

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC MẢNH OXIT, HYDROXIT NEODYMI ĐẾN SỰ XÁC ĐỊNH VẾT CÁC TẠP CHẤT ĐẤT HIẾM TRONG OXIT NEODYMI TINH KHIẾT BẰNG KHỐI PHỔ TANDEM PLASMA CẢM ỨNG (ICP – MS/MS)

NGÔ QUANG HUY, NGUYỄN THỊ LIÊN, NGUYỄN THỊ MẾN, LÊ QUỐC VIỆT, NGUYỄN NHỎ LÂN, NGUYỄN THỊ HÀNG, ĐỖ THỊ ÁNH TUYẾT, NGUYỄN THỊ KIM DUNG

Viện Công nghệ Xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

Email: ngoquanghuy89@gmail.com

Tóm tắt:

Các sản phẩm đất hiếm tinh khiết có nhu cầu sử dụng cao trong thực tiễn. Việc định lượng các tạp chất đất hiếm trong sản phẩm oxit tinh khiết nhằm kiểm soát và đánh giá chất lượng là rất quan trọng và cần thiết. Sự tồn tại tự nhiên theo nhóm có số khối liên tiếp nhau của dãy các nguyên tố đất hiếm khiến phương pháp phân tích ICP-MS gặp trở ngại do các đất hiếm có cường độ liên kết trong mảnh oxit kim loại (M-O) cao và các ion oxit của các nguyên tố nhóm nhẹ chồng lên các đồng vị cần xác định của các nguyên tố nhóm nặng. Trong báo cáo này, việc nghiên cứu ảnh hưởng của các mảnh oxit, hydroxit neodymi đến quá trình phân tích một số tạp chất đất hiếm nhóm nặng bằng kỹ thuật ICP-MS/MS đã được thực hiện. Các thông số như công suất cao tần, tốc độ dòng bơm, độ sâu mẫu, lưu lượng khí mang, nền mẫu ảnh hưởng trực tiếp đến sự tạo thành các mảnh oxit, hydroxit neodymi, gây sai số tới phép định lượng các tạp chất đất hiếm nặng. Quá trình loại trừ ảnh hưởng của nền mẫu được tiến hành thông qua kỹ thuật đo trực tiếp bằng chế độ MS/MS (O_2) trên thiết bị khối phổ plasma ba tứ cực (ICP – QQQ) Agilent 8900 tại Viện Công nghệ Xạ hiếm.

Từ khóa: *Các nguyên tố đất hiếm (REE), neodymi oxit, tạp chất đất hiếm nặng, ICP-MS*

I. MỞ ĐẦU

Xác định chính xác lượng vết tạp chất đất hiếm trong các sản phẩm đất hiếm tinh khiết bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) thường gặp phải ảnh hưởng do sự tương tác của các nguyên tố trong nền mẫu gây ra (tương tác phổ). Tương tác phổ xảy ra khi hình thành dạng isobaric và dạng đa nguyên tử, có cùng khối lượng (m/z) với chất phân tích. Dạng đa nguyên tử thường được hình thành trong vùng lạnh hơn của plasma do tập trung nồng độ cao của nền mẫu. Các ion đa nguyên tử như hydroxit và oxit của nguyên tố nền mẫu có thể trùng chập số khối với chất phân tích [1] (Ví dụ: $^{140}Ce^{16}O^{+}/^{156}Gd^{+}$, $^{141}Pr^{16}O^{+}/^{157}Gd^{+}$, $^{159}Tb^{16}O^{+}/^{175}Lu^{+}$, $^{135}Ba^{16}O^{+}/^{151}Eu^{+}$, $^{137}Ba^{16}O^{+}/^{153}Eu^{+}$...). Tỷ lệ tạo thành mảnh oxit/ion đất hiếm (REO^{+}/RE^{+}) thông thường trong nền mẫu loãng (hàm lượng của từng nguyên tố thấp) chiếm phần nghìn hoặc thấp hơn và sự đóng góp tỉ lệ này vào tương tác phổ tương đối thấp, cỡ ng/g. Tỷ lệ tạo thành mảnh hydroxit/ion đất hiếm ($REOH^{+}/RE^{+}$) trong điều kiện đó còn ít hơn nữa và sự đóng góp của nó là không đáng kể [2]. Tuy nhiên, khi xác định lượng vết các tạp chất đất hiếm nhóm trung và nhóm nặng trong nền oxit của đất hiếm nhóm nhẹ thì tương tác $REO(H)^{+}$ tạo ra bởi nền đất hiếm nhẹ lại ảnh hưởng đáng kể đến kết quả định lượng chính các vết nguyên tố nhóm trung và nhóm nặng. Có thể kể ra ảnh hưởng của mảnh $^{145}Nd^{16}OH_2^{+}$ và $^{146}Nd^{16}OH^{+}$ đến vị trí số khối phân tích của ion $^{163}Dy^{+}$ hoặc $^{143}Nd^{16}O^{+}$ chồng chập với vị trí ion $^{159}Tb^{+}$ và $^{148}Nd^{16}OH^{+}$ trùng với số khối phân tích của đồng vị duy nhất của Ho là ion $^{165}Ho^{+}$ trong plasma, khi phân tích lượng vết các đất hiếm nặng này trong Nd_2O_3 có độ tinh khiết cao [3].

Phân tích ICP - MS với đối tượng vật liệu, địa chất và môi trường là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi để xác định nồng độ nguyên tố vi lượng, bởi vì nó có giới hạn phát hiện thấp đối với một số lượng lớn các nguyên tố và có khả năng đo nhanh nồng độ nguyên tố, với chuẩn bị một lượng nhỏ mẫu. Trong đó, nền mẫu và sự hiện diện của axit được sử dụng để hòa tan

mẫu có thể gây ra hiệu ứng nhiễu trong phép đo các ion đơn chất đơn giản được tạo ra bởi plasma argon, đặc biệt là từ các loại oxit và hydroxit. Việc xác định các ion oxit và hydroxit và các thông số liên quan đến sự hình thành của chúng đã được thảo luận trong nhiều nghiên cứu của ICP-MS [4,5]. Định lượng các ion oxit (MO^+) và hydroxit (MOH^+) thường được biểu thị bằng tỷ lệ oxit (MO^+/M^+) và tỷ lệ hydroxit (MOH^+/M^+). Điều này đã được chứng minh tỷ lệ MO^+/M^+ phụ thuộc vào các thông số vận hành như công suất plasma [5], tốc độ dòng khí mang [6] và các điều kiện lấy mẫu, như khoảng cách giữa bơm hút mẫu và bộ lấy mẫu, cũng như kích thước lỗ lấy mẫu và skimmer [7]. Các thông số tối ưu hóa thiết bị, và việc sử dụng công suất plasma cao và tốc độ dòng khí nebuliser thấp để tăng thời gian lưu trú [8] là những cách để giảm và kiểm soát tỷ lệ oxit ở mức vài phần trăm (<2%). Tuy nhiên, người ta vẫn cần áp dụng các hiệu chỉnh cho các nhiễu này trong phân tích đa yếu tố thông thường.

Sébastien Aries và cộng sự [9] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các mảnh oxit (MO^+/M^+) và mảnh hydroxit (MOH^+/M^+) trong mẫu trầm tích và mẫu môi trường. Trong nghiên cứu này sử dụng phân tích đa yếu tố thông thường của các mẫu tự nhiên, thách thức là tìm ra cách hiệu quả nhưng đơn giản để kiểm soát và khắc phục các nhiễu này, đặc biệt đối với các kim loại chuyển tiếp, đất hiếm (REE). Tác giả tiếp cận sử dụng các hiệu chỉnh toán học trên dữ liệu thô, sau đó điều chỉnh cường độ tổng cho các nhiễu, sử dụng các phương trình dựa trên tỷ lệ đồng vị tự nhiên (giả định rằng các tỷ lệ đo MO^+/M^+ không phụ thuộc vào nền mẫu hoặc thời gian). Các kỹ thuật phức tạp hơn khác đã được áp dụng, bao gồm hồi quy tuyến tính đa biến, phân tích thành phần chính, một cách tiếp cận đại số cổ điển Gaussian, phân tích đa thành phần và hồi quy bình phương nhỏ nhất.

Juane Song và cộng sự [10] phân tích trực tiếp lượng vết các nguyên tố đất hiếm trong Nd_2O_3 có độ tinh khiết cao trên thiết bị ICP – MS Agilent 8800 bằng năm điều kiện khác nhau sử dụng các chế độ được định sẵn của thiết bị (Mode No gas; Mode He và Mode O_2). Chế độ thay đổi khối lượng O_2 : Tất cả 13 REE đều phản ứng với O_2 một cách hiệu quả để tạo thành các ion oxit của REE ($REE^+ + O_2 \rightarrow REE-O^+ + O$). Khả năng MS/MS của 8800 ICP-QQQ cho phép loại bỏ các nhiễu phổ trên từng thành phần bằng cách sử dụng "dịch chuyển khối". Ví dụ, trong chế độ dịch chuyển khối lượng O_2 , tất cả 13 REE có thể được phát hiện dưới dạng các ion $REE-O^+$ ở mức 16 amu so với khối lượng nguyên tố ban đầu ($M + 16$). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng chế độ phản ứng O_2 với sự thay đổi khối lượng làm giảm thêm BEC cho Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb và Lu, so với chế độ He.

Hiện nay, đất hiếm và các hợp chất đất hiếm được quan tâm và ứng dụng rộng trong tất cả các lĩnh vực: điện tử, nông nghiệp, công nghiệp.... Nghiên cứu xác định hàm lượng các nguyên tố đất hiếm đã được triển khai trên nhiều thiết bị trong đó có ICP – MS. Tuy nhiên phương pháp ICP-MS thường gặp một số trở ngại do hiện tượng trùng khối (đã trình bày ở trên), ở nước ta với thiết bị ICP – MS thông thường chưa giải quyết được. Năm 2019, Viện Công nghệ Xạ hiếm lắp đặt thiết bị ICP – MS Agilent 8900 là thiết bị hiện đại nhất hiện nay, chế độ MS – MS kết hợp các Mode đo đã khắc phục những nhược điểm mà ICP – MS hay mắc phải. Trong báo cáo này, chúng tôi đưa ra các khảo sát ảnh hưởng của mảnh oxit, hydroxit khi thay đổi một hoặc một số yếu tố của thiết bị (công suất, độ sâu mẫu, tốc độ khí mang,...), tại các vị trí trùng khối là điều kiện cần thiết trước khi tiến hành phân tích để đảm bảo kết quả chính xác. Các nghiên cứu lý thuyết và điều kiện thiết bị hiện có [11], Mode O_2 được sử dụng để loại bỏ tất cả các nhiễu ion đa nguyên tử dạng oxit, hydroxit xác định các tạp chất đất hiếm trong Nd_2O_3 tinh khiết.

II. NỘI DUNG

II.1. Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu: Các tạp chất đất hiếm trong Nd_2O_3 (đặc biệt là ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er). Trong Nd_2O_3 tinh khiết, hàm lượng tạp chất các nguyên tố đất hiếm khác (ngoài

Nd) rất nhỏ. Để xác định lượng tạp chất này bằng các phương pháp hóa lý rất khó. Phương pháp ICP – MS có giới hạn phát hiện rất nhỏ (cỡ ng/kg) có khả năng xác định các tạp chất này. Tuy nhiên sự trùng khối do nền mẫu (Nd) tạo mảnh ion đa nguyên tử (oxit, hydroxit neodim) làm sai số kết quả.

Phương pháp nghiên cứu: Trong báo cáo chúng tôi sử dụng phương pháp nghiên cứu tài liệu kết hợp thực nghiệm trên thiết bị ICP – MS Agilent 8900 tại Viện Công nghệ Xạ hiếm. Chế độ MS/MS được ứng dụng trong khảo sát ảnh hưởng các mảnh oxit, hydroxit neodim tới các tạp chất đất hiếm khác. Từ đó, chúng tôi đưa ra phương pháp hạn chế sai số do các mảnh oxit, hydroxit tạo ra bằng cách sử dụng mode O₂ xác định các tạp chất đất hiếm trong Nd₂O₃ tinh khiết.

Hóa chất và dụng cụ, thiết bị

Hóa chất: Dung dịch Tune máy, dung dịch chuẩn riêng các nguyên tố đất hiếm, dung dịch chuẩn các nguyên tố đất hiếm đi kèm máy ICP – MS, nước cất khử ion 18,2 MΩ, HNO₃, HCl d = 1,42 g/ml (Merck, PA).

Dụng cụ: Micropipet (0 – 1000 μl), pipet: 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml, bình định mức: 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, giấy lọc, phễu, bình tia.

Thiết bị: Máy cất nước khử ion, máy cất nước 2 lần, máy ICP – MS Agilent 8900, máy tính.

Tiến hành thí nghiệm

Chuẩn bị dụng cụ: Dụng cụ được ngâm bằng HNO₃ 10% ít nhất 8 giờ (hoặc sử dụng rung siêu âm 30 – 60 phút). Sau đó tráng rửa bằng nước cất 2 lần, nước cất khử ion (tráng rửa ít nhất 3 lần) rồi sấy khô.

Chuẩn bị dung dịch nghiên cứu:

Mẫu trắng: pha dung dịch HNO₃ 1% bằng cách hút 17 ml HNO₃ đặc (65%) vào bình định mức 1000 ml chứa khoảng 500ml nước cất đề ion, định mức lên vạch mức bằng nước cất đề ion. Dung dịch này để pha các dung dịch chuẩn nghiên cứu.

Mẫu nghiên cứu: pha các dung dịch chứa các nguyên tố đất hiếm.

+ Dung dịch 200 ppb (μg/l): Hút 1000 μl dung dịch chuẩn gốc 16 nguyên tố đất hiếm cho vào bình 100 ml, định mức đến vạch bằng dung dịch HNO₃ 1%.

+ Dung dịch 200 ppb, 1000 ppb, 5000 ppb Nd tinh khiết: Hút 500 μl dung dịch chuẩn đơn Nd 1000 ppm vào bình định mức 100 ml, định mức đến vạch bằng dung dịch HNO₃ 1% được dung dịch Nd 5000 ppb. Hút 4ml, 20 ml dung dịch Nd 5000 ppb vào bình 100 ml định mức bằng dung dịch HNO₃ 1% được dung dịch Nd 200 ppb và dung dịch Nd 1000 ppb.

Chuẩn bị thiết bị:

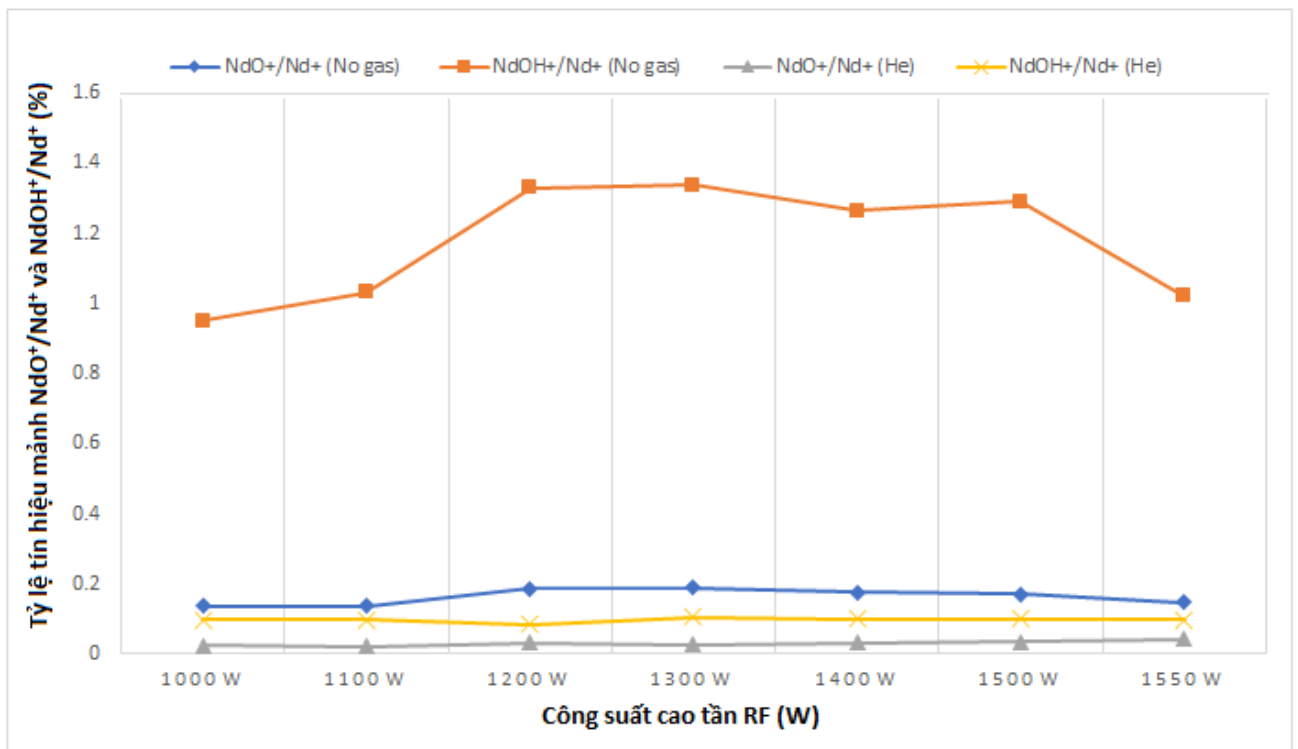
+ Chuẩn bị nước cất đầy đủ cho quá trình chạy mẫu và chuẩn bị mẫu.

+ Chuẩn bị điều kiện chạy mẫu: bật máy hút chân không ít nhất 8 tiếng, bật máy làm mát, quạt hút, hệ thống bơm mẫu tự động. Thiết lập các điều kiện chạy mẫu: công suất cao tần, tốc độ bơm mẫu, lưu lượng khí mang, độ sâu mẫu ...

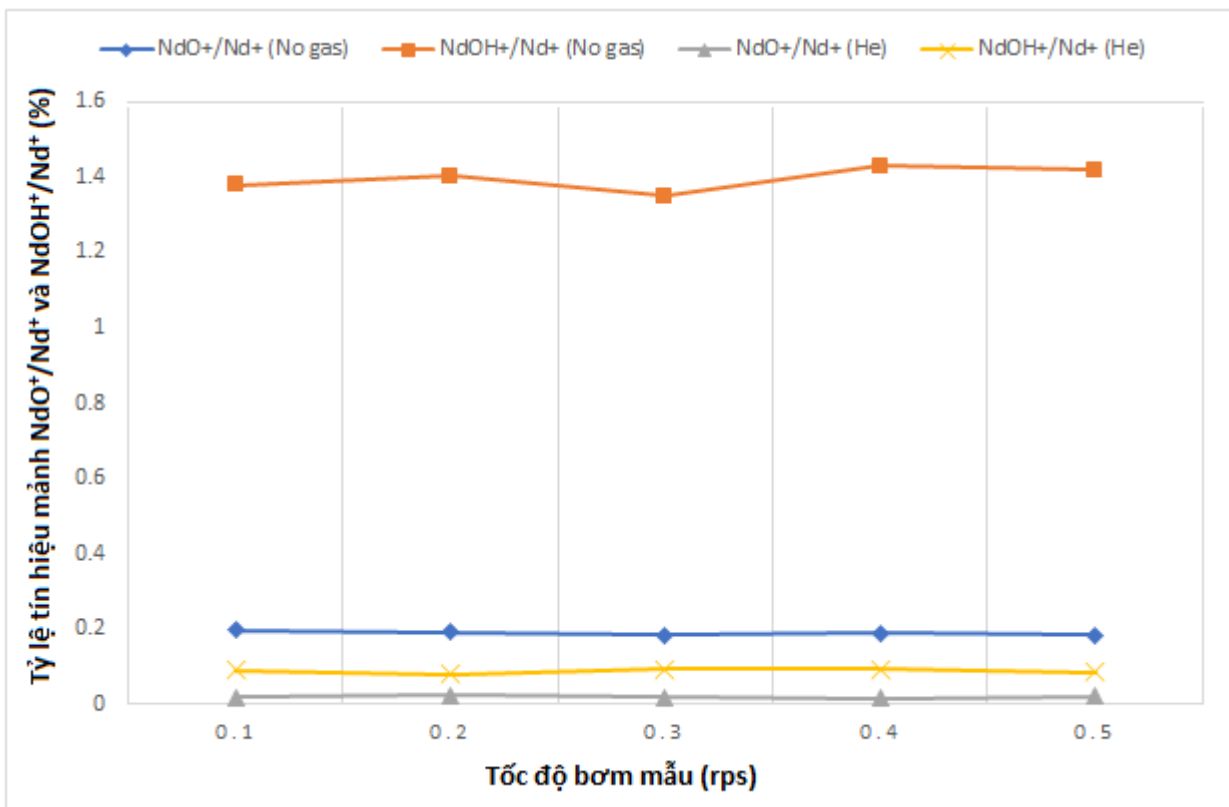
Tiến hành đo: Chế độ MS/MS. Thay đổi các thông số: công suất cao tần (RF); lưu lượng khí mang; tốc độ bơm mẫu, độ sâu mẫu ... để đưa ra các ảnh hưởng mảnh oxit, hydroxit neodim tới các mảnh nguyên tử nguyên tố đất hiếm khác. Sau đó tune máy đạt điều kiện tối ưu máy và xác định các nguyên tố đất hiếm trong Nd₂O₃ tinh khiết.

Xử lý số liệu.

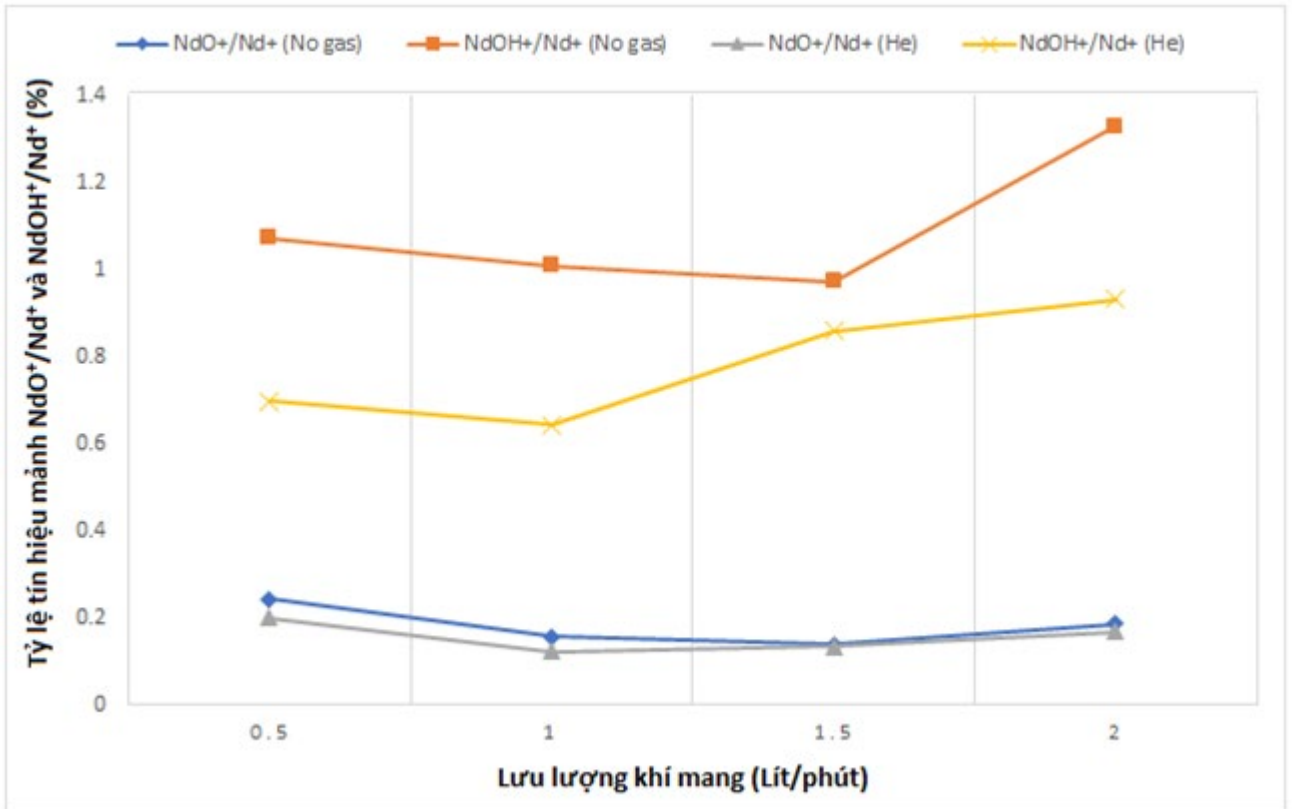
II.2. Kết quả



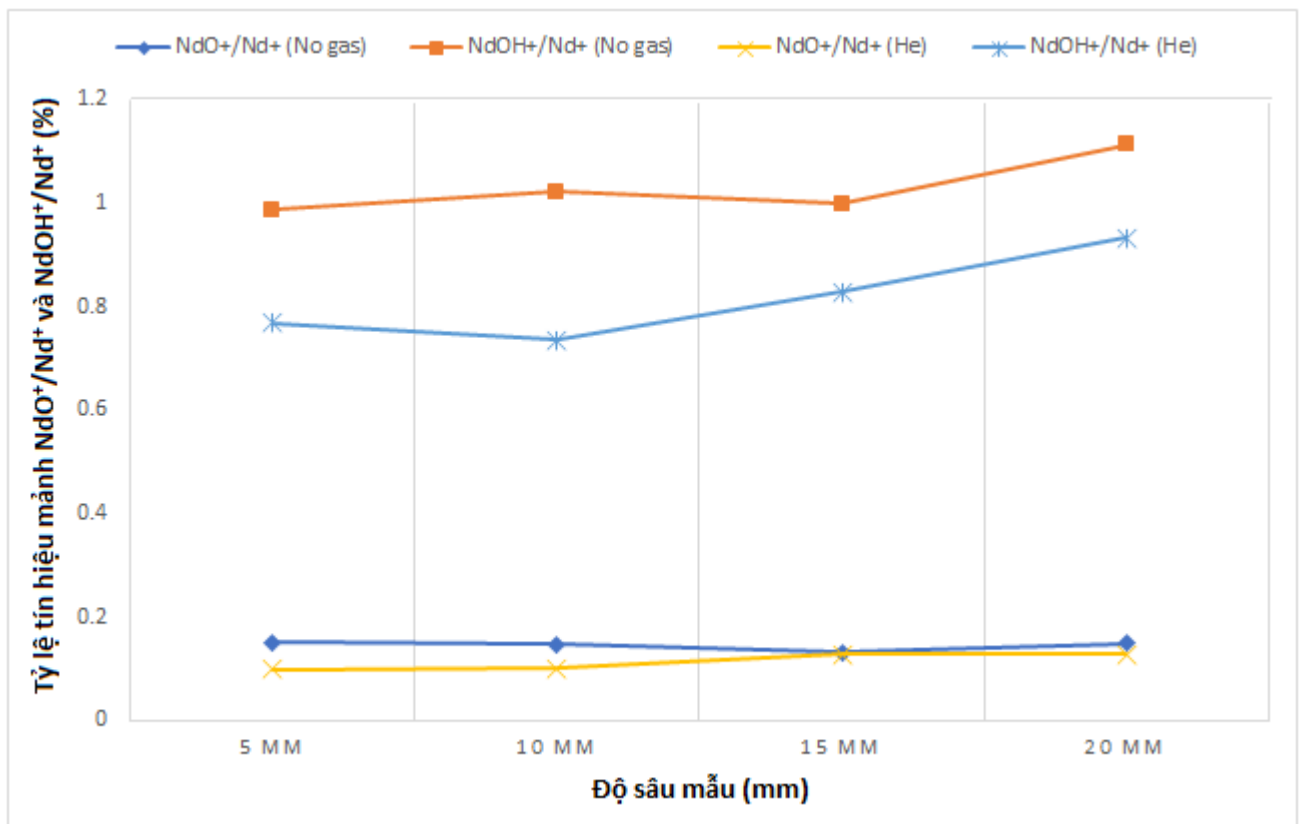
Hình 1. Ảnh hưởng của công suất cao tần (RF) đến sự hình thành các mảnh NdO⁺ và NdOH⁺ trong dung dịch Nd 200ppb trong hai chế độ No gas và chế độ đo He.



Hình 2. Ảnh hưởng của tốc độ bơm mẫu đến sự hình thành mảnh NdO⁺ và NdOH⁺ trong dung dịch Nd 200ppb trong hai chế độ No gas và chế độ đo He.



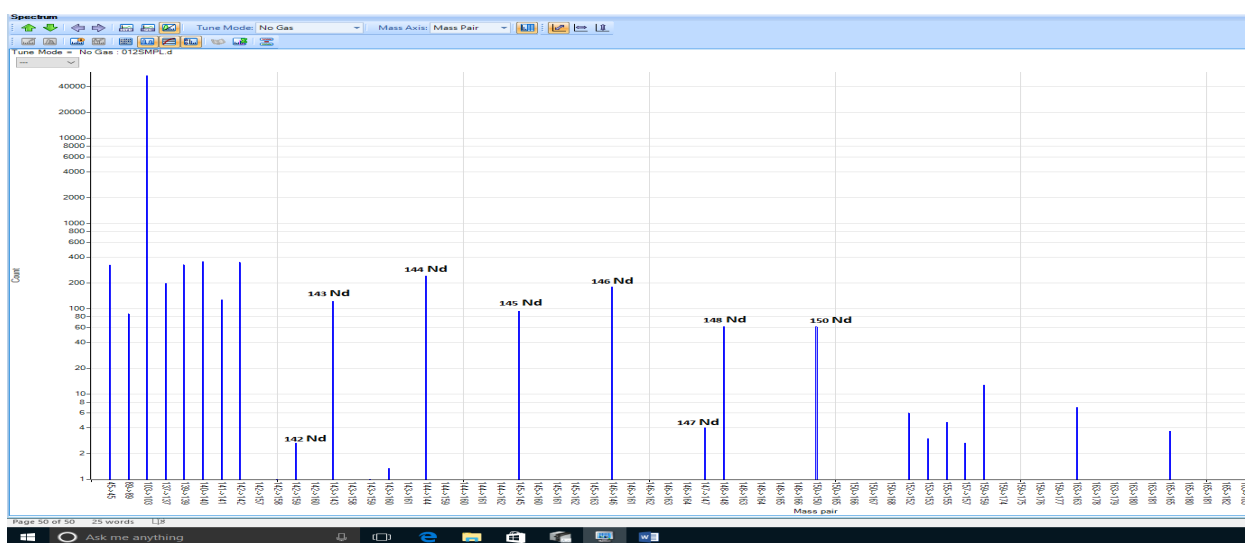
Hình 3. Ảnh hưởng của lưu lượng khí mang đến sự hình thành mảnh NdO⁺ và NdOH⁺ trong dung dịch Nd 200ppb trong hai chế độ No gas và chế độ đo He.



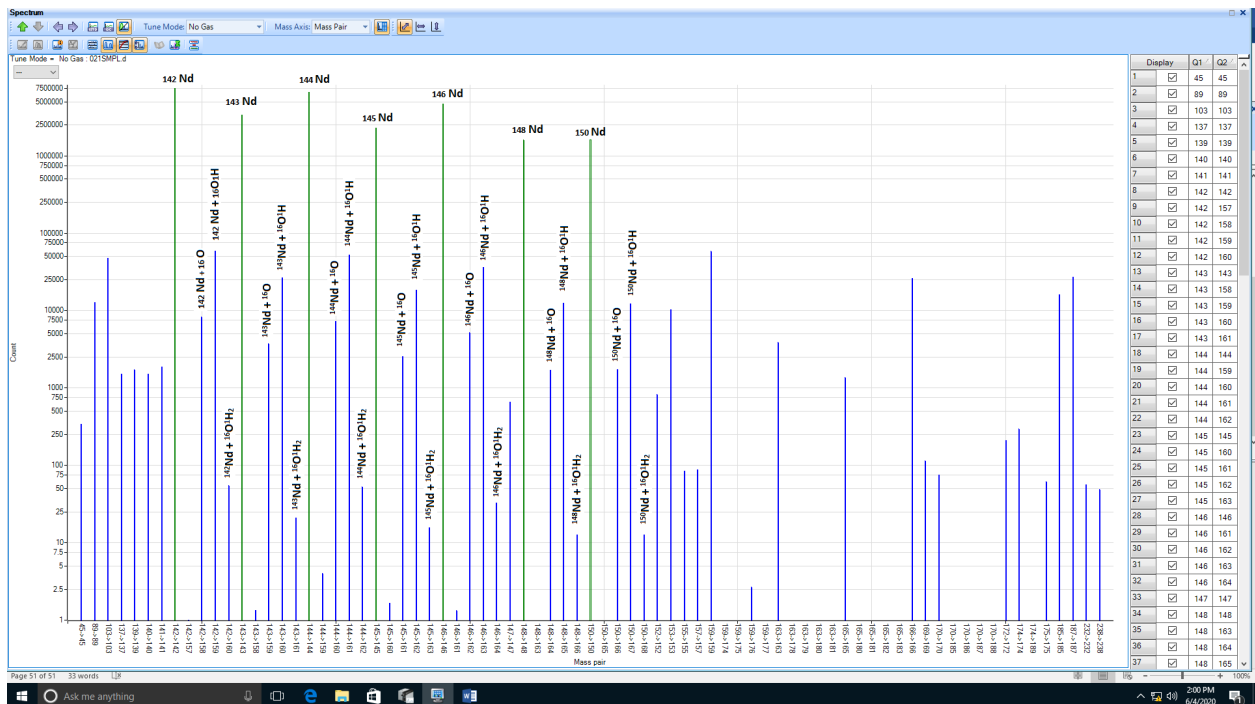
Hình 4. Ảnh hưởng của độ sâu mẫu đến sự hình thành mảnh NdO⁺ và NdOH⁺ trong dung dịch Nd 200ppb trong hai chế độ No gas và chế độ đo He.

Bảng 1. Một số điều kiện tối ưu máy ICP – MS Agilent 8900 xác định các nguyên tố đất hiếm trên thiết bị ICP-MS/MS Agilent 8900

Nội dung	Thông số máy			Giới hạn cài đặt
	Mode No Gas	Mode He	Mode O ₂	
RF Power	1550 W	1550W	1550W	500 – 1600W
RF Matching	1,40 V	1,40 V	1,40 V	0,20 – 3,00 V
Smpl Depth	8,0mm (10mm)	8,0mm (10 mm)	8,0mm (10 mm)	3 – 28 mm
Nebulier Gas	1,00 L/phút	1,00 L/phút	1,00 L/phút	0,00 – 2,00 L/phút
Nebulier Pump	0,1 rps	0,1 rps	0,1 rps	0,0 – 0,5 rps
S/C Temp	2 °C	2°C	2°C	-5 – 20°C
Cell parameters	0 ml/phút	5 ml/phút	0,3 ml/phút	0 – 12 ml/phút
KED	-5 V	-5 V	-5 V	-50 – 20 V
Octopole bias	-18 V	-18 V	-18 V	-150 – 20 V



Hình 5. Hình ảnh tín hiệu nền phổ khối lượng các nguyên tố đất hiếm thu được khi đo mẫu nền HNO_3 1%



Hình 6. Hình ảnh tín hiệu phổ khối lượng các nguyên tố đất hiếm thu được khi đo mẫu Nd tinh khiết 5075 ppb trong nền HNO₃ 1%

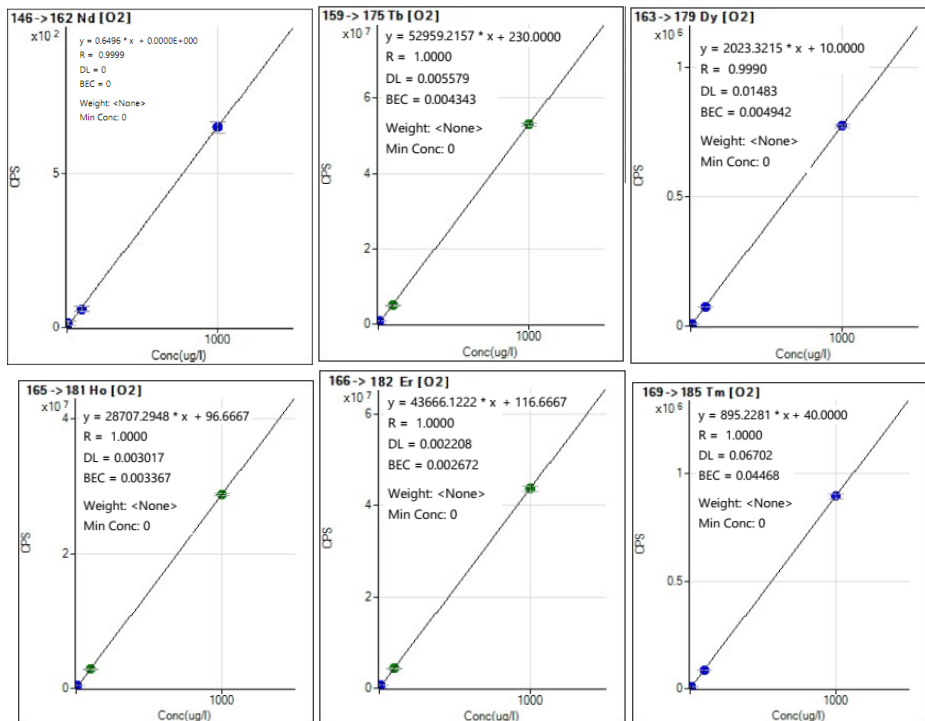
Bảng 2. Phần trăm tín hiệu đóng góp của oxit/hydroxyt Neodymi tại các nồng độ Nd.

Các mảnh đồng vị lựa chọn Q1 → Q2	Tỷ lệ tín hiệu mảnh Nd ⁺ , NdO ⁺ và NdOH ⁺ (%)					
	mode [No gas]			mode [He]		
	Dd Nd 200 ppb	Dd Nd 1000 ppm	Dd Nd 5075 ppb	Dd Nd 200 ppb	Dd Nd 1000 ppb	Dd Nd 5075 ppb
142 -> 142 Nd	99,10	99,12	99,1	99,79	99,75	99,6
142 -> 158 Nd (NdO ⁺)	0,11	0,11	0,11	0,04	0,05	0,08
142 -> 159 Nd (NdOH ⁺)	0,79	0,78	0,79	0,17	0,19	0,32
143 -> 143 Nd	99,44	99,11	99,12	99,77	99,76	99,75
143 -> 159 Nd (NdO ⁺)	0,07	0,11	0,11	0,06	0,06	0,05
143 -> 160 Nd (NdOH ⁺)	0,49	0,78	0,77	0,17	0,19	0,2
144 -> 144 Nd	0,00	0,01	0,01	99,77	99,76	99,62
144 -> 160 Nd (NdO ⁺)	99,89	99,89	99,88	0,04	0,05	0,08
144 -> 161 Nd (NdOH ⁺)	0,11	0,11	0,11	0,19	0,19	0,3
145 -> 145 Nd	1,39	2,22	2,25	99,81	99,77	99,76
145 -> 161 Nd (NdO ⁺)	98,55	97,68	97,64	0,02	0,04	0,05
145 -> 162 Nd (NdOH ⁺)	0,06	0,1	0,11	0,17	0,19	0,2
146 -> 146 Nd	0,38	0,37	0,39	99,74	99,75	99,75
146 -> 162 Nd (NdO ⁺)	99,52	99,52	99,5	0,06	0,06	0,06
146 -> 163 Nd (NdOH ⁺)	0,1	0,11	0,11	0,19	0,19	0,19
148 -> 148 Nd	99,45	99,16	99,12	99,72	99,77	99,73
148 -> 164 Nd (NdO ⁺)	0,07	0,1	0,1	0,11	0,04	0,05
148 -> 165 Nd (NdOH ⁺)	0,48	0,74	0,78	0,16	0,18	0,22
150 -> 150 Nd	99,46	99,16	99,14	99,73	99,74	99,76
150 -> 166 Nd (NdO ⁺)	0,07	0,1	0,11	0,07	0,06	0,06

150 -> 167 Nd (NdOH ⁺)	0,47	0,74	0,75	0,21	0,19	0,18
------------------------------------	------	------	------	------	------	------

Bảng 3. Kết quả ảnh hưởng của oxit/hydroxit Neodymi đến kết quả đo ¹⁵⁹Tb; ¹⁶³Dy; ¹⁶⁵Ho; ¹⁶⁶Er tại các nồng độ khảo sát khác nhau.

Đồng vị	Tỷ lệ tín hiệu mảnh NdO ⁺ và NdOH ⁺ ảnh hưởng đến tín hiệu đo một số đồng vị nguyên tố đất hiếm khác trong nền Nd (%)					
	Mode [No gas]			Mode [He]		
	Dd Nd 200 ppb	Dd Nd 1000 ppb	Dd Nd 5075 ppb	Dd Nd 200 ppb	Dd Nd 1000 ppb	Dd Nd 5075 ppb
¹⁵⁹ Tb	0,86	0,89	0,89	0,23	0,25	0,37
¹⁶³ Dy	0,10	0,11	0,11	0,19	0,19	0,19
¹⁶⁵ Ho	0,48	0,74	0,78	0,16	0,18	0,22
¹⁶⁶ Er	0,07	0,10	0,11	0,07	0,06	0,06



Hình 7. Một số đường chuẩn các nguyên tố đất hiếm trong mode O₂

Bảng 4. Kết quả BEC các nguyên tố đất hiếm trong nền mẫu Nd tinh khiết 5075ppb

STT	Nguyên tố	Đồng vị	Hàm lượng (µg/L)				
			Singer		MS/MS		
			Mode No gas	Mode He	Mode No gas	Mode He	O ₂
1	Sc	45	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000	<0,000
2	Y	89	2,35	1,343	0,175	0,084	0,109
3	La	139	0,258	0,203	0,004	<0,000	0,034
4	Ce	140	0,183	0,187	0,079	0,078	0,053
5	Pr	141	0,318	0,279	0,023	0,017	0,031

6	Nd	146	5220,646	5163,918	5120,074	5108,816	5063,441
7	Sm	152	1,259	0,495	0,042	0,033	0,023
8	Eu	153	3,688	3,453	0,282	0,299	0,267
9	Gd	157	0,1	0,057	0,004	0,004	<0,000
10	Tb	159	21,246	4,751	4,933	2,085	1,601
11	Dy	163	31,158	6,013	1,307	0,815	0,317
12	Ho	165	2,72	0,767	0,423	0,162	0,053
13	Er	166	16,901	2,289	2,109	2,018	1,634
14	Tm	169	0,031	0,028	<0,000	<0,000	<0,000
15	Yb	174	0,117	0,117	0,016	0,027	0,014
16	Lu	175	0,014	0,017	<0,000	<0,000	0,002

II.3. Bàn luận

Ngon lửa plasma có nhiệt độ rất cao (khoảng 10000 K). Trong điều kiện này hầu như vật chất tồn tại ở trạng thái ion. Tuy nhiên, trong plasma không hoàn toàn là các ion đơn nguyên tử mà còn có một số trạng thái ion đa nguyên tử tồn tại phụ thuộc nhiều yếu tố khác nhau của thông số máy. Kết quả nghiên cứu cho thấy, công suất cao tần (RF) có ảnh hưởng lớn đến sự tạo thành các mảnh NdO^+ và NdOH^+ . Trong dung dịch 200ppb Nd tinh khiết vẫn phát hiện được các mảnh $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$ và mảnh $^{146}\text{Nd}^{17}\text{OH}$ (Hình 1). Trong hai chế độ đo, tỷ lệ NdO^+/Nd^+ và $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ tại chế độ đo No gas có đường biểu diễn cao hơn chế độ He. Điều này cho thấy chế độ va chạm động học sử dụng khí He đã giảm được sự tạo thành các mảnh oxyt, hydroxyt neodymi. Sự hình thành mảnh $\text{NdO}^+/\text{NdOH}^+$ tăng bắt đầu từ công suất cao tần 1000W đến 1300W rồi giảm dần đến 1550W. Kết quả cũng có thể theo quy luật khi tạo các mảnh oxyt/hydroxyt neodym tăng nên trong plasma, khi RF càng tăng thì giá trị tỷ lệ oxyt, hydroxyt neodymi sẽ giảm đến giá trị nhỏ nhất. Kết quả trong Bảng 1 cũng cho thấy công suất từ 1400W đến 1550W giảm được tỷ lệ sai số cho các tạp chất đất hiếm có số khối $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$ và $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$.

Trong Hình 2, chế độ đo No gas: tỷ lệ phần trăm tín hiệu các mảnh NdO^+/Nd^+ tương đối ổn định khi thay đổi tốc độ dòng mẫu (cỡ 0,2%), nhưng tỷ lệ mảnh $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ tăng khi thay đổi tốc độ dòng mẫu (từ 1,3% tại 0,3 rps lên 1,4% tại 0,5 rps). Trong khi đó tại chế độ va chạm động học sử dụng khí He, tỷ lệ mảnh NdO^+/Nd^+ (và $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ ít thay đổi và thấp hơn so với chế độ No gas. Kết quả nghiên cứu cho thấy để giảm ảnh hưởng các mảnh oxyt, hydroxit neodymi nên chọn tốc độ dòng mẫu tại 0,1 rps.

Trong Hình 3, trong hai chế độ đo: tỷ lệ phần trăm tín hiệu các mảnh NdO^+/Nd^+ thay đổi không nhiều khi thay đổi lưu lượng khí mang (cỡ 0,2%), nhưng tỷ lệ mảnh $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ tăng, giảm mạnh. Nhìn vào đường biểu diễn cho thấy chế độ He có tỷ lệ các mảnh oxyt, hydroxit neodymi thấp hơn. Tại điểm 1 lít/phút cho kết quả NdO^+/Nd^+ (0,194 % chế độ No gas); NdO^+/Nd^+ (0,079 % chế độ He); $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ (1,377 % chế độ No gas); $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ (0,61 % chế độ He) là giá trị thấp nhất. Kết quả nghiên cứu cho thấy để giảm ảnh hưởng các mảnh oxyt, hydroxit neodymi nên chọn lưu lượng khí mang 1 lít/phút.

Tương tự các nghiên cứu ảnh hưởng công suất cao tần, tốc độ bơm mẫu, lưu lượng khí mang đến sự tạo mảnh oxyt, hydroxyt neodymi, ảnh hưởng của độ sâu mẫu trên nền Nd 200

ppb được biểu diễn trong Hình 4. Kết quả cho thấy đối với chế độ đo No gas tỷ lệ mảnh oxyt, hydroxyt tương đối ổn định đối với tỷ lệ các mảnh NdO^+/Nd^+ . Các mảnh $\text{NdOH}^+/\text{Nd}^+$ tăng dần bắt đầu từ độ sâu mẫu 10 mm. Trong hai chế độ đo, tại độ sâu mẫu quanh điểm 10mm tỷ lệ mảnh oxyt, hydroxyt là nhỏ nhất.

Nhìn vào các kết quả khảo sát điều kiện máy ICP – MS/MS, chúng tôi lựa chọn điều kiện tối ưu để nghiên cứu xác định các tạp chất đất hiếm trong Bảng 1. Với điều kiện tối ưu này, các kết quả thực nghiệm nghiên cứu trên các dung dịch Nd 0 ppb, 200 ppb, 1000 ppb và 5075 ppb (bảng 2) phản ánh rõ các mảnh oxit, hydroxit neodymi được hình thành trong quá trình đo ICP – MS/MS. Mẫu nền HNO_3 1% không nhận thấy tín hiệu các số khối $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}$ và số khối $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ (Hình 5). Tuy nhiên Hình 6 cho thấy ngoài tín hiệu các số khối Nd (từ 142 đến 150) còn có những tín hiệu 142 \rightarrow 158 (Nd^{16}O) và 142 \rightarrow 159 ($\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$).... Hình ảnh phổ khối lượng chứng minh nền mẫu Nd tinh khiết ảnh hưởng tới các số khối khác do có sự kết hợp cội nguyên tử ^{16}O và nhóm nguyên tử $^{16}\text{O}^1\text{H}$.

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khi tăng nồng độ Nd thì tỷ lệ mảnh oxit, hydroxit Neodymi cũng tăng theo (Bảng 2). Ở đây mảnh 142 \rightarrow 159 Nd và 143 \rightarrow 159 Nd có ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả đo ^{159}Tb ; 146 \rightarrow 163 Nd ảnh hưởng tới kết quả đo ^{163}Dy ; 148 \rightarrow 165 Nd ảnh hưởng tới kết quả đo ^{165}Ho và 150 \rightarrow 166 Nd ảnh hưởng tới kết quả đo ^{166}Er . Trong dung dịch đất hiếm 100% Nd tinh khiết trong nền HNO_3 1% thì nồng độ Nd càng tăng, % tín hiệu Nd sẽ giảm: Ở đây cho thấy nồng độ Nd 200ppb có sự tạo mảnh Nd^{16}O , $\text{Nd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ thấp nhất (0,07% chế độ no gas, 0,02 chế độ He). Mặt khác, Trong hai chế độ đo, chế độ đo He cho kết quả ảnh hưởng của mảnh oxit, hydroxit neodymi ít hơn. Điều này cho thấy độ tin cậy kết quả đo mode He tốt hơn chế độ đo No gas.

Kết quả trong bảng 3 cho thấy tín hiệu mảnh oxit, hydroxit neodymi đóng góp vào các tạp chất ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er cao nhất khoảng gần 1%. Điều này cho thấy khi tín hiệu Nd càng lớn (dung dịch Nd nồng độ càng cao) thì việc xác định các tạp chất ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er càng khó khăn, kết quả sẽ sai số lớn.

Với những ảnh hưởng của các mảnh oxit, hydroxit Neodymi tới một số đồng vị có cùng số khối như ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er , nghiên cứu đã chỉ ra kết sai lệch khi xác định hàm lượng các tạp chất đất hiếm trong Nd tinh khiết 5075 ppb (Bảng 4). Kết quả đưa ra so sánh giữa chế độ đo thông thường (singer) hiện nay vẫn đang sử dụng tại Việt Nam có sai số rất lớn so với chế độ MS/MS (đặc biệt với các đồng vị ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er). Đối với ^{159}Tb trong dung dịch chuẩn tinh khiết khi đo chế độ singer hàm lượng tăng từ 0 đến 21,24 ppb. Hàm lượng này tương đối cao do ảnh hưởng của các mảnh oxit neodym nên gây ra. Tương tự ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er cũng bị tăng tương ứng 31,15; 2,72; 16,9 ppb. Nếu kết quả này là quá trình pha loãng mẫu đặc hoặc với lượng cân mẫu nhỏ sẽ làm kết quả tạp đất hiếm trong Nd tinh khiết lên rất cao (cỡ 1 – 2%). Vì vậy mẫu tinh khiết trên 99% lúc này sẽ không còn giá trị cao. Do đó nghiên cứu đã sử dụng chế độ MS/MS khắc phục các hạn chế này. Trong bảng 4 cho thấy trong mẫu Nd 5075 ppb tinh khiết, hàm lượng các tạp chất khác rất bé. Tb thông thường đo được 21,24 ppb đã được giảm xuống 1,6 ppb (giảm hơn 10 lần). Tương tự các nguyên tố khác cũng giảm sai số đáng kể. Trong cùng mode MS/MS, trong ba chế độ đo khác nhau trong nền mẫu Nd tinh khiết cho thấy những đồng vị bị ảnh hưởng từ mảnh oxyt, hydroxit Nd được xác định chính xác hơn trong chế độ đo va chạm động học (mode He) hoặc chế độ phản ứng (mode O_2). Phương pháp ICP – MS sử dụng chế độ MS/MS tại Viện Công nghệ xạ hiếm hiện nay đáp ứng tốt trong phân tích tạp trong mẫu vật liệu tinh khiết, thực phẩm...có lượng tạp rất bé.

III. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã đưa ra một số thông số máy ICP-MS ảnh hưởng đến sự tạo thành oxyt, hydroxyt neodymi như: công suất cao tần (RF); tốc độ dòng mẫu; lưu lượng khí mang. Tỷ lệ mảnh oxyt, hydroxyt neodymi tạo thành trong chế độ đo va chạm động học sử dụng khí He thấp hơn rất nhiều so với chế độ đo No gas. Các kết quả ảnh hưởng tới mảnh oxit Báo cáo cũng đưa ra tỷ lệ đóng góp của các mảnh oxit, hydroxit neodymi đến các đồng vị ^{159}Tb ; ^{163}Dy ; ^{165}Ho ; ^{166}Er trong khoảng dưới 1%. Báo cáo đưa ra một số điều kiện tối ưu cho quá trình xác định các tạp chất đất hiếm như: RF 1550W, tốc độ bơm mẫu 0,1 rps; lưu lượng khí mang 1 lít/phút... Để hạn chế ảnh hưởng tỷ lệ các mảnh oxit, hydroxit đến các đồng vị khác cùng số khối, phương pháp đo MS/MS kết hợp chế độ phản ứng O_2 được sử dụng trong báo cáo này. Nghiên cứu là cơ sở để xây dựng các phương pháp loại trừ ảnh hưởng mảnh oxit, hydroxit trong nền mẫu phức tạp, là định hướng cho các phương pháp khác như: nội chuẩn, tách sắc ký xác định các tạp chất cho các mẫu đòi hỏi tính chính xác cao. Mặt khác, báo cáo này giúp chúng ta vận hành một số tính năng thiết bị ICP – MS Agilent 8900 một cách hiệu quả, ứng dụng thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Viet Hung Nguyen, “Development of methods for the determination of rare earth elements as trace impurities in high-purity rare earth oxides and rare earth elements by ICP-MS and HPCL-ICP-MS”, Thesis for the Master’s degree in Chemistry, University of Oslo, 12/2013.
- [2]. M. He, B. Hu, Z. Jiang, Y. Zeng, (2004) “Development and Validation Method for the Determination of Rare Earth Impurities in High Purity Neodymium Oxide by ICP-MS”, Atomic Spectroscopy, Vol. 25, No.1, 13-20.
- [3]. J. Song, X.- C. Zeng, D. Yan and W.-M. Wu,(2015) “Routine determination of trace rare earth elements in high purity Nd_2O_3 using the Agilent 8800 ICP-QQQ”, Application note, Agilent Technologies, Inc, 5991-5400EN.
- [4]. Tan S.H. and Horlick G. (1986), Background spectral features in inductively coupled plasma-mass spectrometry. Applied Spectroscopy, 40, 445-460.
- [5]. Nguyễn Xuân Chiến (2007), Nghiên cứu xây dựng quy trình xác định vết các nguyên tố đất hiếm trong một số đối tượng bằng ICP – MS, Đề tài KHCN cấp Bộ.
- [6]. Olivares J.A. and Houk R.S. (1986), Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma-mass spectrometry. Analytical Chemistry, 58, 20-25.
- [7]. Longerich H.P., Fryer B.J., Strong D.F. and Kantipuly C.J. (1987) Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochimica Acta, 42B, 75-92.
- [8]. Romero X., Poussel E. and Mermet J.-M. (1997) Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardisation in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta, 52B, 487-493.
- [9]. Sébastien Aries, Michel Valladon, Mireille Polvé and Bernard Dupré. (1999) A Routine Method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples, Vol 26, p. 19 – 31.
- [10]. Juane Song (2015), Direct Analysis of Trace REEs in High Purity Nd_2O_3 , Agilent Technologies, China.

[11]. Naoki Sugiyama and Glenn Woods (2012), Direct measurement of trace rare earth elements (REEs) in high-purity REE oxide using the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS with MS/MS mode, Agilent publication, 5991-0892EN.

STUDYING THE EFFECT OF NEODYMIUM OXIDE, HYDROXIDE IN THE DETERMINATION OF SOME TRACE HEAVY RARE EARTH IMPURITIES IN THE PURE NEODYM OXIDE USING BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA TANDEM MASS SPECTROMETRY (ICP-MS/MS)

NGO QUANG HUY, NGUYEN THI LIEN, NGUYEN THI MEN, LE QUOC VIET, NGUYEN NHO LAN, NGUYEN THI HANG, DO THI ANH TUYET, NGUYEN THI KIM DUNG

Institute for Technology of Radioactive and Rare Element, 48 Lang Ha, Dong Da, Ha Noi

Email: ngoquanghuy89@gmail.com

Abstract:

The high purity products of rare earth elements are at high demand in the practical usage. The quantitative determination of rare earth impurities content in these products for the quality control is very important and necessary. The naturally existed group of rare earth elements with the continually adjacent mass causes some difficulties in the analytical method using ICP-MS due to the strong bonding of metal and oxygen in plasma forming the ion species, in which the lighter rare earth ions would coincide on the index mass of the heavier rare earth elements. In this work, the effect of neodymium oxide/hydroxide species on the analytical process of some heavier rare earth elements by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was carried out. The parameters such as radio-frequency power, carrier gas flow rate, sample depth and sample matrix directly affected the formation of neodymium oxide, hydroxide species, which might cause the errors on the determination of heavier rare earth impurities were studied. The removal of sample matrix effect was implemented by the support of mode MS/MS (O₂) on ICP-MS Agilent 8900 device at the Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements.

Key words: *Rare earth elements (REE), neodymium oxide, heavier rare earth impurity, ICP-MS*