

УДК 543.61 : 543.423.1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ Се В МОНОКРИСТАЛЛАХ $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2008 К. Н. Беликов¹

Изучены условия атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения содержания церия в монокристаллах $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$. Обнаружен усиливающий эффект легкоионизируемых атомов Cs на аналитический сигнал Се. Выбраны условия измерений, позволяющие минимизировать случайную погрешность анализа. Предложена методика определения содержания церия в диапазоне 0.2...10 мас. % с относительным стандартным отклонением не более 0.02. Правильность метода подтверждена сравнением с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

Монокристаллические материалы для детектирования γ -фотонов и нейтронов известны десятки лет. Наряду с требованиями высокого световыхода и малых времен затухания люминесценции (десятки наносекунд), немаловажными являются также физические свойства таких материалов, определяющие процесс их получения и условия использования. В последние годы активизировались исследования новых сцинтилляторов на основе галогенидов, активированных церием (III). Особенности механизма переноса энергии к Ce^{3+} центрам свечения и последующей излучательной релаксации описаны в [1-2]. В общем случае ионы Ce^{3+} являются эффективным допантом, т.к. обеспечивают высокий световыход и малое время затухания люминесценции. И хотя в целом природа свечения известна, предсказать, в какой матрице свечение будет наиболее эффективным, пока невозможно, и все известные данные опираются на экспериментальные исследования. При этом конечный результат зависит не только от концентрации активатора Ce^{3+} , но и от положения иона в кристаллической решетке. Среди исследуемых галогидных систем интересными представляются литий- и гадолинийсодержащие материалы [3-5], обладающие высоким эффективным сечением захвата нейтронов.

Важность наличия методики определения содержания активатора (Се) в новых монокристаллах обусловлена необходимостью изучения условий вхождения этого допанта в систему для отработки технологии получения монокристаллов с заданными сцинтилляционными параметрами. Обычно концентрацию Се в получаемых методом Бриджмена [6] кристаллах $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$ оценивают по введенному количеству безводного $CeCl_3$. Однако этот способ не является количественным, т.к. содержание церия в монокристаллах зависит от условий допирования, что обуславливает различную степень вхождения активатора. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о методах количественного определения церия в системе $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$. Для решения этой задачи в работе использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [7-8]. В качестве метода сравнения использовали рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. Используемые в работе реактивы имели квалификацию «хч» и «осч». Оксиды гадолиния и церия, а также хлорид цезия и церия имели квалификацию «осч». Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Раствор с концентрацией Се 3.0 г/дм³ готовили из $CeCl_3$ растворением в воде. Точную концентрацию ионов церия устанавливали комплексонометрическим титрованием трилоном Б [10].

Аппаратура. В работе использовали сканирующий атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantage (Thermo Jarrell Ash, США). Спектрометр имеет аксиальное расположение горелки, высокочастотный генератор (27 МГц) с максимальной рабочей мощностью 1350 Вт, монохроматор Эберта с двумя областями – 2400 штр/мм и 1200 штр/мм и два ФЭУ. Скорость подачи раствора составляла 1.85 см³/мин.

¹ НТК «Институт монокристаллов» Национальной академии наук Украины, 61000 Украина, Харьков, просп. Ленина, 60

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на кристалл-дифракционном спектрометре VRA-30 (Карл-Цейс, Иена, Германия). При подготовке проб к РФА использовали муфельную печь КО-14.

Подготовка проб к рентгенофлуоресцентному анализу. Известно, что одной из лучших форм излучателей при рентгенофлуоресцентном анализе элементов основы является стекло [11], получаемое при сплавлении анализируемого вещества с подходящим флюсом и дальнейшим формовании расплава. Эта процедура обеспечивает гомогенизацию пробы, снижение матричных эффектов, а также получение излучателя с хорошим качеством поверхности. В качестве флюса чаще всего используют бораты с различными добавками [12]. Однако излучатели на их основе имеют ряд существенных недостатков: они хрупки, склонны к растрескиванию и гигроскопичны. Для снятия термоупругих напряжений необходимо подогреть формообразователь и постепенно снижать температуру. Расплавы имеют высокое поверхностное натяжение и большую вязкость, что затрудняет переведение их в формообразователь. Часто нужна дополнительная механическая обработка поверхности излучателей.

В данной работе в качестве флюса был выбран метафосфат лития [13]. Излучатели на его основе лишены недостатков, свойственных боратым плавням, однако применимость данного флюса необходимо проверять на каждом конкретном объекте анализа. Безводный метафосфат лития получали термообработкой дигидрофосфата лития на протяжении часа при 700 °С в муфельной печи в тигле из стеклоуглерода. Полученный флюс измельчали и хранили в эксикаторе.

Анализируемый кристалл предварительно измельчали в агатовой ступке, навеску 2 г смешивали с флюсом в соотношении 1:9, смесь сплавляли в платиновом тигле при температуре 900 °С в течение 45–60 мин, периодически перемешивая. Полученный плав выливали в тигель из стеклоуглерода с плоским полированным дном. Данная процедура обеспечивает получение гомогенных излучателей, поверхность которых не требует дополнительной обработки перед анализом.

Подготовка проб к атомно-эмиссионному анализу. Навеску 0.5 г предварительно измельченного образца растворяли в воде с добавлением 2 см³ хлороводородной кислоты, объем раствора доводили до 100 см³. Отбирали аликвоту 20 см³, объем раствора доводили до 1000 см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

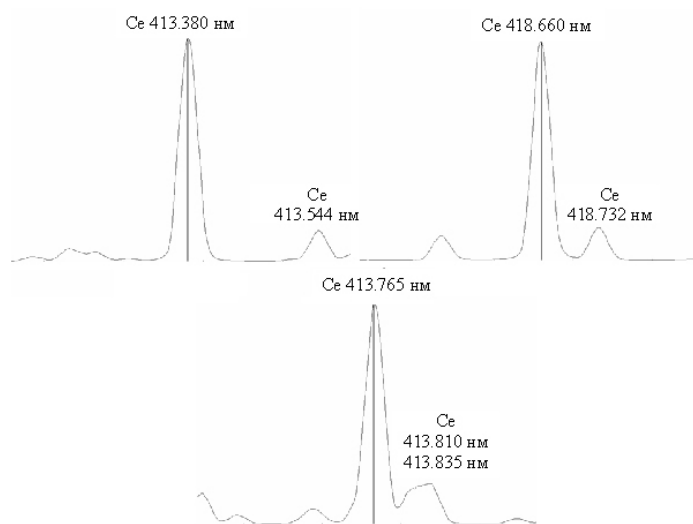


Рис. 1. Спектры Ce (1 мг/дм³) в присутствии 40 мг/дм³ Gd³⁺ и 20 мг/дм³ Cs⁺.

сигнал церия выполняли построением градуировочных зависимостей с использованием двух серий растворов: 1 – ионы церия на фоне хлороводородной кислоты, соответствующем процедуре подготовки проб к анализу; 2 – ионы церия на фоне хлороводородной кислоты и в присутствии 40 мг/дм³ Gd и 20 мг/дм³ Cs (рис. 2).

Влияние элементов основы. При выборе аналитической линии Ce исследовали наличие спектральных помех элементов основы и фоновые условия в окрестности линий. Для трех линий Ce, обычно используемых в АЭС-ИСП, и имеющих приблизительно одинаковую яркость, спектральные помехи элементов основы (40 мг/дм³ Gd и 20 мг/дм³ Cs) отсутствовали (рис. 1). Учитывая рекомендации [14], в качестве аналитической была выбрана линия Ce 418.660 нм.

Проверку влияния элементов основы на аналитический

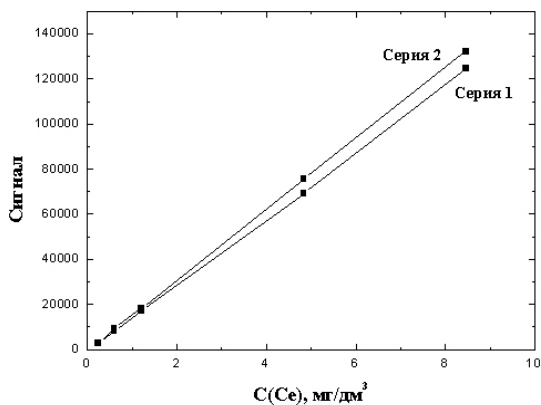


Рис. 2. Влияние элементов основы на аналитический сигнал церия. Серия 1 – в отсутствие элементов основы. Серия 2 – в присутствии 40 мг/дм³ Gd и 20 мг/дм³ Cs

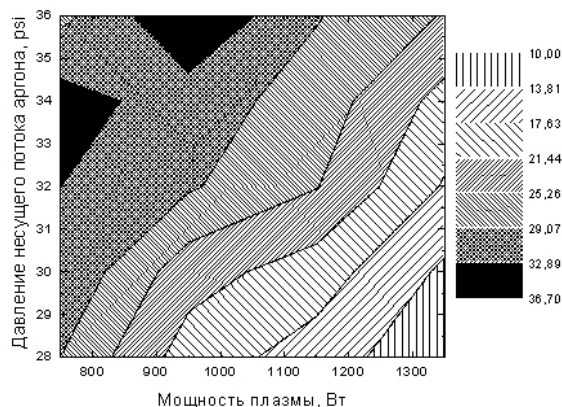


Рис. 3. Зависимость отношения сигнал/фон для линии Се 418.660 нм от мощности плазмы и давления несущего потока аргона

В присутствии элементов основы наблюдается повышение сигналов церия в среднем на 10 %, что может быть объяснено влиянием легкоионизируемых ионов цезия [15], подавляющих ионизацию атомов церия по второй ступени. Такой эффект наблюдался при различных условиях возбуждения эмиссионных спектров (мощность плазмы, давление несущего потока аргона). В дальнейшей работе при атомно-эмиссионном определении церия использовали градуировочные образцы, содержащие также и элементы основы.

Выбор оптимальных условий и проведение анализа. Как правило, в АЭС-ИСП одним из основных критериев для выбора оптимальных условий измерений является отношение сигнала к фону. С одной стороны, при увеличении отношения сигнал/фон уменьшается случайная погрешность определений, а с другой – снижаются пределы обнаружения элементов [16]. С целью минимизации случайной погрешности анализа была исследована зависимость отношения сигнал/фон для линии церия 418.660 нм от мощности плазмы и давления несущего потока аргона при скорости подачи раствора 1.85 мл/мин.

Как видно из рис. 3, в диапазоне исследуемых параметров существуют две области с максимальным соотношением сигнал/фон. Область с более высоким уровнем мощности плазмы оказалась предпочтительней вследствие более стабильной работы горелки, что фиксировалось на основании значений относительного стандартного отклонения результатов параллельных определений. Таким образом, были установлены следующие оптимальные условия измерений: линия Се 418.660 нм, мощность плазмы – 950 Вт, давление несущего потока газа – 36 psi (1 psi = 7.03 кПа). При данных условиях относительное стандартное отклонение результатов анализа растворов, содержащих Се в диапазоне концентраций 0.2...10 мг/дм³, не превышало 0.02 ($n=10$). Содержание Се в исследуемых монокристаллах определяли методом внешнего стандарта. Готовили серию градуировочных образцов с содержанием Се 0.2; 2; 5; 10 мг/дм³ на фоне 40 мг/дм³ Gd и 20 мг/дм³ Cs. Вспомогательный поток аргона – 1 л/мин, время интегрирования сигнала составляло 3 с. За результат анализа принимали среднее значение трех параллельных определений.

Проверка правильности. Результаты анализа монокристаллов $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$, полученные атомно-эмиссионным методом, сравнивали с данными рентгенофлуоресцентного анализа. Пробы для РФА готовили по описанной выше процедуре, а методология выполнения анализа была аналогична описанной в [13]. Образцы для градуировки готовили из оксида гадолиния, оксида церия, хлорида цезия сплавлением с флюсом таким же способом, как и излучатели для анализа. Содержание цезия в градуировочных образцах оставалось постоянным (19.2 мас. %), а содержание церия и гадолиния варьировалось в соответствии со степенью замещения (Се – 1...10, Gd – 44...34 мас. %). В качестве источника возбуждения использовали рентгеновскую трубку с вольфрамовым анодом при напряжении 55 В и силе тока 20 мА. Диспергирующим элементом служил кристалл LiF (200); использовали коллиматор с угловым расхождением 0.15°. Регистрировали интенсивность $K_{\alpha 1}$ линии церия с помощью сцинтилляционного детектора. Установлено, что для обычно используемого соотношения пробы с флюсом 1:9, влияние гадолиния на анали-

тический сигнал церия в данной системе практически отсутствует, и градуировочная зависимость имеет линейный вид (рис. 4).

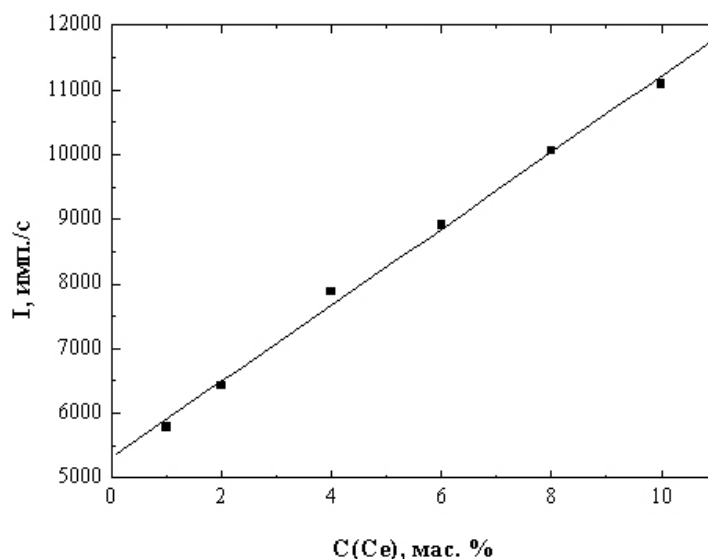


Рис. 4. Градуировочная зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции Ce от его содержания в излучателе

Сравнение результатов анализа трех монокристаллов $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$ двумя методами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение результатов анализа монокристаллов $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$ методами РФА и АЭС-ИСП ($n=3$; $P = 0.95$)

РФА		АЭС-ИСП	
Мас. %	Стехиометрический индекс Ce	Мас. %	Стехиометрический индекс Ce
2.37 ± 0.02	0.117	2.38 ± 0.04	0.118
2.06 ± 0.02	0.102	2.05 ± 0.04	0.102
1.62 ± 0.01	0.080	1.64 ± 0.03	0.081

Полученные значения хорошо согласуются между собой. Предложенная методика АЭС-ИСП определения содержания Ce в монокристаллах $CsCe_xGd_{2-x}Cl_7$ менее трудоемка, чем РФА, вследствие значительно более простой пробоподготовки и обеспечивает удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа для данного типа задач.

Литература

1. Иванов В.Ю., Пустоваров В.А., Кирм М., Шлыгин Е.С., Ширинский К.И. ФТТ 47 (2005) 1435.
2. S. Neicheva, A. Gektin, N. Shiran, K. Shimamura, E. Villora, Radiation Measurements 42 (2007) 811.
3. L. Trefilova, V. Cherginets, A. Gektin, B. Grinyov, V. Alekseev, I. Golub, N. Kosinov, A. Litichevsky, T. Ponomarenko, O. Zelenskaya and I. Zenya, Radiation Measurements 42 (2007) 572.
4. E.V.D. van Loef, Dorenbos P., C.W.E. van Eijk. Optics communications 189 (2001) 297.
5. Kanai S. Shah, Cirignano Leonard, Grasiioso Ronald. Trans. Nucl. Sci 46 (1999) 752.
6. Voloshinovskii A.S., Gloskovsky A.V., Antonyak O.T. Nucl. Instr. And Meth. A346 (1994) 510.
7. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. Итоги науки и техн. Сер. Аналитическая химия.-М.: ВИНТИ, 1990.-251 с.
8. J.A.C. Broekaert, Spectrochimica Acta Part B 55 (2000) 739.

9. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.– М: Наука.– 1969.– 336 с.
10. Шварценбах Т., Флашка Т. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия.– 1970.– 360 с.
11. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов.– Новосибирск: Наука.– 1977.– 187с.
12. Sato H. Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 18 (1978) 721.
13. Шевцов Н.И., Миренская И.И., Бланк А.Б., Нартова З.М., Журн. анал. химии 40 (1985) 1807.
14. E. Kostadinova, L. Aleksieva, S. Velichkov, N. Daskalova, Spectrochimica Acta Part B 55 (2000) 689.
15. Kornblum G.R., De Galan L. Spectrochim. Acta. B. 32 (1977) 455.
16. Беликов К.Н., Михайлова Л.И., Шевцов Н.И., Бланк А.Б. Вестник Харьковского национального университета № 596 Химия. Вып. 10(33) (2003) 99.

Поступила в редакцию 21 мая 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Belikov K. N. Analytical control of Ce content in CsCe_xGd_{2-x}Cl₇ single crystals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

The conditions of the determination of Ce content in CsCe_xGd_{2-x}Cl₇ single crystals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry are investigated. A strengthening effect of easily ionizable atoms of Cs on the analytical signal of Ce is found out. The measurement conditions which allow minimizing random error are selected. The technique of determination of Ce in the range 0,2...10 wt. % with relative standard deviation less than 0,02 is proposed. Accuracy was checked by comparing results of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ones obtained by X-ray fluorescence spectrometry.