ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $CA_3GA_{2-X}MN_XGE_3O_{12}$ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Повышев С.В.
Институт монокристаллов НАН Украины
shevtsov@isc.kharkov.com

На примере системы $Ca_3Ga_{2-x}Mn_xGe_3O_{12}$ изучены условия применения атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для определения макрокомпонентов. Измерение аналитических сигналов проводили на спектрометре "Trace Scan Advantage" фирмы "Thermo Jarrall Ash".

Поскольку в данном методе образцы вводятся в атомизатор в виде раствора, были оптимизированы условия разложения монокристаллов в минеральных кислотах и их смесях. Показано, что наиболее эффективным растворителем является смесь концентрированных азотной, плавиковой, фосфорной кислот в объёмном отношении 1:3:1. Растворение проводили в микроволновой печи Microwave Digestion System (MSD-2000). Разложение сложных германатов также можно проводить при их нагревании в платиновой чашке на электроплитке (объёмное отношение кислот 1:5:5).

Градуировочные растворы готовили из карбоната кальция, металлического галлия и диоксида кремния. Составы растворов для основных компонентов рассчитывали с помощью таблицы целых случайных чисел, по формуле:

$$C_{i(n)} = C_{l(n)} + (C_{u(n)} - C_{l(n)})N_{i(n)} / 10,$$

где $C_{i(n)}$ – содержание n-го элемента в i-м градуировочном образце; $C_{l(n)}$ и $C_{u(n)}$ – нижняя и верхняя границы заданного интервала определяемых содержаний n-го элемента; $N_{i(n)}$ – число, выбранное в i-м столбце и n-й строке таблицы равномерно распределенных целых случайных чисел.

Диапазоны определяемых содержаний элементов, охватываемых набором градуировочных растворов, составили (мас. %): 9-27; 10,3-30,9 и 16,3-48,8 для Ca, Ga, Ge соответственно.

Основанием для расчета концентрации является формула степенного ряда следующего вида:

$$C_u = a_{0u} + \sum_{i=1}^{m} a_{iu}I_i + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{i} b_{iju}I_iI_j ,$$

где C_u – концентрация u-го элемента в исследуемом растворе, г/л; a_{0u}, a_{iu}, b_{iju} – коэффициенты элемента u; I_i, I_j – значения аналитического сигнала; m – число определяемых элементов.

С помощью этой формулы проводили учет всех значимых эффектов взаимного влияния. Оптимизация числа членов полинома улучшает результаты анализа, т.к при этом снижается чувствительность эталонирования по отношению к случайным колебаниям в результатах измерений вследствие лучшего соотношения между числом эталонных проб и числом коэффициентов.

Коэффициенты находили по методу наименьших квадратов по формуле:

$$K = (C^TC)^{-1}C^TA ,$$

где K – вектор значений коэффициентов; C – вектор концентраций элементов в градуировочных растворах; A – матрица значений аналитических сигналов.