

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДОРАСТВОРНОЙ СИСТЕМЫ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

*Р. П. Колмыков*

### ELEMENT ANALYSIS OF COBALT-NICKEL SOLID SOLUTION SYSTEM NANOPOWDERS BY THE METHOD OF INDUCTIVE COUPLED PLASMA ATOM EMISSION SPECTROSCOPY

*R. P. Kolmykov*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках госзаказа № 2014/64. В работе использовано оборудование Кемеровского государственного университета и Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра в рамках соглашения о НОЦ «Химическое материаловедение».*

В работе анализируется элементный состав (содержание основных и примесных компонентов) нанопорошков твердорастворной системы кобальт-никель методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Обнаружены характерные примеси, обусловленные использованием при синтезе нанопорошков реактивами марки ЧДА. Определена принадлежность примесных элементов к основным компонентам системы.

In the paper the element structure (the basic components and the impurities) of cobalt-nickel solid solution system nanopowders is analyzed by the method of inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy. The characteristic impurities caused by use of PFA reactants at nanopowder synthesis are discovered. The relevance of the impurity elements to the basic components of the system is defined.

**Ключевые слова:** система кобальт-никель, нанопорошок, элементный анализ, атомно-эмиссионный.

**Keywords:** cobalt-nickel system, nanopowder, element analysis, atomic emission.

#### **Введение**

В течение последних лет в Кемеровском государственном университете активно ведутся работы по получению, анализу и исследованию свойств и вариантов практического применения нанопорошков переходных металлов, в качестве примера можно привести работу [1]. Для исследования этих весьма сложных, как по составу, так и по структуре, объектов необходимо применение всего арсенала рентгенографических, спектральных и других физических методов исследования. Одним из таких исследований является элементный анализ с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

#### **Методика эксперимента**

Для проведения атомно-эмиссионного анализа в работе использовался спектрометр iCAP 6500 DUO, оснащенный приставкой лазерного пробоотбора New Wave UP 266 MACRO, что позволяло проводить элементный анализ как в классическом жидкостном, так и в твердотельном исполнении. Для выполнения эксперимента готовилась серия градуировочных мультиэлементных растворов, содержащих основные компоненты и примесные элементы: Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sn, Zn и др. Растворы для анализа готовились растворением в концентрированной азотной кислоте исследуемых нанопорошков с последующим разбавлением. Для градуировки атомно-эмиссионного спектрометра с твердым пробоотбором использовали химически чистые металлические кобальт и никель. Для твердого пробоотбора нанопорошки системы кобальт-никель прессовались в компакты при давлении 4 т/см<sup>2</sup> при помощи электрического гидравлического пресса ПГМ-100МГ4. Вы-

бранное давление позволяло достигнуть компактности исследуемого материала 50 % от массивного. Размер и форма частиц при подобных давлениях прессования не изменяется [1].

Для исследований в данной работе были выбраны именно твердорастворные составы системы кобальт-никель [1], как системы с наибольшей гомогенностью распределения никеля и кобальта по всему объему исследуемых образцов.

#### **Результаты эксперимента**

Определение элементного состава основных компонентов и примесей исследуемых нанопорошков проводили при использовании градуировочных зависимостей с максимальной концентрацией основных определяемых компонентов кобальта и никеля 20 ppm методом АЭС ИСП (исследуемые пробы растворены).

Для количественного определения элементов в смеси были использованы основные аналитические линии никеля и кобальта, а также часто употребляемые в аналитической практике линии элементов-примесей. Результаты градуировки атомно-эмиссионного спектрометра для основных компонентов и примесных элементов приведены на рис. 1 – 3.

Коэффициенты аппроксимации градуировок  $R^2$  приближаются к 1, что позволяет принять их линейными для определения концентраций определяемых компонентов.

Подбор аналитических длин волн, используемых в работе, осуществлялся таким образом, чтобы избежать наличия матричных помех и спектральных наложений, поэтому результаты, полученные при помощи метода являются достоверными.

С использованием данных градуировок проводилось количественное определение элементного состава

ва наноструктурированных порошков системы кобальт-никель, а также наноструктурированных индивидуальных никеля и кобальта. Результаты анализов нанопорошков Ni и Co приведены в таблице 1. Был определен индивидуальный примесный состав каждого порошка. Таким образом, характерными примесями для нанопорошка системы никеля являются кобальт, бор и медь, а для нанопорошка системы ко-

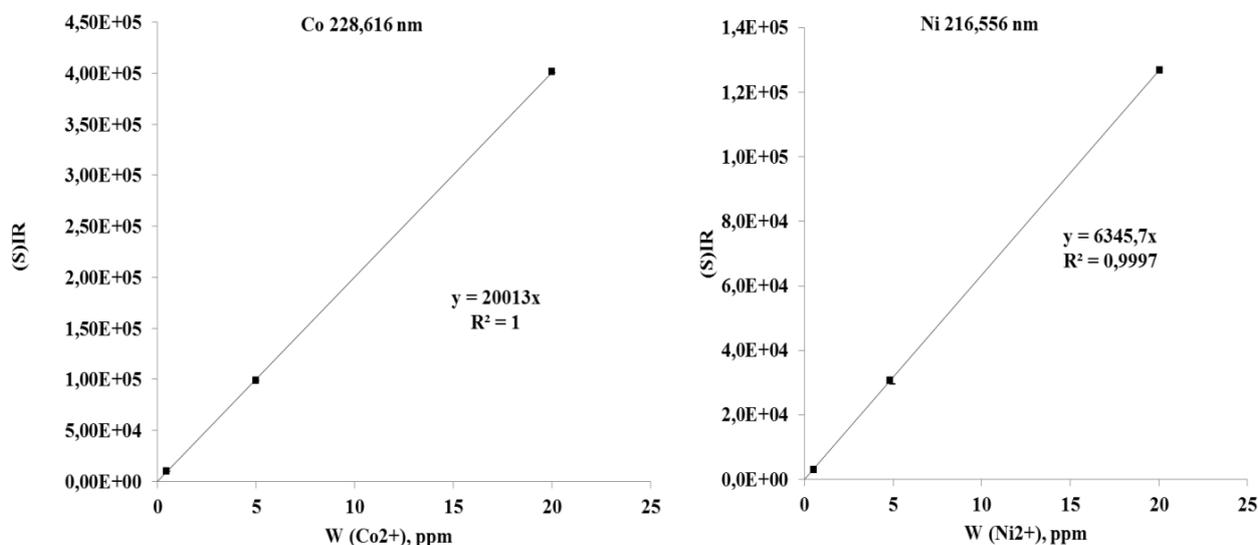
бальта – никель, алюминий, кальций, магний, марганец, натрий, фосфор, свинец, олово; общими примесями для двух порошков являются хром, железо, цинк.

В анализируемых твердорастворных системах присутствовали все перечисленные примеси (таблица 2).

Таблица 1

**Результаты элементного анализа наночастиц Ni и Co, синтезированных по методу получения нанопорошка системы кобальт-никель методом АЭС ИСП из раствора**

<i>Ni-нанопорошок</i>			<i>Co-нанопорошок</i>		
<i>элемент</i>	<i>λ, нм</i>	<i>W, %</i>	<i>элемент</i>	<i>λ, нм</i>	<i>W, %</i>
B	249,773	0,0043 ± 0,0011	Al	167,079	0,0722 ± 0,0047
Co	228,616	0,0244 ± 0,0067	Ca	393,366	0,0523 ± 0,0010
Cr	283,563	0,1084 ± 0,0313	Co	228,616	99,1120 ± 0,3478
Cu	324,754	0,0157 ± 0,0068	Cr	283,563	0,1952 ± 0,0554
Fe	259,940	0,0101 ± 0,0017	Fe	259,940	0,2163 ± 0,0195
Ni	216,566	99,0765 ± 0,4063	Mg	279,553	0,0166 ± 0,0021
Zn	213,856	0,6230 ± 0,0081	Mn	257,610	0,0272 ± 0,0015
	Итого:	99,8624 ± 0,4620	Na	588,995	0,1109 ± 0,0127
			Ni	216,566	0,2921 ± 0,0048
			P	177,495	0,0173 ± 0,0034
			Pb	220,353	0,0012 ± 0,0004
			Sn	189,989	0,0037 ± 0,0002
			Zn	213,856	0,0032 ± 0,0005
			Итого:		100,1201 ± 0,4541



**Рис. 1. Градуировочные зависимости интенсивности излучения на определенных длинах волн при различных концентрациях кобальта-никеля в растворе**

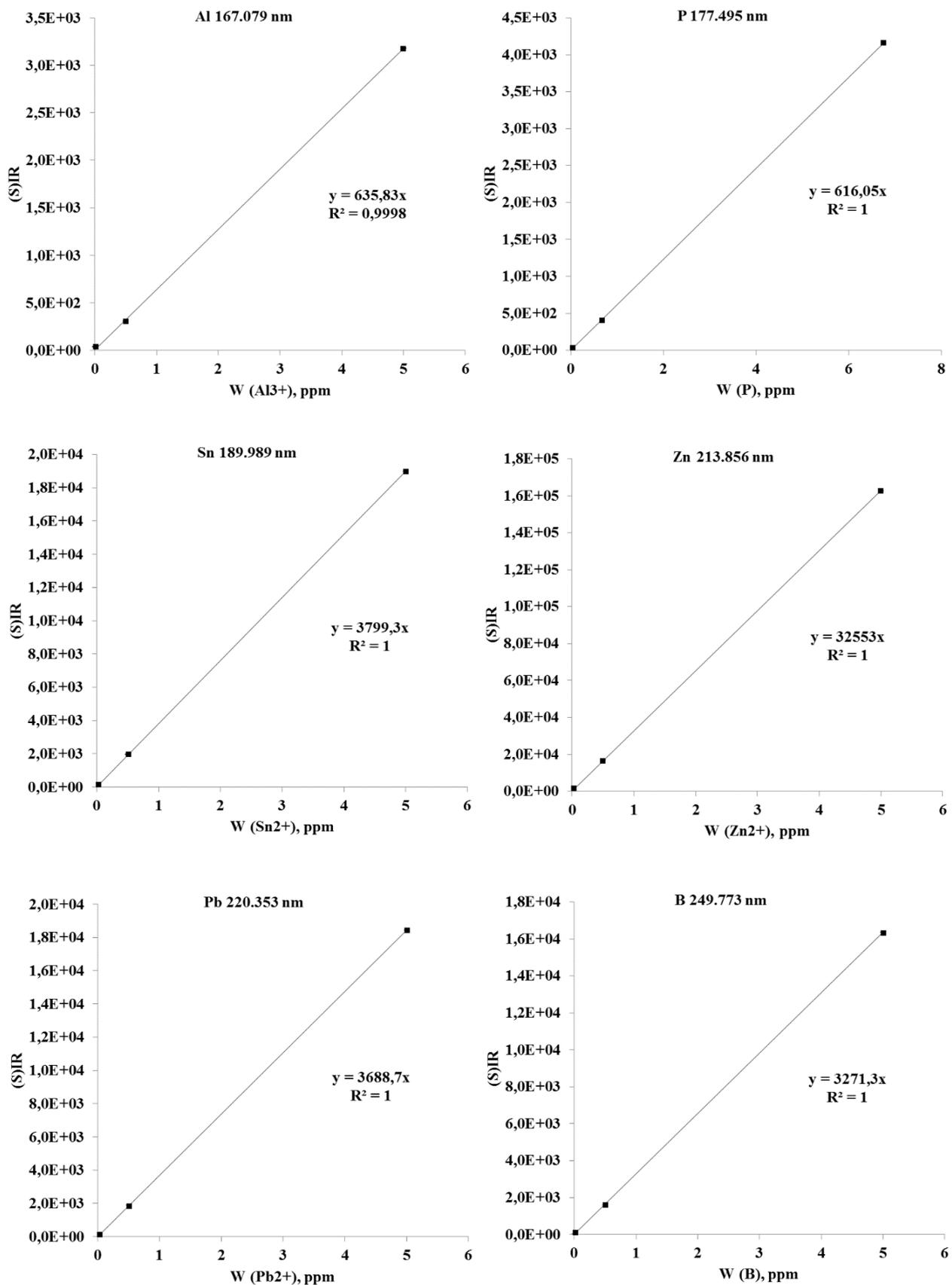


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения содержания примесных элементов исследуемых образцов в растворе

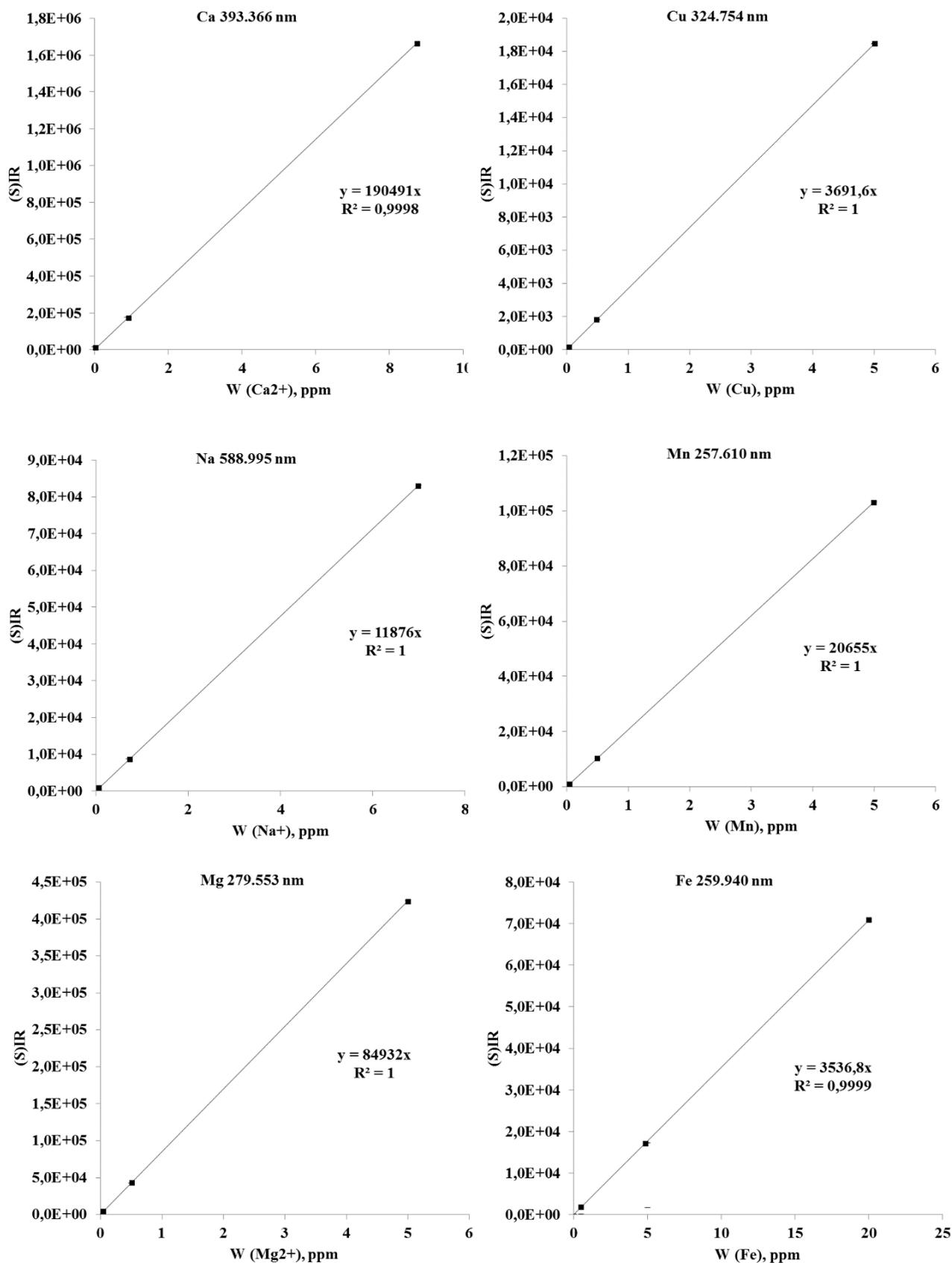


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения содержания примесных элементов исследуемых образцов в растворе

Результаты элементного анализа исследуемых образцов методом АЭС ИСП из раствора

Определяемый элемент	Аналитическая линия $\lambda$ , нм	W, % CoNi-1	W, % CoNi-2	W, % CoNi-3
Al	167,079	0,1306 ± 0,015	0,5006 ± 0,0125	0,2531 ± 0,0037
B	249,773	0,0031 ± 0,0036	0,046 ± 0,0018	0,0103 ± 0,0021
Ca	393,366	0,1344 ± 0,0068	0,1465 ± 0,0109	0,1744 ± 0,0024
Co	228,616	40,4266 ± 0,085	30,6892 ± 0,3274	18,8530 ± 0,0406
Cr	283,563	0,1274 ± 0,0259	0,0362 ± 0,0072	0,4678 ± 0,1579
Cu	324,754	0,092 ± 0,0041	0,0332 ± 0,0069	0,0507 ± 0,0207
Fe	259,940	0,1533 ± 0,0414	0,083 ± 0,0085	0,1970 ± 0,0228
Mg	279,553	0,0486 ± 0,0012	0,0406 ± 0,0039	0,0542 ± 0,0013
Mn	257,610	0,0153 ± 0,0069	0,0068 ± 0,0008	0,0120 ± 0,0024
Na	588,995	0,2859 ± 0,0032	0,2276 ± 0,0597	0,5607 ± 0,0600
Ni	216,566	58,0762 ± 0,0354	67,5929 ± 0,3768	78,6042 ± 0,1271
P	177,495	0,0917 ± 0,0093	0,1045 ± 0,0282	0,1496 ± 0,0030
Pb	220,353	0,0127 ± 0,0023	0,0213 ± 0,0012	0,0138 ± 0,0060
Sn	189,989	0,0039 ± 0,0004	0,0028 ± 0,0002	0,0433 ± 0,0025
Zn	213,856	0,3982 ± 0,0008	0,4691 ± 0,0025	0,5558 ± 0,0003
	Итого:	99,9999 ± 0,2413	100,0003 ± 0,8554	99,9999 ± 0,4528

При выполнении данной работы не удалось получить коррелирующих зависимостей содержания примесных элементов относительно массовых долей основных компонентов, однако их качественный состав был подтвержден при анализе.

При элементном анализе нанопорошка системы CoNi-1 с заложенным при синтезе соотношением основных компонентов 40 % : 60 %, соответственно, было определено массовое содержание кобальта 40,43 %, никеля – 58,08 %. Если привести определенные концентрации к соотношению основных компонентов, то формула системы будет выглядеть как  $Co_{41}Ni_{59}$ . Для образца наблюдается заниженное содержание никелевого компонента.

При элементном анализе нанопорошка системы CoNi-2 с заложенным при синтезе соотношением основных компонентов 30 % : 70 %, соответственно, было определено массовое содержание кобальта 30,68 %, никеля – 67,59 %. Для данного образца, как и для предыдущего, наблюдается заниженное содержание никелевого компонента, а если привести определенное содержание основных компонентов к их отношению, то формула системы выглядит как  $Co_{31}Ni_{69}$ .

При элементном анализе нанопорошка системы CoNi-3 с заложенным при синтезе соотношением основных компонентов 20 % : 80 %, соответственно, было определено массовое содержание кобальта 18,85 %, никеля – 78,60 %. Для данного образца на-

блюдается заниженное содержание двух основных компонентов за счет вклада примесных элементов. Если привести определенные массовые концентрации кобальта и никеля к отношению содержаний только основных компонентов, то формула системы –  $Co_{19}Ni_{81}$ . В данном случае полученный нанопорошок обеднен кобальтом.

Приставка лазерного пробоотбора позволяет получать аэрозоль исследуемого объекта без растворения пробы в растворителе, что уменьшает трудоемкость процесса пробоподготовки, но далеко не всегда дает хорошую воспроизводимость результатов.

На рис. 4а-в – в приведены фотографии кратеров, полученных после многократных лазерных импульсов пучка диаметром 100 мкм с частотой 10 Гц на 80 % мощности лазера, на поверхности исследуемых образцов. Кратеры имеют сферическую форму.

На рис. 4г представлена фотография момента произведения лазерного импульса и начала разлета аэрозоля образца.

Нужно отметить, что интенсивность лазерного удара, а также положение таблетки на предметном столике имеет значение для качества получаемого аналитического сигнала и будет рассмотрено в последующих работах. Параметры пробоотбора, использованные в работе были выбраны как отправная точка для начала исследований.

Для построения калибровочных зависимостей интенсивности излучения на аналитических длинах волн от массовой концентрации определяемых компонентов были выбраны длины волн: 228,616 нм для кобальта и 231,604 нм для никеля (рис. 5, 6).

Приводя указанные в таблице 3 результаты анализа к формулам твердорастворных систем, можно

получить следующие результаты CoNi-1 – Co<sub>41</sub>Ni<sub>59</sub>; CoNi-2 – Co<sub>31</sub>Ni<sub>69</sub>; CoNi-3 – Co<sub>19</sub>Ni<sub>81</sub>. Таким образом, результаты атомно-эмиссионного анализа с твердым пробоотбором согласуются с результатами анализа с жидкостным распылением.

Таблица 3

Результаты элементного анализа исследуемых образцов методом АЭС ИСП с твердым пробоотбором

Название образца	Определяемый элемент	Аналитическая линия λ, нм	Определенное массовое содержание W, %
CoNi-1	Co	228,616	40,51 ± 0,68
	Ni	231,604	58,32 ± 0,52
	Итого:		98,83 ± 1,2
CoNi-2	Co	228,616	30,74 ± 0,54
	Ni	231,604	67,60 ± 0,27
	Итого:		98,34 ± 0,81
CoNi-3	Co	228,616	18,83 ± 0,33
	Ni	231,604	78,63 ± 0,47
	Итого:		97,46 ± 0,8

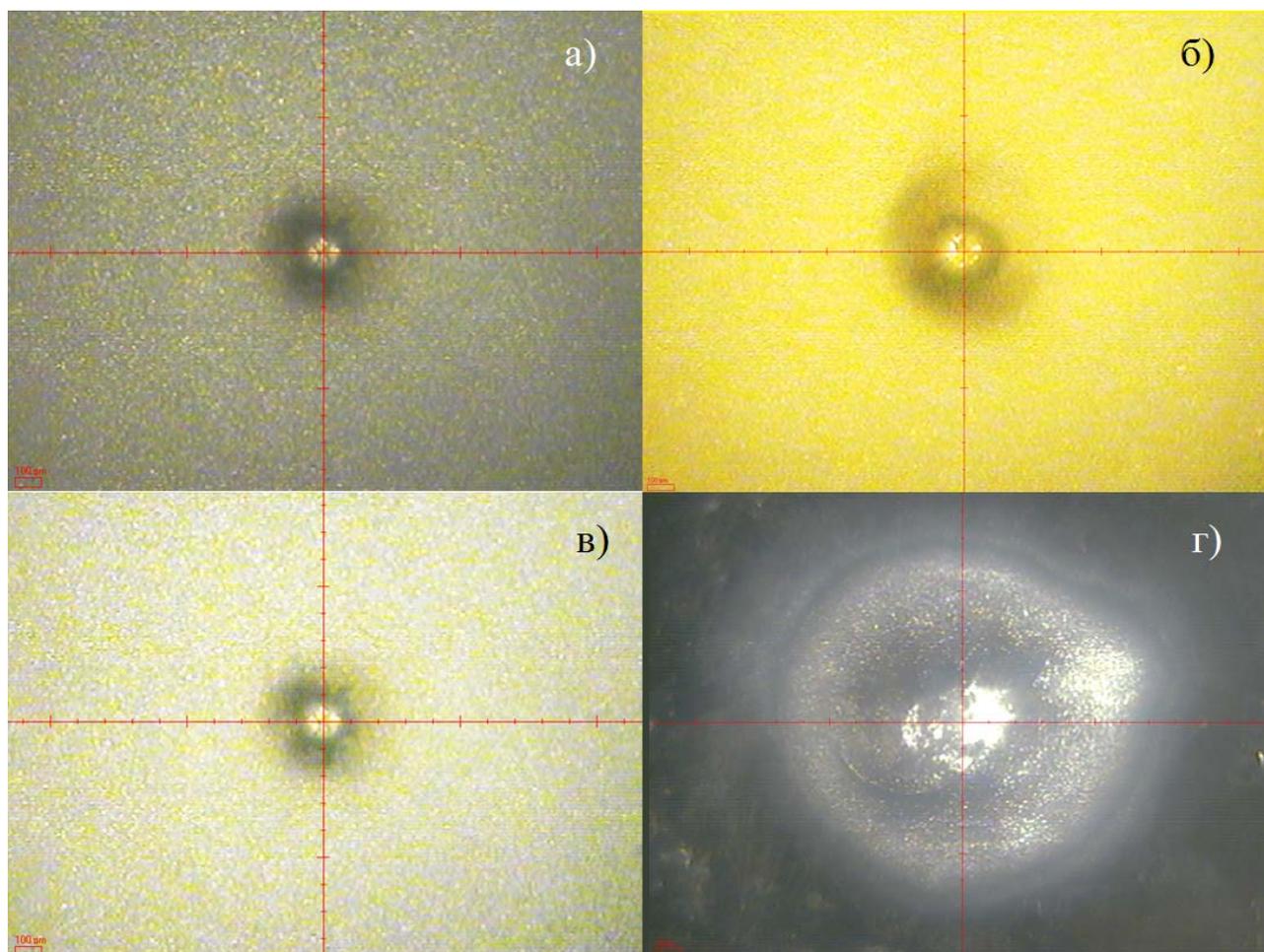


Рис. 4. Микроскопические фотографии кратеров исследуемых образцов во время и после лазерного пробоотбора с диаметром лазерного луча 100 мкм:  
 а) CoNi-1; б) CoNi-2; в) CoNi-3; г) CoNi-1 во время лазерного импульса с облаком разлетающегося аэрозоля

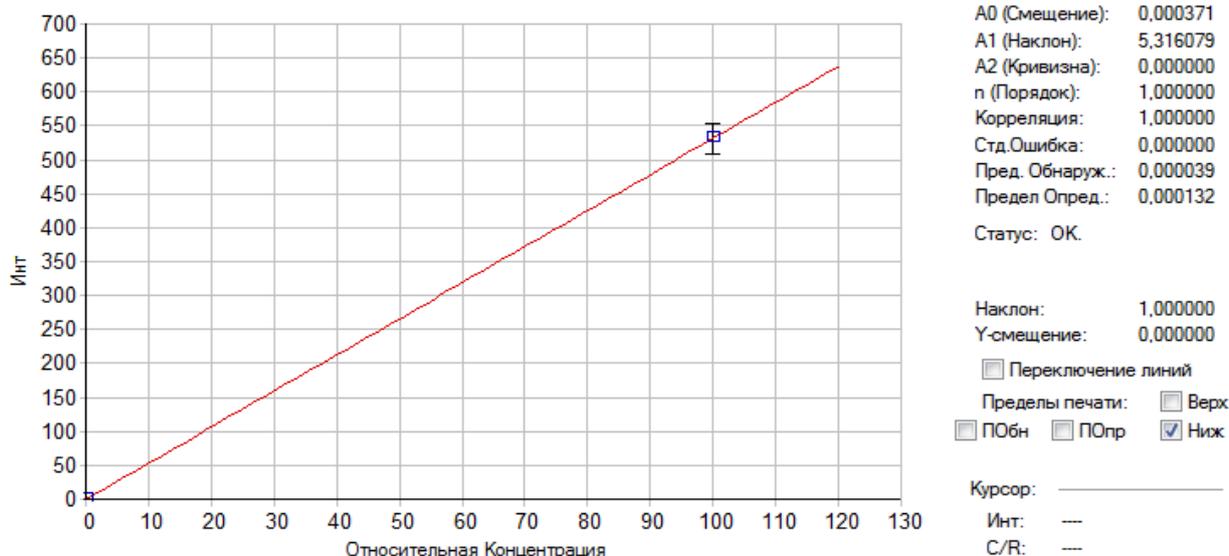


Рис. 5. Градуировочные зависимость для определения содержания кобальта в исследуемых образцах при использовании аналитической длины волны 228,616 нм

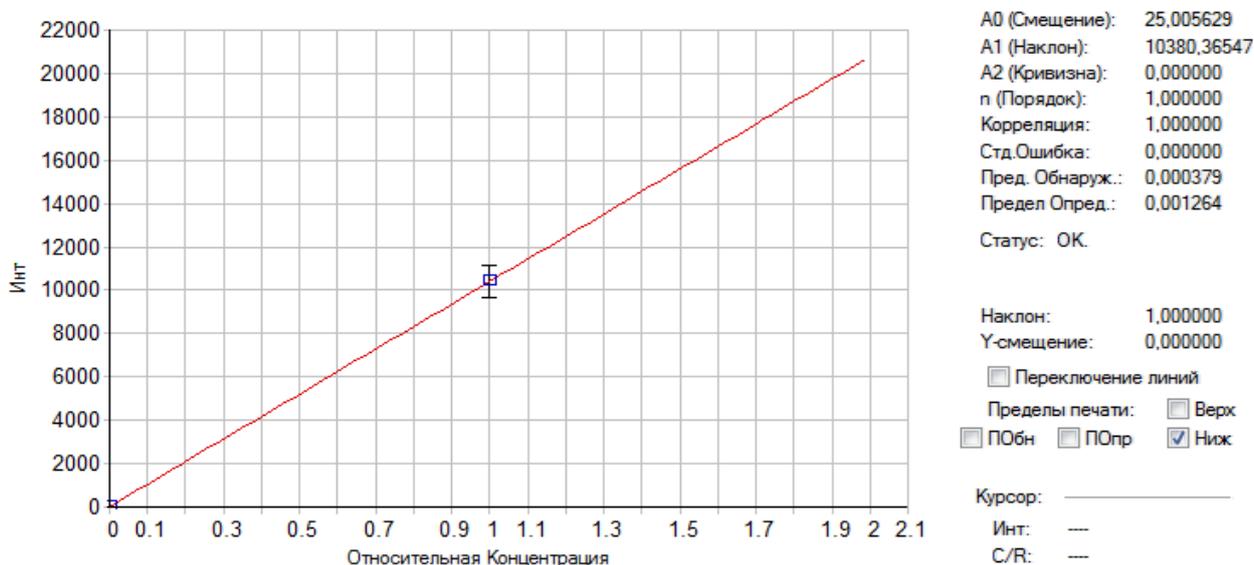


Рис. 6. Градуировочные зависимость для определения содержания никеля в исследуемых образцах при использовании аналитической длины волны 231,604 нм

### Заключение

В результате работы определен элементный состав исследуемых объектов. Обнаружены характерные примеси, обусловленные использованием реактивами марки ЧДА. Определена принадлежность примесных

элементов к основным компонентам системы, однако, установить корреляцию их количественного содержания с содержанием основных компонентов не удалось. Примеси, содержащиеся в объектах исследования, удалось определить только методом АЭС.

### Литература

1. Колмыков Р. П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: дис. ... канд. хим. наук: защищена 26.03.2012. Кемерово, 2011. 160 с.

### Информация об авторе:

**Колмыков Роман Павлович** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры химии твердого тела КемГУ, научный сотрудник Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН, [kolmykoff.roman@yandex.ru](mailto:kolmykoff.roman@yandex.ru).

**Roman P. Kolmykov** – Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University; Research Associate at the Centre of Collective Use, Kemerovo Research Centre of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.