

ОБЗОР СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© 2022 г. **К.В. Петрова¹, В.В. Еськина², В.Б. Барановская¹, М.С. Доронина¹,
Н.А. Короткова¹, А.А. Архипенко¹**

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, Россия

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности (АО «Гиредмет»), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 17.02.2022 г., доработана 04.04.2022 г., подписана в печать 15.04.2022 г.

Аннотация: Эффективность применения материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) во многом зависит от их примесного состава, который влияет на их структуру и свойства. Перед аналитическим контролем качества материалов на основе РЗЭ и исходных веществ для их получения ставится задача определения с высокими чувствительностью и точностью как макрокомпонентов, так и примесных элементов. Для выявления примесей в редкоземельных материалах в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 5,0 мас.% зачастую применяют комплекс методов атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа. Однако исследование таких материалов даже с использованием указанных высокочувствительных методов является сложной задачей в связи со спектральными и матричными влияниями. Поэтому необходимы различные процедуры предварительного извлечения/концентрирования для определения как редкоземельных, так и нередкоземельных примесей. В данной статье проведен обзор публикаций, содержащих способы предварительного концентрирования для спектральных и масс-спектральных методов анализа материалов на основе РЗЭ и, частично, ряда других аналитических приемов. Показано, что самыми распространенными подходами являются жидкостная экстракция и хроматография. Также применяют сорбцию, мицеллярную экстракцию и соосаждение. Универсального метода не существует. Каждый из обсуждаемых в данной статье способов имеет свои достоинства и ограничения. Аналитическое завершение метода подтверждает эффективность выбранного способа извлечения/концентрирования в каждом конкретном случае.

Ключевые слова: редкоземельные элементы (РЗЭ), извлечение, концентрирование, спектральный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Петрова К.В. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31).
E-mail: gkv007@mail.ru.

Еськина В.В. — канд. техн. наук, науч. сотрудник АО «Гиредмет» (111524, г. Москва, Электродная ул., 2, стр. 1).
E-mail: vasilina92@mail.ru.

Барановская В.Б. — докт. хим. наук., доцент, вед. науч. сотрудник ИОНХ РАН.
E-mail: baranovskaya@list.ru.

Доронина М.С. — канд. техн. наук, науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: ms.semenova@gmail.com.

Короткова Н.А. — мл. науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Архипенко А.А. — мл. науч. сотрудник ИОНХ РАН. E-mail: alexandra622@mail.ru.

Для цитирования: Петрова К.В., Еськина В.В., Барановская В.Б., Доронина М.С., Короткова Н.А., Архипенко А.А. Обзор способов извлечения и концентрирования примесей в материалах на основе редкоземельных элементов для методов спектрального и масс-спектрального анализа. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 4. С. 25–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44.

Review of separation and concentration techniques for impurities in rare earth-based materials for further spectral and mass spectral analysis

K.V. Petrova¹, V.V. Es'kina², V.B. Baranovskaya¹, M.S. Doronina¹, N.A. Korotkova¹, A.A. Arkhipenko¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow, Russia

² State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet», Moscow, Russia

Received 17.02.2022, revised 04.04.2022, accepted for publication 15.04.2022

Abstract: The effectiveness of using materials based on rare earth elements (REE) largely depends on their impurity composition, which affects their structure and properties. Before the analytical quality control of REE-based materials and initial substances for their production, it is necessary to determine both macrocomponents and impurity elements with high sensitivity and accuracy. A complex of atomic emission and mass spectral analytical methods is often used for the determination of impurities in REE-based materials in the range from 10^{-5} to 5.0 wt.%. However, the analysis of such materials, even using these modern high-sensitivity methods is a difficult task due to spectral and matrix interferences. Therefore, different preliminary separation/concentration procedures are needed to determine both rare earth and other impurities. This article reviews publications devoted to preconcentration methods for spectral and mass spectral analysis of REE-based materials and, in part, a number of other analytical techniques. It was shown that the most common approaches are liquid extraction and chromatography. Sorption, cloud-point extraction and coprecipitation are also used. There is no universal method. Each of the methods discussed in this article has its own advantages and limitations. The analytical completion of the method confirms the effectiveness of the selected separation/concentration method in each specific case.

Keywords: rare earth elements (REE), separation, concentration, spectral analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

Petrova K.V. — Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31). E-mail: gkv007@mail.ru.

Es'kina V.V. — Cand. Sci. (Eng.), Researcher, State Research and Design Institute of Rare Metal Industry «Giredmet» (111524, Russia, Moscow, Elektrodnaia str., 2, buil. 1). E-mail: vasilina92@mail.ru.

Baranovskaya V.B. — Dr. Sci. (Chem.), Associate prof., Senior Research fellow, IGIC RAS. E-mail: baranovskaya@list.ru.

Doronina M.S. — Cand. Sci. (Eng.), Researcher, IGIC RAS. E-mail: ms.semenova@gmail.com.

Korotkova N.A. — Researcher, IGIC RAS. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Arkhipenko A.A. — Researcher, IGIC RAS. E-mail: alexandra622@mail.ru.

For citation: Petrova K.V., Es'kina V.V., Baranovskaya V.B., Doronina M.S., Korotkova N.A., Arkhipenko A.A. Review of separation and concentration techniques for impurities in rare earth-based materials for further spectral and mass spectral analysis. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 25–44 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-25-44.

Введение

Редкоземельные металлы широко используются в различных промышленных областях, связанных с электроникой, ядерно-техническими и люминофорными материалами [1–3]. На свойства материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) существенно влияют примесные элементы. Поэтому важно располагать чувствительными, многоэлементными и достоверными методами определения как редкоземельных (РЗП), так и нередкоземельных (НРЗП) примесей, чтобы удовлетворить потребности в контроле качества перспективных функциональных материалов на основе РЗЭ.

Применение твердотельных высокочувствительных методов для количественного анализа

(например, масс-спектрометрии с различными источниками ионизации) зачастую затруднено из-за отсутствия адекватных градуировочных и контрольных образцов состава, несмотря на рекордные аналитические характеристики по чувствительности. Поэтому в последние десятилетия в практику анализа активно внедрялись технологии, связанные с сочетанием высокотемпературных источников атомизации и перевода пробы в раствор.

Однако и в этих методах (атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой — АЭС-ИСП и МС-ИСП) присутствуют ограничения, связанные с матрич-

ным и межэлементным влиянием. Особенно это характерно для РЗЭ, обладающих многолинейчатым спектром [4, 5]. И достичь необходимой чувствительности и селективности ввиду многих ограничений не представляется возможным без предварительной стадии извлечения (выделения) и концентрирования примесей.

Спектральные наложения при АЭС-ИСП материалов на основе РЗЭ являются серьезной проблемой, которой посвящено большое количество публикаций [6–13]. Так, в работах [11–13] показано, что при анализе этих материалов наличие спектральных интерференций со стороны РЗЭ приводит к значительному ухудшению пределов определения искомых элементов (Na, Ca, Ni, Fe, Co, Cr, Cd и др.). Разбавление растворов проб, использование элемента сравнения и введение добавок не позволили получить корректных результатов при определении содержаний примесей ниже 10^{-3} – 10^{-2} мас.%. В этом случае при анализе растворов проб для учета и минимизации спектральных интерференций от матричного элемента предложено использовать градуировочные растворы с близким к анализируемому составом, а также предварительное отделение матрицы [11–13].

Основными ограничениями метода МС-ИСП являются матричный эффект и помехи от полиатомных ионов [14–23]. Матричное влияние может быть компенсировано путем добавления внутреннего стандарта, поскольку интенсивность аналитического сигнала его элемента и представляющих интерес аналитов уменьшается одновременно с увеличением концентрации матричного элемента [24, 25]. Однако проблема интерференций может серьезно ограничить аналитические возможности МС-ИСП для многих материалов на основе РЗЭ, особенно высокой чистоты. Например, авторы [23] разработали методику определения большинства РЗП, а также Ва и Рб в контрастных веществах на основе гадолиния, которые применяются для магнитно-резонансной томографии с контрастным усилением, а также в оксиде гадолиния, который используется в качестве прекурсора. Так как при МС-ИСП веществ на основе гадолиния образуются полиатомные интерференции ${}^{16}\text{Gd}^{16}\text{O}^{+}$ и ${}^{16}\text{Gd}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^{+}$, мешающие определению Tm, Yb и Lu, часть исследования направлена на изучение возможности их учета. Однако решить проблему выявления низких концентраций этих элементов не удалось даже с использованием более высокого разрешения.

Приведенные примеры — это далеко не исчерпывающий комплекс публикаций, посвященных проблемам при определении целевых примесей в методах анализа АЭС-ИСП и МС-ИСП. Поэтому обзор методических решений и способов отделения матрицы и/или концентрирования редкоземельных и нередкоземельных примесей применительно к анализу редкоземельных металлов и материалов на их основе представляется актуальным. В настоящей работе обобщены тенденции в этой области с акцентом на спектральные и масс-спектральные методы анализа.

Концентрирование редкоземельных примесей

Вариантов концентрирования примесей в редкоземельных материалах достаточно много [26–58]. Применяются процедуры, основанные на жидкостной и жидкостно-твердофазной экстракции, сорбции, соосаждении. Каждый из подходов обладает своими особенностями. Особый интерес представляет задача извлечения и концентрирования РЗЭ из редкоземельных матриц. Это связано с тем, что РЗЭ обладают схожими химическими и физико-химическими свойствами. Их присутствие даже в следовых количествах способно в корне изменить функциональные характеристики материалов. Обобщенная информация по применению способов извлечения РЗП в сочетании со спектрометрическими методами анализа представлена в табл. 1, и далее мы рассмотрим их более подробно.

Наиболее широко для группового концентрирования или отделения РЗП от элемента-основы используются хроматографические методы благодаря высокой эффективности и скорости разделения. Они дают возможность разделять сходные по химическим свойствам ионы, в том числе и РЗЭ. Разделение этих ионов обычными химическими методами представляет большие трудности. Как видно из табл. 1, большая часть публикаций посвящена определению примесных элементов в различных оксидах РЗЭ, в том числе высокочистых. При этом используются методы АЭС-ИСП и МС-ИСП. Именно отделение примесных элементов от анализируемой основы в этом случае позволяет решить часто возникающие проблемы, связанные со спектральными интерференциями.

Жидкостно-твердофазная хроматография [26–44] основана на разделении жидкой (раствор

Таблица 1. **Обобщенная информация по применению способов извлечения редкоземельных примесей в сочетании со спектрометрическими методами анализа**

Table 1. Summarized information on using methods for rare earth impurity extraction combined with spectrometric analysis methods

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода *	Лит. источник
La ₂ O ₃	Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Разделение элементов проводили с помощью ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали лаурилсульфонат натрия 0,01 моль/л, pH = 2,9. И образцы, и стандарты фильтровали через пористую мембрану 0,2 мм. Для каждого определения вводимый объем составлял 100 мл.	МС-ИСП	ПО – 0,5÷12,3 нг/л S _r = 2÷5 %	[20]
Nd ₂ O ₃	Sc, Y, Ce, Pr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Разделение элементов осуществляли с помощью ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали лаурилсульфонат натрия 0,01 моль/л, pH 2,9. И образцы, и стандарты фильтровали через пористую мембрану 0,2 мм. Для каждого определения вводимый объем составлял 100 мл.	МС-ИСП	ПО – 0,5÷10,3 нг/л S _r = 1,88÷4,67 %	[21]
La ₂ O ₃ и Gd ₂ O ₃	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	0,1 г оксида лантана и 0,1 г оксида гадолиния растворяли в 100 мл 0,1 М HNO ₃ . Элюентом для Gd ₂ O ₃ выбрана гидроксизомасляная кислота, позволившая полностью разделить все РЗЭ. Отмечено, что молочная кислота не разделяет полностью Gd, Eu и Sm. Элюент для La ₂ O ₃ – молочная кислота.	МС-ИСП	ПО – 1÷5 пг/мл S _r < 5 %	[26]
La ₂ O ₃	Ce, Pr, Nd, Sm	Хроматографическое отделение Ce и примесных элементов от La. При этом в качестве неподвижной фазы использовали 2-этилгексил водорода в 2-этилгексильном эфире фосфиновой кислоты, а в качестве подвижной – неорганическую кислоту (HNO ₃).	МС-ИСП	СТИ – 95÷102 %	[27]
Gd ₂ O ₃	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Порошок Gd ₂ O ₃ (10 мг) разлагали в 4 мл 6,2 %-ной HNO ₃ . Раствор переносили в мерную колбу на 10 мл, добавляли 1 мг внутреннего стандарта Re и доводили до объема водой. Эффект матричного влияния Gd ₂ O ₃ на сигналы примесей РЗЭ (Y, La, Ce, Pr, Nd 146, Sm, Eu, Dy, Ho, Er) был нивелирован внутренней стандартизацией Re. Образец Gd ₂ O ₃ (10 мг) разлагали в 2 мл 50 %-ной HCl и упаривали досуха. Высушенный остаток растворяли нагреванием с 10 мл 1 %-ной HCl и охлаждали для последующего хроматографического разделения и анализа МС-ИСП. Так, интерференции спектров от GdH, GdO, GdOHn (n = 1÷3) на Tb, Tm, Yb и Lu были устранены путем экстракционного хроматографического разделения с помощью 2-этилгексилгидроген-2-этилгексифосфонатом (ЕНЕНР).	МС-ИСП	ПО – 0,005÷ ÷0,017 нг/мл (0,002÷0,05 мкг/г) S _r = 1,0÷7,5 %	[28]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Sm ₂ O ₃	La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu, Y, Dy, Ho, Er, Tm и Yb	0,1 г Sm ₂ O ₃ разлагали в смеси сверхчистой воды (10 мл) и HNO ₃ (2 мл) при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и одновременно добавляли 0,5 мл H ₂ O ₂ . La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Lu и Y определяли без стадии разделения ввиду отсутствия интерференций, но с добавкой In в качестве внутреннего стандарта. Dy, Ho, Er, Tm и Yb определены после почти полного удаления матрицы Sm (ее остаток от 0,006 до 0,053 мкг/л в зависимости от изотопа) посредством экстракционного хроматографического разделения ЕНЕНР. Элюировали с помощью 4 моль/л HCl. Небольшое количество Tb осталось в элюированном Dy, но это не повлияло на результат.	МС-ИСП	ПО – 0,01±0,07 мкг/г $S_r < 5\%$	[29]
Sm ₂ O ₃	16 РЗЭ	Отделение РЗП от основы проводили методом ВЭЖХ с последующим анализом МС-ИСП. Авторы применили метод жидкостной хроматографии с обращенной фазой, в качестве модификатора был использован лаурилсульфонат натрия.	МС-ИСП	ПО _{La} – 0,2 (La) пг/мл ПО _{Gd} – 8 пг/мл $S_r = 0,9 \pm 1,5\%$ $n = 5$	[30]
Pr ₂ O ₃	14 РЗЭ (Sc, Y, La и др.)	Отделение примесей методом ВЭЖХ. В качестве фазового модификатора использовали раствор лаурилсульфоната натрия (0,01 моль/л, pH = 2,9). Время элюирования каждого микроэлемента определяли с помощью детектора UV-Vis, работающего при 655 нм, с использованием Arsenazo III.	МС-ИСП	ПО – 0,5±12,3 нг/л $S_r = 3 \pm 5\%$ $n = 5$	[19]
Оксиды Sc, Er, Tm, Yb, Y	Y	Жидкостно-твердофазная экстракция иттрия из РЗЭ смолой, пропитанной растворителем (ионной жидкостью), в сочетании с методом комплексообразования. Этот метод способствует повышению эффективности массопереноса, т.е. сокращению времени установления равновесия с 40 до 20 мин, и повышению эффективности экстракции с 29 до 80 %.	МС-ИСП	Нет данных	[31]
Eu ₂ O ₃	14 РЗЭ	Жидкостно-твердофазная хроматография с использованием смолы P507.	МС-ИСП	ПО – 0,005±0,021 г/л $S_r = 1,4 \pm 8,1\%$	[32]
CeO	Sc, Y, Nd, Pr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Технология ВЭЖХ в сочетании с АЭС-ИСП с электротермическим испарением. В качестве стационарной фазы использовали смолу 2-этилгексилводорода 2-этилгексилфосфоната (P507) и разбавленную азотную кислоту в качестве подвижной фазы. Было установлено, что примеси РЗЭ (Pr–Lu) можно эффективно элюировать, используя ЭДТА.	АЭС-ИСП	ПО – 0,8 (Yb)± ±36 (Nd) мкг/л	[33]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
La ₂ O ₃	Sc, Y, Nd, Pr, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Отделение РЗЭ от матрицы проводили с использованием смолы P507 в качестве неподвижной фазы и разбавленной азотной кислоты в качестве подвижной фазы. Было обнаружено, что использование ЭДТА в качестве элюента позволяет эффективно элюировать примеси РЗЭ из колонки ВЭЖХ.	АЭС-ИСП	ПО – 0,8 (Yb)÷÷48 (Ce) мкг/л СТИ – 90÷105 %	[34]
Особо чистый Dy ₂ O ₃	РЗЭ	Концентрирование примесей РЗЭ проводили методом ионной хроматографии с использованием смолы P507 в качестве стационарной фазы и раствора HCl–NH ₄ Cl в качестве элюента.	АЭС-ИСП	Нет данных	[35]
Lu ₂ O ₃	14 РЗЭ	Примеси выделяли методом ВЭЖХ с использованием смолы P507, находящейся в солянокислой системе.	АЭС-ИСП	СТИ – 81,4÷116 % S _r = 1,68÷6,0 %	[36]
Высоко-чистый (99,99 %) Eu ₂ O ₃	Ce, Pr, Sm, Gd и Dy	Примеси выделяли из оксида европия методом ВЭЖХ с помощью экстракционной смолы P507.	АЭС-ИСП	СТИ – 88÷105 % S _r < 10 % (содержание примесей в Eu ₂ O ₃ 5 мкг/г)	[37]
Eu ₂ O ₃	14 РЗЭ	Использовали 2 стадии разделения. Сначала отделяли РЗЭ методом хроматографии с использованием в качестве фиксированной фазы смолу P507, а в качестве элюента – разбавленную HCl. На второй стадии редкоземельные элементы отделяли от пробы с использованием катионообменника.	АЭС-ИСП	ПО – 0,02÷7,0 мкг/г СТИ – 84÷112 % S _r ≤ 13 %	[38]
Gd ₂ O ₃ чистотой 5 N	14 РЗЭ	Хроматографическое разделение с помощью P507. Период разделения был сравнительно коротким – 3,5 ч.	Спектро-графия	ПО – 1,2 мкг/г	[39]
Nd ₂ O ₃	14 РЗЭ	Хроматографическое разделение на смоле P507. В качестве элюента использовали смесь соляной кислоты с хлоридом аммония.	Искровая МС	Нет данных	[40]
Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , 99,9999–99,99999 %	14 РЗЭ	По технологии ВЭЖХ с использованием РЗЭ в качестве стационарной фазы P507 элюировали раствором HCl + NH ₄ Cl и 4 М HCl. Время разделения составило 10–14 ч.	АЭС-ИСП	СТИ – 67÷133 % S _r = 6,4÷18,4 %	[41]
Tb	La, Nd, Sm	Хроматографическое разделение РЗЭ с использованием колонки, заполненной полимерной смолой с 2-этилгексилгидридом, 2-этилгексилфосфонатом (PC-88A). Отделение следовых количеств La, Nd и Sm от большой концентрации тербия достигается элюированием 1М HCl.	АЭС-ИСП	СТИ – 98,2÷100,5 % S _r ≤ 2 %	[42]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Монацит	Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y	Тяжелые РЗЭ отделяли от легких с использованием экстракции 0,22 М бис-(2-этилгексил)гидрофосфата (ГДЭГФ). Реэкстракция тяжелых РЗЭ достигается с помощью 4М HCl в присутствии трибутилфосфата (ТБФ).	АЭС-ИСП	$S_r = 1 \div 7 \%$ $n = 4$	[43]
Водный раствор, содержащий 100 ppm Ba, La, Eu, Y и Tb	La, Eu, Tb, Y	Хроматографическое выделение РЗЭ. В качестве неподвижной фазы использовали смолу Amberite XAD-7HP, в качестве растворителя — D2ЕНРА. Каждый РЗЭ был успешно разделен при элюировании раствором HCl концентрацией 0,1–1,0 н со скоростью от 1,6 до 2,6 мл/мин.	АЭС-ИСП	Нет данных	[44]
Раствор выщелачивания монацита	Sm, Gd	Разделение Sm и Gd изучали в непрерывной системе на микропилотной установке. В качестве экстрагента использовали моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, разведенный в 1 М растворе изододекана.	АЭС-ИСП	Нет данных	[45]
Монацитовый песок	La, Ce	Применяли метод жидкостной экстракции с помощью N-фенил-(1,2-метанофуллена C60)61-формогидроксамовой кислоты (PMFFA). 0,5 г монацитового песка растворяли в смеси HCl и HClO ₄ (1 : 1) и доводили до объема 250 мл дистиллированной водой. Далее для экстракции лантана отбирали аликвоту 10 мл и экстрагировали PMFFA в хлороформе. Затем pH водного слоя повышали до 9,5 с помощью буфера и экстрагировали Ce(IV). Реэкстракцию La(III) и Ce(IV) осуществляли 0,5 М HNO ₃ .	АЭС-ИСП	ПО — 0,5 нг/мл $S_r = 1,7 \div 1,8 \%$	[46]
Растворы Y(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III)	Lu	Впервые сообщается о новой синергетической системе комбинированных ионных жидкостей аммиачного и фосфониевого типов — [P66614][ЕНЕНР] и [N1888][BTMPР], которая проявляет выраженный синергетический эффект при экстракции Lu(III). Экстрагированный Lu(III) в этой системе может быть полностью удален с использованием соляной кислоты. Новая синергетическая экстракция обеспечивает возможность разделения тяжелых лантаноидов, что имеет теоретическую и практическую важность.	Нет данных	Нет данных	[47]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Монацит, ксенотим	Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	Для удаления матрицы из образца (ксеноти-ма или монацита) раствор его выщелачива-ния высушивали на плитке при $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Далее осадок растворяли в 2 мл 7 М HNO_3 и пропускали через колон-ку Dowex AG 1W ($\times 8$). Затем через колон-ку пропускали элюент – 15 мл 0,5 моль/л HNO_3 и 20 мл 0,5 моль/л HCl . Далее раствор выпаривали и растворяли в 5 мл 0,5 моль/л HNO_3 . После охлаждения переносили в мер-ную колбу объемом 25 мл для анализа.	АЭС-ИСП	ПО – 0,3÷50 мкг/л	[48]
Мона-цитовый песок	La	Жидкостная экстракция. Синтезированная каликс[4]резорцинаренгидроксамовая кис-лота (C4RAHA) проявляет высокое сродство к La(III) в присутствии больших количеств ассоциированных ионов металлов. Впервые получено связывание лантана с C4RAHA в соотношении 4 : 1 (металл : лиганд). Количественное извлечение La(III) с помо-щью C4RAHA осуществлялось в этилацета-те в диапазоне pH = 7,5÷8,0.	АЭС-ИСП	ПО – 6,35 ppb $S_r = 1,9\%$	[49]
Монацит	Sc	Комплекс Sc(III) концентрировали с ис-пользованием мицеллярной экстракции с неионогенным поверхностно-активным веществом Triton X-100 (pH = 5,5). Ионы Sc(III) образовывали комплексы с 2-амино-4-(м-толязо)пиридин-3-олом (АТАП) в вод-ной среде. После разделения фаз при $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ фазу, обогащенную ПАВ, сушили, а оставшуюся фазу растворяли в 0,5 мл диме-тилформамида.	Спектро-фотометрия	ПО – 0,12 нг/мл $S_r = 1,10\%$	[50]
Мона-цитовый концентрат РЗЭ	Sm, Pr и Nd	Проведено селективное извлечение Sm(III), Pr(III) и Nd(III) из монацитового концен-трата РЗЭ с использованием Суапекс 921 в качестве экстрагента и красителя Chrome azurol S. Для устранения спектральных помех пред-варительно из пробы выделяли церий и ев-ропий. Церий экстрагировали из сырьевого раствора с использованием 15 %-ного три-бутилфосфата в <i>n</i> -гексане в качестве разба-вителя при соотношении органической и водной фаз О : В = 1 : 3 и времени контакта 15 мин при комнатной температуре. Полу-ченный бесцериевый рафинат РЗЭ затем подвергали выделению Eu с использовани-ем комбинированного метода химического восстановления–осаждения. В оставшемся водном растворе РЗЭ (свободном от Ce и Eu) экстрагировали Sm(III), Pr(III) и Nd(III) путем встряхивания равных объемов (50 мл) водной и органической фаз в термостате-качалке (GFL 3031, Германия) в течение 15 мин при $T = 298\text{ K}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$).	АЭС-ИСП, спектро-фотометрия	Нет данных	[51]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Концентрат, содержащий, %: 44 Ce, 23 La, 16,94 Nd и 5,91 Pr	Pr	Выделение Pr(III) из концентрата РЗЭ проводили с помощью катионной ионообменной смолы Dowex 50W-X8. Для элюирования использовали раствор ЭДТА концентрацией 0,015 моль/л.	Спектрофотометрия	ПО – 100 мг/л	[52]
Раствор выщелачивания NdFeB	Dy	Разработан новый сорбент на основе мезопористого диоксида кремния для извлечения диспрозия путем жидкостно-твердофазной экстракции в кислотной среде с pH = 2,0.	АЭС-ИСП	Нет данных	[53]
Раствор хлоридного выщелачивания монацита состава, ppm: La – 781, Pr – 119, Nd – 333	La	Отделение La от Pr и Nd проводили методом жидкостной экстракции. Среди экстрагентов (Cyaneх 272, D2ЕНРА, РС-88А и Cyaneх 301), исследованных авторами, Cyaneх 272 продемонстрировал наилучшую степень извлечения РЗЭ. Гидролиз Cyaneх 272 оказал некоторое положительное влияние на отделение La от Pr и Nd. В качестве элюента использовали 1 М раствор HCl.	АЭС-ИСП	СТИ – 4,9 % (La), 96,6 % (Pr), 98,7 % (Nd)	[54]
Гидроксидный кек после выщелачивания египетского монацита	La, Nd	Жидкостная экстракция из водных растворов азотной кислоты с использованием смеси двух нейтральных экстрагентов – триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триалкилфосфиноксида (TRPO) в кетосине.	АЭС-ИСП	СТИ – 83,5÷88 %	[55]
Синтетический водный раствор смеси РЗЭ	Tb	Сорбционный метод. Для достижения pH ~1 к 10–2000 мл анализируемого раствора добавляли HNO ₃ или NaOH. Полученный раствор нагревали на песчаной бане в течение 1 ч, после чего фильтровали через плотный бумажный фильтр. К фильтрату добавляли раствор NaOH до достижения pH ~7, после чего вводили боратный буфер с pH = 8,25, концентрация которого в конечном растворе должна составить 2,5·10 ⁻⁴ М. Полученный раствор пропускали через картридж, заполненный 0,6 г сорбента, с помощью перистальтического насоса со скоростью потока 3 мл/мин. Затем с той же скоростью пропускали 50 мл бидистиллированной воды. Высушенный образец клиноптилолит–Tb(III) прокаливали в муфельной печи при t = 500 °C в течение 2,5 ч, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры, после чего измеряли интенсивность люминесценции люминофора при λ = 545 нм.	Люминесцентный метод	ПО – 1 нг/мл СТИ – 90÷108 % S _r = 0,78÷6,2 %	[56]

Таблица 1. Окончание

Table 1. The ending

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода*	Лит. источник
Концентрат РЗЭ	Eu	Комбинирование химического восстановления и осаждения. Этот процесс состоит из двух этапов: первый — восстановление, при котором раствор хлорида Eu(III) пропускают через колонку с частицами цинка; второй — включает осаждение полученного хлорида Eu(II) с использованием сульфатной соли в инертной среде.	Спектрофотометрия	СтИ — 91 %	[57]
Мона-цитовый фильтрат	Eu, La, U	Сорбционное отделение элементов с помощью нового сорбента РАМ-АА-К ((полиакриламид—акриловая кислота)—каолин), полученного методом полимеризации гамма-излучением каолина.	АЭС-ИСП	СтИ — 94,6 % (Eu), 91,6 % (La)	[58]
* Характеристики метода: ПО — пределы обнаружения/определения; СтИ — степень извлечения; S_r — относительное стандартное отклонение; n — количество параллельных измерений.					

образца) и твердой (сорбент) фаз, после чего примеси извлекаются при элюировании подходящим растворителем (как правило, в случае РЗП — разбавленными неорганическими кислотами). Органические растворители также могут использоваться в качестве элюентов для последующего анализа МС-ИСП или АЭС-ИСП в сочетании со специальной системой ввода. Одним из эффективных элюентов для выделения индивидуальных РЗЭ является α -гидроксиизомасляная кислота (α -НІВА) [26]. В последние годы большое внимание для разделения и концентрирования РЗП привлекает хроматография с хелатными смолами в качестве стационарной фазы: 2-этилгексилгидроген-2-этилгексифосфоната (ЕНЕНР) [28, 29], 2-этилгексил водорода 2-этилгексил фосфоната (коммерческое название Р507) [32—41], 2-этилгексилгидрида, 2-этилгексифосфоната (РС-88А) [42], смола Amberlite XAD-7HP [44]. Также применяются ионообменные смолы Dowex AG 1W [48] и Dowex 50W-X8 [52].

Так, авторы [28, 29] проводили анализ Gd_2O_3 высокой чистоты и металлического Yb методом МС-ИСП после хроматографического разделения с использованием ЕНЕНР. Также с его помощью в работе [28] при анализе Gd_2O_3 были устранены интерференции от GdH, GdO, GdOH на Tb, Tm, Yb и Lu. Пределы определения РЗЭ составили 0,002—0,05 мкг/г, точность — $1,0 \pm 7,5$ %. Разработанный

метод позволил провести анализ Gd_2O_3 высокой чистоты (99,99—99,9999 %). Таким образом, были эффективно устранены изобарные помехи атомарных и молекулярных ионов, возникших из-за матричного элемента.

Авторы [19—21, 30] также выполнили серию работ по определению следовых примесей РЗЭ в высокочистой редкоземельной матрице, сочетая высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с последующим анализом путем МС-ИСП.

Сорбенты, используемые в системах концентрирования для определения РЗП, могут быть также химически модифицированы с помощью комплексообразующих реагентов [30, 31]. Например, авторы [11] разработали вид смолы, пропитанной растворителем (ионной жидкостью) IL-SIR, для улучшения жидкостно-твердофазной экстракции ионов металлов на основе имидазолиевого типа. В этом исследовании [C8mim] [PF6], содержащий Суапекс 923, был иммобилизован на смоле XAD-7, что способствовало повышению эффективности массопереноса, т.е. сокращению времени установления равновесия с 40 до 20 мин, повышению эффективности экстракции с 29 % до 80 %. Кроме того, новый IL-SIR позволил эффективно отделить Y(III) от Sc(III), Ho(III), Er(III) и Yb(III) путем добавления водорастворимого комплексообразователя. Таким образом, жидкостно-твердофазная

экстракция с помощью IL-SIR в сочетании с методом комплексообразования может рассматриваться как эффективная стратегия для повышения эффективности массопереноса и повышения селективности экстракции на основе ионной жидкости.

Актуальны исследования по разработке новых сорбентов для извлечения РЗЭ методом жидкостно-твердофазной хроматографии. Так, авторы [53] разработали новый сорбент на основе мезопористого диоксида кремния, полученный по технологии ионного импринтинга, для селективного извлечения диспрозия методом жидкостно-твердофазной хроматографии в кислых средах. В дальнейшем можно ожидать появления новых исследований по разработке экологических решений для селективного концентрирования РЗП при анализе материалов на основе РЗЭ.

Жидкостная экстракция также широко применяется для концентрирования и разделения РЗП в материалах на основе РЗЭ. В этом способе аналит распределяется между двумя несмешивающимися жидкими фазами (обычно — водной и органической). Перед проведением анализа спектральными методами, как правило, осуществляют реэкстракцию выделяемых веществ из органической фазы в водную (чаще всего с использованием разбавленных растворов соляной или азотной кислот). Однако возможно и измерение непосредственно из органической фазы. В работе [49] проведена жидкостная экстракция La(III) из геологических образцов, в том числе монацитового песка с помощью каликс[4]резорцинаренгидроксаметовой кислоты (C₄RAHA) в этилацетате, которая проявляет высокое сродство к La(III). Экстракт вводят непосредственно в спектрометр с индуктивно связанной плазмой, что во много раз повышает чувствительность анализа.

Процедуры разделения и концентрирования с использованием жидкостной экстракции обычно характеризуются высоким коэффициентом извлечения. Как видно из табл. 1, в последние годы жидкостная экстракция находит применение при анализе РЗЭ-руд [45—51, 54, 55] и практически не используется при анализе оксидов индивидуальных РЗЭ. Например, в работе [54] авторы отделяют La от Pr и Nd (с последующим определением методом АЭС-ИСП), а в [55] проведено выделение La и Nd из монацита.

Как видно из табл. 1, в последнее время основными экстрагентами для отделения РЗП от ред-

коземельной основы при анализе РЗЭ-руд являлись бис-(2-этилгексил)гидрофосфата (ГДЭГФ) [43], моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты [45], N-фенил-(1,2-метанофуллерена C₆₀)биформогидроксамовая кислота (PMFFA) [46], каликс[4]резорцинаренгидроксамовая кислота (C₄RAHA) [49], Cyanex 921 [51], Cyanex 272, D2EHPA, PC88A и Cyanex 301 [54], триоктилфосфиноксид (ТОФО) и триалкилфосфиноксид (TRPO) в керосине [55]. Недостатками метода жидкостной экстракции являются необходимость использования большого количества органических растворителей, многостадийность процесса, а также образование отходов, наносящих вред окружающей среде.

Мицеллярная экстракция фазами неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения является эффективным методом концентрирования, который также может применяться для извлечения РЗП из материалов на основе РЗЭ [50]. По сравнению с традиционной экстракцией органическими растворителями мицеллярная экстракция характеризуется повышенными коэффициентами концентрирования и эксплуатационной безопасностью благодаря низкой воспламеняемости НПАВ. С учетом токсичности большинства органических растворителей мицеллярную экстракцию рассматривают как «зеленую» альтернативу традиционной жидкостной экстракции. В работе [50] разработана спектрофотометрическая методика с применением мицеллярно-экстракционного извлечения следовых количеств скандия из монацита в модифицированную мицеллярную фазу Triton X-100. Использование именно спектрофотометрического определения в данной методике обусловлено очень малым объемом фазы, полученной после экстракции, а также применением органических реагентов для растворения анализируемой фазы, что затрудняет анализ с помощью МС-ИСП или АЭС-ИСП.

Кроме перечисленных выше методов для отделения РЗП при использовании МС-ИСП и АЭС-ИСП также применяют осаждение. Как видно из табл. 1, данный способ в основном используется при анализе руд и концентратов РЗЭ. Основное требование к нему состоит в том, что осадок должен легко отделяться от матричного раствора. Это можно сделать путем фильтрации, центрифугирования и промывки осадка. Кроме того, желательно, чтобы реагент-осадитель был чистым и лег-

кодоступным веществом. Преимуществами этого метода являются его простота и тот факт, что различные ионы анализата могут быть предварительно сконцентрированы и отделены от матрицы одновременно.

Для осаждения РЗЭ используются различные неорганические или органические вещества-осадители. Например, в работе [57] отделение европия от смеси РЗЭ проведено в 2 приема: первым было восстановление европия металлическим цинком до 2-валентной степени окисления, а второй — включал осаждение полученного хлорида Eu(II) с использованием сульфатной соли в инертной среде, при этом другие сульфаты РЗЭ остаются в растворе. Осажденному сульфату Eu(II) давали отстояться, а остаточное содержание Eu в осадке определяли спектрофотометрическим методом. К недостаткам данного способа можно отнести трудоемкость и длительность процесса.

В небольшом количестве работ описано также использование сорбционных методов для концентрирования/разделения РЗП перед проведением анализа материалов на основе РЗЭ. Например, авторами [56] предложен сорбционно-люминесцентный метод определения тербия в природном закарпатском клиноптилолите без использования сложных синтетических органических соединений и токсичных растворителей. Оптимальные условия приготовления люминофора — сорбция Tb(III) на цеолите в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 8,25$ и дальнейшее прокаливание образцов клиноптилолит— Tb(III) при $t = 500^\circ\text{C}$. Для возбуждения люминесценции использовались лучи с длиной волны $\lambda = 220$ нм. Интенсивность люминесценции при $\lambda = 545$ нм была выбрана в качестве аналитического параметра для количественной оценки тербия. Определяемый диапазон концентрации Tb(III) составляет от 3 до 1140 нг/мл. Предлагаемый способ может быть использован для определения тербия в присутствии многих РЗЭ, в том числе для выявления следовых количеств ионов тербия в синтетических водных растворах и интерметаллидах. Следует отметить, что привлечение одноэлементного метода в данном случае оправданно, поскольку речь идет о селективном извлечении всего одного компонента. Но, исходя из диапазона определяемых содержаний, методы АЭС-ИСП и МС-ИСП также могут быть применены в данной комбинированной методике.

Работа [58] посвящена модификации каолина (природной глины) с использованием метода ра-

диационной полимеризации для получения композиции «полиакриламид — акриловая кислота — каолин» для сорбции лантана (легкий РЗЭ), европия (тяжелый РЗЭ) и урана из монацитовых руд. Исследования проводили при различной массе сорбента (0,1 и 0,02 г). Степень извлечения Eu^{3+} , La^{3+} и UO_2^{2+} составляет 94,6 %, 91,6 % и 73,4 % соответственно. Сорбция ионов лантана и европия на сорбенте ПАМ-АА-К в основном протекает в виде Ln(OH)^{2+} , а урана — в виде иона UO_2^{2+} . Измерения концентрации каждого элемента проводили методом АЭС-ИСП.

Из приведенных публикаций можно сделать вывод, что групповое концентрирование РЗП с дальнейшим многоэлементным анализом активно применяется для оксидов РЗЭ как исходных веществ для получения материалов на их основе. Этот подход целесообразен для оценки «академической чистоты» [59] и контроля правильности при определении целевой чистоты по отдельным примесям. Для селективной оценки малого количества элементов используются способы индивидуального концентрирования и моноэлементные методы их количественного анализа.

Концентрирование редкоземельных примесей

Важную роль в чистоте материалов на основе РЗЭ играет отсутствие не только редкоземельных, но и редкоземельных примесей (НРЗП). Например, при изготовлении люминофоров и оптической керамики используют оксиды РЗЭ высокой чистоты, критическими примесями в которых являются окрашенные ионы Fe , Ni , Cr , Co , Cu , V , Mn и др., а также некоторые лантаноиды [5, 11–13]. Свойства таких материалов значительно ухудшаются уже при содержании перечисленных примесей выше 10^{-5} мас.%. Однако определение низких концентраций этих элементов с помощью МС-ИСП и АЭС-ИСП представляет собой сложную задачу в связи с наличием матричных и спектральных влияний. Поэтому для выявления НРЗП также применяются комбинированные методики анализа.

Обобщенная информация по использованию способов извлечения НРЗП в сочетании со спектрометрическими методами анализа представлена в табл. 2. Как видно из ее данных, предварительное концентрирование чаще применяется для последующего анализа методом АЭС-ИСП, ко-

Таблица 2. Обобщенная информация по применению способов извлечения нередкоземельных примесей в сочетании со спектрометрическими методами анализа

Table 2. Summarized information on using methods for non-rare earth impurity extraction combined with spectrometric analysis methods

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Y_2O_3	Al, As, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, W, Er, Tm, Dy, Ho, Lu, Sc, Yb	Концентрирование примесей из нитратного раствора пробы соосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия. Для растворения аналитической навески массой 0,5 г брали 5,5 мл разбавленной HNO_3 (1 : 5). Далее небольшую долю иттрия осаждали в виде $Y(OH)_3$ воздействием 0,01 %-ного раствора NH_3 на приготовленный раствор $Y(NO_3)_3$. Полученную суспензию несколько раз встряхивали и далее центрифугировали со скоростью 4000 мин^{-1} в течение 20 мин. Затем осадок отделяли декантированием и растворяли в 0,1 мл разбавленной HNO_3 (1 : 10). Раствор над осадком, оставшийся после центрифугирования, использовали для оценки степени извлечения примесей и проведения контрольного опыта.	АЭС-ИСП, Атомно-абсорбционная спектрометрия	ПО – $10^{-7} \div 10^{-4} \text{ мас.}\%$ Относительная суммарная стандартная неопределенность результатов – $0,05 \div 0,15$	[13]
Растворенные хлориды La, Ce, Pr, Nd, Sm и некоторых переходных элементов (Al, Ca, Fe и Zn) в дистиллированной и деионизированной воде	La, Ce, Pr, Nd и Sm, Al, Ca, Fe и Zn	Жидкостно-твердофазная хроматография с использованием смолы, пропитанной ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой (D2EHPA), в качестве неподвижной фазы. Процесс разделения состоял из трех этапов: 1) заполнение колонки раствором, во время которого La и некоторые примеси адсорбировались на неподвижной фазе, в то время как другие примеси элюировались из колонки; 2) элюирование только La; 3) восстановление смолы концентрированным раствором соляной кислоты. Оптимальные условия разделения при комнатной температуре: высота слоя смолы – 180 мм, диаметр – 25 мм; элюент для La – 1800 мл 0,15 М HCl; скорость потока – 1 мл/мин.	АЭС-ИСП	СТИ – 90 % (La)	[60]
Eu_2O_3 (чистота 99,999 %)	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn	Образец оксида европия массой 0,3–0,5 г растворяли в 3 мл концентрированной HNO_3 при нагревании, затем упаривали почти досуха для удаления избытка азотной кислоты и полученный остаток растворяли в 5 мл воды. Раствор доводили до 0,1 М HNO_3 и затем загружали в верхнюю часть колонки со смолой ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (HDEHP)-Levextrel, предварительно уравновешенной 0,1 М HNO_3 . Примесные элементы элюировали 20 мл раствора 0,1 М HNO_3 при скорости потока 0,8 мл / мин. Европий адсорбировался на смоле.	АЭС-ИСП	ПО – $0,0018 \div 0,016 / 0 \div 0,079 \text{ мкг/мл}$ $S_r = 4 \div 13 \%$	[61]

Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Sc ₂ O ₃ (чистота 99,99– 99,9995 %)	Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn	Хроматографическое отделение на смоле ТОРО-Levextrel. Образец оксида скандия (0,1 г) растворяли в 1,5 мл HNO ₃ путем нагревания на горячей плите до его полного растворения. Затем раствор выпаривали почти досуха для удаления избытка кислоты и остаток растворяли в 3 мл 1 М HNO ₃ . Раствор пропускали через хроматографическую колонку, предварительно уравновешенную 1 М HNO ₃ . Скандий экстрагировали с использованием ТОРО в неподвижной фазе, а примеси элюировали с помощью 30 мл 1 М HNO ₃ при скорости потока 1 мл/мм. Раствор (30 мл), содержащий аналиты, собирали в стакан и концентрировали до 2 мл в 1 М HNO ₃ , после чего проводили анализ.	АЭС-ИСП	ПО – 0,0006±0,15/ 0,08÷4,0 мкг/мл S _r = 16 %	[62]
Gd	Ag, B, Cd, Dy, Eu, Sm	Экстракционная хроматография с использованием моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (РС-88А) в качестве подвижной фазы и смолы ХАД-16 в качестве неподвижной фазы. Лучшим элюентом для разделения Eu и Sm в матрице Gd является 0,3 М HNO ₃ , для Ag, B и Cd – 0,1 М HNO ₃ , а Dy количественно извлекали с помощью 4 М HNO ₃ .	МС-ИСП	ПО – 0,6÷3,0 нг/мл СтИ – 90÷104 % (Ag, B и Cd) СтИ – 100÷102 % (Eu, Gd и Sm) S _r = 1,0÷15,4 %	[63]
Высоко- чистый Tb ₄ O ₇	Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Si, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd	ВЭЖХ с использованием смолы Р507. Успешное разделение микроэлементов (Cu и Gd) из матрицы (Tb) осуществлялось путем элюирования разбавленной азотной кислотой в течение 25 мин.	АЭС-ИСП	ПО – 0,4÷4,0 г/л СтИ – 78÷105 %	[64]
Высоко- чистый La ₂ O ₃	Нередко- земельные металлы	Для предварительного концентрирования НРЗП использовали хроматографический метод. В качестве сорбента выбран силикагель с активированным углем, а в качестве хелатирующего агента – диэтилдитиокарбамат натрия (NaDDTC).	АЭС-ИСП	ПО – на уровне 10 ⁻³ мкг/мл S _r = 2,3÷5,0 % n = 7	[65]
Сплав Zr–U–Er	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Ph, Sn, Ta, Ti, V, Y, Zn и Er	Хроматографическое разделение с трибутилфосфатом.	АЭС-ИСП	СтИ – 94÷108 % S _r = 0,2÷2,1 % n = 8	[66]
Eu ₂ O ₃	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V и Zn	Концентрирование на микроколоне с активированным углем и силикагелем. В буферном растворе при pH = 4,6 предварительно концентрируются Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V и Zn, далее осуществляют элюирование азотной кислотой с концентрацией 4,5 моль/л.	АЭС-ИСП	ПО – на уровне мкг/г	[67]

Таблица 1. Окончание

Table 1. The ending

Основа	Аналит	Особенности методики	Метод	Характеристики метода	Лит. источник
Высоко-чистые La_2O_3 и Eu_2O_3	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Zn	Концентрирование примесей с помощью угольно-кремниевого геля в качестве адсорбента и диэтилдитиокарбамата натрия (NaDDTC) в качестве хелатирующего реагента.	АЭС-ИСП	ПО – на уровне нг/мл $S_r = 2,3 \div 5,0 \%$	[68]
La_2O_3	8 НРЗП	ВЭЖХ с использованием хелатирующей смолы 2-этилгексилгидроген-2-этилгексилфосфоната (P507) в качестве неподвижной фазы и разбавленной азотной кислоты в качестве подвижной. Обнаружено, что использование HNO_3 с $\text{pH} = 1,7$ обеспечивает эффективное элюирование НРЗП из колонки ВЭЖХ, но лантан на ней остается. Экспериментальные результаты показывают, что разделение La и НРЗП может быть достигнуто в течение 15 мин.	АЭС-ИСП	СТИ – $90 \div 110 \%$	[69]
Er, Eu, Dy и их соединения	Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te	Использована экстракция Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W и Te с помощью 0,1 М раствора ТОФО в дихлорэтаноле из солянокислых сред (6 М HCl) с реэкстракцией 0,1 М раствором щавелевой кислоты.	МС-ИСП	ПО – $n \cdot 10^{-8} \div n \cdot 10^{-6}$ мас. %	[70]
Монацитовый песок	Th	Метод жидкостной экстракции для разделения и концентрирования следовых количеств тория с помощью N-фенилбензо-18-краун-6-гидроксамовой кислоты (РВСНА). Торий экстрагируют из дихлорметанового раствора РВСНА при $\text{pH} = 4,5$. Экстракт непосредственно вводят в плазму для измерения Th.	АЭС-ИСП	ПО – $4,6 \div 13,85$ нг/мл $S_r = 1,12 \div 1,18 \%$	[71]
Eu_2O_3	18 НРЗП (Cu, Pb, Co, Ni, РЗЭ)	Eu(III) восстанавливается до Eu(II) цинковым порошком. В буферном растворе с $\text{pH} = 5$ с помощью экстракции 1-фенил-1-3-метил-4-бензоил-1-5-пиразолона (РМВР) примеси отделяются от европия. Этот метод может быть применен для определения флуоресцентной чистоты оксида европия.	АЭС-ИСП	ПО – $0,0075 \div 0,75$ мкг/г СТИ – $80 \div 125 \%$ $S_r < 25 \%$	[72]
Y, Gd, Nd, Eu, Sc и их оксиды	As, Bi, Sb, Cu, Te	Групповое концентрирование As, Bi, Sb, Cu, Te с использованием S,N-содержащего гетероцепного полимерного сорбента. Для выбора условий сорбционного концентрирования изучены кинетика сорбции и зависимость степени извлечения примесей от кислотности раствора. В качестве коллектора при анализе редкоземельных оксидов в работе использовали графитовый порошок, что связано с относительной простотой его эмиссионного спектра и универсальностью.	Дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия	ПО – $n \cdot 10^{-5}$ мас. %	[73]

торый обладает убедительными возможностями для определения примесей в чистых оксидах РЗЭ: низкие пределы обнаружения, высокая точность и широкий динамический диапазон определяемых концентраций. Тем не менее спектры излучения многих РЗЭ очень сложные, что делает этот способ менее селективным ввиду их наложения. Однако АЭС-ИСП, как и МС-ИСП, широко применим для данных задач в сочетании с предварительным отделением/концентрированием аналитов. Например, в работе [73] показано, что прямое определение следовых примесей в редкоземельных элементах высокой чистоты с помощью АЭС-ИСП затруднено, и необходимы химическое разделение и концентрирование аналитов. Авторы определили следовые количества Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni и Zn в оксиде европия высокой чистоты, используя жидкостную экстракцию растворителем APDC-IBMK с последующим определением методом АЭС-ИСП. Однако, поскольку APDC эффективен только для ионов переходных металлов и не эффективен для комплексообразования с ионами алюминия, щелочных и щелочно-земельных металлов, данный метод экстракции неприменим для одновременного извлечения этих элементов.

Более универсальным и часто встречающимся в публикациях является метод жидкостно-твердофазной хроматографии [60–69]. В качестве сорбентов для группового хроматографического разделения редкоземельных примесей от редкоземельной матрицы используют ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты (HDEHP) [60, 61], TOPO-Levextrel [62], смолу XAD-16 [63], смолу P507 [64, 69] и силикагель с активированным углем [65, 67, 68].

Также для выделения НРЗП применяется соосаждение. В работе [13] разработана методика анализа чистого Y_2O_3 методом АЭС-ИСП с предварительным концентрированием примесей из нитратного раствора пробы соосаждением с микроколичеством гидроксида иттрия. Основные достоинства разработанной методики анализа — широкий круг одновременно определяемых примесей (28 элементов) и использование доступных реактивов (H_2O , HNO_3 , водный раствор NH_3).

Перспективным методом для предварительного концентрирования НРЗП в материалах на основе РЗЭ также является сорбция. Это один из современных универсальных подходов к очистке аналитического сигнала искомым элементов в таких сложных и многокомпонентных объектах. Так, в работе [73] продемонстрирована эффектив-

ность полимерных тиоэфирных серо- и азотсодержащих сорбентов для отделения As, Bi, Sb, Cu, Te от редкоземельной матрицы с последующим дуговым спектральным анализом.

Заключение

Обзор опубликованных работ показал, что для устранения интерференций, серьезно ограничивающих аналитические возможности спектрометрических методов анализа, широко применяются способы извлечения и концентрирования примесей. Самыми распространенными подходами при исследовании материалов на основе РЗЭ являются жидкостная экстракция и жидкостно-твердофазная хроматография, равнозначно позволяющие добиться извлечения примесей и впоследствии определить их спектральным методом анализа. Также успешно применяют осаждение, сорбцию и комплексообразование. Использование концентрирования, безусловно, позволяет устранить проблему мешающего влияния матрицы и в большинстве случаев снизить пределы определения, но, как правило, это достаточно длительная процедура, требующая времени и высокой квалификации аналитика.

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).*

Acknowledgments. *The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation (Project № 20-13-00180).*

Литература/References

1. Li D., Li Y., Pan D., Zhang Z., Choi C.J. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2019. Vol. 4691. P. 535–544.
2. Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов. Обзор. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2020. No. 6. С. 4–23.
Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Actual trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials: A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2021. Vol. 62. No. 1. P. 10–31.
3. Ritter S.K. A whole new world for rare earths. How the technologically important metals rose from obscurity

- to ubiquity. *Chem. Eng. News*. 2017. Vol. 95. No. 34. P. 30–34.
4. Petrova K.V., Baranovskaya V.B., Korotkova N.A. Direct inductively coupled plasma optical emission spectrometry for analysis of waste samarium-cobalt magnets. *Arab. J. Chem.* 2022. Vol. 15. No. 1. P. 103501.
 5. Korotkova N.A., Petrova K.V., Baranovskaya V.B. Analysis of cerium oxide by mass-spectral and atomic-emission methods with inductively-coupled plasma. *J. Anal. Chem.* 2021. Vol. 76. No. 12. P. 1–12.
 6. Marathe S.M., Biswas S.S., Patil P.B., Murty P. An ICP-AES method for the determination of heavy rare earth elements (Eu–Lu) in high purity yttrium oxide. *Microchim. Acta*. 1992. Vol. 109. No. 5. P. 261–268.
 7. Li J.Y., Yang J., Dong Z.R. Determination of 14 rare earth elements in high purity europium oxide by ICP-AES. *Spectrosc. Spectral Anal.* 1995. P. 71–74.
 8. Dong R., Xin R. ICP-AES Determination of Co-existing rare-earth impurities in high-purity europium oxide. *Physical testing and chemical analysis part b chemical analysis*. 2004. Vol. 40. No. 3. P. 135–137.
 9. Biswas S.S., Sethumadhavan A., Murty P.S. Determination of Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er in high purity terbium oxide by ICP-AES. *Microchim. Acta*. 1991. Vol. 103. No. 1. P. 71–77.
 10. Cai B., Hu B., Jiang Z. Direct determination of trace rare earth elements in high purity Y_2O_3 using fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 367. No. 3. P. 259–263.
 11. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в оптической керамике и ее прекурсорах методами атомной спектроскопии. *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. No. 4 (1). С. 98–102.
Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Determination of impurities in optical ceramics and its precursors by atomic spectrometry. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta*. 2013. No. 4 (1). P. 98–102 (In Russ.).
 12. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особочистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. No. 2. С. 170–176.
Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Determination of impurities in high-purity neodymium-doped yttrium oxide nanopowders by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analitika i kontrol'*. 2013. Vol. 17. No. 2. P. 170–176 (In Russ.).
 13. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Анализ оксида иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и концентрированием примесей соосаждением. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. No. 9. С. 5–12.
Evdokimov I.I., Pimenov V.G. Analysis of yttrium oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and coprecipitation of impurities. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 9. P. 5–12 (In Russ.).
 14. Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S. Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Blankie, Glasgow, 1992.
 15. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. Vol. 228. No. 2-3. P. 127–150.
 16. Day J.A., Caruso J.A., Becker J.S., Dietze H.-J. Application of capillary electrophoresis interfaced to double focusing sector field ICP-MS for nuclide abundance determination of lanthanides produced via spallation reactions in an irradiated tantalum target. *J. Anal. Atomic Spectrom.* 2000. Vol. 15. P. 1343–1348.
 17. Kozono S., Takahashi S., Haraguchi H. Determination of boron in high-purity tantalum materials by on-line matrix separation/inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*. 2002. Vol. 127. P. 930–934.
 18. Zhang X.Q., Yi Y., Liu Y.L., Li X., Liu J.L., Jiang Y.M., Su Y.Q. Direct determination of rare earth impurities in high purity erbium oxide dissolved in nitric acid by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 555. P. 57–62.
 19. Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., Queiroz C.A. Determination of trace amounts of rare earth elements in highly pure praseodymium oxide by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *J. Alloys Compd.* 2001. Vol. 49. P. 323–324.
 20. Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., Queiroz C.A., Queiroz C.A., Abrão 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. *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 344. P. 17–20.
 21. Pedreira W.R., Sarkis J.E.S., Queiroz C.A., Rodrigues C., Tomiyoshi I.A., Abrão A. Determination of trace amounts of rare-earth elements in highly pure neodymium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-SFMS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques. *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 171. P. 3–6.

22. *Balaram V.* Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2021. Vol. 35. P. 1–29.
23. *Douraid B.S., Jean-Alix B.* Determination of rare earth elements in gadolinium-based contrast agents by ICP-MS. *Talanta.* 2021. Vol. 221. P. 121589.
24. *Shabani M.B., Masuda A.* Sample introduction by on-line two-stage solvent extraction and back-extraction to eliminate matrix interference and to enhance sensitivity in the determination of rare earth elements with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 2099–2105.
25. *Adrian A.A. Amman* Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): A versatile tool. *J. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 42. P. 419–427.
26. *Kawabata K., Kishi Y., Kawaguchi O., Watanabe Y., Inoue Y.* Determination of rare-earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry with ion chromatography. *Analy. Chem.* 1991. Vol. 63. No. 19. P. 2137–2140.
27. *Qin S., Jiang Z., Hu B., Qin Y., Hu S.* HPLC combined with ICP-MS for the determination of trace amounts of rare earth impurities in high-purity La_2O_3 by using 2-ethylhexyl hydrogen-2 ethylhexylphosphonate resin as a stationary phase. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 367. No. 3. P. 250–253.
28. *Cao X., Yin M., Li B.* Determination of rare earth impurities in high purity gadolinium oxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after 2-ethylhexylhydrogen-ethylhexyl phosphonate extraction chromatographic separation. *Talanta.* 1999. Vol. 48. No. 3. P. 517–525.
29. *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. *Int. J. Mass Spectrom.* 2007. Vol. 260. No. 1. P. 57–66.
30. *Pedreira W.R., Queiroz C.A., Abrao A., Rocha S.M., Vasconcellos M.E., Boaventura G.R., Pimentel M.M.* Trace amounts of rare earth elements in high purity samarium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by HPLC. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 418. No. 1-2. P. 247–250.
31. *Sun X., Peng B., Ji Y., Chen J., Li D.* The solid–liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method. *Separ. Purific. Technol.* 2008. Vol. 63. No. 1. P. 61–68.
32. *Yin M., Li B., Zhang Y., Cao X.D.* Determination of rare earths Impurities in high purity Eu_2O_3 by ICP-MS. *Anal. Lab.-Beijing.* 1999. Vol. 18. P. 1–6.
33. *Qin S., Bin H., Yongchao Q., Wanjau R., Zucheng J.* Determination of trace rare earth impurities in high-purity cerium oxide by using electrothermal vaporization ICP-AES after HPLC separation with 2-ethylhexylhydrogen 2ethylhexylphosphonate resin as the stationary phase. *J. Anal. Atomic. Spectrom.* 2000. Vol. 15. P. 1413–1416.
34. *Shuai Q., Qin Y., Hu B., Xiong H., Jiang Z.* Determination of rare earth impurities in high-purity lanthanum oxide using electrothermal vaporization/ICP-AES after HPLC separation. *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. P. 957–961.
35. *Zishu W., Xiyun S., Lijun L.P.* Extraction chromatographic separation and spark source mass spectrometric determination of 14 rare earth impurities in extra-pure Dy_2O_3 . *J. Instr. Anal.* 1995. No. 4. P. 06–09.
36. *Xinjun Z., Yongfeng Z.M.Z.* The determination of 14 kinds of rare-earth element as impurity in high pure lutetium oxide by means of P507 chromatographic separation and ICP-AES. *Uranium Geology.* 1998. No. 1. P. 6–10.
37. *Lu Y.Q., Cao Y.-Q., Wang L.-H., Xin R.-X.* Analysis of rare earth elements in high purity europium oxide. *Rare metals.* 2005. Vol. 24. No. 3. P. 216–220.
38. *Jinying L., Binghua G., Jingsu G.* Determination of 14 rare earth impurities in high purity europium oxide by axis-view ICP-AES with chromatographic separation. *Rock Min. Anal.* 1994. Vol. 3. P. 21–28.
39. *Zhiguang W., Changqing W., Xing W.* Chemical preconcentration spectrographic determination of 14 rare earth impurities in 5N Gd_2O_3 . *Anal. Lab.* 1998. Vol. 1. P. 01.
40. *Xigun S., Zishu W., Furong H.* Determination of fourteen rare earths impurities in high purity Nd_2O_3 by P(507) extraction chromatography separation-spark source mass spectrometry. *J. Chinese Mass Spectrom. Soc.* 1996. Vol. 1. P. 01.
41. *Li W., Peng C., Yuan P., Qi W., Kuang Z., Xu C.* Determination of 14 rare earth Impurities in Sm_2O_3 , Eu_2O_3 and Gd_2O_3 of ultra high purity by extraction chromatography atomic emission spectrometry. *J. Instr. Anal.* 1998. Vol. 1. P. 18–21.
42. *Kobayashi S., Wakui Y., Kanesato M., Matsunaga H., Suzuki T.M.* Chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of the rare earth metals contained in terbium. *Anal. Chim. Acta.* 1992. Vol. 262. No. 1. P. 161–166.
43. *Premadas A., Khorge C.R.* Solvent extraction separation of heavy rare earth elements from light rare earth elements and thorium: ICP-AES determination of REEs and yt-

- trium in monazite mineral. *Atomic Spectroscopy*. 2006. Vol. 27. No. 5. P. 170—177.
44. Kim J.-G. Separation of heavy rare earth elements with extraction chromatography. *Current Nanoscience*. 2014. Vol. 10. P. 11—15.
 45. Miranda P., Zinner L.B. Separation of samarium and gadolinium solutions by solvent extraction. *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 249. No. 1-2. P. 116—118.
 46. Agrawal Y.K. Liquid—liquid extraction, separation, preconcentration, and icp-ae determination of lanthanum and cerium with NPhenyl(1,2methanofullerene C₆₀)-61formohydroxamic acid fullerenes. *Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2004. Vol. 12. No. 3. P. 545—570.
 47. Zhao Z., Lyu H., Guo X., Dong Y., Wang Y., Sun X. The synergistic extraction by combined ammonium and phosphonium type ionic liquids for rare earth elements separation. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. P. 234—247.
 48. Hastiawan I., Bings N.H., Broekaert J.A.C. Development and optimization of pre concentration procedure of rare-earth elements (REEs) in their minerals, using microwave — assisted sample dissolution for ICP-atomic emission spectrometric detection. *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 17. P. 93—98.
 49. Jain V.K., Pillay S.G., Mandal H.C. Liquid-liquid extraction, preconcentration and transport studies of lanthanum (III) with calix [4]resorcinarene-hydroxamic acid (C4RAHA). *J. Chil. Chem. Soc.* 2007. Vol. 52. No. 2. P. 1177—1181.
 50. Amin A.S., Kassem M.A., Moalla S.M.N. Determination of scandium in monazite and environmental samples using cloud point extraction coupled with a spectrophotometric technique. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 73797.
 51. Guirguis L., Orabi A., Mohamed B. Extraction and derivative spectrophotometric assay of Sm(III), Pr(III) and Nd(III) from REEs monazite concentrate. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2019. No. 6. P. 1—20.
 52. Abdou A.A., Abdelfattah N.A., Weheish H.L. Development of a procedure for spectrophotometric determination of Pr (III) from rare earth elements (REEs) concentrate. *SN Appl. Sci.* 2019. Vol. 1. No. 5. P. 1—9.
 53. Zheng X., En-li L., Zhang F., Yan Y., Pan J. Efficient adsorption and separation of dysprosium from NdFeB magnets in an acidic system by ion imprinted mesoporous silica sealed in a dialysis bag. *Green Chem.* 2016. Vol. 18. No. 18. P. 5031—5040.
 54. Banda R., Jeon H.S., Lee M.S. Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 121. P. 74—80.
 55. El-Nadi Y.A. Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: synergistic extractive separation using organophosphorus reagents. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 119. P. 23—29.
 56. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Schmidt M., Leshchack I.M., Kalychak Ya.M., Bagday S.R. Sorption-luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite. *Talanta*. 2017. Vol. 174. P. 486—492.
 57. Rabie K.A., Sayed S.A., Lasheen T.A., Salama I.E. Europium separation from a middle rare earths concentrate derived from Egyptian black sand monazite. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 86. No. 3-4. P. 121—130.
 58. Metwally S.S., Hassan R.S., El-Masry E.H., Borai E.H. Gamma-induced radiation polymerization of kaolin composite for sorption of lanthanum, europium and uranium ions from low-grade monazite leachate. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 315. No. 1. P. 39—49.
 59. Karpov Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High pure substances—prototypes of elements of periodic table. *Pure Appl. Chem.* 2020. Vol. 92. No. 8. P. 1357—1366.
 60. Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium. *Separation Purificat. Technol.* 2010. Vol. 71. No. 2. P. 186—191.
 61. Yang X.J. Extractive chromatographic separation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of trace impurities in high purity europium oxide. *Talanta*. 1994. Vol. 41. No. 11. P. 1807—1813.
 62. Yang X.J., Guan J.S. End-on viewed inductively coupled plasma for the determination of trace impurities in high-purity scandium oxide by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta.* 1993. Vol. 279. No. 2. P. 261—272.
 63. Choi K.S., Lee C.H., Kim J.G., Kim W.H., Kang J.G. Separating Ag, B, Cd, Dy, Eu, and Sm in a Gd matrix using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester extraction chromatography for ICP analysis. *Talanta*. 2007. Vol. 71. No. 2. P. 662—667.
 64. Ruth W., Zu-cheng J., Bin H., Yong-chao Q., Ying-liang W., Xia-shi Z. Simultaneous determination of trace rare earth elements and other elements in high purity terbium oxide (Tb₄O₇) by ICP-AES after HPLC separation using P507 resin. *Wuhan University J. Natur. Sci.* 2002. Vol. 7. No. 2. P. 212—216.
 65. Hongnian J., Lian, L., Zhenhuan L., Zucheng J. Determination of trace non rare earth metals in high purity lanthanum oxide by ICP AES with preconcentration on active carbon silica gel microcolumn in a flow injection system. *J. Anal. Sci.* 1996. Vol. 12. P. 03.

66. Hou L., Wang S., Li J. Determination of 17 trace impurity elements and erbium Zr—U—Er alloy by chromatographic separation with tributyl phosphate and ICP-AES. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 1996. No. 3. P. 5—8.
67. Zucheng J.H.J. Determination of trace non rare earth elements in high purity rare earth oxides by ICP AES. *J. Wuxi University of Light Industry*. 1999. No. 1. P. 05—05.
68. Ji H., Liao Z., Sun J.-G., Jiang Z. Study and application of a method for the determination of metallic elements by ICP-AES with preconcentration on an active carbon-silica gel microcolumn in a FI system. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 360. No. 6. P. 721—723.
69. Wanjau R., Jiang Z.-C., B. Hu B., Shuai Q. Determination of non-rare earth impurities in high purity lanthanum oxide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after HPLC separation using P507 resin. *Chin. J. Rare Earth* (Eng. ed.). 2001. Vol. 19. No. 4. P. 299—303.
70. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Туранов А.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. *Журн. анал. химии*. 2012. Т. 67. No. 4. С. 383—392.
Karandashev V.K., Zhernokleyeva K.V., Turanov A.N., Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A. Determination of impurities of refractory metals in rare earth metals and their compounds. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2012. Vol. 67. No. 4. P. 383—392 (In Russ.).
71. Agrawal Y.K., Vora S.B. Selective extraction and separation of thorium from monazite using Nphenylbenzo-18-crown-6-hydroxamic acid. *Microchim. Acta*. 2003. Vol. 142. No. 4. P. 255—261.
72. Jiafeng W., Zhengmin Z. Determination of impurities in high purity europium oxide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after reduction-extraction separation. *Metallurg. Anal.* 1998. Vol. 18. P. 1—5.
73. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Доронина М.С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов с предварительным сорбционным концентрированием примесей. *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. No. 11. С. 9—14.
Koshel' Ye.S., Baranovskaya V.B., Doronina M.S. Arc atomic emission analysis of rare earth metals and their oxides with preliminary sorption concentration of impurities. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2018. Vol. 84. No. 11. P. 9—14 (In Russ.).