния (идентификация)	106
6.1.2. Входной контроль исходных оксидов европия и гадолиния	108
6.2. Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксидов европия и гадолиния на стадии очистки.....	109
6.3. Дуговой атомно-эмиссионный анализ прекурсоров – нитратных солей европия и гадолиния.....	111
6.4. Дуговой атомно-эмиссионный анализ нанодисперсных оксидов европия и гадолиния	113
Заключение	116
Список литературы.....	117

ВВЕДЕНИЕ

Важная парадигма XXI века состоит в том, что технический прогресс без редкоземельных металлов (РЗМ) невозможен. РЗМ имеют стратегическое значение для всех развитых стран мирового сообщества. Без них не обходится современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика. Мировые цены на редкоземельные металлы и их оксиды нестабильны и зависят от основных поставщиков, первым из которых является Китай, ставший в настоящее время в этой сфере сырьевым монополистом. Однако общая тенденция есть всегда — области применения и цена на материал напрямую зависят от его чистоты. В связи с этим контроль химического состава — неотъемлемая часть производства и потребления РЗМ и материалов на их основе.

Исторически от открытия редкоземельных элементов и до конца прошлого века большую роль в анализе РЗМ играла дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия (ДАЭС). Однако требования как к промышленному получению индивидуальных РЗМ, так и их селективному определению привели к тому, что ДАЭС потеснили методы с растворением проб: масс-спектрометрия (ИСП-МС) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Свой вклад в этот процесс внесло несовершенство спектральной аппаратуры, отсутствие информатизации процесса дугового анализа. Ситуация кардинальным образом изменилась с появлением линейки новых спектрометров с фотодиодной регистрацией и многоканальным анализатором эмиссионных спектров, а также с использованием стабильных дуговых генераторов, компьютерных технологий и программного обеспечения для управления спектральным оборудованием и обработки полученной информации. Усовершенствование приборной базы позволяет открыть новые возможности в дуговом атомно-эмиссионном анализе редкоземельных металлов и их оксидов.

В настоящее время актуальным в аналитическом контроле РЗМ и их оксидов является расширение круга определяемых примесных элементов и увеличение чувствительности анализа. Для этого необходимо решение методических задач, обусловленных многолинейчатостью спектров практически всех РЗМ, широким кругом определяемых элементов, обладающих различными физико-химическими свойствами. При этом необходимо подобрать компромиссные условия возбуждения атомов

(ионов) более чем 30 элементов, рассмотреть возможные варианты очистки аналитических сигналов примесных элементов от матричного и межэлементного воздействия. В связи с этим особенно остро встает вопрос о разработке усовершенствованных методик дугового атомно-эмиссионного анализа РЗМ и их оксидов, включающих как прямое определение примесных элементов, так и комбинирование инструментального подхода к анализу с предварительным отделением мешающих элементов, их гармонизация с возможностями современной аппаратуры, метрологическим и информационным обеспечением.

ГЛАВА I

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ – АКТУАЛЬНОСТЬ, ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

1.1. Общие сведения о редкоземельных металлах

1.1.1. Химическая характеристика редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы (РЗМ) – одна из уникальных групп элементов в современной химии, объединившая в себе 17 элементов (скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) побочной подгруппы III периода Периодической системы Д.И. Менделеева.

Все они обладают близкими химическими и физическими свойствами и в природных условиях встречаются совместно. Причина сходства и в то же время особенностей свойств РЗМ и их соединений заключается в электронной структуре. Для электронных оболочек РЗМ характерно последовательное заполнение 4f-оболочки, которое начинается после лантана и заканчивается у лютеция. Согласно правилу максимальной мультипликативности, заполнение 4f-уровня у редкоземельных элементов (РЗЭ) происходит так, что у первых семи элементов (от Ce до Gd) спины электронов параллельны, а у последующих элементов от (Tb до Lu) спины антипараллельны. Такой порядок заполнения электронами 4f-уровня является физической основой деления группы РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы.

Редкоземельные элементы чаще всего проявляют степень окисления +3, однако в особых условиях некоторые РЗЭ способны проявлять другую, «аномальную» валентность: +4 для церия, празеодима и тербия;

+2 для самария, европия и иттербия. При нагревании в атмосфере кислорода лантаноиды загораются, образуя оксиды. Сродство к кислороду понижается с возрастанием порядкового номера. Растворяются в серной и соляной кислотах любой концентрации, а также в концентрированной азотной кислоте. Щелочи на них не действуют даже при нагревании. С галогенами взаимодействуют при сравнительно высокой температуре; интенсивность взаимодействия уменьшается от фтора к йоду. Редкоземельные металлы — хорошие восстановители; восстанавливают многие оксиды до металла [1–3].

1.1.2. Минеральные запасы и производство редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы относительно широко распространены в земной коре, однако при этом редко встречаются в концентрациях, подходящих для их добычи. Основными источниками РЗМ являются минералы бастнезит, монацит, лопарит (преобладают элементы цериевой группы), а также ксенотим, эвксенит (преобладают элементы иттриевой группы). Массовая доля оксидов РЗМ в этих минералах составляет: в бастнезите — 70–75%, в монаците — 55–60%, в ксенотиме — 55–62%, в лопарите — 30–35%, в эвдиалите (2,3–2,7%) и апатите (до 1,5%). На долю бастнезитовых и монацит-бастнезитовых руд приходится около 80% всех запасов РЗМ [4–7].

Рынок РЗМ является одним из самых молодых и быстроразвивающихся. Объем производства и потребления за последние 50 лет увеличился в 25 раз. Прогнозировалось, что к 2020 г. спрос вырастет еще в 1,5 раза и составит порядка 180–200 тыс. т/год [8]. Монополистом на мировом рынке РЗМ в значительной мере является Китай. Доля Китая в мировой добыче РЗМ составила в 2016 году 83,2%. Кроме Китая, в 2016 году РЗМ добывали Австралия с долей 11%, Индия, Малайзия, Вьетнам, Тайланд, Бразилия и Россия. Общий мировой объем добычи редкоземельных металлов в 2016 году оценивался в 126 тыс. тонн [9]. Ключевыми потребителями РЗМ являются страны с развитым высокотехнологическим сектором экономики: Китай (54%), Япония и Южная Корея (24%), Германия и Франция (13%), США (8%) [10].

Россия находится на втором месте по запасам РЗМ в мире — 19 млн тонн (17% мировых запасов). Основные запасы РЗМ России находятся в трех регионах страны: Мурманской области (более 40% запасов РЗМ содержится в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы, 25,6% запасов РЗМ в лопаритовых рудах Ловозерского месторождения), Республике Саха (Якутия) (16,7% запасов РЗМ содержится в карбонатитовых

рудах Селигдарского и Томторского месторождения), Иркутской области (6% российских запасов РЗМ в апатит-ниобиевом Белозиминском месторождении). Однако подавляющая часть запасов РЗМ заключена в месторождениях, в рудах которых РЗМ является попутными компонентами. В настоящее время в России потребление составляет в лучшем случае 1–2 тыс. тонн в год (0,5–1% общемирового производства, по данным 2015 года), предпринимаются попытки наладить собственную промышленность, заявлена политика импортозамещения [11–13].

Сегодня в России действует государственная программа «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», рассчитанная до 2020 года. Разрабатываются новые подходы и пути оптимизации процессов добычи и переработки рудных месторождений РЗМ. Помимо этого, интерес вызывают технологии переработки фосфогипса (побочный продукт при производстве минеральных удобрений). Перспективность данного направления заключается в том, что с одной стороны, можно получать гипс, который может быть использован в строительстве, и редкоземельные металлы: тербий, диспрозий, самарий и гадолиний, а с другой стороны, решить экологическую проблему, которая заключается в возможности утилизировать техногенные отходы. В отвалах промышленных предприятий России накоплено около 320 миллионов тонн фосфогипса, в которых содержится около 800 тысяч тонн редкоземельных металлов [14–16].

Производство и потребление РЗМ ориентировано на выпуск чистых металлов или их групп согласно общепринятой классификации. Получение, разделение и очистка РЗМ из минералов – сложный и многоступенчатый процесс, включающий в себя совокупность химических и физико-химических методов. Выбор конкретной технологической схемы зависит от исходного сырья, имеющихся ресурсов, времени, необходимой степени чистоты получаемых РЗМ. Для разделения РЗМ применяют жидкостную экстракцию, ионный обмен и дробное осаждение. В настоящее время экстракционные методы являются основными в схемах разделения РЗМ. Ионообменная хроматография – дополнительный метод, используемый для получения преимущественно тяжелых РЗМ высокой степени чистоты. «Классические» методы дробного осаждения и кристаллизации сейчас практически не используются. Современные тенденции потребления не стоят на месте, требуя, в конечном счете, получение индивидуальных химически чистых и особо чистых РЗМ. Вакуумная, зонная, электронно-лучевая плавки, экстракция, дистилляция, электроперенос в твердом состоянии, сорбция на веществах с развитой удельной поверхностью – лишь малая часть методов очистки,

применяемых в производстве чистых и особо чистых редкоземельных металлов [3, 17].

1.1.3. Области применения редкоземельных металлов и их оксидов

Научный прогресс в технологиях получения чистых и высокочистых редкоземельных металлов и материалов на их основе и выявление их уникальных свойств определили широкое применение в различных важнейших областях науки и техники. В настоящее время РЗМ и материалы на их основе нашли свое применение в различных технологических процессах и производствах: для получения специальных сплавов, люминофоров, полупроводников, различных электронных устройств, ядерной техники, керамики и оптических стекол, катализаторов в нефтехимических процессах, полировальных порошков и так далее (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Основные сферы использования индивидуальных РЗМ в производстве [18]

РЗМ	Область применения
Скандий	Высокопрочные сплавы, электронно-лучевые трубки, люминофоры
Иттрий	Конденсаторы, люминофоры, микроволновые фильтры, стекла, кислородные сенсоры, радары, лазеры, сверхпроводники
Лантан	Стекла, керамика, автомобильные катализаторы, люминофоры, пигменты, аккумуляторы
Церий	Полировальные порошки, керамика, люминофоры, стекла, катализаторы, пигменты, мишметалл, УФ-фильтры
Празеодим	Керамика, сверхпроводники, стекла, пигменты
Неодим	Постоянные магниты, катализаторы, ИК-фильтры, пигменты для стекла, лазеры
Прометий	Источники для измерительных приборов, миниатюрные ядерные батареи, люминофоры
Самарий	Постоянные магниты, микроволновые фильтры, атомная промышленность
Европий	Люминофоры, сверхпроводники, сплавы черной и цветной металлургии
Тербий	Люминофоры
Диспрозий	Люминофоры, керамика, атомная промышленность
Гольмий	Керамика, сверхпроводники, лазеры, атомная промышленность
Эрбий	Керамика, красители для стекла, оптические волокна, лазеры, атомная промышленность
Иттербий	Металлургия, химическая промышленность
Лютеций	Монокристаллические сцинтилляторы
Тулий	Электронно-лучевые трубки, медицина
Гадолиний	Медицина, керамика, стекла, лазеры

Все без исключения РЗМ проявляют высокое химическое сродство к неметаллическим примесям, в связи с этим эффективно применяются в качестве раскислителей и десульфаторов различных сталей и сплавов [19–20]. Церий и мишметалл благоприятно влияют на структуру стали, повышая ее прочность и коррозионную устойчивость, а также жидкотекучесть и обрабатываемость [21–22]. Жаропрочные магниевые сплавы РЗМ применяются для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, управляемых снарядов и оболочек искусственных спутников Земли [23]. Неодим и самарий обладают уникальными природными магнитными свойствами, с их помощью создают магниты большой мощности, которые используют в самых разнообразных сферах: компьютеры, связь, информатика, автомобильная промышленность, электротехника и медицина [10, 24].

В стекольной промышленности РЗМ применяются для окрашивания и обесцвечивания стекла, а также для изготовления специальных стекол [25]. В частности, церий используется для изготовления стекол, защищающих от излучения в ядерных реакторах. Весьма перспективно применение РЗМ в производстве керамики для ракетно- и авиастроения. Оксиды РЗМ нашли широкое применение в качестве абразивных материалов для полировки листового и зеркального стекла, телевизионных трубок, бинокулярных линз, прецизионных оптических стекол, объективов киносъёмочных аппаратов и т.д. [26–27].

Крупной сферой потребления РЗМ является производство различных видов катализаторов. Оксид церия необходим для улучшения характеристик каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей [28–29]. РЗМ используются для поддержания различных каталитических реакций углеводородов в нефтеперерабатывающей промышленности и производстве пластмасс. Церий и лантан применяются в катализаторах для каталитического крекинга в псевдооживленном слое, содержащих цеолиты, в процессе переработки сырой нефти в нефтепродукты [30–31].

Важной областью применения РЗМ иттриевой группы является производство люминесцирующих материалов, или люминофоров. Электронная структура атомов редкоземельных элементов обеспечивает их особую эффективность при высокоэнергетическом возбуждении катодными лучами, гамма-лучами, рентгеновским или ультрафиолетовым излучением с целью получения узкополосного люминесцентного свечения в видимой области спектра [32].

Одна из относительно новых областей применения редкоземельных элементов – ядерная техника. Некоторые изотопы гадолиния, самария

и европия обладают очень высоким сечением захвата тепловых нейтронов, в связи с этим успешно применяются в регулирующих стержнях атомных реакторов, а металлический иттрий, имеющий небольшое сечение захвата тепловых нейтронов и не вступающий во взаимодействие с расплавленным ураном, служит конструкционным материалом для атомных реакторов [11, 33].

Редкоземельные металлы поистине верно называют «витаминами промышленности». Каждый день из разных точек мира появляется новая информация об инновационных разработках, связанных с применением РЗМ. Сферы потребления расширяются, возможности использования далеко не исчерпаны. Любое применение РЗМ подразумевает использование веществ с четко заданными уровнями химической чистоты. Примесный состав сильно влияет на свойства получаемых веществ и материалов, поэтому даже незначительное превышение допустимых значений делает материал негодным к целевому применению.

1.1.4. Требования к чистоте редкоземельных металлов и их оксидов

Редкоземельная продукция достаточно широко представлена разнообразием форм химических соединений. На мировом рынке пользуются спросом как металлы, так и различные соединения РЗМ (оксиды, мишметаллы, хлориды, фториды, карбонаты, нитриды, ацетаты и др.). Редкоземельная продукция относится к малотоннажному производству. С этим, в большей степени, связано практическое отсутствие стандартов, регламентирующих химический состав, физические характеристики материала, методы испытания, правила приемки, упаковки, транспортировки и хранения.

В большинстве случаев редкоземельная продукция производится под конкретного заказчика, а химические и физические характеристики материала изложены в условиях договора. Уровень чистоты РЗМ по данным каталогов иностранных фирм 99,999%, лишь для некоторых оксидов (иттрий, скандий, празеодим, неодим) максимальная степень чистоты составляет 99,9995%. В основном в них контролируется содержание примесей распространенных элементов (алюминия, кальция, меди, железа, магния, кремния) на уровне $10^{-3}\%$ масс. и редкоземельных примесей не более $10^{-2}\%$ масс. [34].

В России производство редкоземельной продукции регламентировано отраслевыми стандартами [35–52]. Данные технические условия имеют небольшую номенклатуру выпускаемых марок, и регламенти-

руют контроль достаточно узкого круга примесей. Контролируются редкоземельные примеси, но не все, а лишь элементы той подгруппы, в которую входит анализируемый редкоземельный металл (оксид). Для цериевой группы контролируется содержание лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, для иттриевой подгруппы – гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулий, иттербий, лютеция (на уровне содержаний $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс.). Также контролируются нередкоземельные примеси: Fe, Ca, Cu, Si, Cl (содержание $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ % масс.), реже для более химически чистых марок V, Mn, Cr, Co, Ni, Ti, S, F (содержание $5 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % масс.). В настоящее время во многих странах принята оценка чистоты материала по содержанию основного вещества, определяемого как разница между 100% и суммой примесных элементов, выраженная, как правило, в процентах по массе (% масс.) [53].

Уровень мировых цен на редкоземельные металлы и их соединения задает сырьевой монополист – Китай. Цена на материал зависит от разных факторов и составляющих, но в первую очередь обуславливается его чистотой. В табл. 1.2 приведены несколько редкоземельных материалов, которые наиболее ярко характеризуют эту зависимость, цены приведены в US \$, согласно данным Stanford Materials Corporation [54].

Таблица 1.2. Зависимость цены материала от его чистоты [54]

Материал	Цена, US \$		
	99,9%	99,99%	99,999%
Sc	7,1/g	7,65/g	10,64/g
Sc ₂ O ₃	1,3/g	1,88/g	2,82/g
Y ₂ O ₃	83,00/kg	85,00/kg	89,00/kg
Pr ₆ O ₁₁	56,50/kg	256,00/kg	1660,00/kg
Eu	1980,00/kg	2240,00/kg	–
Eu ₂ O ₃	450,00/kg	524,00/kg	–
Dy	216,00/kg	365,00/kg	–
Dy ₂ O ₃	168,00/kg	735,00/kg	1980,00/kg
Er	562,50/kg	624,20/kg	–
Er ₂ O ₃	82,00/kg	246,00/kg	526,00/kg
Tm	8,42/g	11,50/g	–
Tm ₂ O ₃	1,82/g	1,98/g	32,50/g
Yb ₂ O ₃	160,00/kg	198,00/kg	274,00/kg
Lu	5,89/g	6,88/g	–
Lu ₂ O ₃	–	1,98/g	3,20/g