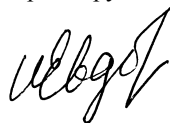


На правах рукописи



**Евдокимов Илья Игоревич**

**АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ИТТРИЯ  
И АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННЫХ  
НЕОДИМОМ, АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ  
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

**Научный руководитель:**

**Пименов Владимир Георгиевич**,  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук

**Официальные оппоненты:**

**Сергеев Геннадий Михайлович**,  
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Сапрыкин Анатолий Ильич**,  
доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

**Ведущая организация:**

Государственный научный центр «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 при ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, проспект Гагарина, 23, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук профессор



Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В настоящее время интенсивно развиваются способы получения оптических керамических материалов на основе тугоплавких оксидов металлов, в частности, на основе оксида алюминия и оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Одно из эффективных применений этих материалов – активные оптические среды для высокоомощных лазеров. Особенно актуально получение оптической керамики на основе оксида иттрия и алюмоиттриевого граната, легированных неодимом ( $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd:YAG}$  соответственно), т.к. выращивание качественных монокристаллов из этих материалов трудоёмко. Перспективной технологией получения оптической керамики  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd:YAG}$  является спекание нанопорошков соответствующих оксидов (прекурсоров) при повышенных температуре и давлении.

Важной характеристикой нанопорошков является содержание примесей, оказывающих влияние на разнообразные свойства получаемой керамики и определяющих возможность её целевого использования. В настоящее время нет чётких систематизированных данных по влиянию различных примесей на свойства оптической керамики на основе  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd:YAG}$ . Известно, что существенное влияние оказывают примеси переходных металлов, особенно  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ , снижающие светопропускание керамики, примеси лантанидов, которые могут приводить к уширению полос люминесценции активных ионов  $\text{Nd}^{+3}$ , а также примеси некоторых других элементов ( $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ). Указанные примеси являются лимитируемыми, причём влияние большинства из них заметно проявляется уже при содержании  $\sim 10^{-4}$  % мас.

В соответствии с вышеприведённым, необходимо надёжное определение перечисленных выше примесей в нанопорошках-прекурсорах оптической керамики на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  % мас. Логичным представляется расширение круга определяемых примесей другими распространёнными элементами, содержание которых может быть значительным в контролируемых веществах (например,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Be}$ ).

В настоящее время для 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. Эти методы в основном разработаны для анализа растворов.

Для МС-ИСП анализа обычно используют растворы с концентрацией матричных РЗЭ на уровне 0,01 % мас. Пределы определения примесей малораспространённых элементов в соединениях РЗЭ составляют  $\sim 10^{-7}$ - $10^{-4}$  % мас. Вместе с этим, пределы определения примесей распространённых элементов составляют  $\sim 10^{-4}$ - $10^{-10}$  % мас. из-за загрязнений растворов проб. Для определения

примесей распространённых элементов предпочтительнее использовать метод АЭС-ИСП, благодаря возможности анализа растворов проб с концентрацией матричных РЗЭ до  $n$  % мас. Методик определения широкого круга примесей распространённых элементов на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  % мас. в Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG не найдено. Учитывая, что предел обнаружения примесей методом АЭС-ИСП в растворах составляет  $\sim 10^{-8}$ - $10^{-7}$  % мас., для уверенного определения в пробах примесей распространённых элементов на уровне  $10^{-5}$ -  $10^{-4}$  % мас. необходимо использовать 1 %-ные растворы проб. При этом основная проблема метода АЭС-ИСП заключается в учёте значительных спектральных интерференций линий матричных РЗЭ и линий определяемых примесей.

Наиболее надёжный способ учёта матричных помех, включая спектральные интерференции, основан на использовании градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких по матричному составу растворам анализируемых проб (адекватных). Интересным представляется изучить возможность применения этого способа к АЭС-ИСП анализу нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG для достижения требуемых пределов определения лимитируемых примесей. В данной работе не рассматривали возможности метода АЭС-ИСП применительно к определению примесей лантанидов, т.к. в этом случае целесообразно использовать метод МС-ИСП.

**Цель работы** – разработка методик анализа нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG, – 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.

**В соответствии с поставленной целью решали следующие задачи:**

- изучение матричных влияний на аналитический сигнал примесей при АЭС-ИСП анализе 1 %-ных растворов проб нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NdYAG;
- изучение возможности приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта для АЭС-ИСП определения примесей на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  % мас. в Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG;
- выбор аналитических линий определяемых примесей и условий анализа;
- оценка метрологических характеристик разработанных методик анализа с применением адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта.

**Научная новизна.** Разработан экспрессный способ приготовления (моделирования) адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта на основе чистых (очищенных) растворов нитратов Al, Y и Nd для АЭС-ИСП анализа нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG.

Предложена методика получения чистых растворов нитратов Al, Y, Nd для приготовления градуировочных растворов и растворов холостого опыта для АЭС-ИСП анализа Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG. Чистота получаемых растворов нитратов достаточна для приготовления на их основе градуировочных растворов и растворов холостого опыта для определения примесей Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sr, V, Zn в нанопорошках Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  % мас.

На основе проведённых исследований разработаны методики АЭС-ИСП анализа нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG – прекурсоров оптической керамики с пределами определения большинства примесей распространённых элементов примерно на порядок ниже, чем достигнутые ранее.

**Практическая значимость.** Разработанные методики анализа позволяют определять широкий круг примесей распространённых элементов в нанопорошках Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG на требуемом в настоящее время уровне.

Разработанные методики анализа применяются при решении научных и практических задач получения чистых нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG в ИХВВ РАН, а также для анализа экспонатов постоянно действующей Выставки-коллекции веществ особой чистоты РАН.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты изучения матричных влияний на аналитический сигнал примесей при АЭС-ИСП анализе растворов проб нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG;
- способ приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта для АЭС-ИСП определения примесей в растворах порошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG;
- методики АЭС-ИСП анализа нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG с пределом определения примесей Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sr, V, Zn на уровне 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> % мас.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (главы 2-4), выводов и списка цитируемой литературы из 129 наименований. Диссертация включает в себя 160 страниц, 19 рисунков и 33 таблицы.

**Личный вклад автора.** В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных лично автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной работы выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

**Апробация работы.** Результаты проведённых исследований доложены на:

- Симпозиуме «Новые высокочистые материалы», посвящённом 90-летию академика Г.Г. Девятовых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. г. Нижний Новгород. 2008 г.;
- III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». г. Краснодар. 2009 г.;
- I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». г. Новосибирск. 2009 г.;
- Конкурсе работ молодых учёных, посвященном памяти академика Г.Г. Девятовых. Нижний Новгород. 2009 г.;
- XIII конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области. г. Нижний Новгород. 2009 г.;
- XIII конференции молодых учёных-химиков Нижегородской области. г. Нижний Новгород. 2010 г.;

- VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». г. Москва. 2010 г.;
- VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». г. Москва. 2011 г.;
- XIV Всероссийской конференции и VI Школе молодых учёных «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». г. Н. Новгород. 2011 г.;
- III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». г. Краснодар. 2011 г.;
- Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. г. Краснодар. 2012 г.;
- Всероссийской научной школе по аналитической спектроскопии. г. Краснодар. 2012 г.;
- III Всероссийской научно-практической конференции «Функциональная керамика и пассивные электронные компоненты». г. Н. Новгород. 2012 г.;
- Городском семинаре по проблемам химии высокочистых веществ. г. Н. Новгород. 2009-1013 гг.

**Публикации.** По материалам исследования опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах (4 журнала рекомендованы ВАК для опубликования статей), 1 статья в сборнике материалов конференций и более 10-ти тезисов докладов.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне и содержанию соответствуют п. 2 – «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.) и п. 9 – «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения» паспорта специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия».

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Литературный обзор.** Обобщены литературные данные по лимитируемым примесям в нанопорошках Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG – прекурсорах оптической керамики. Сделан вывод, что в указанных нанопорошках требуется определять примеси В, Ва, Ве, Са, Сd, Со, Сг, Сu, Fe, К, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, V, Zn, С и лантаниды на уровне 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> % мас. Обсуждены основные методы элементного анализа чистых соединений РЗЭ. В настоящее время основными методами элементного анализа чистых веществ, включая соединения РЗЭ, являются МС-ИСП и АЭС-ИСП. Для определения примесей малораспространённых элементов на уровне 10<sup>-4</sup> % мас. и ниже, в частности лантанидов, вполне подходит МС-ИСП. Вместе с этим, методик определения широкого круга примесей распространенных элементов на уровне 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> % мас. в соединениях РЗЭ не найдено. Сделан вывод о целесообразности применения метода АЭС-ИСП для этой цели.

## Экспериментальная часть

### *Организация работ с чистыми веществами. Используемые реактивы, оборудование, химическая посуда и материалы*

Химические операции проводили в специально оборудованном для работы с чистыми веществами лабораторном помещении с целью снижения неконтролируемых загрязнений определяемыми примесями. Непосредственно химические операции проводили в герметичных боксах из органического стекла типа 1БП1-ОС, сообщающихся с атмосферой через фильтры. Все металлические детали в боксах были заменены на детали из винипласта. Пробы нанопорошков хранили в герметично завинчивающихся пробирках из полипропилена.

В работе использовали азотную кислоту («ос. ч 27-5» ГОСТ 11125-84) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), доочищенные дистилляцией без кипения в аппаратах из кварцевого стекла непосредственно перед анализом, а также водный раствор аммиака («ос. ч. 23-5» ГОСТ 24147-80). Содержание примесей металлов в доочищенных реактивах составляло не более  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  % мас.

Для приготовления растворов проб, градуировочных растворов и растворов холостого опыта применяли химическую посуду из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами). Перед применением посуду вымачивали в течение нескольких суток в разбавленном (1:10)-(1:15) растворе азотной кислоты, несколько раз ополаскивали и хранили заполненной бидистиллированной водой.

Нагревание растворов проводили в термостате Lab Tech ED36 (Италия). Центрифугирование суспензий проводили в центрифуге ОПН-8 (Россия) с ротором РУ 180Л.

АЭС-ИСП анализ растворов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (Великобритания).

### *Приготовление растворов проб. Исследование матричных помех. Постановка аналитической задачи*

Растворение проб нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG массой 0,25 г проводили в мерных колбах из ПФА на 25 мл. Нанопорошки Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в разбавленной (1:1) HNO<sub>3</sub>. Нанопорошки Nd:YAG растворяли в неразбавленной HNO<sub>3</sub> при нагревании до  $\approx 70^\circ\text{C}$ . При растворении проб использовали двукратный избыток HNO<sub>3</sub>. После растворения проб и охлаждения растворов до комнатной температуры объём растворов доводили до метки бидистиллированной водой и анализировали. Установлено, что для достижения пределов определения примесей на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  % мас. необходимо анализировать  $\sim 1$  %-ные растворы проб (**рис. 1**).

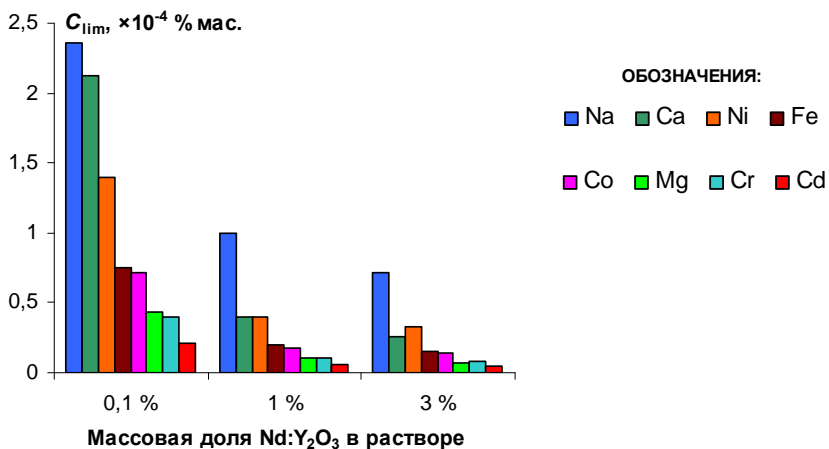
В результате проведённого исследования показано, что при анализе 1 %-ных растворов проб Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> влияние Nd и Y на аналитический сигнал большинства определяемых примесей проявляется, в основном, через:

- изменение коэффициентов чувствительности;
- повышение общего уровня и изменение формы спектрального фона (**рис. 2**).

Это приводит к тому, что при использовании градуировочных растворов и растворов холостого опыта, не содержащих матрицу, наблюдается значительная систематическая погрешность результатов анализа.

Характер матричных помех при анализе 1 %-ных растворов проб Nd:YAG аналогичен описанному для растворов проб Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В отличие от Y, и особенно от Nd, Al не обладает сложным эмиссионным спектром в ИСП. Присутствие Al в анализируемых растворах влияет, в основном, только на коэффициенты чувствительности и общий уровень сплошного фона.

Для получения правильных результатов анализа на уровне 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> % мас. решено использовать адекватные градуировочные растворы и растворы холостого опыта – наиболее полно учитывающие различные матричные влияния, включая спектральные интерференции. В качестве основы для приготовления таких растворов использовали чистые растворы Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, которые приготавливали заранее.



**Рис. 1.** Диаграммы зависимости пределов определения ( $C_{lim}$ ) примесей Na, Ca, Ni, Fe, Co, Mg, Cr, Cd в пробе Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 % мас. Nd) от массовой доли матрицы в анализируемом растворе

### **Приготовление чистых растворов Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

В настоящей работе проведена доочистка растворов Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, полученных на основе коммерческих Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с суммарным содержанием примесей наиболее распространённых элементов ~10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> % мас.



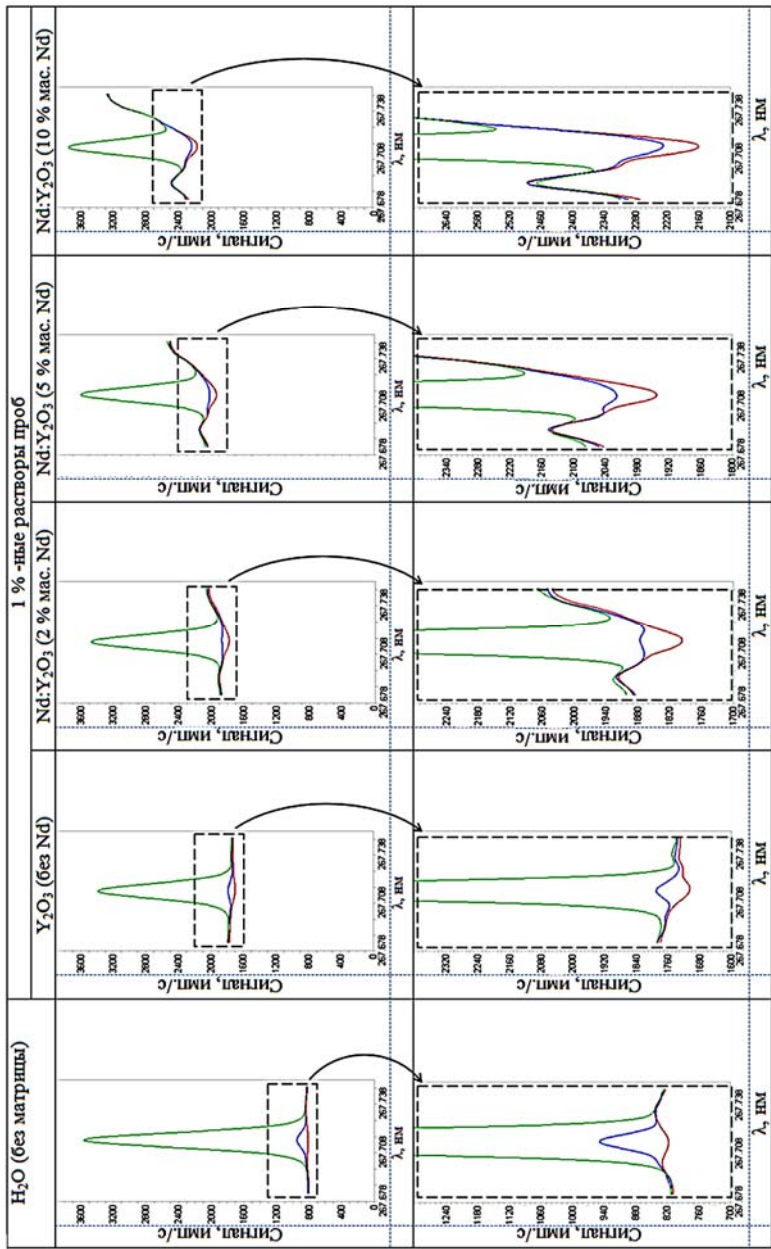


Рис. 2. Спектры различных растворов в окрестности линии  $\text{St } \Pi 267,716 \text{ нм}$   
 (— растворы без примеси  $\text{St}$ ; — введено 5 нг/мл примеси  $\text{St}$ ; — введено 100 нг/мл примеси  $\text{St}$ )

Для приготовления чистого раствора  $Y(NO_3)_3$  была разработана методика, основанная на осаждении  $Y(NO_3)_3$  водным раствором  $NH_3^1$ . Для получения исходного раствора  $Y(NO_3)_3$  проводили растворение  $Y_2O_3$  в азотной кислоте, доочищенной дистилляцией без кипения. Концентрация  $Y$  в исходном растворе  $Y(NO_3)_3$  составляла  $\approx 0,05$  г/мл. Затем проводили количественное осаждение  $Y(NO_3)_3$  1,2-1,3-кратным избытком разбавленного (1:10) водного раствора  $NH_3$ . Из литературы известно, что в подобных случаях осадок представляет собой смесь кислородсодержащих соединений иттрия, по большей части состоящая из оксигидроксида иттрия. При этом примеси  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $B$ ,  $Cd$  и  $Zn$  практически не переходили в осадок, а примеси  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$  переходили в осадок частично (примеси  $Cd$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Co$  и  $Ni$  полностью или частично удерживаются в растворе, по-видимому, в виде аммиачных комплексов). Полученный осадок отделяли от раствора центрифугированием и промывали бидистиллированной водой (для более полного удаления примесей, оставшихся в растворе, захваченном осадком). Затем осадок растворяли в  $HNO_3$  и повторяли указанные выше операции дважды, что позволило получить иттрий-содержащий осадок значительно очищенный от примесей  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $B$ ,  $Cd$  и  $Zn$  и частично очищенный от  $Cu$ ,  $Co$  и  $Ni$ . Следует отметить, что примеси  $Al$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Si$  и  $Be$  концентрировались преимущественно в осадке.

Далее растворяли полученный осадок в  $HNO_3$  и проводили дальнейшую очистку раствора  $Y(NO_3)_3$  осаждением небольшой порции ( $\approx 1$  % от всего количества  $Y(NO_3)_3$  в растворе)  $Y(NO_3)_3$  разбавленным (1:10) водным раствором  $NH_3$ . На этой стадии происходило концентрирование примесей  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Be$ ,  $Al$ ,  $Si$ , и  $Cu$  в осадке. Как следует из литературных данных, концентрирование в осадке перечисленных примесей объясняется малой растворимостью их гидроксидов, а также специфическими сорбционными процессами. Полученный осадок небольшой массы отделяли от раствора центрифугированием. Затем ещё два раза проводили осаждение из этого же раствора небольших порций  $Y(NO_3)_3$ . Установлено, что при увеличении порции осаждённого  $Y(NO_3)_3$  эффект очистки практически не изменяется, что говорит о достаточности осаждения всего  $\approx 1$  %  $Y(NO_3)_3$  для достижения максимального эффекта очистки. Осаждение больших количеств  $Y(NO_3)_3$  приводит только к снижению концентрации  $Y(NO_3)_3$  в получаемом чистом растворе, что нежелательно.

Описанным выше способом так же получен чистый раствор  $Nd(NO_3)_3$ . Типичное содержание примесей в очищенных растворах  $Y(NO_3)_3$  и  $Nd(NO_3)_3$  приведено в **таблице 1**.

Для приготовления чистого раствора  $Al(NO_3)_3$  в качестве исходного соединения использовали очищенный ректификацией высокочистый  $Al(iPrO)_3$

<sup>1</sup> Содержание примесей в растворах определяли методами МС-ИСП (Лаборатория физических методов исследования высокочистых веществ ИХВВ РАН, исполнитель с.н.с. к.х.н. А.М. Потанов) и ААС-ЭТА (Лаборатория аналитической химии высокочистых веществ ИХВВ РАН, исполнитель вед. инж. Е.В. Моисеева).

производства ООО «Нанокорунд» (г. Саров), который легко растворяется практически в стехиометрическом количестве азотной кислоты в «мягких» условиях. После растворения  $Al(iPrO)_3$  в растворе  $HNO_3$  (при охлаждении) образовавшийся изопропиловый спирт упаривали, а раствор разбавляли бидистиллированной водой до концентрации  $Al \approx 0,05$  г/мл. Содержание примесей в полученном растворе  $Al(NO_3)_3$  приведено в **таблице 1**.

В дальнейшем полученные чистые растворы  $Y(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$  использовали для приготовления градуировочных растворов и растворов холостого опыта при определении примесей в нанопорошках  $Nd:Y_2O_3$  и  $Nd:YAG$ . Массовая концентрация  $Y$ ,  $Nd$  и  $Al$  в полученных чистых растворах их нитратов составила  $\approx 0,05$  г/мл.

**Таблица 1.** Типичное содержание примесей (% мас.) в очищенных растворах  $Y(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$  и в растворе  $Al(NO_3)_3$  (Относительное стандартное отклонение  $\approx 0,2-0,3$ ; содержание  $Y$ ,  $Nd$  и  $Al$  в растворах  $\approx 0,05$  г/мл)

Примесь	$Y(NO_3)_3$ , $Nd(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$	Примесь	$Y(NO_3)_3$ , $Nd(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$
B	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	Mn	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Ba	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Al	$5 \cdot 10^{-7}$	основа
Ca	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Cr	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Cd	$8 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Co	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
K	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Cu	$8 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Li	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Mg	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Pb	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Na	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	Sb	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Sr	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Si	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Zn	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Sr	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	V	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$

### **Приготовление адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта**

Для приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта в любом случае необходимо иметь информацию о содержании матричных металлов как в растворе анализируемой пробы, так и в чистых растворах нитратов индивидуальных матричных металлов. В качестве такой информации может выступать *аналитический сигнал* матричных металлов при АЭС-ИСП анализе этих растворов. В настоящей работе использовали сравнение аналитических сигналов, а не концентраций матричных металлов в растворах пробы и чистых растворах нитратов матричных металлов. При этом знание «точной» концентрации матричных металлов в чистых растворах их нитратов, а также в растворах проб совсем необязательно (т.к. мы оперируем только аналитическими сигналами), поэтому мы её и не определяли.

Для получения аналитических сигналов в линейном динамическом диапазоне растворы предварительно разбавляли водой в 200 раз. Измерение аналитических сигналов  $Al$ ,  $Y$  и  $Nd$  проводили при следующих условиях:

Мощность плазмы 1,35 кВт;

Вспомогательный поток 0,5 л/мин;

Давление на входе в распылитель 0,2 psi;

Расход раствора 2 мл/мин;

Обзор плазмы радиальный;

Время интегрирования сигнала 10 с.

Аналитические линии Al 396,152 нм, Y 371,030 нм, Nd 401,225 нм (для всех аналитических линий выполняли двустороннюю коррекцию спектрального фона).

Объёмы чистых растворов Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $v_{Al}$ ), Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $v_Y$ ) и Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $v_{Nd}$ ), необходимые для приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта заранее заданным объёмом  $V$ , вычисляли по следующим формулам:

$$v_{Al} = \frac{I_{Al \text{ пр.}}}{I_{Al \text{ ч.р.}}} \cdot V, \quad v_Y = \frac{I_{Y \text{ пр.}}}{I_{Y \text{ ч.р.}}} \cdot V, \quad v_{Nd} = \frac{I_{Nd \text{ пр.}}}{I_{Nd \text{ ч.р.}}} \cdot V \quad (3-1)$$

В приведённых выражениях  $I_{Me \text{ пр.}}$  – аналитический сигнал матричного металла в растворе пробы,  $I_{Me \text{ ч.р.}}$  – аналитический сигнал матричного металла в чистом растворе его нитрата.

Растворы холостого опыта объёмом  $V = 25$  мл готовили смешением найденных объёмов  $v_{Al}$ ,  $v_Y$  и  $v_{Nd}$  чистых растворов нитратов Al, Y и Nd и количества азотной кислоты, которое использовали для растворения пробы и далее проводили через все стадии пробоподготовки. Для постановки холостого опыта использовали аналогичные мерные колбы из ПФА на 25 мл, что и для приготовления растворов пробы. После этого объёмы растворов доводили до 25 мл бидистиллированной водой.

Холостые градуировочные растворы готовили аналогично растворам холостого опыта. На основе части холостых градуировочных растворов готовили градуировочные растворы с добавкой примесей определяемых элементов 0,1 мкг/мл. Для введения добавки примесей использовали стандартный раствор «ICP-AM-6 Sol. A» (High-purity Standards, США) с концентрацией Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, V, Zn 100±0,5 мкг/мл (паспортные данные). Апробация описанного выше способа приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта подтвердила его надёжность (см. **таблицу 2**).

**Таблица 2.** Сравнение аналитических сигналов матричных металлов в 1 %-ном растворе пробы Nd:YAG и приготовленных растворах холостого опыта (разбавленных в 200 раз)

Матричный металл, длина волны аналитической линии	Аналитический сигнал*, имп./с	
	В растворе пробы	В растворе холостого опыта
Al 396,152 нм	2780 ± 60	2830 ± 80
Y 371,030 нм	43800 ± 1000	44500 ± 1200
Nd 401,225 нм	650 ± 15	640 ± 20

\* 10 параллельных измерений;

при расчёте расширенной неопределённости использовали коэффициент охвата 2.

### **Выбор аналитических линий и условий анализа**

Предварительный выбор линий осуществляли из базы данных спектральных линий, интегрированной в программное обеспечение спектрометра iCAP 6300 Duo. Основные условия выбора аналитических линий примесей –

высокая чувствительность, низкие спектральные помехи и возможность изменения спектрального фона в окрестности аналитической линии.

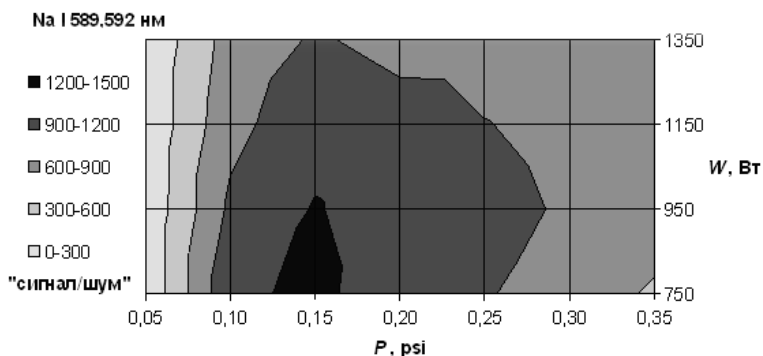
Для одновременного определения широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения выбран аксиальный обзор плазмы. Время интегрирования сигнала – 10 с, т.к. дальнейшее его увеличение не приводило к лучшей повторяемости результатов параллельных измерений аналитических сигналов примесей при распылении в ИСП одного и того же раствора ( $S_f$  составило  $\sim 0,001-0,003$  при времени интегрирования 10 с). Вспомогательный поток Ag (подаваемый в промежутке между инжекторной и центральной трубками ИСП-горелки) был установлен на 0,5 л/мин, – экспериментально подобранное минимальное значение, необходимое для эффективного предотвращения оседания продуктов распада проб на торцах инжекторной и промежуточной трубок. Расход раствора пробы был установлен на  $\approx 2$  мл/мин (частота вращения барабана перистальтического насоса 50 мин.<sup>-1</sup>). Дальнейшее увеличение расхода раствора пробы приводило к монотонному, но слабому росту аналитических сигналов примесей, что несущественно.

Для оптимизации условий анализа изучили зависимость отношения «сигнал/шум» от мощности, подводимой к ИСП ( $W$ ) и давления Ag на входе в пневматический распылитель ( $P$ )<sup>1</sup> в силу значительного влияния этих параметров. Примеры полученных зависимостей приведены на **рис. 3, 4**. Выбранные аналитические линии примесей и оптимально-компромиссные условия многоэлементного анализа приведены в **таблице 3**.

**Таблица 3.** Выбранные аналитические линии и условия их регистрации

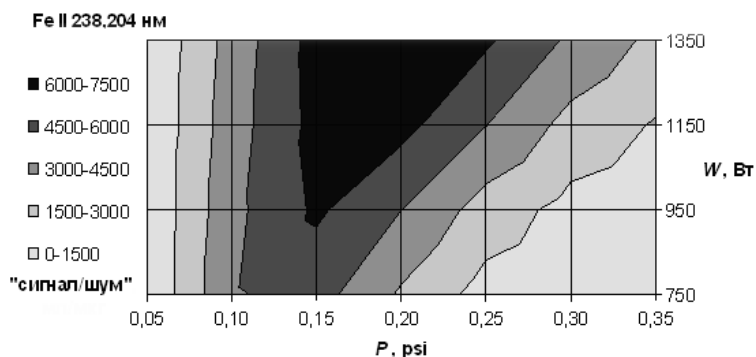
Примесь	Аналитическая линия	Примесь	Аналитическая линия
Мощность плазмы 750 Вт Давление Ag на входе в распылитель 0,15 psi		Мощность плазмы 1350 Вт Давление Ag на входе в распылитель 0,2 psi	
Al	I 396,152 нм	B	I 249,773 нм
K	I 769,896 нм	Ba	II 233,527 нм
Na	I 589,592 нм	Be	I 234,861 нм
Li	I 670,784 нм	Ca	II 393,366 нм
Обзор ИСП аксиальный Скорость подачи раствора $\approx 2$ мл/мин Вспомогательный поток Ag 0,5 л/мин Время интегрирования сигнала 10 с		Cd	II 214,438 нм (для Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) I 228,802 нм (для YAG)
		Co	II 230,786 нм
		Cr	II 267,716 нм
		Cu	I 219,958 нм
		Fe	II 238,204 нм
		Mg	II 279,553 нм
		Mn	II 257,610 нм
		Ni	II 231,604 нм
		Pb	I 216,999 нм
		Sb	I 217,581 нм
		Si	I 288,158 нм
		Sr	II 421,552 нм
		V	II 290,882 нм
Zn	I 213,856 нм		

<sup>1</sup> Расход Ag, подаваемого в пневматический распылитель, задаётся давлением Ag на входе в пневматический распылитель; этот же поток является транспортирующим аэрозоль раствора в ИСП.



**Рис. 3.** График зависимости отношения «сигнал/шум» для линии Na I 589,592 нм (1 %-ный р-р нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Схожие зависимости характерны для атомных линий K I 769,896 нм, Li I 670,784 нм, Al I 396,152 нм



**Рис. 4.** График зависимости отношения «сигнал/шум» для линии Fe II 238,204 нм (1 %-ный р-р нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Схожие зависимости характерны для всех ионных линий, а также атомных линий В I 249,773 нм, Be I 234,861 нм, Cu I 219,958 нм, Pb I 216,999 нм, Sb I 217,581 нм, Si I 288,158 нм, Zn I 213,856 нм

### **Методика анализа. Неопределённость результатов анализа.**

Методика определения примесей в пробах нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG, составленная на основе проведённых исследований, включает следующие шаги:

- 1) приготовление растворов пробы объёмом  $V = 25$  мл растворением аналитических навесок массой  $m = 0,250$  г в 3 мл разбавленной водой 1:1 (для проб Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), или в 1,5-2 мл неразбавленной (для проб Nd:YAG) азотной кислоты, перегнанной без кипения; доведение объёмов растворов до метки бидистиллированной водой;
- 2) приготовление адекватных растворов холостого опыта, постановка холостого опыта;
- 3) приготовление адекватных холостых градуировочных растворов и градуировочных растворов с добавкой примесей определяемых элементов  $\Delta C = 0,1$  мкг/мл;
- 4) измерение аналитических сигналов примесей:
  - а) в растворах холостого опыта;
  - б) в холостых градуировочных растворах;
  - в) в градуировочных растворах с добавкой примесей определяемых элементов  $\Delta C = 0,1$  мкг/мл;
  - г) в растворах пробы.
- 5) вычисление массовой доли ( $X$ ) примесей в пробе в соответствии с уравнением модели измерения:

$$X = \frac{(I_{\text{пр.}} - I_{\text{хол.}}) \cdot V}{k \cdot m}, \quad (4-1)$$

$$\text{в которой } k = \frac{I_{\text{г.р.}} - I_{\text{х.г.р.}}}{\Delta C}. \quad (4-2)$$

В приведённых выражениях использованы следующие обозначения:

$X$  – оценка массовой доли примеси в анализируемой пробе (результат анализа);

$I_{\text{пр.}}$  – оценка аналитического сигнала определяемой примеси в растворах пробы;

$I_{\text{хол.}}$  – оценка аналитического сигнала примеси в растворах холостого опыта;

$V$  – оценка объёма растворов пробы;

$m$  – оценка массы аналитических навесок пробы;

$k$  – оценка коэффициента чувствительности, в выражении которого  $I_{\text{г.р.}}$  – оценка аналитического сигнала примеси в градуировочных растворах с добавкой примесей определяемых элементов  $\Delta C = 0,1$  мкг/мл,  $I_{\text{х.г.р.}}$  – оценка аналитического сигнала примеси в холостых градуировочных растворах.

Оценку неопределённости результатов анализа проводили, придерживаясь рекомендаций ГОСТ Р 54500.3-2011. Результаты расчёта относительных

суммарной стандартной ( $u_r(X)$ ) и расширенной неопределённости ( $U_r(X)$ ) результатов анализа приведены в **таблице 4**.

**Таблица 4.** Результаты расчёта  $u_r(X)$  и  $U_r(X)$

Содержание определяемой примеси в пробе (X)	$u_r(X)$	$U_r(X)$
$(1 - 20) \cdot X_{\text{lim}}$	0,3-0,04	0,6-0,08
$> 20 \cdot X_{\text{lim}}$	0,04-0,035	0,08-0,07

**Пределы обнаружения и пределы определения примесей.**

Пределы обнаружения и пределы определения примесей рассчитывали по 3S-критерию и 6S-критерию для 10 независимо приготовленных адекватных растворов холостого опыта соответственно. Рассчитанные значения пределов определения примесей приведены в **таблице 5** (значения пределов обнаружения в 2 раза ниже). Для пробы нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 % мас. Nd) пределы определения примесей рассчитывали, исходя из концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения результатов анализа от массовой доли примесей в пробе. Полученные значения указали о надёжности проведённых расчётов по 6S-критерию (что менее трудоёмко).

**Таблица 5.** Пределы определения (% мас.) примесей в нанопорошках Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG

Примесь	Массовая доля Nd в нанопорошке Nd:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % мас.			Массовая доля Nd в нанопорошке Nd:YAG, % мас.		
	0	5	10	0	5	10
Al	$7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	основа		
B	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Be	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ca	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Cd	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Cr	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
K	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Li	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Na	$8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ni	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Sb	$5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Si	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Sr	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
V	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Zn	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$



С увеличением содержания Nd в пробах Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG пределы определения и пределы обнаружения примесей повышаются, что связано с возрастанием уровня спектрального фона в присутствии Nd (см. **рис. 2**).

### ***Проверка правильности результатов анализа.***

Правильность результатов анализа проверяли:

- методом добавок;
- варьированием аналитической навеской;
- сопоставлением с результатами анализа, полученными другими методами (методиками).

Для сопоставления результатов анализа использовали метод лазерной масс-спектрометрии (ЛМС)<sup>1</sup> (анализ порошков без их перевода в раствор), метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (АЭС-ЭТА)<sup>2</sup>, в котором спектральные интерференции наблюдаются в значительно меньшей степени, чем в методе АЭС-ИСП, аттестованную методику АЭС-ИСП анализа 0,1 %-ных растворов проб Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, методики АЭС-ИСП анализа 1 %-ных растворов проб Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG по методу добавок, методики АЭС-ИСП анализа 0,1 и 1 %-ных растворов проб Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG с использованием градуировочных растворов и растворов холостого опыта без матрицы (т.е. неадекватных)<sup>3</sup>. Примеры сопоставления результатов анализа, полученных различными методами приведены в **таблицах 6-8**. Количество параллельных определений 5, коэффициент охвата при расчёте расширенной неопределённости результатов анализа 2.

Проведённые тесты не выявили значимых систематических погрешностей (смещений) результатов анализа и подтвердили эффективность учёта матричных влияний, включая спектральные интерференции, применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких к растворам проб матричного состава.

---

<sup>1</sup> Исполнитель – к.х.н. с.н.с. А.М. Потапов, ИХВВ РАН.

<sup>2</sup> Исполнитель – вед. инж. Е.В. Моисеева, ИХВВ РАН.

<sup>3</sup> АЭС-ИСП методики анализа по методу добавок и с использованием градуировочных растворов и растворов холостого опыта без матрицы приводятся для наглядной демонстрации их неприменимости для получения правильных результатов анализа при значительных спектральных интерференциях со стороны матрицы.

**Таблица 6.** Результаты (% мас.) анализа пробы нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 % мас. Nd): «А» – по разработанной АЭС-ИСП методике; «Б» – по АЭС-ИСП методике анализа 1 %-ных растворов пробы с использованием метода добавок; «В» – методом ААС-ЭТА

Примесь	Метод анализа		
	АЭС-ИСП «А»	АЭС-ИСП «Б»	ААС-ЭТА «В»
Al	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	<b><math>(-1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}</math>*</b>	$(2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
B	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	не определяли
Ba	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(2,1 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}</math></b>	не определяли
Be	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	не определяли
Ca	$(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	не определяли
Cd	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}</math></b>	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
Co	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}</math></b>	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
Cr	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(-1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}</math></b>	не определяли
Cu	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	не определяли
Fe	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	<b><math>(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}</math></b>	не определяли
K	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	<b><math>(-4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}</math></b>	не определяли
Li	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	не определяли
Mg	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	не определяли
Mn	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Na	$(7,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	не определяли
Ni	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	<b><math>(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}</math></b>	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
Pb	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	<b><math>(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}</math></b>	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
Sb	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	<b><math>(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}</math></b>	не определяли
Si	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	не определяли
Sr	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}</math></b>	не определяли
V	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	не определяли
Zn	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	не определяли

\* **Жирным шрифтом** отмечены результаты анализа, по-видимому, отягощённые систематической погрешностью.

**Таблица 7.** Результаты (% мас.) анализа пробы нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 % мас. Nd): «А» – по разработанной методике; «Б» – по АЭС-ИСП методике анализа 1 %-ных растворов пробы с использованием градуировочных растворов и растворов холостого опыта без матрицы, а так же аналогичных аналитических линий определяемых примесей, как и в методике «А»; «В» – методом ААС-ЭТА.

Примесь	АЭС-ИСП «А»	АЭС-ИСП «Б»	ААС-ЭТА «В»
Al	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	<b><math>(-1,30 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}</math>*</b>	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
Cd	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
Co	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}</math></b>	$(7,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Mn	$(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(7,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Ni	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}</math></b>	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Pb	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	<b><math>(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}</math></b>	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
Si	$(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-3}$

\* **Жирным шрифтом** отмечены результаты анализа, по-видимому, отягощённые систематической погрешностью.

**Таблица 8.** Результаты (% мас.) анализа пробы нанопорошка Nd:YAG (2 % мас. Nd): «А» – по разработанной методике; «Б» – по АЭС-ИСП методике анализа 1 %-ных растворов пробы с использованием градуировочных растворов и растворов холостого опыта без матрицы, а так же аналогичных аналитических линий определяемых примесей, как и в методике «А»; «В» – методом ААС-ЭТА.

Примесь	АЭС-ИСП «А»	АЭС-ИСП «Б»	ААС-ЭТА «В»
Fe	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	<b><math>(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}</math>*</b>	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Cd	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}</math></b>	$(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Co	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(8 \pm 1) \cdot 10^{-5}</math></b>	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Mn	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Ni	$(7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	<b><math>(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}</math></b>	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-5}$
Pb	$< 2 \cdot 10^{-3}$	<b><math>(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}</math></b>	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Si	$(1,2 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$

\* **Жирным шрифтом** отмечены результаты анализа, по-видимому, отягощённые систематической погрешностью.

## Выводы

1. Исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения примесей в нанопорошках Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG – прекурсорах оптической керамики. Для достижения пределов определения примесей на уровне 10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> % мас. необходимо анализировать 1 %-ные растворы проб. Задача учёта значительных матричных влияний может быть решена применением градуировочных растворов и растворов холостого опыта, близких к растворам проб матричного состава (адекватных).

2. Предложен способ приготовления адекватных градуировочных растворов и растворов холостого опыта на основе чистых растворов нитратов Al, Y и Nd. Показано, что их применение позволяет эффективно учесть матричные влияния, в том числе спектральные интерференции, и снизить пределы определения многих примесей.

3. На основе проведённых исследований разработаны методики АЭС-ИСП анализа нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG. Пределы определения примесей В, Ва, Ве, Са, Сd, Со, Сr, Fe, К, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, V, Zn составил  $(0,03-2) \cdot 10^{-4}$  % мас., Al, Сu, Pb, Sb, Si –  $(0,5-20) \cdot 10^{-4}$  % мас. при содержании Nd в анализируемых пробах до 10 % 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 пределы определения примесей распространённых элементов в ~10 раз ниже, чем известные из литературы и удовлетворяют современным требованиям.

4. Методики анализа применяются при решении научных и практических задач получения чистых нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd:YAG в ИХВВ РАН, а также для анализа экспонатов постоянно действующей Выставки-коллекции веществ особой чистоты РАН.

**Основное содержание диссертации изложено  
в следующих опубликованных работах:**

1. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Атомно-эмиссионный анализ нанопорошков оксида иттрия и алюмоиттриевого граната, легированных неодимом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 7. С. 3-11.
2. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 170-176.
3. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в оптической керамике и её прекурсорах методами атомной спектromетрии (обзор) // Вестник нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 4(1). С. 98-102.
4. Евдокимов И.И. Определение примесей методом АЭС-ИСП в нанопорошках оксида иттрия и алюмоиттриевого граната, легированных неодимом // Сб. матер. Всероссийской научной школы по аналитической спектроскопии. Краснодар, 2012. С. 188-200.
5. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Анализ изопропилата алюминия, нанопорошков оксидов иттрия и неодима методом АЭС-ИСП // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51. Приложение. С. 198-202.
6. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в изопропилате алюминия атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 370-374.
7. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение микропримесей атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой в оптической керамике на основе легированного неодимом оксида иттрия // Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 2012. С. 50.
8. Евдокимов И.И. Применение «адекватных» образцов сравнения для анализа оксидов редкоземельных металлов методом АЭС-ИСП // Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 2012. С. 49.
9. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Химико-атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ нанопорошка алюмоиттриевого граната, оксидов иттрия и неодима – прекурсоров оптической керамики // XIV конференция и VI Школа молодых учёных «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Тез. докл. Н. Новгород, 2011. С. 62.
10. Евдокимов И.И. Химико-атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ нанопорошков легированных неодимом алюмоиттриевого граната и оксида иттрия – прекурсоров оптической керамики // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-

химия и технология неорганических материалов». Тез. докл. г. Москва, 2011. С. 160.

11. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Анализ изопропилата алюминия, нанопорошков оксидов иттрия и неодима методом ИСП-АЭС. // 1-ая Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Тез. докл. г. Новосибирск, 2009 г. С. 195. Стендовый доклад.

12. Евдокимов И.И. Определение примесей в прекурсорах оптической керамики на основе алюмоиттриевого граната атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой // XIII конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. Тез. докл. г. Н. Новгород, 2010. С. 34.

13. Евдокимов И.И. Определение примесей в прекурсорах оптической керамики на основе алюмоиттриевого граната атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Тез. докл. г. Москва, 2010. С. 133.

14. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой // III Всероссийская конференция «Аналитика России» с международным участием. Тез. докл. Краснодар, 2009. С. 338.

15. Евдокимов И.И. Определение примесей в изопропилате алюминия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. // XII конференция молодых учёных-химиков г. Н. Новгорода. Тез. докл. Н. Новгород, 2009. С. 23.

16. Евдокимов И.И., Сторожева Т.И. Определение примесей в изопропилате алюминия – прекурсоре для получения нанопорошков алюмоиттриевого граната // «Новые высокочистые материалы». Тез. докл. симпозиума, посвящённого 90-летию академика Г.Г. Девятовых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. г. Н. Новгород, 2008. С. 180.

**Автор выражает благодарность** сотрудникам ИХВВ РАН: директору академику М.Ф. Чурбанову, научному руководителю в.н.с. к.х.н. В.Г. Пименову за помощь в постановке задачи, проведении исследования и обсуждение полученных научных результатов, зав. лабораторией физических методов исследования высокочистых веществ к.х.н. А.М. Потапову и вед. инж. Е.В. Моисеевой за проведение сопоставительных анализов, н.с. к.х.н. Д.А. Пермину и н.с. к.х.н. Т.И. Сторожевой за предоставленные пробы исследуемых веществ.

Подписано в печать 29.08.2013 г.  
Формат 60×84  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 1. Заказ № 715. Тираж 100 экз.

Отпечатано в РИУ Нижегородского государственного  
университета им. Н.И. Лобачевского  
603000, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37