

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI Y, Al, Nd ORAZ ZANIECZYSZCZEŃ W PRÓBKACH $Y_4Al_2O_9$ (YAM) NIEDOMIESZKOWANYCH I DOMIESZKOWANYCH NEODYMEM

Joanna Harasimowicz-Siemko, Agata Karaś, Wanda Sokołowska, Danuta Dąbrowska

**Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: joanna.harasimowicz@itme.edu.pl; e-mail: agata.karas@itme.edu.pl;
e-mail: wanda.sokolowska@itme.edu.pl**

Celem niniejszej pracy było oznaczenie głównych pierwiastków (Y, Al, Nd) kryształów YAM niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem oraz zanieczyszczeń śladowych.

Pierwszym etapem pracy było dobranie odpowiednich warunków pracy urządzenia do mikrofalowego roztwarzania w celu przeprowadzenia próbek do fazy ciekłej. Następnie wykonano

analizę jakościową i ilościową z wykorzystaniem spektrografu emisyjnego w celu określenia poziomu zanieczyszczeń. Oznaczono za pomocą FAAS Al i Nd przy zastosowaniu 0,1% chlorku cezu (bufor jonizacyjny) i 0,2% chlorku lantanu (bufor chemiczny) oraz oznaczono itr za pomocą ICP-OES.

Słowa kluczowe: YAM, Y, Al, Nd, oznaczanie zanieczyszczeń, FAAS, ICP-OES, spektrografia, spektrofotometria UV-VIS

The determination of Y, Al, Nd and impurities in $Y_4Al_2O_9$ (YAM) undoped and neodymium-doped samples

The purpose of this study was to determine both the major elements (Y, Al, Nd) of YAM crystals, undoped and doped with neodymium, and impurities. The first stage of the study was the selection of conditions appropriate for microwave digestion in order to transfer the samples to the liquid phase. Then, the qualitative and semiquantitative analysis of the samples using emission spectrography was performed with a view to identifying the level of impurities. The concentration of aluminium and neodymium in YAM samples was determined by FAAS, using 0.1% of cesium chloride (ionization buffer) and 0.2% of lanthanum chloride (chemical buffer). The concentration of yttrium was measured by the ICP-OES method.

Keywords: YAM, Y, Al, Nd, determination of impurities, FAAS, ICP-OES, UV-VIS spectrophotometre, spectrograph.

1. WSTĘP

Kryształy $Y_4Al_2O_9$ (YAM) to jednoskośna faza itrowo-glinowa mająca zastosowanie w elektronice i optoelektronice. Kryształy YAM-u domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich ze względu na posiadane własności optyczne, mogą być wykorzystane jako elementy czynne w laserach. Wpływ na własności optyczne nanoproszków posiadają zanieczyszczenia pojawiające się w trakcie ich otrzymywania. Analizie zostały poddane próbki YAM – u, niedomieszkowane i domieszkowane neodymem (1%), uzyskane trzema metodami:

1. zol-żel: niedomieszkowane (N251) i domieszkowane neodymem (N252),
2. z fazy stałej: niedomieszkowane (N263) i domieszkowane neodymem (N264),
3. spaleniowej: niedomieszkowane (YAM-1) i domieszkowane neodymem (YAM-2).

Analiza chemiczna miała za zadanie określenie poziomu zanieczyszczeń YAM-u następującymi pierwiastkami: Fe, Ca, Pb, Si, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb oraz oznaczenie podstawowego składu chemicznego (Y, Al, Nd). Praca podzielona została na trzy etapy:

- przeprowadzenie próbek do fazy ciekłej (roztworzenie),
- analizę zanieczyszczeń,
- oznaczanie składu podstawowego.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Ze względu na szerokie spektrum oznaczenia, zarówno pod kątem pierwiastkowym jak i stężenia oznaczanych pierwiastków (zanieczyszczenia na poziomie ppm czyli 10 - 4 % lub mniejszym, a pierwiastki główne na poziomie kilkudziesięciu procent wagowych dla itru, kilku procent wagowych dla glinu do ~ 1 procenta dla neodymu), wykorzystano w tej pracy zarówno metody klasyczne, jak i instrumentalne, takie jak [10]:

- Atomową Spektrometrię Absorpcyjną z atomizacją w płomieniu (FAAS),
- Atomową Spektrometrię Emisyjną z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES),
- Spektrofotometria UV-VIS,
- Spektrografia Emisyjna (AES).

Wszystkie wymienione powyżej techniki, z wyjątkiem Spektrografii Emisyjnej, są technikami roztworowymi i wzorcowymi, tzn. wymagają przeprowadzenia próbki do roztworu oraz obecności materiałów wzorcowych. Ponieważ badane materiały to ciała stałe ważnym etapem analizy było opracowanie metody ich roztwarzania.

2.1. Ustalenie warunków roztwarzania nanoproszków itrowo-glinowych niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem

Bezpośrednie próby roztwarzania próbek (grafitowe urządzenie grzewcze pod ciśnieniem atmosferycznym) w kwasach mineralnych i ich mieszaninach nie dały pozytywnych rezultatów.

Zdecydowano się więc na rozpuszczenie próbek w kwasie solnym w wysokociśnieniowym urządzeniu mikrofalowym MARS 5 PLUS firmy Candela. W rezultacie przeprowadzonych prób ustalono warunki roztwarzania (Diagram 1): temperatura 200°C, ciśnienie nominalne 800 psi, oraz przechowywania rozpuszczonych próbek.

Próbki wraz z kwasem solnym rozgrzewano w wysokociśnieniowych naczyniach teflonowych przez 10 min do temperatury 200°C (w zależności od wielkości próbki, ustala się ciśnienie – w tym przypadku 400 psi). Temperaturę utrzymywano przez 30 min, następnie przebiegało chłodzenie próbek – ~ 10 min.

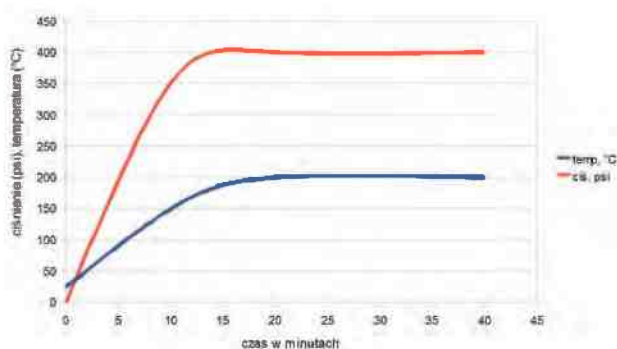


Diagram 1. Program temperaturowo-ciśnieniowy prowadzenia procesu roztwarzania próbek.

Diagram 1. Temperature – pressure programme for conducting the process of dissolution of the samples.

2.1. Oznaczanie zanieczyszczeń nanoproszków itrowo-glinowych niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem

Do wstępnego, jakościowego oznaczenia zanieczyszczeń, wykorzystano spektrografemisyjny Zeiss Q - 24, pozwalający uzyskać informacje odnośnie całego spektrum pierwiastkowego analizowanego materiału. Metoda ta polega na wzbudzeniu próbki stałej z krateru elektrody węglowej w 10 A łuku prądu zmiennego, z rejestracją widma w spektrografie przyzmatycznym z detekcją na szklanej płycie fotograficznej.

Analizując próbkę stałą unika się dodatkowego zanieczyszczenia i rozcieńczenia próbki podczas jej roztwarzania, a w związku z tym pogorszenia granicy oznaczalności. Niestety jest to metoda półilościowa, co oznacza, że można określić jedynie w przybliżeniu poziom stężenia zarejestrowanych pierwiastków lub podać granicę poniżej której nie będzie dało się ich oznaczyć.

Tak więc w przypadku interesujących nas pierwiastków ziem rzadkich oraz Ca, Fe i Pb można powiedzieć, że nie zostały one wykryte metodą spektrograficzną, a więc ich stężenie jest poniżej 1 ppm (< 10 - 4%). Zarejestrowano natomiast ślady krzemu (Si), który oznaczono metodą spektrofotometryczną.

Dodatkowo analiza spektrograficzna wykazała, że próbka N263 zawiera śladowe zanieczyszczenia molibdenem i manganem. Spowodowane jest to zapewne zanieczyszczeniem pochodzącym od urządzenia do wytwarzania pastylek.

Badanie stężenia zanieczyszczeń metodami rozтворowymi wykazało, że są one na poziomie ślepej próby (prawdopodobnie pochodzą od rozpuszczalników użytych do roztwarzania próbki).

W przypadku krzemu przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS S-1000

PC firmy SECOMAM. W oznaczeniach wykorzystano reakcję monomerycznego kwasu krzemowego z kwasem molibdenowym. Powstały w tej reakcji kwas molibdenokrzemowy przechodzi, pod wpływem odpowiednich reduktorów, w intensywnie zabarwiony błękit krzemomolibdenowy. Jest to podstawa czulej metody oznaczania krzemu (Si) przy długości fali 812 nm (6). Granica oznaczalności tej metody wynosi 0,94 ppm czyli $9,4 \cdot 10^{-5}\%$.

W Tab. 1 zestawiono wyniki zawartości zanieczyszczeń w analizowanych próbkach [10].

Tabela 1. Zawartości zanieczyszczeń w próbkach YAM-u.
Table 1. Concentration of impurities in YAM samples.

Pierwiastek	Metoda	Próbka	Stężenie
Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Ca, Fe, Pb	Spektrograficzna ICP-OES AAS	N251, N252, N263, N264 YAM-1, YAM-2	< 10-4%
Si	Spektrofotometryczna UV-VIS	N251, N252	0,00025%
		N263	0,00025%
		N264	0,00015%
		YAM-1, YAM-2	0,00010%

W metodzie zol-żel otrzymywania YAM-ów istotnym czynnikiem jest woda użyta w trakcie ich uzyskiwania, dlatego też poddano ją wstępnej analizie na obecność takich pierwiastków jak: Ca, Pb, Si, Cr, Ni, Mn, Fe i Cu. W wyniku badania nie stwierdzono obecności tych pierwiastków, czyli ich zawartość kształtowała się na poziomie < 5 ppb, czyli < $5 \cdot 10^{-7}\%$. Wynika z tego, że woda użyta do otrzymywania nanoproszków nie wprowadza dodatkowych zanieczyszczeń.

2.3. Oznaczenie składu podstawowego nanoproszków itrowo-glinowych niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem

Skład podstawowy stanowią pierwiastki tworzące kryształ, których zawartość kształtuje się na poziomie kilkudziesięciu (Y), kilkunastu (Al) lub kilku (Nd) procent. Takie stężenia należałoby analizować metodami klasycznymi [4 - 5], czyli metodą wagową lub miareczkową. Znane metody oznaczenia glinu czy itru wymagają oddzielenia od siebie tych pierwiastków, gdyż w przeciwnym wypadku następuje współstrącenie. Wykorzystuje się przy tym różnice we właściwościach pierwiastków. Glin, jak wiadomo, jest pierwiastkiem amfoterycznym, natomiast itr nie. Różnicy tych właściwości obu pierwiastków

nie udało się wykorzystać, ponieważ część glinu pozostawała związana z itrem i nie można jej było przeprowadzić do roztworu, nawet traktując strącone wodorotlenki glinu i itru czystym amoniakiem (wodorotlenek glinu powinien się rozpuścić). Zawsze pewna część glinu nie przechodziła do roztworu. Trudności z oddzieleniem itru od glinu uniemożliwiły oznaczenie tych pierwiastków metodami klasycznymi. Z tego względu jedyną możliwością ich oznaczenia pozostała analiza instrumentalna. Jest to o tyle mniej korzystne, że niepewność metod klasycznych jest mała, rzędu ~ 1%, natomiast w przypadku metod instrumentalnych jest ona dużo wyższa. Wynika to z niepewności samego pomiaru, który wynosi kilka procent, ale również z niepewności wynikających z przygotowania i rozcieńczenia próbki. Szczególnie ma to znaczenie przy oznaczaniu itru, którego zawartość w próbce wynosi powyżej 60%. Oznaczenie glinu i neodymu wykonano z wykorzystaniem techniki FAAS, natomiast zawartość itru oznaczono przy użyciu techniki ICP-OES.

Aby oznaczyć ilościowo skład podstawowy (Y, Al, Nd) próbek YAM-u przeprowadzono wiele prób w celu dobrania parametrów analizy takich jak:

- rozcieńczenie próbki,
- rodzaj i stężenie kwasu [1, 7],
- stężenie i rodzaj buforów chemicznych i jonizacyjnych [1, 3c, 7],
- parametry pracy urządzeń pomiarowych [1, 8 - 9].

W celu eliminacji niekorzystnych wpływów na jakość analizy, dobór tych parametrów jest bardzo istotny [1 - 3]. Ich optymalizacja wpłynęła na stabilność i większą powtarzalność otrzymywanych wyników oraz czułość analizy.

W wyniku podjętych prób ustalono, że Nd i Al w próbkach oznaczane będą w 4,4% kwasie solnym z dodatkiem 0,1% (m/v) chlorku cezu (bufor jonizacyjny) i 0,2% (m/v) chlorku lantanu (bufor chemiczny). Zbadano wzajemny wpływ pierwiastków w próbce. Analizowano roztwory wzorcowe badanego pierwiastka bez i z odpowiednim dodatkiem pierwiastka matrycy, a następnie porównywano wyniki. Okazało się, że brak jest wzajemnych wpływów. Dodatkowo poprawność metody sprawdzono stosując metodę dodatku wzorca oznaczanego pierwiastka do badanej próbki. Jest to metoda stosowana w analizie instrumentalnej w celu sprawdzenia wpływu matrycy na analit. Stwierdzono również brak wzajemnych wpływów pierwiastków matrycy i domieszek. Uzyskane wyniki mieszczą się w granicach niepewności metody. W przypadku oznaczania zawartości itru przygotowano wzorce odpowiadające składowi analizowanej próbki, eliminując w ten sposób ewentualny wpływ matrycy.

2.4. Statystyczna ocena uzyskanych wyników (n = > 6, P = 95%)

W Tab. 2 zestawiono otrzymane wyniki wraz z ich oceną statystyczną [10].

Obliczono średnią arytmetyczną \bar{x} , odchylenie standardowe s , względne odchylenie standardowe RSD i przedział ufności Δx :

\bar{x} - średnia z n oznaczeń $\bar{x} = \sum x_i / n$,

s - odchylenie standardowe $s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / n - 1}$,

Δx - przedział ufności przyjęty jako dwukrotne odchylenie standardowe $2s$ (dla $n-1$ stopni swobody i poziomu prawdopodobieństwa 95%),

RSD - względne odchylenie standardowe w % RSD = $s \cdot 100 / \bar{x}$.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń Y, Al i Nd w próbkach YAM-ów.

Table 2. Results of the measurement of the concentration of Y, Al and Nd in YAM samples.

Próbka	Pierwiastek	Metoda	\bar{x} (% wag.)	s (% wag.)	$\bar{x} \pm \Delta x$ (% wag.)	RSD (%)
N 251	Al	FAAS	9,97	0,28	9,97 ± 0,56	2,85
	Y	ICP-OES	64,69	1,31	64,69 ± 2,62	2,02
N 252	Al	FAAS	9,94	0,29	9,94 ± 0,58	2,88
	Y	ICP-OES	62,25	1,40	62,25 ± 2,80	2,24
	Nd	FAAS	0,99	0,05	0,99 ± 0,10	4,64
N 263	Al	FAAS	9,88	0,32	9,88 ± 0,64	3,26
	Y	ICP-OES	65,21	0,72	65,21 ± 1,44	1,10
N 264	Al	FAAS	9,54	0,32	9,54 ± 0,64	3,33
	Y	ICP-OES	64,65	0,60	64,65 ± 1,20	0,93
	Nd	ICP-OES	0,95	0,05	0,95 ± 0,10	5,26
YAM 1	Al	FAAS	9,87	0,31	9,87 ± 0,62	3,12
	Y	ICP-OES	65,14	0,74	65,14 ± 1,48	1,14
YAM 2	Al	FAAS	9,24	0,38	9,24 ± 0,76	4,11
	Y	ICP-OES	65,10	1,00	65,10 ± 2,00	1,53
	Nd	ICP-OES	1,10	0,025	1,10 ± 0,05	2,27

3. PODSUMOWANIE

Teoretyczne stężenie itru i glinu w kryształach YAM-u niedomieszkowanego wynosi odpowiednio: 64,2% i 9,75%, zaś w YAM-ach domieszkowanych neodymem odpowiednio: 63,4% i 9,71%.

W analizowanych próbkach oznaczone stężenie zarówno itru (oprócz próbki N252) jak i glinu (z wyjątkiem pr.: N264 i YAM-2) jest wyższe niż teoretyczne, ale nie przekracza 2,5% wartości teoretycznej i mieści się w niepewności metody (Diagramy 2 3).

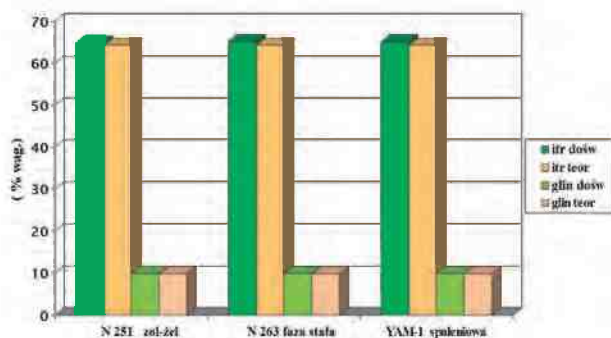


Diagram 2. Porównanie oznaczonych zawartości pierwiastków głównych z założeniami teoretycznymi w próbkach YAM niedomieszkowanych neodymem.

Diagram 2. Comparison of the identified content of the major elements with their assumed values for undoped YAM samples.

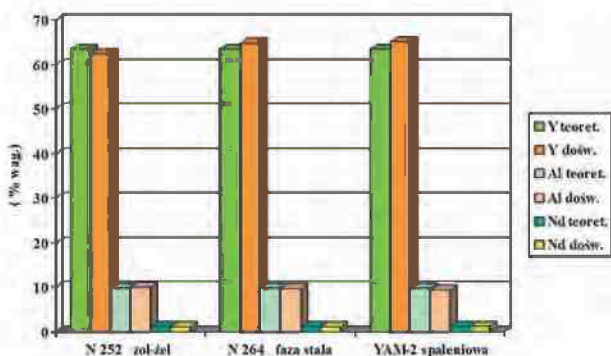


Diagram 3. Porównanie oznaczonych zawartości pierwiastków głównych z założeniami teoretycznymi w próbkach YAM domieszkowanych neodymem.

Diagram 3. Comparison of the identified content of the major elements with their assumed values in YAM samples doped with neodymium.

Jak widać wyższe stężenia zarówno itru jak i glinu dotyczą próbek YAM - u niedomieszkowanego. W przypadku próbek YAM-u domieszkowanego neodymem mamy sytuację odmienną. Próbki N264 oraz YAM - 2 mają wyższe (od teoretycznego) stężenie itru zaś niższe glinu, a próbka N252 odwrotnie. Stężenie neodymu jest za to niższe w próbce N264,

przy czym należy zwrócić uwagę, że mieści się w granicach niepewności metody.

Teoretyczny stosunek molowy glinu do itru w kryształach YAM-u niedomieszkowanego wynosi 1:2, zaś w kryształach domieszkowanych neodymem 1:1,98. W Tab. 3 zestawiono oznaczone stosunki glinu do itru w analizowanych próbkach.

Tabela 3. Stosunek molowy Al : Y w próbkach YAM-u.
Table 3. Molar ratio of Al : Y in YAM samples.

Kryształy niedomieszkowane		Kryształy domieszkowane	
Próbka	Al : Y	Próbka	Al : Y
N 251	1 : 1,97	N 252	1 : 1,90
N 263	1 : 2,00	N 264	1 : 2,06
YAM 1	1 : 2,00	YAM-2	1 : 2,14

Otrzymane kryształy $Y_4Al_2O_9$ niedomieszkowane neodymem posiadają skład wynikający ze stechiometrii reakcji. W przypadku $Y_4Al_2O_9$ domieszkowanego Nd stosunek glinu do itru odbiega od założeń teoretycznych. Prawdopodobnie spowodowane jest to zachowaniem neodymu, który nie zawsze wbudowuje się w takiej samej ilości.

W przypadku syntezy z fazy stałej do próbek dostawały się znaczne ilości molibdenu i manganu, pochodzące z elementów prasy do zaciskania pastylek. Natomiast w metodzie spalenkowej nie zawsze otrzymywano YAM-y o pożądanym składzie pierwiastkowym.

Biorąc pod uwagę poziom zanieczyszczeń w analizowanych próbkach oraz powtarzalność procesu syntezy, najlepszą metodą otrzymywania nanoproszków YAM, jest metoda zol-żel. Dodatkowo, w próbkach domieszkowanych neodymem, otrzymywanych tą metodą, zawartość domieszki jest najbliższa założonej wielkości. Pomimo, iż stosunek molowy glinu do itru w próbkach N251 i N252 nie jest taki, jak wynika to ze stechiometrii reakcji, mieści się w granicach niepewności metody.

LITERATURA

- [1] Reis P. A., Valente L. M. P., Almeida C. M. R.: A fast and simple methodology for determination of yttrium as an inert marker in digestibility studies. *Food Chemistry*, 108, (2008) 1094-1098
- [2] Otoshi T., Izumikawa Y., Ino Osamu: Determination of aluminum in high-concentration aerosol collected on quartz fiber by instrumental neutron activation analysis and atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, June, 9, (1993)

- [3] Bencs L., Horvath V., Varga I., Beregi E., Kantor T.: Analysis of yttrium aluminium borate crystals by solution-based methods: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 1851-1859
- [4] Busiew A. I., Tipcowa W. G., Iwanow W. M.: Chemia analityczna pierwiastków ziem rzadkich, WNT, 1982
- [5] Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna, PWN 1965
- [6] Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, WNT 1979
- [7] Kohei Ametani: AAS determination of rare earths (Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) in single crystals of magnetic garnets and sulfides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47, (9), 2238-2241
- [8] GBC Scientific Application Notes: Determination of aluminium, iron and silicon in rock samples
- [9] GBC Scientific Application Notes: The measurements of Fe, Al, Ca and Mg in FeSi and FeSiMg samples by FAAS
- [10] Sprawozdanie ITME 2009