

### ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ

Т.Я. Гусельникова, А.Р. Цыганкова

Научный руководитель: к.х.н. А.Р. Цыганкова

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: [alphiya@niic.nsc.ru](mailto:alphiya@niic.nsc.ru)

### ISP-AES ANALYSIS OF HIGH-PURITY LITHIUM CARBONATE

T.Ya. Gusel'nikova, A.R. Tsygankova

Scientific Supervisor: Phd A.R. Tsygankova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave, 630090

E-mail: [alphiya@niic.nsc.ru](mailto:alphiya@niic.nsc.ru)

**Abstract.** *The techniques of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES) for quantitative determination impurities in lithium carbonates are developed. Analytical lines for lithium-matrix (57 trace elements) are selected. Matrix interferences caused by the presence of lithium in the solutions are studied. The optimal concentrations of matrix are determined. The optimal power of the inductively coupled plasma are determined. LODs for trace elements are in the range from  $n \times 10^{-8}$  to  $n \times 10^{-4}$  wt %; RSD < 20%. The accuracy of the results is confirmed by the method of "introduced-found." The developed techniques are express, simple, and can determine a broad range of trace elements.*

**Введение.** Карбонат лития широко используют в качестве прекурсора в производстве оксидных монокристаллов, например,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , функциональные материалы (ФМ) подобного состава используют как сцинтилляторы, криогенные болометры и др. В Институте неорганической химии СО РАН им А.В. Николаева ведут работы по выращиванию указанных функциональных материалов, а также проводят предварительную очистку всех прекурсоров, в том числе карбоната лития. Важными технологическими примесями являются переходные d-металлы (обуславливают цветность конечного продукта – монокристаллов), Ca и Si – примеси могут влиять на формирования отдельных блоков в монокристалле, K и U – примеси, оказывающие влияние на радиационную стойкость. Уровень содержания указанных примесей не должен превышать  $n \cdot 10^{-5}$  мас.

Очевидно, что для эффективного и экспрессного аналитического контроля чистоты исходных прекурсоров целесообразно использование методов, обеспечивающих одновременное определение широкого списка примесей на низком уровне концентраций. К таковым можно отнести метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной (ИСП-АЭС). Метод характеризуется низкими пределами обнаружения и широким динамическим диапазоном.

В настоящее время официальными документами, регламентирующими содержание примесей в карбонате лития являются методики ГОСТ [1, 2]. Методики разработаны в конце прошлого столетия и позволяют атомно-эмиссионное спектральное определение Al, Ba, Fe, Mg, Mn, Si; атомно-абсорбционное спектральное определение Ca, K, Na с пределами определения от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  % мас., такие

метрологические характеристики не соответствуют современным требованиям, предъявляемым к уровню содержания примесей в ФМ. Это обуславливает актуальность разработки более эффективных методик с использованием современного оборудования.

**Материалы и методы исследования.** Работа выполнена на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 фирмы Thermo Scientific с аксиальным и радиальным обзором плазмы, работающий в диапазоне длин волн 166-847 нм. В работе использовали ~14 М HNO<sub>3</sub>, очищенную суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone), и воду с сопротивлением не менее 18.2 МОм (Direct-Q3, Millipore). Для приготовления образцов сравнения (ОС) использовали многоэлементные стандарты фирмы “Скат” (Новосибирск) на основе очищенных разбавленных растворов соляной и азотной кислот.

**Результаты и их обсуждение.** В ходе предварительных исследований была выбрана мощность, подводимая к индуктивно-связанной плазме и оптимальная концентрация основного компонента в выбранных условиях. При выборе оптимально-компромиссной мощности ИСП в качестве критерия использовали суммарную энергию возбуждения спектральных линий элементов-примесей. Мощность ИСП изменяли в диапазоне от 750 до 1350 W (с шагом 150 W). На рисунке 1 приведены зависимости для спектральных линий Ag 328,068 нм, Cr 205,562 нм, Na 588,995 нм, Pb 220,353 нм, суммарная энергия возбуждения для них – 3,78, 12,794, 2,11, и 7,37 эВ, соответственно. Для удобства восприятия по оси ординат отложено отношение интенсивности сигнала аналитической линии (АЛ) к значению сигнала фона на месте АЛ ( $I^{АЛ}/I_{фон}^{АЛ} = I_{отн}$ ) для текущего значения мощности к максимальному значению  $I_{отн}$ . Из рисунка видно, что для АЛ Ag и Na максимально значение  $I_{отн}$  при мощности 750 W, тогда как для АЛ Cr и Pb – 1050 W. Влияние мощности ИСП было изучено для 154 наиболее интенсивных спектральных линий элементов-примесей. Установлено, что для спектральных линий с энергией возбуждения менее 4,5 эВ (атомные линии) значение  $I_{отн}$  максимально при мощности 750 W, тогда как для линий с энергией возбуждения более 4,5 эВ значение  $I_{отн}$  максимально при мощности 1050 W. Следует отметить, что рекомендованная производителем мощность ИСП для анализа водных растворов – 1150 W.

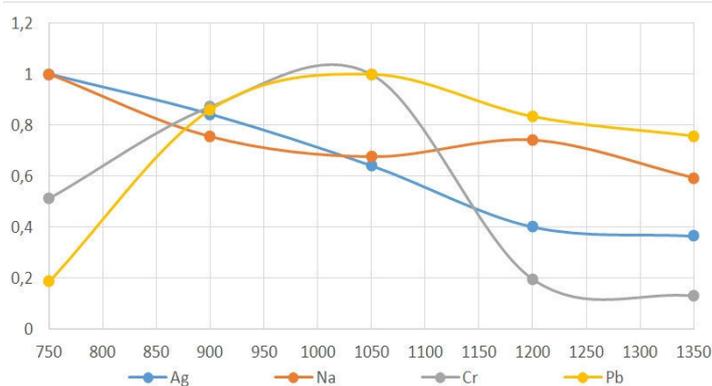


Рис. 1. Зависимость  $I_{отн}$  для разных АЛ от мощности, подводимой к ИСП

от 10 до 50 мг/мл. Установлено, что в уже присутствии 10 мг/мл лития существенно возрастает интенсивность фонового сигнала  $I_{фон}$ , при этом возрастание  $I_{фон}$  в коротковолновой области больше чем в длинноволновой в 2-10 раз. Для большинства АЛ элементов-примесей наблюдается депрессирующее влияние (в 1,5-20 раз относительно сигнала аналита в водном растворе), усиление сигнала зафиксировано для большинства атомных АЛ, например, Ag, Ca, K, Na (в 2-8 раз). На рисунке 2 приведены зависимости

Известно, что эмиссионный спектр лития и соединений на его основе имеет малое количество спектральных линий, однако этот элемент относится к числу легкоионизируемых, что может существенно менять интенсивность спектральных линий в его присутствии. При выборе оптимальной концентрации основного компонента содержание лития в растворе изменяли в диапазоне

интенсивности АЛ Cd 228,802 нм и К 769,897 нм (относительно сигнала аналита в водном растворе) от содержания основного компонента для разных мощностей плазмы, интересно, что при изменении мощности может меняться как положение кривой (Cd 228,802 нм), так и угол наклона (К 769,897 нм).

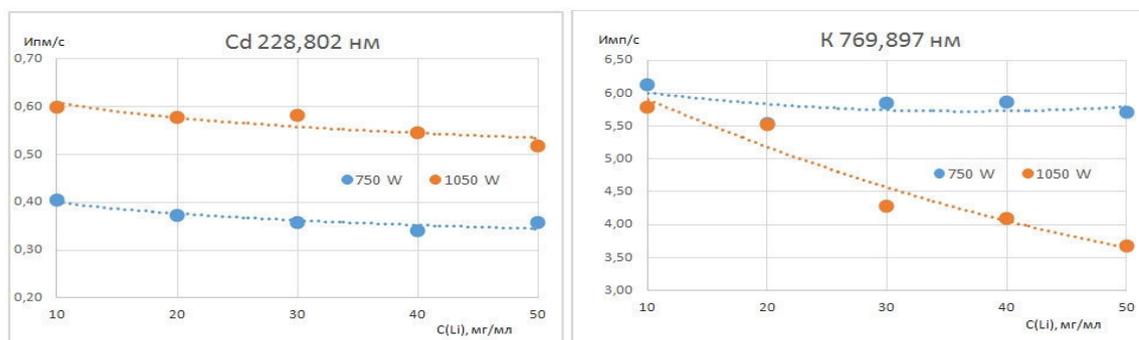


Рис.2 Влияние разного содержания лития на интенсивности АЛ аналитов

Таким образом, уже 10 мг/мл лития в растворе существенно влияет на интенсивность АЛ, что затрудняет использование водных ОС, поэтому при анализе карбоната лития целесообразно использовать ОС, состав которых близок к составу растворов анализируемых проб, т.е. адекватные ОС.

Пределы обнаружения ПО оценивали по  $3s$ -критерию, где  $s$  – это СКО фона в месте АЛ элемента-примеси в присутствии 10 мг/мл лития. Для всех АЛ оценку ПО проводили при двух выбранных мощностях плазмы – 750 и 1050 W. Сравнение полученных ПО для двух мощностей дополнительно подтвердило правильность использованного критерия – 4,5 эВ.

ПО оценены для 57 аналитов (для 154 аналитических линий): Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr. ПО находятся в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  % мас., для большинства примесей ПО находятся в интервале от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  % мас. Проверку правильности проводили экспериментом «введено-найдено» и сравнением с независимыми методами.

**Выводы.** По сравнению с методиками ГОСТ [1, 2] предлагаемая нами методика позволяет определять существенно более широкий список определяемых элементов, ПО при этом в среднем на 1,5-2 порядка ниже. Следует отметить, что ИСП-АЭС методика анализа карбоната лития позволяет одновременно определять важные технологические примеси – все переходные d-металлы; распространённые примеси – Ca, Na, Mg, Si, в том числе примесь K, которая может влиять на радиационную стойкость монокристаллов; также методика позволяет определять 14 лантаноидов, Sc и Y. Разработанная ИСП-АЭС методика анализа карбоната лития характеризуется высокой эффективностью и экспрессностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8775.3-87 Литий. Метод определения магния, марганца, железа, алюминия, кремния, бария, М: Изд. стандартов, 1987. С. 1–10.
2. ГОСТ 8775.2-87 Литий. Метод определения натрия, калия и кальция. М: Изд. стандартов, 1987. С. 1–5.