

УДК 543.42.062

**АНАЛИЗ ИЗОПРОПИЛАТА АЛЮМИНИЯ, НАНОПОРОШКОВ  
ОКСИДОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА МЕТОДОМ ИСП-АЭС**© 2010 **И.И. Евдокимов, В.Г. Пименов\****Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, Нижний Новгород**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Разработана методика определения примесей в прекурсорах оптической керамики: изо-пропилате алюминия, нанопорошках на основе оксидов иттрия и неодима (массовая доля  $Nd \leq 5\%$ ) атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. В случае изопропилата алюминия влияние матрицы компенсировано применением внутреннего стандарта —  $Bi$ . Пределы обнаружения примесей составили  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мас. %.

**Ключевые слова:** ИСП-АЭС, анализ, изопропилат алюминия, оксид иттрия, оксид неодима, определение примесей.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время интенсивно развиваются методы изготовления оптической керамики на основе нанопорошков алюмоиттриевого граната, оксидов иттрия и редкоземельных элементов. Принципиальная возможность применения керамики лимитируется чистотой используемых для ее получения соединений (суммарное содержание примесей переходных металлов не должно превышать  $10^{-4}$  мас. % [1]). Этим определяется необходимость разработки методик анализа и определения примесей в изопропилате алюминия — перспективном соединении для синтеза прекурсоров нанопорошков алюмоиттриевого граната, а также в нанопорошках оксидов иттрия и неодима — прекурсоров керамики на их основе.

Для анализа соединений алюминия, иттрия и неодима применяются различные методы в зависимости от круга контролируемых примесей, типа и степени чистоты каждого конкретного вещества, например [2—6].

Проведенный анализ литературы показал, что подходящим многоэлементным методом исследования этих объектов является ИСП-АЭС (атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой). Такой выбор прежде всего объясняется легкостью приготовления образцов сравнения, простой пробоподготовкой и достаточно низкими пределами обнаружения широкого круга примесей без концентрирования.

Цель работы — разработка методики анализа изопропилата алюминия, нанопорошков на основе оксидов иттрия и неодима (массовая доля неодима  $\leq 5\%$ ) методом ИСП-АЭС с пределами обнаружения примесей  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мас. %.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Аппаратура, реактивы, химическая посуда.** Исследования выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой серии iCAP 6000 (модель 6300 Duo) фирмы Intertech Corporation. Реактивы (вода, азотная кислота) доочищали дистилляцией без кипения. Для взвешивания образцов применяли весы "Sartorius Analytic Model A 200S". Приго-

---

\* E-mail: pim@ihps.nnov.ru

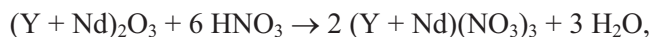
Т а б л и ц а 1

## Режим работы спектрометра iCap 6300 Duo

Время интегрирования	1-я и 2-я щели по 15 с
Время промывки	30 с
Расход плазмообразующего газа	12 л/мин
Расход вспомогательного газа	1 л/мин
Давление распылительного газа	0,2 psi (1379 Па)
Мощность разряда	1,15 кВт
Частота вращения перистальтического насоса	50 об./мин
Обзор плазмы	Аксиальный для всех линий

товление образцов сравнения, растворение проб, а также упаривание растворов проводили в одноразовых полипропиленовых пробирках объемом 10 мл, оснащенных навинчивающимися крышками.

**Пробоподготовка.** Растворение проб проводили в разбавленной азотной кислоте, основываясь на химических свойствах изопропилата алюминия и оксидов иттрия и неодима:



В случае растворения изопропилата алюминия образовавшийся изопропиловый спирт упаривали под инфракрасной лампой. Массовая доля матричных элементов в итоговых растворах составляла 0,1—1 %.

**Условия ИСП-АЭС анализа растворов.** Для работы прибора использовали особо чистый аргон по ГОСТ 10157-79 (сорт высший). Давление аргона на входе прибора составляло 6,5 бар. Параметры режима работы прибора сведены в табл. 1.

**Градуировочные зависимости.** Для построения градуировочных зависимостей применяли водные многокомпонентные растворы с известным содержанием определяемых элементов. Исходным (головным) стандартом являлся ГСО "ICP Analytical Mixture 6 Solution A, производитель "Greyhound Chromatography and Allied Chemicals" с содержанием каждого из 22 примесных элементов (Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Tl, V, Zn) 100 мкг/см<sup>3</sup> ± 0,5 %. Путем последовательного разбавления (в соответствии с паспортными рекомендациями) головного стандарта особо чистой водой готовили образцы сравнения необходимой концентрации. В качестве примера на рис. 1 приведена градуировочная зависимость для линии Mn 257,610 нм в области концентраций 0,01—10 ppm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При пробоподготовке, а также для приготовления образцов сравнения использовали воду и азотную кислоту. Поскольку реактивы берутся в значительных количествах, содержащиеся в них примеси часто определяют флуктуации сигнала контрольного опыта, пределы обнаружения примесей и точность результатов всей методики анализа. Литературные данные свидетельствуют, что метод дистилляции без кипячения является наиболее простым и эффективным для получения в лабораторных условиях воды и кислот с содержанием примесей металлов на уровне 10<sup>-7</sup>—10<sup>-9</sup> мас.% и менее [7, 8].

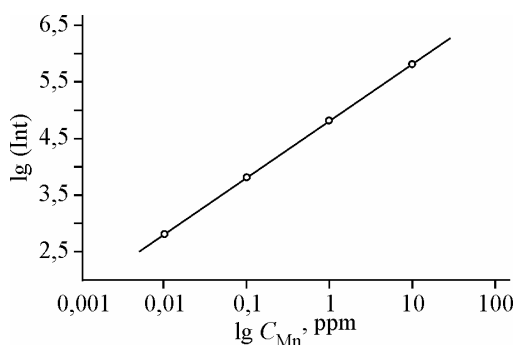


Рис. 1. Градуировочная зависимость с использованием линии Mn 257,610 нм

Достигнутая в наших условиях чистота реактивов (содержание примесей не более  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  мас.%) достаточна для проведения низкофоновой пробоподготовки.

Последовательность действий при пробоподготовке изопрропилата алюминия включала в себя:

1. Гидролиз пробы изопрропилата алюминия раствором азотной кислоты с массовой долей 10—20 %.
2. Упаривание образовавшегося по реакции гидролиза изопрропилового спирта и разложение избытка азотной кислоты.
3. Разбавление полученного раствора необходимым количеством воды.

Навеску изопрропилата алюминия помещали в полипропиленовую пробирку. Далее приливали заранее приготовленный 20%-й раствор азотной кислоты с 5—10%-м избытком от стехиометрического количества для реакции гидролиза:



Из экспериментов получено, что при данных условиях реакция гидролиза проходит достаточно спокойно и завершается за 15—30 мин. После завершения реакции образовавшийся изопрропиловый спирт упаривали под инфракрасной лампой в течение 30 мин. Этого времени достаточно для упаривания спирта и разложения остатков азотной кислоты.

Оксиды иттрия и неодима растворяли в 5%-й азотной кислоте необходимого объема. После завершения растворения объем раствора доводили 5%-й азотной кислотой до 10 мл.

Массовая доля матричных элементов в конечных растворах составляла 0,1—1 %.

Выбор условий анализа заключался в исследовании влияния на величину аналитического сигнала основных операционных параметров. Такими параметрами являются: мощность, подводимая к плазме, расход транспортирующего, вспомогательного и охлаждающего газа (аргона), высота обзора плазмы над срезом горелки, скорость подачи анализируемого раствора в распылительную камеру.

Увеличение мощности разряда, как правило, приводит к увеличению аналитических сигналов аналитов (рис. 2, *а*). Начиная с мощности в 1150 Вт изменение незначительно. Это значение и выбрано нами в качестве рабочего.

Увеличение скорости подачи пробы в пневматический распылитель приводит к монотонному увеличению аналитических сигналов аналитов (см. рис. 2, *б*). Выбранная скорость подачи раствора в пневматический распылитель составила 2 мл/мин, так как дальнейшее увеличение скорости подачи не приводит к значительному росту аналитических сигналов.

На зависимости аналитических сигналов от скорости подачи транспортирующего (он же и распылительный) газа имеются ярко выраженные максимумы. Следует отметить, что положение максимумов не зависит от матричного состава анализируемых растворов (см. рис. 2, *б*).

Для большинства элементов положение максимума соответствует давлению 0,2 psi (1 psi = 6894,757 Па); расход транспортирующего газа задается на приборе давлением на входе пневматического распылителя. Наличие этого максимума можно объяснить следующими конкурирующими процессами. При увеличении скорости распылительного потока аргона увеличивается доля мелкодисперсной фазы на выходе распылителя, но вместе с этим уменьшается время пребывания частиц (атомов, ионов) в плазме.

Скорость подачи охлаждающего газа на приборе фиксированная и составляет 12 л/мин.

Изучали влияние матрицы на результаты анализа, и было установлено, что растворы с массовой долей  $Y$  0,2 мас.% (для Al — 0,5 мас.%) являются наиболее подходящими для анализа, так как при этом достигаются требуемые пределы обнаружения примесей, а влияние матрицы незначительное. Для устранения матричных помех при анализе изопрропилата алюминия в растворы проб и образцов сравнения вводили внутренний стандарт —  $V_i$ , имеющий достаточно низкий предел обнаружения и не создающий значительных спектральных помех на выбранные аналитические линии (табл. 2).

Следует отметить, что систематическое занижение результатов анализа хорошо воспроизводится (относительное стандартное отклонение не более 10 %). Поэтому для снижения погреш-

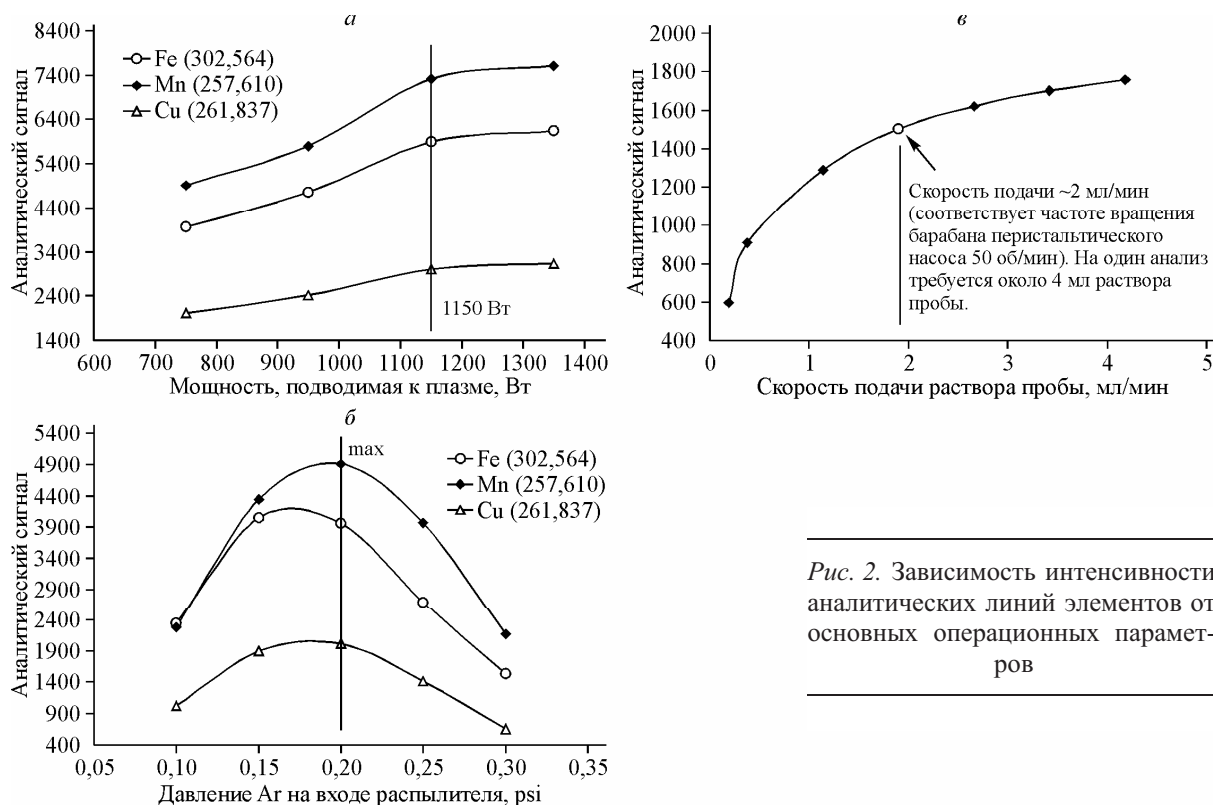


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитических линий элементов от основных операционных параметров

ности результатов определения примесей в смеси оксидов иттрия и неодима можно использовать поправочный коэффициент  $\sim 1,06$  (в зависимости от конкретной примеси).

Правильность получаемых результатов подтверждена варьированием аналитической навеской, методом "введено—найдено" (см. табл. 2 и 3), а также сопоставлением с данными дугового атомно-эмиссионного анализа. Результаты испытаний в целом указывают на отсутствие систематических отклонений.

Пределы обнаружения примесей ( $3s$ -критерий) составили  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мас.%. Пределы обнаружения некоторых примесей в оксиде иттрия выше, чем в изопропилате алюминия, что объясняется значительными спектральными наложениями со стороны иттрия на наиболее чувствительные линии определяемых примесей. Оценка доверительных границ результатов анализа показала, что погрешность определений не превышает 10 %.

Применение разработанных методик показало, что достигнутые аналитические характеристики позволяют контролировать большинство распространенных примесей в пробах до уровня  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мас.%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики определения примесей в изопропилате алюминия, а также нанопорошках на основе оксидов иттрия и неодима (массовая доля неодима  $\leq 5$  %) методом ИСП-АЭС с использованием образцов сравнения на основе бидистиллированной воды. Исследованы матричные влияния на результаты анализа. Установлено, что систематическое занижение результатов определений составляет от 5 до 20 % для растворов с массовой долей основы 0,2—1 %. Введение внутреннего стандарта (Vi) при анализе изопропилата алюминия позволило компенсировать это влияние при анализе раствора с массовой долей алюминия 0,5 %. Пределы обнаружения примесей ( $3s$ -критерий) составили  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мас.%. Относительное стандартное отклонение не более 0,05 для концентраций, в 3—5 раз превышающих пределы обнаружения примесей.

Т а б л и ц а 2

Проверка правильности результатов анализа изо-пропилата алюминия методом "введено—найдено" с применением внутренней стандартизации (массовая доля Al в анализируемом растворе 0,5 %)

Примесь	Введено*, ррт	Найдено**, ррт	Расхождение, %
Al	0,10	0,097	3
B	0,10	0,098	2
Ba	0,10	0,097	3
Be	0,10	0,100	0
Ca	0,10	0,096	4
Cd	0,10	0,103	3
Co	0,10	0,096	4
Cr	0,10	0,097	3
Cu	0,10	0,102	2
Fe	0,10	0,099	1
K	0,10	0,096	4
Mg	0,10	0,095	5
Mn	0,10	0,098	2
Na	0,10	0,104	4
Ni	0,10	0,098	2
Pb	0,10	0,099	1
Sb	0,10	0,097	3
Si	0,10	0,105	5
Sr	0,10	0,096	4
Tl	0,10	0,095	5
V	0,10	0,097	3
Zn	0,10	0,100	0

Т а б л и ц а 3

Проверка правильности результатов анализа нанопорошка оксида иттрия с массовой долей неодима ~2 % методом "введено—найдено" (массовая доля Y в анализируемом растворе 0,2 %)

Примесь	Введено*, ррт	Найдено**, ррт	Расхождение, %
Al	0,10	0,092	8
B	0,10	0,094	6
Ba	0,10	0,092	8
Be	0,10	0,097	3
Ca	0,10	0,092	8
Cd	0,10	0,095	5
Co	0,10	0,095	5
Cr	0,10	0,094	6
Cu	0,10	0,095	5
Fe	0,10	0,093	7
K	0,10	0,091	9
Mg	0,10	0,092	8
Mn	0,10	0,093	7
Na	0,10	0,092	8
Ni	0,10	0,095	5
Pb	0,10	0,096	4
Sb	0,10	0,093	7
Si	0,10	0,096	4
Sr	0,10	0,093	7
Tl	0,10	0,095	5
V	0,10	0,095	5
Zn	0,10	0,097	3

\* Погрешность введения добавки не превышает 0,02.

\*\* Относительное стандартное отклонение найденной величины добавки не превышает 0,02 (10 параллельных измерений).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xia Li, Qiang Li, Yang Wang et al. // Optical Materials. – 2007. – N 29. – P. 528 – 531.
2. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелтакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. – Новосибирск: Наука, 1980.
3. Вахобова Р.У., Колотов В.П., Кормилицын Д.В. и др. Анализ алюминия особой чистоты. Методы анализа высокочистых веществ / Ред. Ю.А. Карпова. – М.: Наука, 1987. – С. 260 – 279.
4. Красильщик В.З., Сухановская А.И., Воронина Г.А. и др. // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44, № 10. – С. 1878 – 1884.
5. Marathe Sh.M., Biswas S.S., Patihand P.B., Murty P.S. // Mikrochim. Acta. – 1992. – N 109. – P. 261 – 268.
6. Слюсарева Р.Л., Кондратьева Л.И., Пейзулаев Ш.И. // Завод. лаб. – 1965. – № 5. – С. 557 – 559.
7. Moody J.R. // Talanta. – 1982. – 29, N 11A. – P. 1003 – 1010.
8. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. // Завод. лаб. – 1984. – 50, № 6. – С. 20 – 21.