

УДК 543.42;543.51

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ
И ЕЕ ПРЕКУРСОРАХ МЕТОДАМИ АТОМНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

© 2013 г.

И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Н. Новгород

pim@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 23.04.2013

Рассмотрены характеристики современных методов инструментального многоэлементного анализа оптической керамики и ее прекурсоров: атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением атомов в дуговом разряде, в двухструйном дуговом плазматроне, в индуктивно связанной плазме и масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме – экспрессные методы, характеризующиеся сравнительно простой подготовкой пробы к анализу и низкими пределами обнаружения широкого круга примесей. Приведены разработанные в ИХВВ РАН методики анализа порошков Y_2O_3 , Nd_2O_3 , YAG, Nd:Y $_2O_3$, Nd:YAG, Li:MgAl $_2O_8$, керамики на основе Nd:Y $_2O_3$ и Li:MgAl $_2O_8$, а также Al(i-PrO) $_3$ и MgAl $_2$ (i-PrO) $_8$ с пределами обнаружения примесей 10^{-6} – 10^{-4} масс. %.

Ключевые слова: оптическая керамика, определение примесей, атомная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия.

Введение

Оптическая керамика – это особый класс керамических материалов, характеризующихся теоретической плотностью и высоким светопропусканием в видимой и инфракрасной областях спектра. Особенно перспективно применение оптической керамики в качестве рабочего элемента твердотельных лазеров. В настоящее время интенсивно развиваются методы изготовления оптической керамики на основе оксидов металлов, в частности, тугоплавких Y_2O_3 , Sc_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ (алюмоиттриевый гранат). Принципиальная возможность применения керамики во многом определяется ее химической чистотой. Например, уже содержание $\sim 10^{-4}$ масс. % примеси переходных металлов, особенно Co, Cu, Fe, Mn и Ni, сильно снижает светопропускание [1], а примеси лантанидов изменяют люминесцентные свойства керамики [2]. Примеси Al и Si при содержании более $1 \cdot 10^{-3}$ масс. % препятствуют спеканию керамики до теоретической плотности [3], а примеси Ca и Mg образуют дефектные структуры с Nd $^{+3}$ (активная добавка) [4]. В литературе отсутствуют систематизированные данные по влиянию примесей на свойства оптической керамики, а действие многих примесей не изучено. Этим определяется необходимость разработки методик анализа и определения примесей как в самой керамике, так и в исходных для ее получения веществах – прекурсорах.

Для анализа оксидов и керамики на их основе применяются различные методы в зависимости от круга контролируемых примесей, типа и

степени чистоты каждого конкретного вещества. В настоящем обзоре на основе литературных сведений, в частности [5–22], и личного опыта авторов обсуждаются возможности некоторых современных методов инструментального многоэлементного анализа чистых оксидов и керамики с минимальной пробоподготовкой. Это атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением атомов в дуговом разряде (АЭС-ДР), в двухструйном дуговом плазматроне (АЭС-ДДП), в индуктивно связанной плазме (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме (МС-ИСП) – экспрессные методы, характеризующиеся сравнительно простой подготовкой пробы к анализу и низкими пределами обнаружения широкого круга примесей.

Атомно-эмиссионная спектрометрия

АЭС – один из самых распространенных методов элементного анализа [5]. Наиболее широко применяется с дуговым разрядом, в последнее время с индуктивно связанной плазмой в качестве источников света. Двухструйный дуговой плазматрон сравнительно мало распространен в практике анализа. Производится отечественное оборудование с высокими характеристиками для АЭС (многоканальные оптические спектрометры, штативы, генераторы), а также модернизируются спектрографы прежних лет выпуска до уровня современных спектрометров путем установки новых типов регистрирующих систем (см., например, работу [6]).

Правильность результатов анализа обеспечивается корректной постановкой холостого

опыта, учитывающего загрязнения из различных источников, соответствием основы образцов сравнения (ОС) для построения градуировочных зависимостей анализируемому материалу. Последнее очень важно при анализе исходных порошков оксидов и керамики, т.к. величина аналитического сигнала сильно зависит от формы нахождения матричных и примесных элементов в пробе, размера частиц порошка и др. [7, 8]. Номенклатура Государственных стандартных образцов (ГСО) часто не отвечает потребностям, особенно при определении малых концентраций. Изготовление таких ОС на «чистой» матрице собственными силами – крайне сложная задача. Влияние формы матрицы и примесей учитывают математическими способами обработки спектральной информации [7], снижают разбавлением пробы буфером, в качестве которого часто используют графитовый порошок со специальными добавками. Использование углеродных нанотрубок в качестве спектроскопической добавки позволяет проводить анализ без сужения круга определяемых примесей [9]. Кроме адекватных ОС или способов учета «неадекватности», для каждого оксида требуется разработать методику анализа со своими оптимальными параметрами получения аналитических сигналов примесей [8].

Часть проблем удалось снять авторам работ [10, 11], которые предложили унифицированные методики АЭС-анализа с возбуждением атомов в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС) и двухструйном дуговом плазматроне. Методика ДПТ-АЭС позволяет одновременно количественно определять несколько десятков элементов-примесей в интервале содержаний $n \cdot (10^{-5} - 10^{-1})$ масс.% в различных объектах, независимо от их природы. Используется единый набор ОС на основе графитового порошка и единые условия спектрального анализа. Различными для каждого объекта являются только способы подготовки образцов, рассчитанные на многоэлементное определение примесей в графитовом порошке. Методика предусматривает введение усиливающей добавки 4 масс.% NaCl в ОС и анализируемые пробы и позволяет определять в графитовом порошке более 50 элементов-примесей с пределом обнаружения $n \cdot (10^{-6} - 10^{-3})$ масс.% и относительным стандартным отклонением 0.1–0.2. При определении примесей в других объектах на уровне $n \cdot (10^{-5} - 10^{-1})$ масс.% следует разбавлять пробы буфером (графитовым порошком с NaCl) до подавления матричных влияний. Авторы отмечают, что в присутствии 4 масс.% NaCl для большинства объектов влияние становится существенным, начиная с концентраций матрицы в графитовом порошке 1–2 масс.%. Порошковые пробы оксидов необходимо сме-

шивать с буфером в соотношениях 1:10–1:1000. Степень разбавления и значения пределов обнаружения примесей устанавливаются в предварительных экспериментах. Ситуация с использованием графитового порошка в качестве основы для приготовления ОС и буфера для разбавления пробы облегчается тем, что графитовый порошок квалификации «ос. ч.» выпускается отечественными предприятиями, а несколько комплектов ГСО на основе графитового порошка в широком диапазоне концентраций изготавливает Уральский государственный технический университет, например [12]. Учитывая необходимость значительного разбавления пробы буфером, методики ДР-АЭС не позволяют контролировать многие примеси в оксидах на уровне менее $10^{-3} - 10^{-4}$ масс.%.

АЭС-анализ с возбуждением атомов в двухструйном дуговом плазматроне

ДДП – сравнительно мало распространенный источник возбуждения атомов в практике АЭС. Однако ряд характеристик делает его перспективным для анализа порошков оксидов. Далее приведены характеристики и методика анализа с ДДП из работы [13]. Благодаря высокой мощности (~10 кВт), в нем эффективно протекают процессы испарения и атомизации при анализе порошкообразных проб. Простая подготовка проб к анализу, не требующая их растворения, – достоинство ДДП-АЭС. При использовании буфера, состоящего из графитового порошка и 15 масс.% NaCl, достигается максимальное отношение интенсивностей аналитических линий к интенсивности фона для большинства элементов-примесей, и при этом подавляются матричные влияния. Смешение пробы с буфером проводят в соотношениях 1:3–1:10. Слабые матричные влияния в ДДП при анализе проб по единым ОС на основе графитового порошка позволяют меньше (по сравнению с дугой постоянного тока) разбавлять пробу буфером и достигать более низких пределов обнаружения примесей. Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке составляют $n \cdot (10^{-6} - 10^{-4})$ масс.%, в пробах – выше, соответственно коэффициенту их разбавления буфером [14]. Такие значения позволяют определять примеси в чистых оксидах [13].

Атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме (АЭС-ИСП, МС-ИСП)

В настоящее время получили широкое распространение АЭС-ИСП и МС-ИСП [10, 14–

19]. Источником возбуждения и ионизации атомов служит безэлектродный разряд, который создается в высокочастотном поле индуктора в атмосфере аргона. В условиях разряда происходит практически полная диссоциация молекул, обеспечиваются эффективное возбуждение и ионизация атомов. Разряд характеризуется высокой стабильностью, повторяемость значений аналитических сигналов достигает десятых долей процента. Имеются две разновидности спектрометров с ИСП – с атомно-эмиссионным и масс-спектральным детекторами. В первом варианте регистрируется электромагнитное излучение атомов и ионов пробы, во втором варианте в масс-спектральный детектор поступают ионы компонентов пробы. Пределы обнаружения примесей в растворе составляют: АЭС-ИСП – 10^{-7} – 10^{-9} масс.%, МС-ИСП – 10^{-10} – 10^{-12} масс.%. Уникальные характеристики МС-ИСП позволяют одновременно определять в растворах минеральных кислот до 70 элементов-примесей, за исключением газообразующих и галогенов, в широком диапазоне концентраций (до 9 порядков величины) с высокой сходимостью результатов (относительное стандартное отклонение результатов менее 0.01). Существует несколько способов ввода пробы в ИСП. Обычно применяется распыление в разряд раствора пробы. Для АЭС-ИСП допустимо содержание матричного элемента в растворе до 1–5 масс.%, для МС-ИСП – 0.01–0.1 масс.%. При растворении снимаются проблемы с неоднородностью пробы, формой нахождения примесных и матричных элементов в пробе и образцах сравнения. Приготовлением близких по составу анализируемой пробе ОС. На первый план выходят проблемы, связанные с загрязнением пробы из реактивов и других источников. Поскольку для анализа АЭС-ИСП пробу необходимо разбавить в ~100 раз, а для МС-ИСП в 1000 и более раз, чистота реактивов ограничивает пределы обнаружения распространенных примесей методом МС-ИСП в большей степени (на уровне 10^{-5} – 10^{-6} масс.% в пересчете на твердую пробу). Для интенсификации растворения и уменьшения поправки контрольного опыта целесообразно применять растворение в закрытых системах с микроволновым или резистивным нагревом [20, 21]. Используя высокочистые реактивы, специальные условия работы с чистыми веществами, современную технику растворения оксидов, можно определять методами АЭС-ИСП и МС-ИСП примеси распространенных элементов до уровня 10^{-4} – 10^{-6} масс.%, менее распространенных – до 10^{-9} масс.% в пересчете на твердую пробу.

Из кратко рассмотренных выше методов анализа в ИХВВ РАН имеются АЭС-ИСП, МС-

ИСП, АЭС-ДПТ. Ниже представлены характеристики разработанных в ИХВВ РАН методик атомно-эмиссионного анализа керамики Nd:Y₂O₃, Nd:YAG, Li:MgAl₂O₈, высокодисперсных порошков Nd:Y₂O₃, Nd:YAG, Li:MgAl₂O₈ и алколюлятов Al(*i*-PrO)₃ и MgAl₂(*i*-PrO)₈ – прекурсоров керамики, а также некоторых исходных веществ – порошков Y₂O₃ и Nd₂O₃ с целью входного контроля [23–27].

Для АЭС-ИСП-анализа пробы предварительно переводили в раствор. Использовали посуду из обочистого кварцевого стекла или перфторалкокси-сополимеров (ПФА) и очищенные дистилляцией без кипения кислоты и воду [28]. Порошки оксидов иттрия и неодима, а также объемные образцы керамики Nd:Y₂O₃ растворяли в разбавленной азотной кислоте при слабом нагревании. Аналогично растворяли Al(*i*-PrO)₃ и MgAl₂(*i*-PrO)₈, после чего проводили упаривание образовавшегося изопропилового спирта. Высокодисперсные порошки Nd:YAG растворяли в неразбавленной азотной кислоте при нагревании до ~80°C. Порошки Li:MgAl₂O₈ растворяли в неразбавленной хлористоводородной кислоте при повышенных давлениях и температуре в условиях автоклава (200°C). Объемные образцы керамики на основе Li:MgAl₂O₈ растворялись не полностью, в связи с чем их анализ осуществляли методом АЭС-ДПТ, непосредственно испаря аналитическую навеску твердой пробы из кратера графитового электрода в плазму дугового разряда.

Атомно-эмиссионные спектры алюминия, магния и иттрия в ИСП относительно просты, что позволило выбрать интенсивные аналитические линии многих примесей без существенных наложений со стороны матричных металлов при анализе порошков Y₂O₃, MgAl₂O₈, а также Al(*i*-PrO)₃ и MgAl₂(*i*-PrO)₈. В этом случае примеси в 1%-ных растворах проб определяли по градуировочным растворам без матрицы, а также методом добавок; холостой опыт готовили «на реактивах» с проведением их через все стадии пробоподготовки [23–25]. Для компенсации несpectральных матричных влияний в случае применения градуировочных растворов без матрицы использовали элементы сравнения: In, Se, Sc.

Сложность атомно-эмиссионного спектра неодима приводит к практически неизбежным спектральным наложениям линий неодима на линии определяемых примесей при анализе проб Nd:Y₂O₃, Nd:YAG и керамики на основе Nd:Y₂O₃. Разбавление растворов проб, использование элемента сравнения и метод добавок не позволяют получить правильных результатов анализа при определении содержаний примесей ниже 10^{-2} – 10^{-3} масс.%. В этом случае при анали-

зе 1%-ных растворов проб для учета и минимизации матричных помех использовали градуировочные растворы с близким составом («адекватные» градуировочные растворы) [26], а также экстракционное разделение определяемых примесей и матричных металлов (Nd, Y) [27].

Пределы обнаружения примесей Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ca, Cd, Mg, Sr, Zn и др. в порошках Y_2O_3 , Nd_2O_3 , YAG, Nd:Y $_2O_3$, Nd:YAG, Li:MgAl $_2O_8$, керамике на основе Nd:Y $_2O_3$, в Al(*i*-PrO) $_3$ и MgAl $_2$ (*i*-PrO) $_8$ составили 10^{-6} – 10^{-4} масс. %.

Для проведения прямого АЭС-ДПТ-анализа труднорастворимой керамики на основе Li:MgAl $_2O_8$ пробы механически измельчали и смешивали с графитовым порошком [25]. Спектр регистрировали на спектрографе СТЭ-1, оснащенный фотоэлектронной кассетой. С целью увеличения отношения сигнал/шум оптимизировали условия анализа: выбрана усиливающая добавка, параметры дугового разряда и регистрации излучения. В качестве ОС использовали государственные стандартные образцы состава на основе графитового порошка с добавлением чистых оксидов магния и алюминия. Разработанная методика применима как к анализу образцов керамики, так и порошков Li:MgAl $_2O_8$ – прекурсоров. Предел обнаружения примесей Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Sn и др. составил 10^{-6} – 10^{-4} масс. %.

Совместное использование методов расширяет круг определяемых примесей, позволяет контролировать правильность результатов анализа и рационально применять методы в соответствии с их сильными сторонами и возможностями.

Список литературы

1. Зверев Г.М. и др. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом. М.: Радио и связь, 1985. 144 с.
2. Yagia H et al. $Y_3Al_5O_{12}$ ceramic absorbers for the suppression of parasitic oscillation in high-power Nd:YAG lasers // J. Luminescence. 2006. V. 21. P. 88–94.
3. US Patent 6.825.144 B2, C04B_3550; C04B_35505. Translucent rare earth oxide sintered article and method for production thereof / Yagi Hideki, (Kagawa, Japan); Yanagitani Takagimi, (Kagawa, Japan); Original Assignee: Konoshima Chemical Co., Ltd. (Japan). November 30, 2004.
4. US Patent 7.597.866 B2, C04B35_50; C04B35_50. Translucent lutetium oxide sinter, and method for manufacturing same / Hosokawa Shunsuke (Mitoyo, Japan), Yagi Hideki (Mitoyo, Japan), Yanagitani Takagimi (Mitoyo, Japan); Konoshima Chemical Co., Ltd. (Japan), October 6, 2009.
5. Карпов Ю.А. Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч II. С. 3–6.
6. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч II.
7. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч II. С. 14–24.
8. Отмахов В.И., Варламова Н.В., Петрова Е.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 15–17.
9. Золотарева Н.И., Гражулене С.С. Использование углеродных нанотрубок в дуговом атомно-эмиссионном анализе в качестве спектроскопической добавки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 2. С. 14–24.
10. Сапрыкин А.И. и др. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58. № 3. С. 273–279.
11. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298–306.
12. ГСО 7751-2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-24). Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2000.
13. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 89–92.
14. Большов М.А. Некоторые современные методы инструментального элементного анализа и тенденции их развития (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 9. С. 3–13.
15. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. Перспективы аналитической атомной спектроскопии // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 322–338.
16. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высококачественных твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1106–1117.
17. Карандашев В.К. и др. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12–22.
18. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 20–26.
19. Карандашев В.К. и др. Анализ высококачественных материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч I. С. 17–30.

20. Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. Микроволновой нагрев как средство повышения эффективности аналитических операций (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 3–14.
21. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 4–11.
22. Швангирадзе Р.Р. и др. Спектральное определение микропримесей в порошковых материалах // Заводская лаборатория. 1972. № 4. С. 430–431.
23. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Анализ изопропилата алюминия, нанопорошков оксидов иттрия и неодима методом АЭС-ИСП // Журн. структурной химии. 2010. Т. 51. Приложение. С. 198–202.
24. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в изопропилате алюминия атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой // Журн. неорганических материалов. 2010. Т. 46. № 3. С. 370–374.
25. Евдокимов И.И., Лебедева Р.В., Миронова О.В., Пименов В.Г. Анализ алюмомагниевого шпинели методом атомно-эмиссионной спектроскопии плазмы индуктивно связанного и дугового разрядов // Матер. Всерос. конф. по аналитической спектроскопии с междунар. участием, Краснодар, 2012. С. 51.
26. 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.
27. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Концентрирование примесей экстракцией матрицы для АЭС-ИСП анализа оксида неодима, оксида иттрия и нанопорошка алюмоиттриевого граната, легированных неодимом // Матер. III Всерос. симп. с междунар. участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», Краснодар, 2011. С. 111.
28. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 6. С. 20–21.

DETERMINATION OF IMPURITIES IN OPTICAL CERAMICS AND ITS PRECURSORS BY ATOMIC SPECTROSCOPY METHODS

I.I. Yevdokimov, V.G. Pimenov

The characteristics of modern instrumental multielemental methods of analysis of optical ceramics and its precursors have been overviewed. These methods include: atomic-emission spectrometry with arc electrical discharge, in a two-jet arc plasmatron and in inductively coupled plasma as a source of atomization and spectra excitation, and mass-spectrometry with inductively coupled plasma as a source of ionization. The methods listed provide easy preparation of samples for analysis and low limits of detection of various impurities. The techniques of analysis of Y_2O_3 , Nd_2O_3 , YAG, Nd:YAG, Li:MgAl₂O powders, Nd:Y₂O₃ and Li:MgAl₂O₈ ceramics, and Al(iPrO)₃ и MgAl₂(iPrO)₈ with the limits of detection of impurities at the level of 10^{-6} – 10^{-4} % mass. have been described.

Keywords: optical ceramics, determination of impurities, atomic spectrometry, atomic-emission spectrometry, mass-spectrometry.