

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОПОРОШКАХ ОКСИДА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НЕОДИМОМ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН»
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
pim@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 15 апреля 2013 г.,
после исправления – 3 мая 2013 г.

Разработана методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа особо чистых нанопорошков оксида иттрия, легированного неодимом, – прекурсоров оптической керамики – с пределами определения примесей Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V и Zn на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. Матричные помехи при анализе 1 %-х растворов проб учитывали применением близких по матричному составу градуировочных растворов и растворов холостого опыта.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оксид иттрия, определение примесей.

Евдокимов Илья Игоревич – младший научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН.

Область научных интересов – определение примесей в высокочистых веществах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, автор 4-х статей и одного патента.

Пименов Владимир Георгиевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН.

Область научных интересов – методы определения примесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия.

Автор более 100 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуально получение оптической керамики на основе оксида иттрия, легированного неодимом ($\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$), т.к. выращивание качественных монокристаллов из этого материала трудоёмко. Перспективной технологией получения оптической керамики $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ является спекание нанопорошков соответствующих оксидов (прекурсоров) при повышенных температуре и давлении [1-3].

Важной характеристикой нанопорошков является содержание примесей, оказывающих влияние на разнообразные свойства получаемой керамики и определяющих возможность её целевого использования [3]. Известно, что примеси переходных металлов, особенно Co, Cr, Cu, Fe, Mn и Ni, снижают светопропускание керамики, примеси лантанидов могут приводить к уширению полос люминесценции активных ионов Nd^{3+} , примеси Al и Si препятствуют образованию плотной однородной структуры при

спекании нанопорошков-прекурсоров, а примеси Ca и Mg образуют дефектные структуры с ионами Nd^{3+} , являющиеся центрами окраски керамики в синий цвет [1-4]. Свойства керамики заметно меняются уже при содержании большинства примесных элементов $\sim 10^{-4}$ % мас. Тем не менее, чётко систематизированные данные по влиянию примесей на оптические свойства керамики на основе $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ отсутствуют. Поэтому необходимы методики определения перечисленных выше примесей в нанопорошках-прекурсорах оптической керамики на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. Логичным представляется дополнение круга одновременно определяемых примесей другими распространёнными элементами (Na, K, Sr, Ba, B, Zn, V и др.), содержание которых может быть значительным в контролируемых веществах.

Определение широкого круга примесей на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. в оксидах редкоземельных элементов (**РЗЭ**) возможно методами атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разря-

дом (**АЭС-ДР**), масс-спектрометрии с искровым или лазерным источниками ионов (**ИМС, ЛМС**) и атомно-абсорбционной спектрометрии с электро-термическим атомизатором (**ААС-ЭТА**) [5, 6]. Основная проблема метода АЭС-ДР – трудоёмкость приготовления образцов сравнения, а методов ЛМС и ИМС – подготовка порошковой пробы к анализу (прессование), часто приводящая к загрязнению пробы примесями распространённых элементов. Несмотря на достаточно низкий предел определения примесей и доступность оборудования, применение метода ААС-ЭТА требует больших временных затрат для последовательного определения примесей.

В настоящее время для многоэлементного анализа чистых веществ наиболее широко применяются методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**), благодаря их уникальным аналитическим характеристикам [7-9]. Эти методы в основном разработаны для анализа растворов.

Для МС-ИСП анализа обычно используют растворы с концентрацией матричных РЗЭ на уровне 10^{-2} % мас. Пределы определения примесей мало распространённых элементов в соединениях РЗЭ составляют $\sim 10^{-7}$ - 10^{-4} % мас. Вместе с этим, пределы определения примесей распространённых элементов составляют $\sim 10^{-4}$ - 10^{-2} % мас. из-за загрязнений растворов проб [7, 9]. Для определения примесей распространённых элементов предпочтительнее использовать метод АЭС-ИСП, благодаря возможности анализа менее разбавленных растворов проб (до нескольких % мас.). Методик определения широкого круга примесей распространённых эле-

Таблица 1

Концентрация примесей* в очищенных растворах $Y(NO_3)_3$ и $Nd(NO_3)_3$ (концентрация Y и Nd в растворах ≈ 5 % мас.)

| Примесь | Концентрация, не более, % мас. | Примесь | Концентрация, не более, % мас. |
|---------|--------------------------------|---------|--------------------------------|
| B | $4 \cdot 10^{-7}$ | Mn | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Ba | $1 \cdot 10^{-7}$ | Al | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| Ca | $3 \cdot 10^{-7}$ | Cr | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Cd | $8 \cdot 10^{-9}$ | Co | $6 \cdot 10^{-8}$ |
| K | $4 \cdot 10^{-7}$ | Cu | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| Li | $3 \cdot 10^{-7}$ | Ni | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Mg | $5 \cdot 10^{-8}$ | Pb | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Na | $1 \cdot 10^{-6}$ | Sb | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ | Si | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Zn | $1 \cdot 10^{-7}$ | Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Fe | $3 \cdot 10^{-7}$ | V | $8 \cdot 10^{-8}$ |

Примечание: * – данные методов ААС-ЭТА (условия анализа заимствованы из [6]) и МС-ИСП [15].

ментов на уровне 10^{-4} % мас. в $Nd:Y_2O_3$ методом АЭС-ИСП в литературе не найдено.

Цель работы – разработка методики анализа нанопорошков $Nd:Y_2O_3$ – прекурсоров оптической керамики – методом АЭС-ИСП с пределами определения примесей Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, V и Zn на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас.

Определение примесей лантанидов не рассматривали, т.к. в этом случае целесообразно использовать метод МС-ИСП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали воду и азотную кислоту, очищенные дистилляцией без кипения в аппарате из кварцевого стекла [10], водный раствор аммиака «ос. ч. 25-5» (ГОСТ 24147-80), мерные колбы из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами) объемом 25 мл («Savilex», США), пипеточные дозаторы регулируемого объема ДПОц-1-10-200 (10-200 мкл) и ДПОц-1-100-1000 (100-1000 мкл) («Термо Фишер Сайнтифик», Россия). Перед применением всю химическую посуду вымачивали в течение нескольких суток в разбавленном (1 : 10)-(1 : 15) растворе азотной кислоты, несколько раз ополаскивали и заливали водой (до использования). Пробы нанопорошков $Nd:Y_2O_3$ (с массовой долей Nd 0-10 %) растворяли в разбавленном (1 : 10) растворе азотной кислоты. Градуировочные растворы и растворы холостого опыта, близкие по матричному составу растворам проб, моделировали из очищенных растворов $Y(NO_3)_3$ и $Nd(NO_3)_3$. Растворы $Y(NO_3)_3$ и $Nd(NO_3)_3$ очищали дробным осаждением нитратов разбавленным (1 : 10) водным раствором аммиака – способом, применяемым в промышленности и аналитической практике для очистки солей РЗЭ [11, 12] (табл. 1). Концентрацию Y и Nd в растворах определяли методом АЭС-ИСП при следующих условиях: разбавление растворов 200 раз; мощность плазмы 1.15 кВт; вспомогательный поток 0.5 л/мин; давление на входе в распылитель 0.2 psi (pound-force per square inch – фунт на квадратный дюйм; 1 psi = 6894.76 Па); расход раствора 2 мл/мин; обзор плазмы радиальный; время интегрирования сигнала 10 с; аналитические линии Y 371.030 нм, Nd 401.225 нм; для всех аналитических линий использовали двухстороннюю коррекцию спектрального фона.

Примеси определяемых элементов вводили в градуировочные растворы в виде стандартного раствора солей Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sr, V и Zn с концентрацией 100 мкг/мл («High-Purity Standards», США). Растворы холостого опыта проводили через те же процедуры, что и растворы анализируемых проб. АЭС-ИСП анализ растворов выполняли на спектрометре iCAP6300 Duo («Thermo Electron Corporation», США), оснащённом пневматическим

концентрическим распылителем SeaSpray и циклонной распылительной камерой Tracey («Glass Expansion», Австралия). Обработку спектральной информации проводили с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA. Пределы обнаружения (C_{\min}) и определения (C_{\lim}) рассчитывали по 3S- и 6S-критериям соответственно для $N = 10$ параллельных измерений холостого опыта в соответствии с рекомендациями [13]. При расчёте расширенной неопределённости использовали коэффициент охвата $k = 2$. Правильность результатов анализа подтверждали варьированием аналитической навески, методом добавок, сопоставлением с результатами анализа, полученными другими методами и методиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая, что предел обнаружения примесей методом АЭС-ИСП в растворах составляет $\sim 10^{-8}$ - 10^{-7} % мас., для уверенного определения примесей распространённых элементов на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. в пробах необходимо использовать растворы с массовой долей матричных элементов пробы ~ 1 % мас. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость C_{\lim} некоторых примесей от массовой доли $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ в растворе (массовая доля Nd в пробе 5 %). Из приведённых диаграмм видно, что для достижения C_{\lim} на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. оптимально анализировать 1 %-е растворы проб. Использование растворов с большей концентрацией не приводит к существенному снижению C_{\lim} , что связано с подавлением аналитического сигнала большинства примесей и возрастанием уровня фона при увеличении содержания матрицы в анализируемых растворах [14].

Эмиссионные спектры Y и Nd, возбуждаемые в ИСП, характеризуются большим числом линий. При анализе 1 %-х растворов проб $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ наблю-

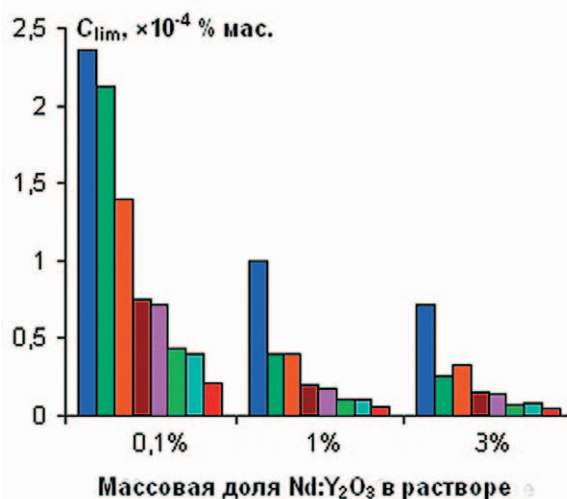


Рис. 1. Диаграммы зависимости пределов определения (C_{\lim}) примесей Na, Ca, Ni, Fe, Co, Mg, Cr и Cd в пробе $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ (5 % мас.) от массовой доли матрицы в анализируемом растворе

даются значительное повышение общего уровня фона, многочисленные спектральные помехи (рис. 2) и изменение коэффициентов чувствительности определения (табл. 2). Наиболее сильное влияние на форму спектрального фона оказывает Nd. Это приводит к тому, что при использовании градуировочных растворов и растворов холостого опыта, не содержащих матрицу, наблюдается значительная систематическая погрешность результатов анализа. В настоящей работе она минимизирована одновременным применением близких по матричному составу градуировочных растворов и растворов холостого опыта. Экспериментально установлено, что отличие в макросоставах растворов проб и

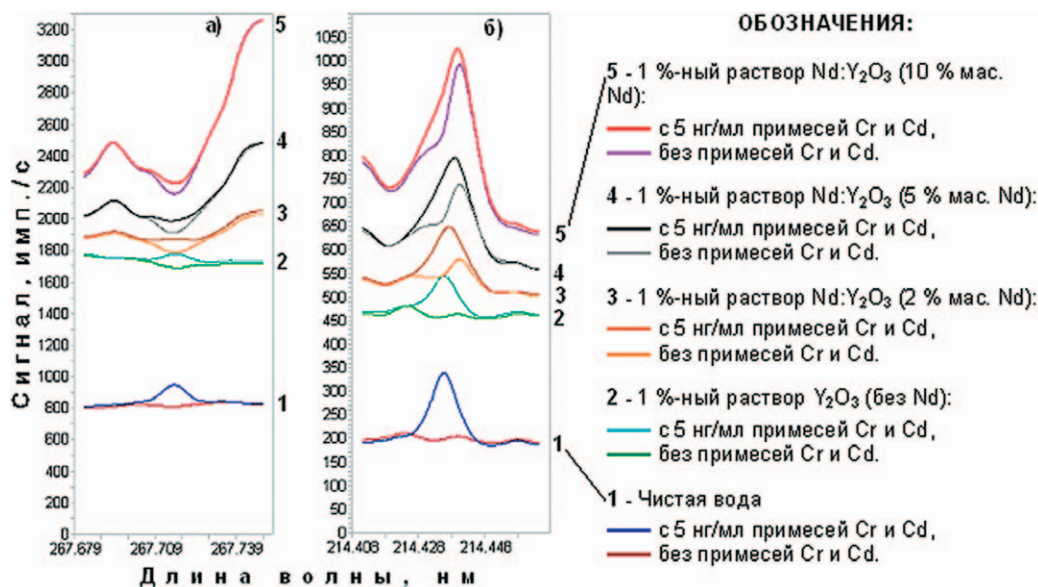


Рис. 2. Спектры в окрестности линий Cr II 267.716 нм (а) и Cd II 214.438 нм (б) при распылении в ИСП различных по составу растворов

Таблица 2

Коэффициенты чувствительности определения для некоторых примесей в чистой воде и в 1 %-м растворе пробы Nd:Y₂O₃ (5 % мас. Nd)

| Аналитическая линия ^а | Коэффициент чувствительности ^б , (имп./с)/(нг/мл) | | k ₂ /k ₁ |
|----------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------|
| | в воде (k ₁) | в растворе пробы (k ₂) | |
| K I 769.896 нм | 33.3 | 61.2 | 1.84 |
| Na I 589.592 нм | 185 | 331 | 1.79 |
| Li I 670.784 нм | 1810 | 3170 | 1.75 |
| Al I 396.152 нм | 22.2 | 27.3 | 1.23 |
| Pb II 216.999 нм | 0.168 | 0.145 | 0.86 |
| Cu I 219.958 нм | 1.28 | 0.944 | 0.74 |
| Zn I 213.856 нм | 12.9 | 9.00 | 0.70 |
| Sr II 421.552 нм | 1290 | 1010 | 0.78 |
| Mg II 279.553 нм | 824 | 550 | 0.67 |
| V II 290.882 нм | 23.0 | 16.3 | 0.71 |
| Mn II 257.610 нм | 136 | 87.9 | 0.65 |
| Ni II 231.604 нм | 4.81 | 2.67 | 0.56 |
| Fe II 238.204 нм | 13.1 | 8.33 | 0.64 |

Примечания: ^а – знак «I» обозначает принадлежность аналитической линии нейтральному атому, знак «II» – однократно ионизованному; ^б – относительное стандартное отклонение коэффициентов чувствительности не превышало 0.01 (10 параллельных измерений).

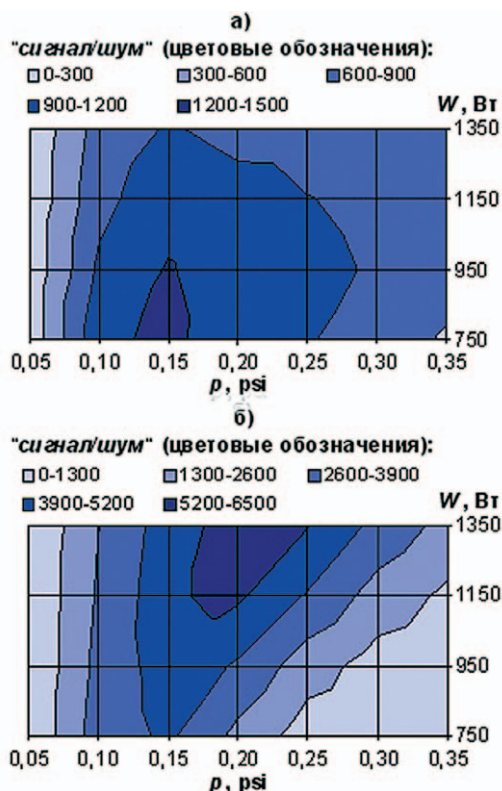


Рис. 3. Диаграммы зависимости отношения «сигнал/шум» для линии Na I 589.592 нм (а) и линии Sr II 267.716 нм (б) от мощности плазмы (W) и давления аргона в пневматическом распылителе (p)

Таблица 3

Концентрация матричных металлов в растворах проб Nd:Y₂O₃ и в приготовленных модельных растворах холостого опыта

| Проба | Матричный металл | Концентрация матричного металла*, % мас. | | |
|-------|------------------|--|--|--|
| | | В растворе пробы (C _{пр.}) | В растворах холостого опыта (C _{х.о.}) | Относительная разница (C _{пр.} - C _{х.о.})/C _{пр.} |
| 1 | Y | 0.724 | 0.734 | -0.014 |
| | Nd | 0.0207 | 0.0209 | -0.010 |
| 2 | Y | 0.743 | 0.737 | 0.008 |
| | Nd | 0.0262 | 0.0263 | -0.003 |
| 3 | Y | 0.767 | 0.755 | 0.015 |
| | Nd | 0.0158 | 0.0160 | -0.012 |

Примечание: * – относительное стандартное отклонение – 0.01-0.015 (N = 10).

смоделированных градуировочных растворов и растворов холостого опыта не превышало 2-3 % отн. по содержанию Y и Nd (табл. 3).

В табл. 4 представлены выбранные аналитические линии примесей. Исходя из максимального отношения «сигнал/шум» (рис. 3¹) подобраны следующие условия регистрации аналитических сигналов

1 Вид зависимости отношения «сигнал/шум» для линии Na I 589.592 нм характерен так же для линий Li I 670.784 нм, K I 769.896 нм, Al I 396.152 нм, а вид зависимости отношения «сигнал/шум» для линии Sr II 267.716 нм характерен для всех остальных линий из табл. 4.

примесей: мощность плазмы 1.35 кВт (для линий Al, K, Na, Li – 0.75 кВт); вспомогательный поток 0.5 л/мин; давление на входе в распылитель 0.2 psi (для линий Al, K, Na, Li 0.15 psi); расход раствора 2 мл/мин; обзор плазмы аксиальный; время интегрирования сигнала 10 с; для всех аналитических линий использовали двухстороннюю коррекцию спектрального фона в точках, где фон минимальный.

Рассчитанные значения C_{lim} примесей приведены в табл. 5 (оценённые значения C_{min} в 2 раза ниже, не приведены). С увеличением содержания Nd в пробах Nd:Y₂O₃ C_{lim} большинства примесей

Таблица 4

Аналитические линии примесей

| Примесь | Аналитическая линия, нм | Примесь | Аналитическая линия, нм |
|---------|-------------------------|---------|-------------------------|
| Al | I 396.152 | Cu | I 219.958 |
| K | I 769.896 | Fe | II 238.204 |
| Na | I 589.592 | Mg | II 279.553 |
| Li | I 670.784 | Mn | II 257.610 |
| B | I 249.773 | Ni | II 231.604 |
| Ba | II 233.527 | Pb | I 216.999 |
| Be | I 234.861 | Sb | I 217.581 |
| Ca | II 393.366 | Si | I 288.158 |
| Cd | II 214.438 | Sr | II 421.552 |
| Co | II 230.786 | V | II 290.882 |
| Cr | II 267.716 | Zn | I 213.856 |

Таблица 5

Пределы определения примесей в нанопорошках Nd:Y₂O₃, % мас.

| Примесь | Массовая доля Nd в пробах, % мас. | | |
|---------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| | 0 | 5 | 10 |
| Al | 7·10 ⁻⁵ | 4·10 ⁻⁴ | 6·10 ⁻⁴ |
| B | 4·10 ⁻⁵ | 6·10 ⁻⁵ | 7·10 ⁻⁵ |
| Ba | 5·10 ⁻⁶ | 8·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ |
| Be | 3·10 ⁻⁶ | 5·10 ⁻⁶ | 6·10 ⁻⁶ |
| Ca | 3·10 ⁻⁵ | 3·10 ⁻⁵ | 3·10 ⁻⁵ |
| Cd | 4·10 ⁻⁶ | 6·10 ⁻⁶ | 7·10 ⁻⁶ |
| Co | 1·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ | 3·10 ⁻⁵ |
| Cr | 7·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ |
| Cu | 2·10 ⁻⁴ | 3·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻⁴ |
| Fe | 2·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ |
| K | 7·10 ⁻⁵ | 9·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁴ |
| Li | 3·10 ⁻⁵ | 5·10 ⁻⁵ | 6·10 ⁻⁵ |
| Mg | 1·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁵ |
| Mn | 3·10 ⁻⁶ | 4·10 ⁻⁶ | 5·10 ⁻⁶ |
| Na | 8·10 ⁻⁵ | 9·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁴ |
| Ni | 3·10 ⁻⁵ | 4·10 ⁻⁵ | 5·10 ⁻⁵ |
| Pb | 3·10 ⁻⁴ | 4·10 ⁻⁴ | 5·10 ⁻⁴ |
| Sb | 5·10 ⁻⁵ | 7·10 ⁻⁵ | 8·10 ⁻⁵ |
| Si | 2·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ |
| Sr | 3·10 ⁻⁵ | 8·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁴ |
| V | 6·10 ⁻⁵ | 1·10 ⁻⁴ | 2·10 ⁻⁴ |
| Zn | 7·10 ⁻⁶ | 1·10 ⁻⁵ | 2·10 ⁻⁵ |

повышаются, что связано с сильным влиянием Nd на уровень спектрального фона (рис. 2).

Проведённая оценка метрологических характеристик предложенной методики анализа показала, что относительная суммарная стандартная неопределённость результатов анализа не превышает 0.04 при содержании примесей в пробах в 20 раз больших соответствующих C_{lim}.

Сопоставление результатов анализа проб Nd:Y₂O₃, полученных различными методами (табл.

Таблица 6

Результаты анализа пробы нанопорошка Nd:Y₂O₃ (5 % мас. Nd)

| Примесь | Массовая доля, % | | |
|---------|--|--|-------------------------------|
| | АЭС-ИСП ^a (N = 5, k = 2) | АЭС-ИСП ^b (N = 5, k = 2) | ААС-ЭТА [6] (N = 5, k = 2) |
| Al | (1.6 ± 0.3)·10 ⁻³ | (-1.3 ± 1)·10⁻² | (1.4 ± 0.5)·10 ⁻³ |
| Cd | (4.0 ± 0.4)·10 ⁻⁴ | (4.5 ± 0.4)·10 ⁻⁴ | (4.2 ± 0.3)·10 ⁻⁴ |
| Co | (8 ± 1)·10 ⁻⁵ | (1.4 ± 0.2)·10⁻⁴ | (7.7 ± 0.6)·10 ⁻⁵ |
| Mn | (6.5 ± 0.7)·10 ⁻⁵ | (7.0 ± 0.7)·10 ⁻⁵ | (6 ± 1)·10 ⁻⁵ |
| Ni | (9 ± 1)·10 ⁻⁵ | (2.2 ± 0.2)·10⁻⁴ | (1.0 ± 0.2)·10 ⁻⁴ |
| Pb | (1.2 ± 0.3)·10 ⁻³ | (2.8 ± 0.4)·10⁻³ | (1.0 ± 0.4)·10 ⁻³ |
| Si | (7.6 ± 0.6)·10 ⁻³ | (7.5 ± 0.6)·10 ⁻³ | (6 ± 2)·10 ⁻³ |

Примечания: ^a – разработанная методика. ^b – АЭС-ИСП методика анализа 1 %-ных растворов проб с использованием градуировочных растворов и растворов холостого опыта без матрицы, а так же аналогичных аналитических линий определяемых примесей, как и в методике «а»; жирным шрифтом отмечены результаты анализа, отягощённые систематической погрешностью вследствие некорректного учёта спектрального фона при использовании неадекватных (без матрицы) градуировочных растворов и растворов холостого опыта.

Таблица 7

Результаты анализа пробы нанопорошка Y₂O₃

| Примесь | Массовая доля, % | |
|---------|------------------------------|------------------------------|
| | АЭС-ИСП* (N = 5, k = 2) | ЛМС [15] (N = 5, k = 2) |
| Al | (4 ± 1)·10 ⁻³ | (4 ± 1)·10 ⁻³ |
| B | (1.0 ± 0.2)·10 ⁻⁴ | (0.7 ± 0.2)·10 ⁻⁴ |
| Ba | (1.4 ± 0.4)·10 ⁻⁵ | <2·10 ⁻⁴ |
| Be | <3·10 ⁻⁶ | не определяли |
| Ca | (2.3 ± 0.3)·10 ⁻³ | (2.1 ± 0.6)·10 ⁻³ |
| Cd | <4·10 ⁻⁶ | <2·10 ⁻⁴ |
| Co | <1·10 ⁻⁵ | <2·10 ⁻⁵ |
| Cr | (2.2 ± 0.2)·10 ⁻⁴ | (2.4 ± 0.7)·10 ⁻⁴ |
| Cu | (6 ± 1)·10 ⁻⁴ | (9 ± 3)·10 ⁻⁴ |
| Fe | (4.2 ± 0.4)·10 ⁻³ | (4 ± 1)·10 ⁻³ |
| K | (2.0 ± 0.3)·10 ⁻³ | (1.9 ± 0.5)·10 ⁻³ |
| Li | (1.1 ± 0.2)·10 ⁻⁴ | не определяли |
| Mg | (1.9 ± 0.2)·10 ⁻⁴ | (1.6 ± 0.5)·10 ⁻⁴ |
| Mn | (9 ± 1)·10 ⁻⁵ | (9 ± 2)·10 ⁻⁵ |
| Na | (6 ± 1)·10 ⁻³ | (7 ± 2)·10 ⁻³ |
| Ni | <3·10 ⁻⁵ | <3·10 ⁻⁵ |
| Pb | <3·10 ⁻⁴ | <4·10 ⁻⁴ |
| Sb | <5·10 ⁻⁵ | <1·10 ⁻⁴ |
| Si | (1.2 ± 0.3)·10 ⁻² | (1.4 ± 0.4)·10 ⁻² |
| Sr | <3·10 ⁻⁵ | <2·10 ⁻⁴ |
| V | <6·10 ⁻⁵ | не определяли |
| Zn | (2.8 ± 0.5)·10 ⁻⁴ | (3.8 ± 1)·10 ⁻⁴ |

Примечание: * – разработанная методика анализа.

6, 7 – примеры), а также другие проведённые тесты (метод добавок, варьирование аналитической навески) не выявили значимых систематических погрешностей результатов анализа проб $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ по предложенной методике и подтвердили эффективность учёта матричных влияний, включая спектральные интерференции, применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких по матричному составу растворам проб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения примесей в нанопорошках $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ – прекурсорах оптической керамики. Для достижения пределов определения примесей на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % мас. оптимально анализировать 1 %-е растворы проб. Значительные матричные помехи учтены применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких по матричному составу растворам проб. Пределы определения примесей Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V и Zn по разработанной методике анализа составили 10^{-5} - 10^{-4} % мас. Относительная суммарная стандартная неопределённость результатов анализа не превышает 0.04 при содержании примесей в нанопорошках в 20 и более раз превышающих пределы определения. Достигнутые аналитические характеристики достаточны для аналитического контроля нанопорошков $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ – прекурсоров оптической керамики.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХВВ РАН: зав. лабораторией физических методов исследования высокочистых веществ к.х.н. А.М. Потапову и вед. инж. Е.В. Моисеевой за проведение сопоставительных анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляков А.В., Сухожак А.Н. Получение оптически прозрачной керамики // Стекло и керамика. 1995. № 1-2. С. 14-20.
2. Вальнин Г.П. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия (III), полученная по алкокситехнологии. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2008. 107 с.
3. Пермин Д.А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород, 2011. 101 с.
4. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
5. Шманенкова Г.И., Мерисов Ю.И. Методы анализа оксидов редкоземельных металлов // Методы анализа высокочистых веществ / [Под ред. Ю.А. Карпова]. М.: Наука, 1987. С. 236-259.
6. Атомно-абсорбционный анализ объектов редкометаллической промышленности с элек-

тротермической атомизацией (обзор) / Э.С. Блинова и [др.] // Заводская лаборатория, 1981. Т. 47, № 9. С. 31-35.

7. Анализ высокочистых веществ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (обзор) / В.К. Карандашев и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1. Ч. 1. С. 17-30.

8. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. 305 с.

9. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 11. С. 20-26.

10. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 6. С. 20-21.

11. Павленко Л.И., Лактионова Н.В., Скляренко Ю.С. Определение микропримесей в оксидах неодима, самария и диспрозия // Журнал аналитической химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 104-110.

12. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 381 с.

13. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. IUPAC Technical Report 1997 / J. Mocak et [al.] // Pure & Appl. Chem. 1997. V. 69. P.297-328.

14. Спектральный анализ чистых веществ. Изд. 2-е. / [Под ред. Х.И. Зильберштейна]. СПб.: Химия, 1994. 336 с.

15. Ковалев И.Д., Потапов А.М., Иванова Е.В. Определение микропримесей в алюмоиттриевой нанокерамике методами масс-спектрометрии // «Аналитика России»: материалы III Всеросс. конф., 2009. Краснодар: Биотех-Юг, 2009. С. 346.

DETERMINATION OF IMPURITIES IN ULTRAPURE NEODYMIUM DOPED YTTRIUM OXIDE NANOPOWDERS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

I.I. Yevdokimov, V.G. Pimenov

G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences

*49 Tropinina St., 603950, Nizhny Novgorod, Russia
pim@ihps.nnov.ru*

The technique of inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry determination of Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V and Zn in neodymium doped yttrium oxide nanopowders was developed. The limits of quantitation ranged in diapason 10^{-5} - 10^{-4} % mass. Matrix effects were minimized using the standards and blank solutions with the same content of matrix (≈ 1 % mass.) as the samples solutions.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, yttrium oxide, determination of impurities.