

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ЛУНДОВСКАЯ Ольга Владимировна

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ
И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА
КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Сапрыкин Анатолий Ильич

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Сокращения | 4 |
| Введение..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 15 |
| 1.1. Сферы применения кадмия и его соединений, требования к чистоте | 16 |
| 1.2. Методы получения кадмия высокой чистоты..... | 20 |
| 1.2.1. Электролиз..... | 22 |
| 1.2.2. Вакуумная дистилляция | 22 |
| 1.2.3. Зонная плавка | 24 |
| 1.3. Методы анализа кадмия | 25 |
| 1.3.1. Инструментальные методики анализа кадмия и его оксида .. | 26 |
| 1.3.2. Методики анализа кадмия и его соединений с предварительным концентрированием примесей | 28 |
| 1.3.3. Наиболее эффективные методики анализа высокочистого кадмия | 33 |
| 1.4. Выводы из литературного обзора | 35 |
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 38 |
| ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.. | 38 |
| 2.1. Общие правила работ с чистыми веществами | 38 |
| 2.2. Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей | 38 |
| 2.3. Химическая посуда и вспомогательное оборудование..... | 39 |
| 2.4. Подготовка посуды к анализу..... | 40 |
| 2.5. Использованное оборудование..... | 41 |
| ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА | 49 |
| 3.1. Разработка методики АЭС ИСП анализа кадмия и его оксида. 52 | |
| 3.1.1. Процедура анализа..... | 52 |
| 3.1.2. Выбор аналитических линий | 52 |
| 3.1.3. Выбор оптимальной концентрации кадмия и способа построения градуировочных зависимостей | 53 |
| 3.1.4. Исследование влияния инструментальных параметров на интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей..... | 56 |
| 3.1.5. Оценка метрологических характеристик методики | 58 |
| 3.1.6. Аналитические возможности методики | 63 |
| 3.2. Разработка МС ИСП методики анализа кадмия и его оксида... 65 | |
| 3.2.1. Процедура анализа..... | 65 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2. Выбор аналитических изотопов | 65 |
| 3.2.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации кадмия в растворе и способа построения градуировочной зависимости..... | 66 |
| 3.2.4. Исследование влияния инструментальных параметров на аналитический сигнал аналитов | 68 |
| 3.2.5. Оценка метрологических характеристик методики | 70 |
| 3.2.6. Аналитические возможности методики | 74 |
| 3.3. Сопоставление аналитических возможностей разработанных методик..... | 76 |
| ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ..... | 80 |
| 4.1. Разработка прямой ЭТИ АЭС ИСП методики анализа металлического кадмия | 81 |
| 4.1.1. Процедура анализа..... | 81 |
| 4.1.2. Оптимизация ЭТИ. Селективное испарение матрицы..... | 81 |
| 4.1.3. Выбор оптимальных условий для испарения аналитов | 84 |
| 4.1.4. Оценка метрологических характеристик методики | 85 |
| 4.1.5. Аналитические возможности методики | 88 |
| 4.2. Разработка методик анализа кадмия с предварительным концентрированием | 89 |
| 4.2.1. Процедура анализа..... | 89 |
| 4.2.2. Теоретический прогноз потерь аналитов при вакуумной отгонке основы..... | 90 |
| 4.2.3. Выбор оптимальных условий вакуумной отгонки кадмия..... | 91 |
| 4.2.4. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа концентратов..... | 93 |
| 4.2.5. Аналитические возможности комбинированной МС ИСП методики анализа кадмия..... | 97 |
| 4.2.6. Аналитические возможности комбинированной АЭС ИСП методики анализа кадмия..... | 99 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 102 |
| ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ | 104 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 106 |
| БЛАГОДАРНОСТИ..... | 117 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 118 |

СОКРАЩЕНИЯ

| | |
|--------------------|---|
| ААС | атомно-абсорбционная спектрометрия |
| АЛ | аналитическая линия |
| АС | аналитический сигнал |
| АЭС | атомно-эмиссионная спектрометрия |
| АЭС ИСП | атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой |
| ДПТ АЭС | атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением излучения в дуге постоянного тока |
| ИМС | искровая масс-спектрометрия |
| КХА | количественный химический анализ |
| МС | масс-спектрометрия |
| МС ИСП | масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой |
| МС ТР | масс-спектрометрия тлеющего разряда |
| НАА | нейтронно-активационный анализ |
| ПО | предел обнаружения |
| ФМ | фотометрический метод |
| ЭТИ | электротермическое испарение |
| ЭТИ АЭС ИСП | атомно-эмиссионная спектрометрия с электротермическим испарением |
| C_{min} | предел обнаружения |
| I_{AC}/S_{ϕ} | отношение интенсивности спектральной линии к величине среднеквадратичного отклонения фонового сигнала |
| s_r | относительное стандартное отклонение результатов анализа |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Химия высокочистых веществ охватывает два глобальных аспекта проблемы – фундаментальный и прикладной. Фундаментальный аспект обусловлен прежде всего тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы. Чем выше достигается чистота этих веществ, тем ближе мы подходим к их свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, а не влиянием содержащихся в них примесей. Прикладной аспект химии высокочистых веществ нераздельно связан с развитием науки и техники в самых разнообразных проявлениях, здесь уникальные свойства высокочистых веществ приносят новые возможности в области практического применения [1]. Присутствие примесей нивелирует собственные свойства высокочистого вещества, причем влияние конкретной примеси на функциональные свойства зачастую определяется концентрацией примеси и носит пороговый характер. Успех развития методов получения высокочистых веществ, создание новых материалов и приборов на их основе во многом зависит от максимально полного знания примесного состава.

Высокочистый кадмий является ключевым компонентом функциональных материалов, используемых для получения полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, детекторов, регистрирующих гамма и рентгеновское излучение, фотоэлектрических ячеек. Высокочистый оксид кадмия – прекурсор для синтеза кристаллов вольфрамата кадмия, которые перспективны для использования в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской томографии, при детектировании медленных нейтронов.

Известны методики количественного химического анализа (КХА) кадмия и его оксида, большая часть из них основана на использовании спектральных приборов второй половины XX века. За последние 20–30 лет появились новые источники возбуждения и ионизации, оптические схемы, значительно увеличена скорость и чувствительность детектирования. Это ставит новые задачи по оценке

аналитических возможностей и совершенствованию существующих методик КХА.

Сочетание возможностей инструментальных методов с предварительным концентрированием микропримесей является эффективным способом снижения пределов обнаружения микропримесей. Применение аналитических возможностей современного аналитического оборудования при разработке комплекса инструментальных и комбинированных методик КХА кадмия и его оксида чистотой от 2N до 7N является актуальным ввиду недостаточной информативности существующих методик КХА кадмия.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств соединений на основе кадмия. Особый интерес вызывают соединения кадмия типа $A^{II}B^{VI}$, которые проявляют высокую чувствительность к различным видам электромагнитного излучения. Основными способами получения высокочистого кадмия являются электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция и зонная плавка. Получение кадмия наиболее высокой степени чистоты достигается сочетанием указанных выше способов. Каждый способ очистки эффективен для определенной группы примесей. Разработка, совершенствование методов глубокой очистки и контроль качества полупроводниковых материалов невозможны без развития высокочувствительных и многоэлементных методов количественного химического анализа.

Информативность метода является интегральной характеристикой аналитических возможностей КХА, определяется как площадь под кривой, построенной в координатах, где по оси абсцисс отложены пределы обнаружения, а по оси ординат количество определяемых примесей из одной навески. В качестве примера на рис. 1 приведена информативность инструментальных методик (без предварительного концентрирования), используемых для характеристики высокочистых кадмия и его оксида.

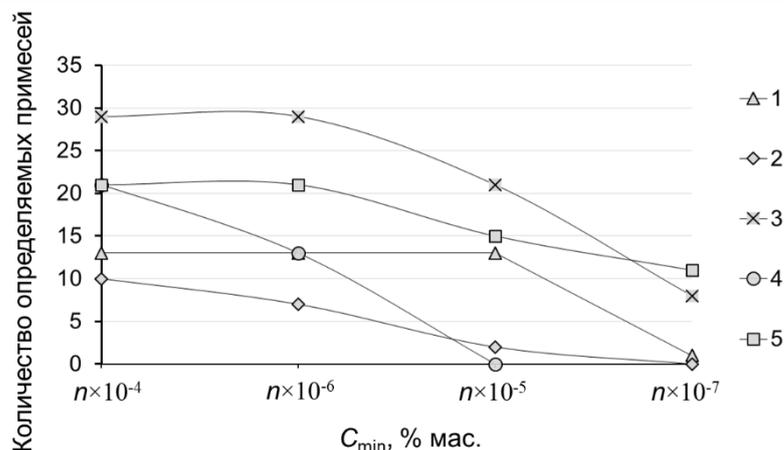


Рис. 1. Сопоставление информативности методик КХА кадмия и его оксида высокой чистоты без предварительного концентрирования примесей.
1 – ФМ, 2 – АЭС ДПТ, 3 – АЭС ИСП, 4 – МС ИСП, 5 – МС ТР.

Высота столбца соответствует количеству определяемых примесей, штриховка зоны соответствует количеству примесей, определяемых с конкретным пределом обнаружения. Следовательно, информативность методики определяется высотой столбца и размерами зоны, соответствующей минимальным пределам обнаружения. Видно, что информативными среди опубликованных методик КХА кадмия и его оксида являются атомно-эмиссионные и масс-спектральные методы с возбуждением в индуктивно связанной плазме (АЭС ИСП и МС ИСП), МС с тлеющим разрядом (МС ТР).

В связи с активным развитием АЭС ИСП и МС ИСП методов анализа очевиден потенциал для совершенствования существующих методик для характеристики высокочистых веществ. Необходимо расширить аналитические возможности существующих методик анализа кадмия, дополнив набор определяемых примесей, не забывая о важности снижения уровня пределов обнаружения элементов-примесей.

Целью работы являлась разработка комплекса информативных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 7N на современной инструментальной базе. В рамках поставленной цели решали **следующие задачи:**

- разработка информативной и экспрессной инструментальной атомно-эмиссионной с возбуждением в индуктивно связанной плазме (АЭС ИСП)

методики КХА кадмия и его оксида чистотой от 2N до 5N: выбор оптимально-компромиссной концентрации матричного компонента, аналитических линий для достоверного определения элементов-примесей, оптимизация инструментальных параметров (мощности ИСП, скорости потока газа носителя);

- разработка масс-спектральной с возбуждением в индуктивно связанной плазме (МС ИСП) методики КХА кадмия и его оксида чистотой 2N-4N: выбор оптимально-компромиссной концентрации матричного компонента, аналитических изотопов элементов-примесей, выбор инструментальных параметров (мощности ИСП, скорости потока газа носителя);

- разработка методики АЭС ИСП анализа кадмия с использованием электротермического испарения (ЭТИ) для ввода проб, обеспечивающего раздельное испарение матрицы и микропримесей. Проведение оптимизации температурной программы ЭТИ, навески исследуемого образца, аналитических линий определяемых элементов;

- разработка комбинированной АЭС ИСП методики анализа кадмия чистотой 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей на собственном оксиде, проверка полноты концентрирования примесей (выбор оптимальных температуры и давления для проведения вакуумной отгонки кадмия);

- разработка комбинированной МС ИСП методики анализа кадмия чистотой 4N-7N с предварительным концентрированием микропримесей на собственном оксиде, проверка полноты концентрирования примесей (выбор оптимальных температуры и давления для проведения вакуумной отгонки кадмия);

- проведение для каждой разработанной методики специальных экспериментов для оценки метрологических характеристик.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в создании комплекса инструментальных и комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа кадмия и его оксида различной степени чистоты с целью получения максимально полной информации об элементном составе объектов анализа.

Разработаны две инструментальные методики:

- АЭС ИСП методика анализа, позволяющая определить степень чистоты кадмия и его оксида от 2N до 5N3. Согласно данной методике возможно определение 51 примеси с пределами обнаружения: $(1-7) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ba, Be, Ca, Cu, Dy, Er, Eu, La, Li, Lu, Mg, Mn, Nb, Sr, V, Y, Yb, Zn и Zr; $(1-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, As, Cr, Ga, Gd, Hf, Mo, Ni, P, Pr, Re, Sb и Ti; $(1-5) \cdot 10^{-5}$ % мас. для Ag, Au, B, Bi, Ce, Co, Fe, In, K, Na, Pb, Rb, Se, Si, Sm, Sn, Ta, Tb и W;

- методика МС ИСП анализа, с помощью которой возможно оценить чистоту кадмия и его оксида от 2N до 4N8 по 50 примесям с пределами обнаружения: $(2-7) \cdot 10^{-8}$ % мас. для Er, Ho, Lu, Pr, Tb, Tm и Yb; $(1-8) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Be, Ce, Co, Ga, Gd, Hf, La, Mn, Nb, Rb, Re, Sb, Sm, Sr, Ta, V, Y и Zr; $(1-7) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Ag, As, Au, Ba, Cr, Cu, Dy, Eu, Mo, Nd, Ni, Pb, Sc, Sn, Te, Ti, Tl и W; $(1-5) \cdot 10^{-5}$ % мас. для B, Bi, In, Mg, Zn; $(4-10) \cdot 10^{-4}$ % мас. для Ca и Na.

Для данных методик КХА определены аналитические линии/изотопы элементов-примесей в присутствии матричного компонента (кадмия), выбрана концентрация кадмия. Выполнена оптимизация первичных операционных параметров ИСП (скорость транспортирующего потока аргона, мощность ИСП), так как изменение данных параметров приводит к значительным вариациям интенсивности аналитических сигналов и влияет на пределы обнаружения аналитов, степень проявления спектральных и неспектральных матричных помех.

Предложены три комбинированные методики КХА кадмия, для которых оптимизированы параметры, обеспечивающие наиболее полное отделение матричного компонента и минимальные потери микропримесей.

- АЭС ИСП методика с электротермическим испарением (ЭТИ) для ввода кадмия в ИСП. Для разработки данной методики КХА было впервые использовано устройство для ЭТИ для анализа металлического кадмия, данный способ введения дает возможность разделения во времени поступления основы и микропримесей в источник возбуждения, не требует дополнительной пробоподготовки. Для оптимизации количественного определения элементов-примесей вы-

браны аналитические линии, температурный режим ЭТИ, величина навески металлического кадмия обеспечивающие достижение минимальных пределов обнаружения (**ПО**) и достоверное количественного определения 20 примесей на уровне: $6 \cdot 10^{-8}$ % мас. для Be; $(2-9) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Au, Bi, Eu, Ga, Mn, Ti и V; $(1-3) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, Ba, Co, Cr, Fe, In, Ni, Sb, Sm и Sn; $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. для Mn;

- АЭС ИСП методика анализа кадмия с предварительным концентрированием микропримесей на собственном оксиде после вакуумной отгонки кадмия, которая позволяет оценить степень чистоты от 4N до 6N8. Методика позволяет определить содержание 40 примесей с пределами обнаружения: $(3-8) \cdot 10^{-8}$ % мас. для Ba, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y и Yb; $(1-7) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ag, Au, B, Be, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe, Ho, La, Mo, Ni, Sn, Ti, V, Zn и Zr; $(1-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, As, Ce, Ga, Gd, Hf, K, Nb, Pb, Re, Sb, Tb и W;

- МС ИСП методика, которая дает возможность оценки степени чистоты кадмия от 4N до 7N8 по 39 примесям с пределами обнаружения: $(2-7) \cdot 10^{-10}$ % мас. для Ho, Lu и Re; $(1-8) \cdot 10^{-9}$ % мас. для Ag, Au, Ba, Be, Co, Dy, Er, Ga, Hf, La, Mn, Pb, Sm, Ta, Tb, V и Yb; $(2-6) \cdot 10^{-8}$ % мас. для As, Bi, Cr, Cu, Gd, In, Mo, Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, Y и Zr; $(2-3) \cdot 10^{-7}$ % мас. для B, Ce, W и Zn.

Методики с предварительным концентрированием примесей позволяют обеспечить наиболее низкие пределы обнаружения микропримесей.

Практическая значимость работы

Инструментальные АЭС ИСП и МС ИСП методики применимы для подтверждения следующих марок кадмия: Кд00 (4N7), Кд0АС (3N8), Кд0С (3N5), Кд0А (3N8), Кд0 (3N5), Кд1С (3N), Кд2С (2N5), Кд1 (3N3), Кд2 (2N8). С помощью комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП методик может быть охарактеризован кадмий марок Кд0000 (6N), Кд000 (5N7), Кд00 (4N7).

Комплекс разработанных методик может быть использован в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся контролем чистоты высокочистых веществ: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), ИОНХ РАН (г. Москва).

Методология и методы диссертационного исследования

Диссертационное исследование базируется на научных разработках отечественных и зарубежных авторов, посвященных вопросам применения, получения, очистки и характеристики химического состава кадмия и его оксида методами: атомно-эмиссионной спектрометрии, масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. После тщательного изучения литературных данных были изучены методы характеристики кадмия и его оксида различной степени чистоты и разработан комплекс новых инструментальных и комбинированных высокочувствительных и многоэлементных методик АЭС ИСП, ЭТИ АЭС ИСП и МС ИСП анализа. С целью предотвращения загрязнений из внешней среды исследуемых образцов, пробоподготовку проводили в специально оборудованном чистом помещении, концентрирование микропримесей проводили путем вакуумной отгонки основы в герметичной установке. Полноту сохранения примесей в концентратах и проверку правильности методик проводили способом «введено-найдено» и сопоставлением результатов КХА с результатами независимых методов. Количественные данные получали при помощи внешней стандартизации с использованием многоэлементных стандартных растворов с аттестованным содержанием элементов.

Положения, выносимые на защиту:

Две инструментальные методики:

- АЭС ИСП методика анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 5N3, которая позволяет определить 51 примесь с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.;
- МС ИСП методика анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 4N8, согласно которой возможно определение 50 примесей с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Три комбинированные методики:

- АЭС ИСП с электротермическим способом ввода кадмия в источник возбуждения, позволяющая определять до 20 примесей с пределами обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас.;

- АЭС ИСП методика анализа кадмия с предварительным отделением основы вакуумной отгонкой через пленку собственного оксида, которая позволяет оценить степень чистоты от 4N до 6N8 по содержанию 40 примесей с пределами обнаружения $3 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ % мас.

- МС ИСП методика анализа кадмия с предварительным отделением основы вакуумной отгонкой через пленку собственного оксида, которая дает возможность характеристики кадмия по 39 примесям с пределами обнаружения от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас, позволяет оценить степень чистоты от 4N до 7N8.

Личный вклад автора

Вклад автора в диссертационную работу состоит в анализе литературных данных по теме диссертации, планировании и выполнении экспериментов, выполнении исследований по инструментальным методикам, методикам с предварительным концентрированием примесей и электротермическим вводом проб в ИСП. Выполнены метрологическая оценка разработанных методик, обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области химии высокочистых веществ и получения, очистки и применения кадмия и его оксида на 11 всероссийских и международных конференциях: XV конференция и VIII школа молодых ученых (Нижний Новгород, 2015), II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Туапсе, 2015), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2017), Конференция/научная сессия «Химия в 21 веке: достижения и перспективы» (Новосибирск, 2017), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018), XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых (Нижний Новгород, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-ле-

тию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск, 2018), XIX конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2019), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2019 (Томск, 2019), III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 3 российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 11 докладов.

Степень достоверности

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, непротиворечивости экспериментальных данных с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др)», п. 4. «Методическое обеспечение химического анализа» паспорта специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Структура и объем работы

Работа изложена на 121 страницах, иллюстрирована 18 рисунками и содержит 25 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор по областям применения, способов получения и очистки, методам анализа кадмия и его оксида, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Список литературы содержит 121 работу отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Кадмий и его соединения находят применение в различных областях, начиная от химических источников тока и заканчивая детекторами для регистрации гамма-излучения. Требования к чистоте кадмия и технологический процесс очистки определяются целью его конечного использования. Значительное количество исследований посвящено методам получения кадмия различной степени чистоты от 99 (2N) до 99,9999 % мас. (6N). Наиболее эффективными методами получения кадмия высокой степени чистоты являются электролиз, вакуумная дистилляция и зонная плавка. Для успешного применения кадмия, полученного в результате очистки, требуется контроль примесей в диапазоне концентраций от 0,000001 до 0,5 % мас. и менее. Наиболее распространенными методами анализа кадмия являются спектральные: атомно-эмиссионный (АЭС), атомно-абсорбционный (АА) и масс-спектральный, реже для определения примесного состава используют полярографический и фотометрический методы.

Задача получения и анализа кадмия особой чистоты всегда актуальна, так как на его основе создают материалы с уникальными свойствами. Поэтому приоритетные методы аналитического контроля кадмия должны обладать высокой чувствительностью и многоэлементностью, то есть возможностью получить низкие пределы обнаружения одновременно для нескольких десятков примесей; хорошей воспроизводимостью и достоверностью, экспрессностью.

При поиске литературы использовали материалы конференций, посвященных анализу неорганических материалов и соединений, отечественные и иностранные периодические издания, а также реферативные базы данных «SciFinder», «Scopus», «Springer» и «Royal Society of Chemistry».

1.1. Сферы применения кадмия и его соединений, требования к чистоте

Современные исследователи проявляют интерес к синтезу и изучению свойств соединений на основе кадмия. Большое внимание уделяется соединениям кадмия типа $A^{II}B^{VI}$, которые являются в основном прямозонными полупроводниками. Межзонное поглощение электромагнитного излучения в прямозонных полупроводниках сопровождается прямыми (вертикальными) переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Этим обусловлена высокая чувствительность соединений кадмия типа $A^{II}B^{VI}$ к различным видам электромагнитного излучения.

Сульфид кадмия и композитные материалы на его основе широко используют для изготовления солнечных батарей [2, 3, 4]. Авторы [5] синтезировали нанокompозитный материал, где ключевым компонентом является CdS. Предполагается, что данный материал станет основой для оптических приборов нового поколения, химических или биологических сенсоров, оптоэлектронных приборов. Авторами [6] был изготовлен тонкослойный материал CdS/CdWO₄/WO₃, который может быть использован в качестве фотоанода, обладает повышенной абсорбцией видимого света и имеет высокую фотоэлектрохимическую активность. В работе [7] описано получение пленки CdWO₄/g-C₃N₄, которая обладает высокой фотокаталитической активностью в видимой области.

Особое внимание следует уделить применению высокочистого кадмия, остановимся на понятии вещества высокой степени чистоты. Высокочистым веществом принято считать индивидуальное простое или сложное вещество с предельно низким суммарным содержанием примесей. При рассмотрении чистоты вещества компонент, атомы или молекулы которого преобладают в исследуемом (используемом) образце, называют основным (основой). Содержание примеси количественно выражают в массовых, атомных или молярных процентах, как число частей примеси на заданное число частей основы, или как число атомов или молекул примеси в единице объёма (1 см³) основы. Различают степень чистоты по отдельным примесям и по сумме всех примесей. Количественная ха-

рактика понятия «высокоочищенное вещество» подвижна во времени. Вещество считается высокоочищенным при содержании суммы примесей около 10^{-4} ат. %, а отдельных примесей 10^{-6} – 10^{-7} ат. % и ниже [8].

Высокоочищенным веществам присущи свойства, отсутствующие или слабо выраженные у этих же веществ с более высоким содержанием примесей. В общем виде для твердых веществ измеренное значение свойства P можно представить суммой:

$P = P_0 + P_1 + P_2 + P_{11} + P_{22} + P_{12}$, где P_0 – значение свойства вещества, свободного от примесей и дефектов структуры; P_1, P_2 – вклад примесей и дефектов структуры соответственно; P_{11}, P_{22}, P_{12} – вклад от парных взаимодействий примесей и дефектов. При большом содержании примесей примесный вклад преобладает ($P_1 > P_0$). Снижение содержания примесей может отчетливее выявить собственное свойство вещества ($P_1 \ll P_0$), что наблюдается на примере полупроводниковых свойств кадмия. При низком содержании примесей вклад от дефектов структуры может превышать примесный вклад ($P \cong P_0 + P_2 + P_{22}$). Интервал содержания примеси, в котором реализуется промежуточная ситуация, представляет собой область примесной чувствительности данного свойства к данной примеси. Любая примесь прямо (через P_1, P_{11}) или опосредованно (через P_2, P_{12}) влияет на любое свойство вещества. В количественном плане это влияние избирательно. Вклад одной и той же примеси в различные свойства вещества неодинаков. Действие разных примесей на конкретное свойство вещества различно и часто имеет пороговый характер.

Основные области применения высокоочищенных веществ – создание материалов на их основе и научные исследования. В исследованиях необходимы вещества с содержанием примесей, не дающим заметного вклада в количественное значение изучаемого свойства. В материалах из высокоочищенных веществ реализуются уникальные свойства последних.

В данном случае, кадмий высокой чистоты служит основным компонентом в функциональных материалах, используемых для получения полупроводников

типа $A^{II}B^{VI}$, детекторов, регистрирующих гамма и рентгеновское излучение, фотоэлектрических ячеек. Эффективность применения данных материалов во многом зависит от отклонений в стехиометрии, дефектов кристаллической решетки, в особенности от концентрации примесных элементов – потенциальных носителей электрического заряда.

Теллурид кадмия ($CdTe$) используется в качестве полупроводникового материала для регистрации гамма и рентгеновского излучения, в работах [9, 10, 11, 12] описаны способы получения кристаллов теллурида кадмия высокой степени чистоты.

Кадмия цинка теллурид ($CdZnTe$) высокой степени чистоты является основой для получения теллурида кадмия ртути, который применяют в детекторах высокого разрешения для дальней инфракрасной области [13, 14]. Авторами [15] был выращен монокристалл кадмий-цинк-теллур легированный индием ($CdZnTe:In$), который обладает большим коэффициентом поглощения, низкой чувствительностью к изменениям напряжения и применяется для регистрации ядерного излучения при комнатной температуре. В статье [16] подробно описана техника получения особо чистого, с точно заданной стехиометрией, $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$ методом физического транспорта паров; контроль чистоты функционального материала проводили методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом.

Для выращивания монокристаллов кадмий-ртуть-теллур ($CdHgTe$) [17, 18] с заданными свойствами также необходимы высокочистые кадмий или теллурид кадмия, в зависимости от технологического процесса, применяемого для выращивания кристалла.

Для получения качественных кристаллов с моноклинной структурой, свободных от включений, используют высокочистый оксид кадмия в качестве прекурсора при выращивании кристаллов вольфрамата кадмия ($CdWO_4$) [19, 20]. Данные кристаллы перспективны для использования в качестве сцинтилляционных материалов для рентгеновской томографии, при детектировании медленных нейтронов и являются основой при создании фотоэлектрических ячеек.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что кадмий и его соединения являются ключевыми компонентами для изготовления функциональных материалов нового поколения. Степень чистоты кадмия и его соединений регламентируется индивидуально для каждого функционального материала в зависимости от цели конечного применения. Следует отметить, что кадмий, используемый для создания полупроводниковых материалов, подвергается наиболее тщательному аналитическому контролю.

Требования к чистоте кадмия

На сегодняшний день не существует единой классификации химических веществ по степени их чистоты. Широко распространена классификация уровня чистоты по содержанию основного вещества, выраженная в девятках, определяется как разность 100 и величины суммарного содержания установленных примесей, и как правило, выраженная в массовых процентах (% мас.) или объемных процентах (% об.). Степень чистоты может быть выражена в виде индекса чистоты $N = -\lg C + 2$, где C – суммарная концентрация примесей, выраженная в процентах по массе. Так, уровень чистоты 99,99 соответствует индексу чистоты 4N.

В связи с трудностью глубокого удаления из вещества всех имеющихся в нем примесей производится разделение на лимитируемые и нелимитируемые. К лимитируемым относятся те, которые могут оказывать значительное влияние на конкретное физическое или физико-химическое свойство очищаемого вещества [21].

Требования к содержанию лимитируемых примесей в кадмии определяются согласно ГОСТ 1467-93, ГОСТ 22860-93, ТУ 48-0515-067-88, ЕТО.028.011.ТУ.

ГОСТ 1467-93 регламентирует состав марок кадмия КД0А (Cd-99,98 или Cd-3N8), КД0 (Cd-99,95 или Cd-3N5) и КД1 (Cd-99,93 или Cd-3N); допустимое содержания 9 примесей (As, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Ti, Sn, Zn) на уровне концентраций $3 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. [22]. В ГОСТ 22860-93 приведены требования к кадмию высокой чистоты марок Кд0000 (Cd-99,9999 или Cd-6N), Кд000 (Cd-99,9997 или Cd-5N7) и Кд00 (Cd-99,997 или Cd-4N7); нормируется содержание 13 примесей на уровне $3 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ % мас. [23]. Процедура анализа кадмия методом АЭС ДПТ описана в [24, 25, 26, 27], приведенные стандарты являются действующими.

Существующие высокочистые образцы кадмия (14 образцов) представлены на Выставке в Институте химии высокочистых веществ РАН, в лучшем из них охарактеризовано содержание 60 примесей (масс-спектральным и химико-спектральным методами анализа). Образец содержит 11 примесей на уровне 10^{-5} - 10^{-6} % ат. [1].

Следует отметить, что при изготовлении полупроводниковых соединений на основе кадмия допускается концентрация изоэлектронных (нелимитируемых) примесей до 10^{-4} % мас., тогда как концентрация электроактивных (лимитируемых) примесей должна быть снижена до уровня носителей заряда менее 10 носителей/см³ в конечном полупроводниковом изделии. В большинстве случаев определение электроактивных примесей на таком уровне концентраций затруднено. Характеризация степени чистоты по электрическому сопротивлению применяется довольно часто, но величина сопротивления не дает информации о влиянии конкретной примеси на данный параметр, что еще больше затрудняет процесс идентификации электроактивных примесей.

Например, в монокристаллах теллурида кадмия-ртути CdHgTe *n*-типа, используемых для изготовления фотопроводящих инфракрасных детекторов, должно содержаться не более 10^{15} носителей заряда на см³, что соответствует $3 \cdot 10^{-9}$ ppm или $3 \cdot 10^{-13}$ % мас. Данная концентрация носителей сопоставима с чистотой CdHgTe – 8N. Достижение данной степени чистоты возможно, если степень чистоты прекурсоров Cd, Hg и Te будет не менее 6N [28]. Поддержание чистоты прекурсоров на требуемом уровне невозможно при долгосрочном хранении, поэтому актуальной задачей является разработка методик анализа, информативных для широкого списка определяемых примесей и не требующих длительной пробоподготовки.

1.2. Методы получения кадмия высокой чистоты

Вещества, характеризующиеся высокой степенью чистоты, не встречаются в природе. Любое простое или сложное вещество – это смесь многих веществ, и задача получения индивидуального вещества состоит в выделении требуемого из смеси. Отличие получения высокочистого вещества от обычного разделения

смеси состоит в том, что степень разделения должна быть высокой, а материал аппаратуры не должен в заметной степени загрязнять очищаемое вещество [29]. При получении того или иного вещества в результате химической реакции примеси, содержащиеся в реагентах, могут перейти в продукты реакции. Поэтому приоритетными методами очистки кадмия являются физико-химические, основным преимуществом таких методов является минимальное количество используемых реагентов.

По природе используемого эффекта эти методы можно разделить на дистилляционные, кристаллизационные, сорбционные и метод термодиффузии. Для разделения используются различия в составе жидкости и равновесного с ней пара, твердого вещества и равновесного с ним расплава, газа и сорбционного слоя; возникновения градиента концентраций в температурном слое (зонная плавка). Применение физико-химических методов очистки вещества позволяет легко осуществить их в многоступенчатом варианте, когда однократный эффект разделения многократно увеличивается. Многоступенчатый дистилляционный процесс называют ректификацией [30].

Кадмий в природе сопутствует цинку и цинксодержащим полиметаллическим рудам. В ходе переработки кадмий концентрируется в побочных продуктах металлургических процессов получения цинка, свинца и меди, откуда его потом извлекают. Авторами [31] описан процесс восстановления кадмия чистотой 4N из отходов цинкового производства.

Относительно высокая чистота кадмия, выпускаемого металлургической промышленностью, обусловлена значительными различиями в некоторых физических и химических свойствах между кадмием и сопутствующими металлами. При металлургическом рафинировании кадмия используются различия в электрохимических потенциалах (цементация цинком, электрохимическое извлечение кадмия), в точках кипения (нормальная температура кипения кадмия 767°C , что на 140°C ниже, чем у цинка). Многоступенчатая очистка металлического кадмия до степени чистоты 5N и более также основана на различии в химических и физических свойствах. Среди разнообразия физико-химических методов очистки

наибольшее внимание в литературных источниках уделяется следующим методам очистки кадмия: электролиз, вакуумная дистилляция (ректификация) и зонная плавка. Остановимся подробнее на каждом из них в порядке увеличения эффективности очистки кадмия от примесей.

1.2.1. Электролиз

Данный метод является одним из эффективных методов очистки металлов. Преимущество состоит в том, что он позволяет вести процесс в больших масштабах и практически непрерывно. Нередко электролиз служит начальной стадией для дальнейшей глубокой очистки, так как в катодном металле содержатся почти все элементы, которые присутствуют в растворе и в аноде (при электролитическом рафинировании), только в значительно меньших количествах [32].

Электрохимическое рафинирование кадмия возможно благодаря разности в потенциалах кадмия и цинка, на катоде осаждается более электроположительный по сравнению с цинком кадмий [33]. Автор [34] подробно описывает процессы электрохимической очистки кадмия при использовании водных и конденсированных электролитов и процесса амальгамного электролиза.

Небольшое количество работ, посвященных данному способу очистки, обусловлено тем, что другие методы получения кадмия высокой степени чистоты, более простые в аппаратном сопровождении и не требуют использования большого количества химически агрессивных сред.

1.2.2. Вакуумная дистилляция

Дистилляционное разделение становится возможным благодаря тому, что состав исходной фазы и равновесного с ней пара, а, следовательно, и образующегося из него дистиллята отличаются друг от друга. При этом дистиллят обогащается более летучими компонентами, а исходная фаза менее летучими (имеют более высокое значение давления пара) [35]. Эффективная очистка кадмия от примесей достигается за счет значительных различий в давлениях паров. Кадмий при температуре 400°C имеет наиболее высокое давление насыщенного пара по сравнению с большинством примесных элементов, характерных для кадмия (см. табл. 1) [36]. При уровне давления 0,01 Па и температуре нагрева 450 - 475°C

с конденсацией пара на холодной поверхности степень отгонки кадмия составляет 95 % [37].

Рассмотрим некоторые работы, посвященные получению чистого и высокочистого кадмия. В [38] предложена схема и испытана установка с непрерывной подачей чернового и выпуском рафинированного кадмия; в [39] описывают сам процесс рафинирования кадмиевой чушки (60 - 65% кадмия) при помощи однократной дистилляции, конечный продукт содержит 99,95 % кадмия. В работе [40] рассмотрена техника очистки исходного кадмия чистотой 99,98 % до степени чистоты 99,999 % (5N), при условии, что исходный образец не содержит мышьяка и мало загрязнен цинком и другими примесями с высоким давлением пара.

Т а б л и ц а 1

Давление насыщенных паров кадмия и распространенных элементов-примесей при $T = 400^{\circ}\text{C}$

| Элемент | P (мм рт. ст.) |
|------------|--------------------|
| Cd | 1,2 |
| Zn | $8 \cdot 10^{-2}$ |
| Mg | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| Tl | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Pb | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Cu | $2 \cdot 10^{-11}$ |
| Al | $7 \cdot 10^{-15}$ |
| Fe, Co, Ni | $< 10^{-15}$ |

Следует обратить внимание, что получение высокочистого кадмия для полупроводникового применения – задача, которую даже с использованием вакуумной дистилляции решают с использованием дополнительных приемов. Например, авторы [41] из исходного кадмия чистотой 99,98 % проводили конденсацию из расплава, используя подогрев поверхности конденсации до 280°C , на выходе получили Cd 99,99994 % (6N4). Контроль чистоты полученного кадмия проводили по остаточному сопротивлению.

В статье [42] изучено поведение примесей Sn, Cu, Ag, Bi, Pb, Sb, Tl, Zn, As в интервале концентраций от 0,001 до 1 % мас. при вакуумной дистилляции с подогреваемым конденсатором. Авторы отмечают высокую степень очистки от первых семи примесей; очистки от As и Zn при заданных условиях ($T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 0,003 \text{ Па}$) добиться не удалось. Отмечено, что при повышении уровня вакуума (от 8 Па до 0,003 Па) увеличивается скорость испарения чистого кадмия.

Авторы [43] применяли подогрев паров конденсата для получения высокочистого кадмия (6N). Контроль конечного продукта осуществляли химико-спектральным методом, пределы обнаружения которого на уровне $n \cdot 10^{-5} - 10^{-6} \%$ мас. В статье [44] авторы проводят трехкратную дистилляцию кадмия 3N8 в токе водорода – для предотвращения окисления; на выходе получен кадмий чистотой 6N, аналитический контроль чистоты полученного металла осуществляется методом АЭС ИСП и на O-N анализаторе, так как кислород и азот являются лимитируемыми примесями.

1.2.3. Зонная плавка

К способам очистки путем перекристаллизации относятся: нормальная направленная перекристаллизация, вытягивание кристаллов из расплавов и зонная плавка. Наибольшее значение имеет зонная плавка, которая широко применяется в производстве полупроводниковых материалов, а также для глубокой очистки металлов. Сущность метода зонной плавки заключается в том, что в каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. В предыдущем разделе показано, что очистка кадмия вакуумной дистилляцией весьма эффективна. Зачастую зонную плавку используют для дополнительной очистки дистиллированного кадмия, при зонной плавке в инертной атмосфере значительно снижается содержание O, C, N примесей, лимитируемых в кадмии для полупроводникового использования.

Подводя итог по количеству публикаций, посвященных рафинированию кадмия, лидирует метод вакуумной дистилляции. Использование зонной плавки для очистки кадмия наиболее перспективно в сочетании с предварительной

очисткой электролизом или вакуумной дистилляцией. На Выставке-коллекции веществ высокой чистоты представлен образец кадмия, охарактеризованный по 60 примесям, чистотой 5N8 (99,9998 % мас.). Это доказывает, что даже после тщательной очистки ряд примесей, а именно Te ($1 \cdot 10^{-4}$ % мас.); Hg ($3 \cdot 10^{-5}$ % мас.); Al, Ca, Si и Pb ($2 - 9 \cdot 10^{-6}$ % мас.); In, Ti и Zn ($3 - 6 \cdot 10^{-7}$ % мас.) могут содержаться в образце кадмия [1]. При комплексной очистке кадмия ректификацией с последующей зонной плавкой авторам [45] удалось получить кадмий чистотой 7N, содержащий только ртуть на уровне $8 \cdot 10^{-6}$ % мас., содержание других примесей ниже предела обнаружения метода НАА ($\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ % мас.).

1.3. Методы анализа кадмия

В разделе 1.2 описаны методы получения кадмия с заданной степенью чистоты, контроль которой осуществляется либо по остаточному сопротивлению материала, либо при помощи методов количественного анализа. На основании остаточного сопротивления материала можно сделать вывод о приблизительном количестве носителей заряда, информация будет получена мгновенно. Отметим, что величина остаточного сопротивления, однако, не позволяет идентифицировать примеси, содержащиеся в очищенном кадмии. По результатам количественного анализа, процедура которого занимает некоторое время, можно сделать вывод об эффективности очистки от тех или иных примесей, усовершенствовать процесс очистки. Следовательно, для повышения эффективности очистки кадмия необходима детальная информация о химическом составе начального и конечного продукта.

Методы анализа материалов особой чистоты должны обладать: высокой чувствительностью и обеспечивать возможность достижения низких пределов обнаружения для широкого круга примесей; хорошей воспроизводимостью и достоверностью. Основная часть работ, посвященных анализу высокочистого кадмия, выполнена атомно-эмиссионным методом с возбуждением в дуге постоянного тока (ДПТ) и ИСП, атомно-абсорбционным методом (ААС), методом масс-

спектрометрии (искровой масс-спектрометрии (**ИМС**), МС ИСП, МС ТР). Встречаются работы с использованием полярографического и фотометрического определения примесей в кадмии.

1.3.1. Инструментальные методики анализа кадмия и его оксида

Методики количественного анализа, включающие в себя растворение навески образца, разбавление растворов и последующую регистрацию аналитических сигналов исследуемого и градуировочных растворов, т.е. методики без длительной пробоподготовки, здесь и далее в тексте мы будем называть инструментальными методиками.

Основную массу работ, посвященных анализу кадмия, составляют АЭС, ААС и МС методики, хотя, авторы [46] определяют 13 примесей в высокочистом кадмии спектрофотометрическим методом. Навеску образца растворяют, кадмий маскируют йодид-ионами, затем разделяют примеси по группам: Ag, Hg и Cu отделяют экстракцией с дитизоном, проводят фотометрическое определение в условиях оптимальных, для каждого аналита. Далее проводят определение Tl, Ga, In, Bi и Al. Сначала создают оптимальные условия для Tl и Ga, затем индивидуально определяют оставшиеся аналиты из группы. Следующая группа примесей – Mn и Pb, заключительная – Zn, Co и Ni. Пределы обнаружения разработанной методики количественного химического анализа для 13 примесей при навеске образца кадмия 10 г находятся в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Полярографическому определению 10 примесных элементов посвящен цикл статей [47, 48, 49, 50], для достижения низких пределов обнаружения авторы использовали отделение матричного компонента и оптимизировали условия количественного определения индивидуально для каждой примеси. Согласно данным методикам, пределы обнаружения примесей составляют: $(3-8) \cdot 10^{-7}$ % мас. для As, Mn, Sb, Sn и Tl; $(2-8) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Co, Cu и Ni; $2 \cdot 10^{-5}$ % мас. для Bi и $2 \cdot 10^{-4}$ % мас. для Pb.

В работе [51] предложена методика анализа CdTe методом ионной хроматографии. Используя детектор по проводимости, определяют содержание Cl^- , SO_4^{2-}

, SeO_4^{2-} . Количественное определение Co, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn проводят при помощи УФ-детектора. Пределы обнаружения от $1 \cdot 10^{-5} \%$ до $3 \cdot 10^{-5} \%$ мас.

Авторы [52] разработали методику АЭС ДПТ определения Cr, Cu, Fe, Ni в высокочистом оксиде кадмия с пределами обнаружения от $4 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5} \%$ мас. Ими же была разработана ААС методика анализа оксида кадмия, для повышения чувствительности которой использовали органические растворители. Пределы обнаружения методики находятся в интервале концентраций от $7 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5} \%$ мас. для примесей Cu, K, Mg, Na и Zn.

Действующая методика ГОСТ [27] устанавливает способ определения Cu, Fe, Ni, Pb и Sn в кадмии высокой чистоты. В основу положен метод испарения пробы из кратера угольного электрода и последующий АЭС ДПТ анализ. Пределы обнаружения составляют $6 \cdot 10^{-5} \%$ мас.

В работе [53] описана АЭС ДПТ методика определения Ag, Ca, Cu, Ni, Pb, Sn и Te в кадмии повышенной чистоты. В основу количественного определения примесей положено испарение пробы в виде королька из кратера угольного электрода. Корольки для анализа предварительно приготовлены из навесок кадмия (в виде опилок) в кратере угольного электрода при помощи дуги постоянного тока. Пределы обнаружения примесей составляют: $5 \cdot 10^{-6} \%$ мас. для Ag и Cu; $(1-8) \cdot 10^{-5} \%$ мас. для Bi, Co, Ni, Sn и Tl; $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ мас. для Pb, Sb и Zn.

В [54] авторы используют АЭС ИСП методику, контролируя чистоту особо чистого кадмия, используемого в электронике. Процедура пробоподготовки заключается в растворении навески металлического кадмия, разбавлении до концентрации матричного компонента 50 г/л и регистрации спектров эмиссии исследуемого образца и градуировочных растворов. Согласно методике, возможно определение 29 примесей с пределами обнаружения: $(1-3) \cdot 10^{-6} \%$ мас. для Ag, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Ti и V; $1 \cdot 10^{-5} \%$ мас. для Al, As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Ga, Hg, In, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Tl и Zn.

Работа [55] посвящена определению газообразующих примесей в кадмии, теллуре и функциональных материалах на их основе методом искровой масс-

спектрометрии. Исследуемые образцы помещали в камеру, в которой поддерживался вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па, с поверхности образцов удаляли загрязнения обсыкиванием, регистрировали 3-5 раз масс-спектры. Пределы обнаружения для примесей кислорода и углерода составили $(1-3) \cdot 10^{-5}$ % мас., для азота $(2-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. Время анализа одного образца не более 5 часов.

В статье [56] описана МС ИСП методика количественного анализа высокочистого кадмия; измерения выполняют с использованием масс-спектрометра высокого разрешения, концентрация кадмия в исследуемых растворах 500 мг/л. Количественно определяют 21 элемент-примесь, пределы обнаружения составляют: $(1-9) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Ba, Be, Ce, Co, Cu, Ga, Mn, Mo, Nd, Pb, Sb, Sm и V; $(1-3) \cdot 10^{-5}$ % мас. для Al, As, Cr, Fe, Mg, Ni, Sn и Zn.

Авторы [57] проводили анализ кадмия методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом, согласно разработанной методике возможно определение 21 примесного элемента. Полученные пределы обнаружения для МС ТР методики составляют: $(1-4) \cdot 10^{-5}$ % мас. для Al, Ce, Cl, Ge, Nd и Te; $(1-6) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Mg, P, Pr и W; $(1-5) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ag, As, B, Ga, In, Li, Sb, Sc, Sn, Ta и Zr.

1.3.2. Методики анализа кадмия и его соединений с предварительным концентрированием примесей

Сочетание предварительного концентрирования примесей с многоэлементными высокочувствительными методами количественного анализа приводит к существенному снижению пределов обнаружения, что весьма актуально при анализе веществ высокой степени чистоты. Перечислим методы концентрирования микропримесей при анализе кадмия и его соединений в порядке увеличения количества публикаций, посвященных конкретному способу отделения основы: электролиз, соосаждение, метод ионного обмена, экстракция и вакуумная отгонка основы.

Методики анализа высокочистого кадмия и его соединений с концентрированием примесей при помощи электролиза, соосаждения, ионного обмена

Авторы [58] предложили оригинальный способ предварительного концентрирования примесей. Навеску металлического кадмия частично растворяют, затем покрывают тонким слоем ртути и добавляют небольшое количество бромистоводородной кислоты. Определение Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd и Sn проводят методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Пределы обнаружения примесных элементов находятся на уровне $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

В работе [59] для выделения золота из высокочистого кадмия использовали электрическое осаждение на стеклоуглеродные электроды, затем содержание золота определяли методом НАА. Предел обнаружения Au в высокочистом кадмии составляет $6 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Авторы [60] концентрируют примеси Ag, Bi, Cr, Cu, Fe, In, Ni и Pb используя смешанный коллектор CdS/MnO₂/α-бензилдиоким. Концентрат примесей на коллекторе подвергают кислотному разложению, полученный раствор анализируют пламенным методом ААС. Пределы обнаружения примесных элементов находятся в интервале концентраций $(1-2) \cdot 10^{-4}$ % мас.

В статье [61] предложены два сравнительно простых метода химико-спектрального АЭС ДПТ анализа чистого кадмия при помощи соосаждения примесей с MnO₂, позволяющие определять одновременно 13 элементов-примесей (As, Bi, Cr, Ga, Ge, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te и Ti) с пределами обнаружения на уровне $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Авторы [57] выполняют концентрирование примесей на ионообменной смоле Dowex-50WX8, выбраны оптимальные условия, позволяющие отделение >99,99 % кадмия. Полученный концентрат анализируют методом МС ИСП, определяя 14 элементов, пределы обнаружения которых составляют: $(3-5) \cdot 10^{-9}$ % мас. для Co, La и Lu; $(3-5) \cdot 10^{-8}$ % мас. для Gd, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, и V; $(1-6) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ba, Cr, Cu и Zn.

Экстракционно-фотометрические методики анализа высокочистого кадмия и его соединений

Обзор [62] посвящен экстракционному способу отделения макрокомпонента, в нем приведены экстрагенты более чем для 25 матриц, также указаны примеси, которые могут быть сконцентрированы при использовании конкретного экстрагента. Кадмий экстрагируют из йодидного раствора трибутилфосфатом, после отделения матрицы возможно полярографическое и фотометрическое определение Cu, Fe, Ni, Pb и Zn с пределами обнаружения на уровне концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Авторы [63] предложили методику экстракции никеля из тартратно-аммиачной среды хлороформом. Количественное определение никеля выполняют после добавления диметилглиоксима фотометрическим методом, предел обнаружения $4 \cdot 10^{-6}$ % мас., при навеске металлического кадмия 5 г.

В работе [64] предложена методика фотометрического определения Tl в экстракте. Предложенный авторами реагент (2-фенилгидразинметилден-1,3,3-триметилндолиний перхлорат) является селективным для таллия и обеспечивает полноту однократной экстракции 98%. Предел обнаружения таллия оценивается авторами как $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Экстракционно-спектральные методики концентрирования примесей при анализе высокочистого кадмия и его соединений

В кратком сообщении [65] описана ААС методика анализа свинца в высокочистом кадмии. Предел обнаружения для Pb $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. Данная методика подходит для определения свинца в высокочистых меди, цинке и никеле.

В работе [66] описана АЭС ДПТ определение примесей Cu, Fe, Ni после экстракции хлороформом из раствора хлорида кадмия с пределами обнаружения $(2-4) \cdot 10^{-6}$ % мас. В кратком сообщении [67] приведена методика химико-спектрального определения In, Co и Sn, основанная на экстракционном отделении хлороформом комплексов кадмия с диантипирилметаном. Полученный

экстракт, содержащий примеси, упаривают на графитовом порошке и анализируют методом АЭС ДПТ. Пределы обнаружения для In, Co и Sn составляют $(1-5) \cdot 10^{-5}$ % мас.

Авторы [68] для снижения пределов обнаружения и расширения числа элементов-примесей, определяемых за один прием, использовали экстракцию кадмия (II) из иодидных растворов диэтиловым эфиром с последующим анализом концентрата методом АЭС ДПТ. Пределы обнаружения для Al, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti и Zn находятся в интервале концентраций 10^{-7} - 10^{-5} % мас.

Статья [69] посвящена разработке методики анализа кадмия и его солей с экстракционным отделением основы хлорексом (β , β' -диэтиловым эфиром) и последующим анализом водной фазы спектральным методом. Согласно методике, возможно определение 17 примесей (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Ir, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, V, Y и Zr) с пределами обнаружения $7 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ % мас, в металлическом кадмии и иодиде кадмия (а также других солях кадмия после перевода их в иодиды).

Авторами [70] предложен химико-атомно-эмиссионный метод анализа кадмия высокой чистоты, основанный на экстракционном отделении матрицы диоктилсульфатом из перхлоратно-иодидных растворов. Изучено поведение 40 элементов-примесей; установлено, что одновременно с кадмием экстрагируются Au, Ag, Bi, Ga, Hg, In, Pd, Pt и Te. Предложенная методика позволяет определять в кадмии 25 элементов (Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Ti, Tl, V, Y, Zn и Zr) с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.

Методики анализа высокочистого кадмия с концентрированием примесей вакуумной отгонкой основы пробы

В оригинальной статье [71] авторами для описания поведения примесей в высокочистом кадмии при отгонке основы использована термодинамическая модель процесса концентрирования. Теоретически и экспериментально показано, что As остается в концентрате при неполной отгонке кадмия. Предложенная ААС методика обеспечивает достоверное определение As в кадмии с пределом обнаружения $4 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Авторами [72] предложена унифицированная методика анализа кадмия, ртути, теллура, теллурида кадмия и теллурида ртути. Согласно данной методике, проводят вакуумную отгонку основы в токе аргона для трех параллельных навесок металлического кадмия, примеси переносят на графитовый коллектор и анализируют методом АЭС ДПТ. Пределы обнаружения составляют: $(2-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, Fe, Au, Co, Ca и Mg; $(1-5) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Cr, Cu, Mn и Ni, $5 \cdot 10^{-8}$ % мас. для Ag.

Действующая методика ГОСТ [24] регламентирует процедуру определения 12 примесей в высокочистом кадмии (Al, As, Bi, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn) после вакуумной отгонки, для увеличения полноты извлечения примесей в концентрат добавляют сплав кадмий-теллур. Пределы обнаружения составляют: $(2-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, Bi, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni и Sn; $(1-4) \cdot 10^{-5}$ % мас. для As, Sb и Pb.

В работе [73] концентрирование примесей проводили, отгоняя кадмий в вакууме из кратеров угольных электродов при 400°C , коэффициент концентрирования составил ~ 100 . Полученный концентрат анализировали методом АЭС ДПТ. Согласно данной методике возможно определение 7 примесей с пределами обнаружения: $3 \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ag, $3 \cdot 10^{-6}$ % мас. для Bi, $(1-3) \cdot 10^{-5}$ % мас. для Pb и Tl, $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. для Ni, Sn и Zn.

Статья [74] посвящена анализу высокочистого кадмия после концентрирования примесей вакуумной отгонкой и направленной кристаллизацией. Авторами предложен оригинальный способ направленной кристаллизации кадмия во вращающемся контейнере и реализован автоматический слив определенного количества кадмия для вакуумной отгонки. Пределы обнаружения после направленной кристаллизации методом АЭС ДПТ составили: $(0,4-2) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Bi, Cu, In, Ni, Pb и Sn; после концентрирования вакуумной отгонкой основы: $(1,5-3) \cdot 10^{-8}$ % мас. для Cu, Ni, Pb и Sn.

В [75] предложены искровая масс-спектральная (ИМС) и АЭС ДПТ методика КХА кадмия высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей отгонкой основы. Авторы модернизировали конструкцию установки для

вакуумной отгонки и выбрали оптимальные инструментальные условия для анализа. Кроме того, была выполнена предварительная теоретическая оценка поведения примесей при реакционной вакуумной дистилляции кадмия (через пленку собственного оксида). Полученные пределы обнаружения при анализе концентрата методом ДПТ-АЭС для 31 примеси составляют: $(1-5) \cdot 10^{-6}$ % мас. для Hf, Ir, Nb, Pt, Sc, Ta и W; $(1-6) \cdot 10^{-7}$ % мас. для Al, Ca, La, Mg, Pb, Pd, Sb и Zn; $(1-9) \cdot 10^{-8}$ % мас. для Ag, Au, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Ni, Sn, Ti и V; $(3-5) \cdot 10^{-9}$ % мас. для Be и Bi. Пределы обнаружения при анализе концентрата методом ИМС для 34 примесей составляют: $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Ca, Fe, Na и Au; $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для Al, Bi, Mg, Mn, Mo и W; $n \cdot 10^{-8}$ % мас. для Ba, Cr, Hf, Ir, Ni, Pb, Pd, Pt, Se, Te и Zr; $n \cdot 10^{-9}$ % мас. для Ag, Be, Co, Cu, In, Li, Rh, Sb, Sn, Sr, Ti и V; для Zn менее $n \cdot 10^{-9}$ % мас.

1.3.3. Наиболее эффективные методики анализа высокочистого кадмия

В качестве обобщения в табл. 2 приведены аналитические характеристики многоэлементных (более 10 определяемых примесей из одной навески) инструментальных и комбинированных методик анализа кадмия и его соединений, наиболее информативных по количеству одновременно определяемых элементов-примесей с минимальными пределами обнаружения. Также в табл. 2 указаны особенности пробоподготовки, количество аналитов и их пределы обнаружения.

Т а б л и ц а 2

Эффективные методики анализа кадмия и его соединений

| Метод анализа | Особенности пробоподготовки | Количество и список определяемых примесей | C_{min} , % мас. | |
|----------------------------------|--|---|--------------------|------|
| <i>Инструментальные методики</i> | | | | |
| ФМ | Разработана схема анализа: групповое разделение, затем определение индивидуальных примесей с селективным реагентом | 13 (Ag, Al, Bi, Co, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn) | $10^{-7}-10^{-6}$ | [46] |
| АЭС ДПТ | Испарение пробы в виде королька из кратера угольного электрода | 10 (Ag, Bi, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl и Zn) | $10^{-6}-10^{-4}$ | [53] |

| | | | | |
|--|---|--|-----------------------|------|
| АЭС ИСП | Кислотное растворение, разбавление до концентрации матричного компонента 50 г/л | 29 (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V и Zn) | 10^{-6} - 10^{-5} | [54] |
| МС ИСП | Кислотное растворение, разбавление до концентрации матричного компонента 500 мг/л | 21 (Al, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, Pb, Sb, Sm, Sn, V и Zn) | 10^{-6} - 10^{-5} | [56] |
| МС ТР | Предварительная тщательная очистка поверхности образца | 21 (Ag, Al, As, B, Ce, Cl, Ga, Ge, In, Li, Mg, Nd, P, Pr, Sb, Sc, Sn, Ta, Te, W и Zr) | 10^{-7} - 10^{-5} | [57] |
| <i>Методики с предварительным концентрированием примесей</i> | | | | |
| ААС | Навеску металлического кадмия частично растворяют, затем покрывают тонким слоем ртути и добавляют небольшое количество бромистоводородной кислоты | 11 (Ag, Au, Bi, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd и Sn) | 10^{-5} | [58] |
| МС ИСП | концентрирование примесей на ионообменной смоле Dowex-50WX8 | 14 (Ba, Cr, Co, Cu, Gd, La, Lu, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V и Zn) | 10^{-9} - 10^{-7} | [57] |
| ИМС | Концентрирование примесей в тонкой пленке собственного оксида после вакуумного отделения кадмия | 34 (Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Ir, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, W, V, Zn и Zr) | 10^{-9} - 10^{-6} | [75] |
| АЭС ДПТ | Соосаждения примесей с MnO_2 | 13 (As, Bi, Cr, Ga, Ge, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Te и Ti) | 10^{-6} - 10^{-5} | [61] |

| Метод анализа | Особенности пробоподготовки | Количество и список определяемых примесей | $C_{min}, \%$ мас. | |
|---------------|---|--|-----------------------|------|
| АЭС ДПТ | Экстракционное отделение основы хлорексом (β, β' -диэтиловым эфиром) | 17 (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cr, Ir, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, V, Y и Zr) | 10^{-8} - 10^{-4} | [69] |
| | Экстракционное отделение матрицы диоктилсульфатом из перхлоратно-иодидных растворов | 25 (Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Ti, Tl, V, Y, Zn и Zr) | 10^{-8} - 10^{-5} | [70] |
| | Вакуумная отгонка кадмия в токе аргона | 11 (Ag, Al, Au, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn и Ni) | 10^{-8} - 10^{-6} | [72] |
| | Концентрирование примесей в тонкой пленке собственного оксида после вакуумного отделения кадмия | 31 (Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, In, Ir, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Sc, Sn, Ta, Ti, V, W и Zn) | 10^{-9} - 10^{-6} | [75] |

1.4. Выводы из литературного обзора

1. При составлении литературного обзора особое внимание уделили сферам применения и способам получения кадмия различной степени чистоты. Цель этого – подтвердить актуальность разработки комплекса методик количественного анализа, способных охарактеризовать кадмий и его оксид чистотой от 2N до 7N, так как аналитический контроль эффективности очистки прекурсоров для полупроводниковых материалов пока находится на уровне, не удовлетворяющем современным требованиям. Спектральные методики КХА кадмия также нуждаются в усовершенствовании.

2. Выше приведено значительное количество методик анализа кадмия и его соединений, которые характеризуются разными аналитическими возможностями (набор определяемых примесей и пределы обнаружения). По результатам литературного по количеству определяемых примесей (30) и пределам обнару-

жения (10^{-5} - 10^{-6} % мас.) выделяются две работы, в которых для определения примесей в кадмии и его соединениях используется наиболее современный источник возбуждения спектров эмиссии – ИСП [54, 57]. Найдены две МС методики: с возбуждением в ИСП и тлеющем разряде [56, 57], но они не полностью раскрывают потенциал масс-спектрального метода (показана возможность определения лишь 21 примеси).

3. Большая часть методик КХА кадмия была разработана во второй половине XX века, когда наиболее распространенным источником возбуждения для АЭС анализа являлась ДПТ. В настоящее время распространилась ИСП в качестве источника возбуждения спектров эмиссии. Этот метод перспективен для рутинного аналитического контроля продукции по широкому кругу примесей, а для анализа высокочистых веществ успешно применяется в сочетании предварительным концентрированием примесей, однако возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме при обзорном анализе кадмия в литературе практически не реализованы.

4. Снижение пределов обнаружения аналитов спектральными методами возможно при предварительном концентрировании примесей. Концентрирование примесей выполняют нанесением ртутного слоя, соосаждением, экстракцией, с использованием ионообменной смолы и отделения основы вакуумной отгонкой. Низкие пределы обнаружения примесей при многоэлементном анализе кадмия (до 10^{-9} % мас.) обеспечивает метод искровой масс-спектрометрии и МС ИСП [57]. Метод ИМС в настоящее время не используется, так как регистрация масс-спектров проходит на фотопластинки, которые сегодня не выпускаются, а усовершенствовать прибор современной системой регистрации аналитического сигнала не представляется возможным по техническим причинам. В работе [57] возможности метода МС ИСП не раскрыты.

Авторами [75] при реализации комбинированной АЭС ДПТ методики достигнуты ПО на уровне 10^{-9} - 10^{-6} % для 31 примеси. Использование минимального количества реагентов по отношению к навеске образца кадмия позволяет

значительно уменьшить величину контрольного опыта и является важным преимуществом данного способа концентрирования примесей.

Аналитическая лаборатория ИНХ СО РАН имеет многолетний положительный опыт использования данных способов отделения основы для концентрирования примесей с последующим спектральным определением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

2.1. Общие правила работ с чистыми веществами

Все операции по пробоподготовке с одной стороны, атомно-эмиссионный и масс-спектральный анализ с другой стороны, выполняли в разных помещениях чтобы, исключить возможность контакта агрессивных химических веществ из окружающей атмосферы и сложного аналитического оборудования.

Для проведения пробоподготовки в лаборатории оборудовано специальное помещение, оснащенное системами фильтрации воздуха и приточно-вытяжной вентиляцией [76].

Химические операции с растворами проводили в боксе из оргстекла типа 1ШВ-20С; выпаривание растворов проводили в герметичном боксе из органического стекла под инфракрасной лампой 3-С-1 (500 Вт) с регулятором напряжения марки РНО-250-0,5. Боксы сообщаются с атмосферой через фильтры.

2.2. Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей

При выполнении диссертационной работы использовали воду, азотную и соляную кислоты. Кислоты квалификации особой чистоты (ос.ч.) коммерчески доступны и содержат примеси не более $(2-50) \cdot 10^{-5} \% \text{ мас.}$ [77, 78]. Для достижения низких пределов обнаружения примесных элементов при анализе чистых и высокочистых веществ, следует минимизировать содержание примесей в воде и кислотах. Наиболее эффективно применение очистки используемых реактивов непосредственно перед процедурой анализа. Допустимо использование высокочистых реактивов, однако, это экономически нецелесообразно, тем более особо чистые реактивы постепенно загрязняются примесями. Авторы [79, 80, 81, 82] предлагают подвергать кислоты дополнительной очистке посредством дистилляции реактивов при температурах ниже температур кипения. В статьях показано, что метод дистилляции без кипения позволяет получить воду и кислоты с содержанием примесей менее $10^{-9}-10^{-7} \% \text{ мас.}$

В данной работе для очистки азотной и соляной кислот методом дистилляции без кипения применяли установку для суббойлерной дистилляции кислот DuoPUR, Milestone. Деионизованную воду получали на установке для очистки воды Direct Q-3, Millipore.

В ходе проведения исследований были использованы следующие реактивы:

- кислота соляная ос.ч. 20-4, ГОСТ 144261-77, Сигма Тек;
- кислота соляная после суббойлерной дистилляции ~12 М;
- кислота азотная, ос.ч. 27-5, ГОСТ 11125-84 (изм. 1), ОАО «Реактив»;
- кислота азотная после суббойлерной дистилляции ~14 М;
- вода деионизованная с удельным сопротивлением >18 мОм/см;
- многоэлементные стандартные растворы МЭС фирмы «Скат»

(Новосибирск):

1. МЭС 1: Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn – 50 мкг/мл, Li – 10 мкг/мл;
 2. МЭС 2: B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Ti, V – 50 мкг/мл;
 3. МЭС 3: As, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te – 50 мкг/мл, Ba, Sr – 20 мкг/мл, Ag, Au, Be – 10 мкг/мл, Hg – 5 мкг/мл;
 4. МЭС 4: Hf, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zn – 50 мкг/мл;
 5. МЭС 5: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y – 50 мкг/мл, Yb – 25,0 мкг/мл;
- раствор, содержащий 0,5 мг/мл Sc (использовали в качестве внутреннего стандарта).

2.3. Химическая посуда и вспомогательное оборудование

Использовали лабораторную посуду и вспомогательное оборудование:

- весы аналитические AUW220D Shimadzu;
- вытяжной шкаф для мытья посуды;
- боксы из оргстекла для выпаривания растворов в атмосфере очищенного через ткань Петрянова воздуха. Боксы подключены к вытяжной вентиляции и снабжены инфракрасными лампами.
- автоматические дозаторы переменного объема 10-100 мкл, 100-1000 мкл и 1,00-5,00 мл производства Ленпипет, Thermo Scientific;

- полипропиленовые наконечники для автоматических дозаторов;
- штативы для пробирок;
- герметичные боксы из оргстекла для хранения чистой посуды;
- посуда:
 - полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл с закручивающимися крышками;
 - чашки кварцевые емкостью 2 мл;
 - кварцевый стакан объемом ~1 л для мытья посуды.

2.4. Подготовка посуды к анализу

Обработку посуды и деталей установки для вакуумной отгонки кадмия проводили в помещении, специально оборудованном для работы с веществами высокой чистоты.

Установку для вакуумной дистилляции кадмия к использованию подготавливали следующим образом. Удаляли вакуумную смазку со шлифов ватой, смоченной этиловым спиртом; растворяли остатки конденсата кадмия на стенках кварцевой камеры и кварцевой подставки смесью соляной и азотной кислот (3:1) и тщательно промывают их деионизованной водой. Следующий этап – обработка кварцевой камеры, подставки содой и ацетоном для снятия механических загрязнений и жира. Затем посуду помещали в стакан и заливали смесью азотной и соляной кислот (1:10), нагревали на плитке до кипения и кипятят в течение 1,5 – 2 часов. После охлаждения смесь кислот сливают, посуду промывали деионизованной водой, заливали свежей порцией деионизованной воды, повторяли трижды. Посуду сушили в боксе из оргстекла под инфракрасной лампой.

Кварцевые чашки обрабатывали синтетическими моющими средствами с содой, промывали проточной водой, затем дистиллированной водой, помещали в смесь концентрированных азотной и соляной кислот (1:4) марки ос.ч., доводили до кипения и кипятили в течение 30 минут в стакане. Затем смесь кислот сливали, промывали посуду дистиллированной водой и трижды кипятили в деионизованной воде со сменой воды после каждого цикла кипячения.

2.5. *Использованное оборудование*

АЭС ИСП-спектрометр

Работу выполняли с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США), для ввода проб в ИСП применяли стандартную распылительную систему и устройство для электротермического испарения.

При регистрации спектров растворов использовали следующие узлы:

1. Перистальтический насос, встроенный в корпус спектрометра.
2. Пневматический концентрический распылитель типа SeaSpray, (Glass Expansion, Australia), материал – боросиликатное стекло.
3. Циклонная распылительная камера типа Tracey (Glass Expansion, Australia), материал – боросиликатное стекло.
4. Инжектор стеклянный, Ø 2 мм (Glass Expansion, Australia).
5. Горелка стеклянная (Glass Expansion, Australia).
6. Аргон высокой чистоты, ТУ 6-21-12-94, ОАО «СибТехГаз»;

Управление спектрометром и обработку первичных данных производили с помощью программного обеспечения iTEVA. Программа позволяет проводить автоматическое вычисление и построение градуировочных функций, выполнение измерений с использованием метода добавок и внутреннего стандарта, определение статистических характеристик измеряемых величин и др. Основные рабочие параметры спектрометра приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Основные параметры спектрометра iCAP-6500 Duo

| Параметр | Рабочий диапазон |
|---|--|
| Мощность высокочастотного генератора | 750 - 1350 (1150*) Вт |
| Рабочий диапазон длин волн спектральных линий | 166 - 238 нм (1 щель) 195 - 847 нм (2 щель) |
| Детектор регистрации спектра | Полупроводниковый, CID |
| Давление аргона в линии продувки спектрометра | 0,65 МПа |
| Наблюдение плазмы | Радиальное/аксиальное |
| Режим анализа | Скорость/ точность |
| Вспомогательный поток аргона | 0 - 2 (0,5*) л/мин |

Продолжение Т а б л и ц ы 3

| | |
|---------------------------------------|----------------------------------|
| Распылительный поток аргона | 0 - 1,5 (0,7*) л/мин |
| Охлаждающий поток аргона | 10 - 20 (12*) л/мин |
| Перистальтический насос | 4 - канальный, 12 - роликовый |
| Скорость подачи раствора при промывке | 3 мл/мин* |
| Время промывки | 10 - 15 с* |
| Скорость подачи раствора при анализе | 1,5 мл/мин* |
| Продолжительность регистрации сигнала | 1 щель - 15 с* 2 щель - 5 с* |

*Примечание: параметры, рекомендованные фирмой производителем спектрометра.

При анализе растворов методом АЭС ИСП, исследуемый образец, подается перистальтическим насосом в пневматический распылитель, образование аэрозоля осуществляется потоком аргона, расход которого задаётся давлением на входе в распылитель. Полученный аэрозоль, попадает в распылительную камеру циклонного типа, основное назначение которой – удаление больших капель из аэрозоля до их поступления в ИСП горелку. С помощью распылителя и распылительной камеры получают капли аэрозоля, которые обеспечивают равномерную загрузку плазмы и препятствуют ее значительному охлаждению.

В ИСП происходит испарение, атомизация вещества, возбуждение атомов и ионов. Возбуждённые атомы и ионы испускают электромагнитное излучение, которое разлагается в спектр и регистрируется СИД-детектором. По величине регистрируемого детектором сигнала (интенсивность спектральных линий) можно сделать вывод о присутствии определяемого элемента в анализируемом растворе. Одним из важных достоинств АЭС ИСП является широкий динамический диапазон аналитического сигнала (до 6 порядков при анализе реальных объектов).

Устройство для электротермического ввода проб в ИСП

Стандартный способ введения проб в индуктивно связанную плазму при АЭС ИСП и МС ИСП анализе это пневматическое распыление растворов. Альтернативным способом ввода проб в ИСП является электротермическое испарение (ЭТИ) проб. Схема устройства приведена на рис. 2.

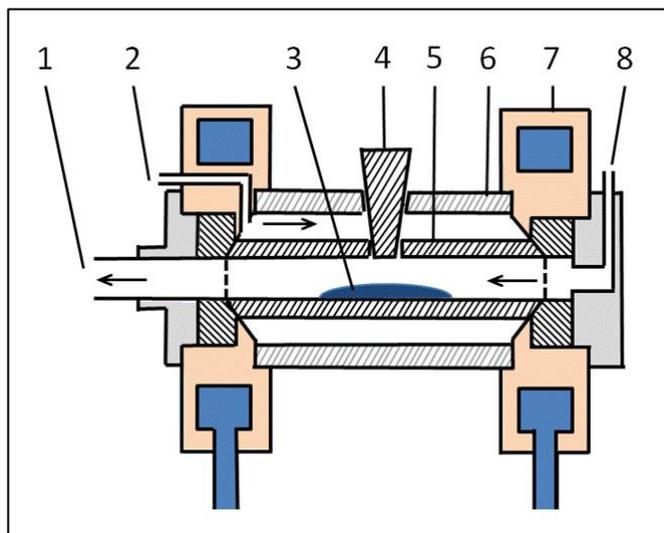


Рис. 2. Схема устройства для ЭТИ. 1– трубка для транспорта пробы в ИСП; 2 – защитный поток (Ar); 3 – проба; 4 – графитовый стержень; 5 – графитовая печь; 6 – кварцевая трубка; 7 – охлаждаемые держатели; 8 – транспортирующий поток (Ar).

Графитовая печь идентична по конструкции стандартной печи с пиропокрытием для приборов ЭТААС. Электрический ток подавали на медные водоохлаждаемые держатели, ступенчатую программу нагрева задавали, варьируя силу тока с помощью программного обеспечения. Исследуемые растворы вводили в графитовую печь с помощью дозатора. При нагревании отверстие для ввода растворов графитовой печи было закрыто графитовым стержнем для предотвращения потерь аналитов. При испарении образец поступал в ИСП с потоком газаносителя аргона через фторопластовую трубку длиной 50 см с внутренним диаметром 4 мм.

Регистрацию спектров эмиссии проводили с использованием второй входной щели спектрометра (диапазон длин волн 230–847 нм). Для получения количественных данных интегрировали площади пиков аналитических сигналов аналитов. Инструментальные параметры для АЭС ИСП спектрометра iCAP 6500 Duo и устройства ЭТИ представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Инструментальные параметры ЭТИ АЭС ИСП

| | |
|---|------------|
| АЭС ИСП | |
| Мощность высокочастотного генератора, Вт | 1150 |
| Рабочий диапазон длин волн спектральных линий | 230-847 нм |
| Наблюдение плазмы | аксиальное |
| Вспомогательный поток аргона | 0,5 л/мин |

Продолжение Т а б л и ц ы 4

| | |
|---|-----------|
| Охлаждающий поток аргона | 12 л/мин |
| Время интегрирования (вторая щель) | 10 с |
| ЭТИ | |
| Распылительный поток аргона | 0,8 л/мин |
| Защитный поток аргона | 0,6 л/мин |
| Температура стадии сушки | 95°С |
| Продолжительность стадии сушки | 50 с |
| Температура стадии пиролиза | 910°С |
| Продолжительности стадии пиролиза, секунд | 150 |
| Температура испарения аналитов | 2400°С |
| Продолжительность стадии испарения аналитов, секунд | 15 |

МС ИСП-спектрометр

Для проведения МС ИСП анализа использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc (Thermo Fisher Scientific, США).

При регистрации спектров растворов использовали следующие узлы:

1. Перистальтический насос, встроенный в корпус спектрометра.
2. Пневматический концентрический распылитель типа SeaSpray (Glass Expansion, Australia), материал – фторопласт.
3. Охлаждаемую циклонную распылительную камеру Tracey (Glass Expansion, Australia), материал – кварц.
4. Инжектор кварцевый, Ø 2,5 мм (Glass Expansion, Australia).
5. Горелку кварцевую (Thermo Fisher Scientific, США).
6. Аргон высокой чистоты, ТУ 6-21-12-94, ОАО «СибТехГаз».

Управление спектрометром и обработку первичных данных производили с помощью программного обеспечения Qtegra. Программа позволяет проводить автоматическое вычисление и построение градуировочных функций, выполнение измерений с использованием метода добавок и внутреннего стандарта, определение статистических характеристик измеряемых величин и др. Основные рабочие параметры спектрометра приведены в табл. 5.

При анализе растворов методом МС ИСП использовали пневматическое распыление растворов – стандартный и наиболее часто применяемый способ введения проб в ИСП. Анализируемый раствор через капилляр подавали в распылитель при помощи перистальтического насоса. При распылении раствора потоком газа образуется аэрозоль, который поступает в распылительную камеру циклонного типа. В распылительной камере происходит отделение крупных капель раствора, которые под действием центробежной силы попадают на стенки камеры и удаляются. Это необходимо для улучшения стабильности ИСП, поскольку крупные капли могут не полностью испаряться в плазме. Более мелкие частицы аэрозоля через инжектор поступают в ИСП, где происходит испарение, атомизация и ионизация пробы.

Т а б л и ц а 5

Основные параметры спектрометра iCAP-Qc

| Параметр | Рабочий диапазон |
|---|-------------------------------|
| Мощность высокочастотного генератора | 700 - 1600 Вт |
| Диапазон регистрируемых масс, а.е.м. | 4 - 290 |
| Детектор регистрации спектра | Квадрупольный |
| Давление аргона в линии продувки спектрометра | 0,65 МПа |
| Вспомогательный поток аргона | 0,5 - 1,2 (0,8*) л/мин |
| Распылительный поток аргона | 0,7 - 1,2 (1,0*) л/мин |
| Охлаждающий поток аргона | 10 - 20 (14*) л/мин |
| Перистальтический насос | 4 - канальный, 12 - роликовый |
| Скорость подачи раствора при промывке | 0,8 мл/мин* |
| Время промывки | 30 с* |
| Скорость подачи раствора при анализе | 0,4 мл/мин* |
| Продолжительность регистрации сигнала изотопа | 0,01 сек, 5 сканов |

* параметры, рекомендованные фирмой производителем спектрометра.

При попадании в плазменный факел частицы аэрозоля раствора пробы сушатся до твердого состояния и нагреваются до перевода в газовую фазу. После этого происходит атомизация и ионизация пробы. Ионы и неионизированное вещество покидают плазменный факел и попадают в область интерфейса, состоящего из никелевых конусов с отверстиями и системы промежуточной дифференциальной откачки. После прохождения интерфейса давление снижается до 10-100 Па и поток ионов поступает в высоковакуумную часть масс-спектрометра.

Интерфейс обеспечивает транспортировку ионов из области атмосферного давления источника ионов в область высокого вакуума масс-анализатора. Интерфейс представляет собой два металлических конуса (сAMPLер и скиммер), направленные остриями в сторону ИСП и имеющие небольшие осевые отверстия [83]. Плазма направлена от горелки к первому конусу – сAMPLеру таким образом, чтобы центральный канал плазмы совпадал с отверстием конуса. Диаметр центрального отверстия сAMPLера обычно составляет от 0,5 до 1 мм. Большая часть тепла от плазмы поглощается сAMPLером, вследствие чего в конструкции масс-спектрометров с ИСП предусмотрено охлаждение фланца, к которому крепится сAMPLер.

Пройдя через отверстие сAMPLера, поток ионов попадает в расширительную камеру, которая напрямую связана с форвакуумным насосом. В камере газовый поток расширяется, охлаждается и рассеивается. После этого поток ионов попадает в отверстие скиммера. Как правило, скиммер меньше и острее, чем сAMPLер и диаметр центрального отверстия скиммера составляет от 0,4 до 0,7 мм. Обычно сAMPLер и скиммер изготавливают из никеля или платины [84].

После прохождения через скиммер поток ионов поступает в ионную оптику. Ионная оптика состоит из набора ионных линз, представляющих собой металлические диски с отверстиями или полые цилиндры различной формы и размеров. Основным назначением ионной оптики является фокусировка ионов аналитов с приданием им кинетической энергии, необходимой для фильтрации по массам и последующего детектирования, и устранение нейтральных частиц и фотонов.

Ионы, прошедшие через интерфейс (сAMPLер и скиммер, линза-экстрактор), направляются на дефлектор, отклоняющий поток ионов на 90° , прежде чем они попадают в ячейку. Дефлектор обеспечивает удаление из ионного пучка нейтральных частиц (фотонов и др.), вызывающих повышение фонового сигнала, и неионизованных частиц, которые загрязняли бы расположенные за дефлектором элементы ионной оптики.

После прохождения через дефлектор ионы попадают в реакционно-столкновительную ячейку [85]. Ячейка представляет квадруполь, в пространство

между стержнями которого может подаваться газ (гелий, водород, кислород и т.д.) для удаления мешающих ионов путем химической реакции (ССТ режим) или с использованием инертного газа в режиме разделения по кинетической энергии (KED). KED – наиболее универсальный режим основанный на том, что эффективное сечение столкновений полиатомных ионов больше, чем у ионов аналитов, поэтому вероятность столкновений выше. По этой причине полиатомные ионы теряют больше энергии при прохождении через ячейку. После ячейки устанавливается энергетический барьер, преодолеть который полиатомным ионам с низкой кинетической энергией затруднительно. При правильно подобранных параметрах режима KED (скорость потока газа через ячейку, потенциал ячейки) они практически полностью задерживаются в ячейке и не попадают на масс-детектор. В стандартном режиме (STD) ионы проходят через ячейку без препятствий.

Затем, ионы фокусируются на небольшое отверстие – дифференциальную апертуру, которая разделяет зону среднего и высокого вакуума. При прохождении дифференциальной апертуры ионный пучок смещается относительно своей начальной траектории для удаления возбужденных атомов газа, способствующих повышению фонового сигнала при напуске газа в ячейку. Миновав ионную оптику, ионы попадают в квадрупольный масс-фильтр (квадруполь), разделяющий ионы в соответствии с отношением массы к заряду. Ионы, прошедшие через квадруполь, попадают во вторичный электронный умножитель (ВЭУ), одновременно работающий в двух режимах – импульсном и аналоговом. ВЭУ генерирует электрический сигнал пропорциональный интенсивности ионного тока [86, 87].

Установка для вакуумной отгонки кадмия

Для снижения пределов обнаружения проводили процедуру концентрирования примесей в пленке оксида кадмия путем вакуумной отгонки основы с использованием специальной установки, подробная схема которой приведена на рис. 3.

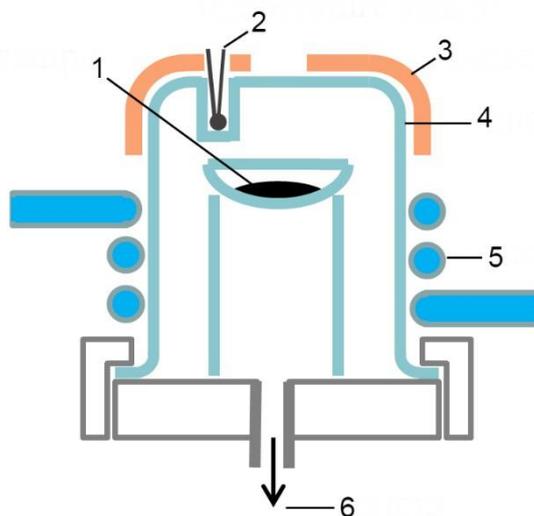


Рис. 3. Установка для вакуумной отгонки кадмия. 1 – образец кадмия, 2 – углубление для температурного датчика, 3 – нагреватель, 4 – кварцевая камера, 5 – холодильник, 6 – выход для вакуумного насоса.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА

В ходе научно-исследовательской работы был разработан комплекс АЭС и МС комплекс КХА кадмия и его оксида. При помощи разработанной инструментальной АЭС ИСП методики может быть охарактеризован образец кадмия или его оксида чистотой 5N3, МС ИСП методики – 4N8.

Особенности АЭС ИСП-анализа

При анализе высокочистых веществ крайне важно обеспечить минимальные пределы обнаружения примесных элементов. Достигнуть низких ПО, не прибегая к отделению матричного компонента и концентрированию примесей, возможно анализируя растворы с высоким содержанием матричного компонента.

Матричные эффекты при использовании АЭС с ИСП проявляются в виде спектральных и неспектральных влияний на атомные и ионные линии определяемых элементов [88].

Неспектральные влияния. Высокие концентрации матричного элемента в растворе могут вызывать изменение физических свойств раствора (в частности: вязкости, плотности и поверхностного натяжения), количества электронов в плазме. Неспектральные интерференции могут быть однозначно выявлены по изменению наклона градуировочного графика в присутствии матричного компонента. Существует несколько способов учета или корректировки неспектральных влияний: использование образцов сравнения адекватных по макросоставу пробе, коррекция с помощью внутреннего стандарта, метод добавок [89].

Спектральные влияния. Спектр излучения плазмы индуктивно связанного разряда отличается значительно бóльшим количеством атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в традиционных для атомно-эмиссионной спектроскопии дуговых и искровых источниках возбуждения спектров. Из-за недостатка информации о спектральных линиях, возбуждаемых в ИСП, затрудняется выбор аналитических линий для примесных элементов. Линии аналитов обладающие максимальной интенсивностью, согласно справочным данным, экспе-

риментально не всегда являются оптимальными. Поэтому целесообразно провести предварительное исследование влияния концентрации матричного компонента на интенсивности аналитического сигнала примесных элементов в широком диапазоне концентраций.

Важно, чтобы на спектральные линии, выбранные в качестве аналитических, было минимальное влияние со стороны компонентов пробы, при этом они должны удовлетворять следующим требованиям:

- достаточная интенсивность (наилучшее отношение сигнал/шум);
- наименьшая ошибка при определении;
- минимальный уровень спектральных влияний.

Традиционный подход при разработке методики анализа конкретного объекта заключается в изучении возможных спектральных и неспектральных влияний, пользуясь таблицами спектральных линий [90, 91], собственными экспериментальными данными и описанными в литературе методиками.

Использование альтернативных способов введения высокочистых образцов в ИСП при атомно-эмиссионном определении примесей

Анализ высокочистых веществ (ВЧВ) в данном случае, образцов кадмия, обычно требует их перевода в раствор, что сопровождается разбавлением образца, и, как следствие увеличения ПО [92, 93]. Анализируемый раствор вводят в ИСП при помощи пневматического распыления. Этот способ – простой и универсальный для введения образца, обеспечивающий высокую стабильность аналитического сигнала. Следует отметить недостатки пневматического распыления: низкая эффективность ввода (~2 % образца попадает в ИСП); необходимость перевода проб в раствор; снижение аналитического сигнала и увеличение фонового сигнала, что связано с разбавлением; риск загрязнения пробы при пробоподготовке. Все вышеперечисленное при анализе веществ высокой чистоты приводит к ухудшению пределов обнаружения.

Особенности МС ИСП анализа высокочистых образцов

Использование метода МС с ИСП для определения примесного состава высокочистых веществ получило широкое распространение, благодаря превосходным аналитическим характеристикам метода: возможности одновременного определения большого количества элементов (около 70), широкий динамический диапазон концентраций (до 9 порядков величины).

Разрешающая способность масс-спектрометра – важнейший параметр, определяющий ПО элементов. Одной из проблем при использовании МС ИСП является эффект «памяти», обусловленный загрязнением материалом образца системы ввода проб и деталей устройств отбора и ионной оптики. Снижение этого эффекта достигается разбавлением пробы и предварительной очисткой конусов (сэмплера и скиммера) [94].

Высоким уровнем неспектральных влияний и эффектом «памяти» объясняется вынужденное использование более разбавленных растворов (с содержанием матричного компонента 0,05 – 0,1 %) по сравнению с методом АЭС ИСП (допустимо содержание матрицы 1 – 5 %). Кроме этого, большие градиенты плотности и температуры плазмы в области формирования плазменного пучка масс-спектрометра являются причиной образования молекулярных, двухзарядных и полиатомных ионов [95], также не следует забывать о неспектральных помехах со стороны матричных элементов пробы [96]. Особое внимание следует уделять чистоте используемых реактивов, растворителей и окружающего воздуха.

При разработке МС ИСП методики анализа кадмия были изучены литературные данные по МС ИСП анализу подобных объектов. Необходимо уделить внимание оптимизации первичных операционных параметров ИСП (скорость транспортирующего потока аргона, мощность ИСП, глубина пробоотбора плазмы, нагрузка плазмы парами воды), так как изменение данных параметров приводит к значительным вариациям интенсивности сигналов атомных и молекулярных ионов и влияет на пределы обнаружения аналитов, степень проявления спектральных и неспектральных матричных помех [97].

3.1. Разработка методики АЭС ИСП анализа кадмия и его оксида

3.1.1. Процедура анализа

Навески металлического кадмия или его оксида массой ~ 500 мг, в случае металлического кадмия поверхность образца очищали травлением 0,25 М азотной кислотой (очищенной суббойлерной дистилляцией), трижды промывали деионизованной водой и высушивали в чистом боксе из органического стекла под ИК-лампой. Далее пробы помещали в одноразовые полипропиленовые пробирки и растворяли в 2 мл конц. HNO_3 . Полученные растворы разбавляли ~ 0.25 М HNO_3 так, чтобы содержание кадмия было 20 г/л, и вводили в качестве внутреннего стандарта 50 мкл раствора скандия с концентрацией 0,5 мг/мл. Параллельно через все стадии подготовки пробы проводили контрольный опыт. Для достижения нужной воспроизводимости использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Регистрацию спектров полученных растворов проводили на АЭС ИСП спектрометре. Для получения аналитических сигналов использовали аксиальное наблюдение плазмы [98], режим «точность» (выполняется каждое параллельное измерение сначала на одной щели, затем на другой щели) и рекомендованные производителем параметры съемки (табл. 3), кроме тех, которые были оптимизированы при выполнении исследовательской работы. Здесь и далее в каждом эксперименте регистрировали спектры растворов для построения градуировочных графиков, раствора контрольного опыта и растворы проб. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программного обеспечения iTEVA.

3.1.2. Выбор аналитических линий

Выбор аналитических линий определяемых элементов-примесей – важный этап разработки методики количественного химического анализа (КХА). Присутствие матричного элемента в растворе при АЭС ИСП влияет на интенсивность спектральных линий и параметры плазмы в целом [88].

Для выбора аналитических линий, свободных или подверженных минимальному влиянию со стороны матричного компонента регистрировали полный спектр раствора, содержащего 30 мг/мл кадмия, и раствор с тем же количеством

матричного компонента и добавкой элементов примесей 0,2 мкг/мл. Принимая во внимание все особенности профиля спектра кадмия, были выбраны линии для 53-х элементов из 56 исследованных. Выбранные аналитические линии и тип линий представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 1. Также были выбраны спектральные линии Sc (внутренний стандарт). Из-за интенсивных спектральных наложений со стороны кадмия выбрать аналитические линии Ho, Nd и Tm для КХА не удалось.

3.1.3. Выбор оптимальной концентрации кадмия и способа построения градуировочных зависимостей

При выборе концентрации основы необходимо обеспечить оптимальный коэффициент разбавления пробы, при котором наблюдаются минимальные спектральные влияния со стороны кадмия. Для оценки влияния концентрации матричного компонента на аналитические сигналы (I_{AC}) примесных элементов готовили растворы, содержащие добавки МЭС 1, 2, 3, 4 и 5 с концентрацией каждого элемента 0,2 мкг/мл, в которые вводили от 1 до 100 г/л кадмия (рис. 4).

Для построения зависимости пользовались следующей формулой для расчета: $I_{AC} = I_{Cd+добавка} - I_{Cd}$, где $I_{Cd+добавка}$ – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего кадмий и 0,2 мкг/мл добавки многоэлементного стандартного раствора; I_{Cd} – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего столько же кадмия, что и раствор с добавкой. На рис. 4 представлена зависимость интенсивности аналитического сигнала аналитов (I_{AC}) от содержания кадмия в растворе.

Из рисунка видно, что при содержании кадмия более 20 г/л интенсивность аналитических сигналов аналитов значительно снижается. Это может быть объяснено общим возрастанием фона вблизи аналитической линии при увеличении концентрации кадмия в растворе. Следует отметить, что изучение зависимости I_{AC} от концентрации кадмия в растворе недостаточно, так как величину ПО рассчитывают, исходя из того, чтобы величина I_{AC} была как минимум в три раза больше флуктуаций фона.

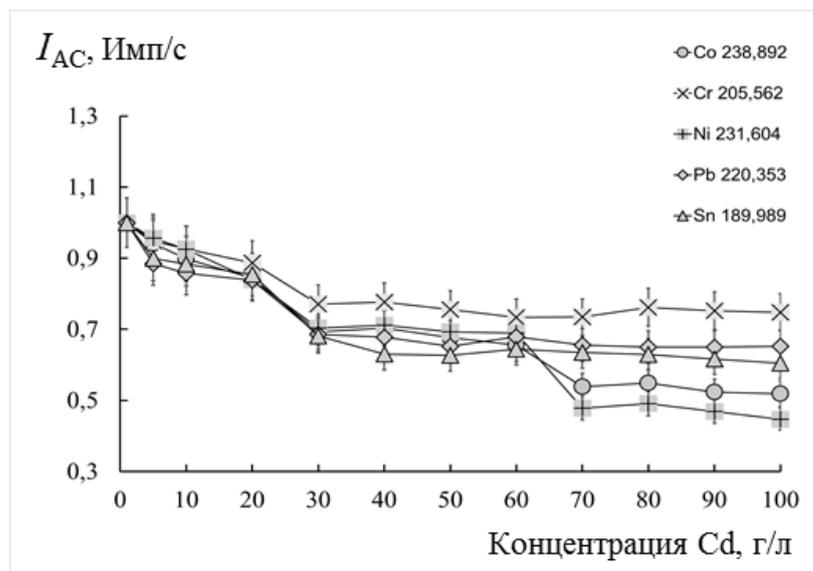


Рис. 4. Зависимость I_{AC} примесных элементов от концентрации кадмия в растворе.

Поэтому необходимо изучить изменение I_{AC} по отношению к флуктуациям фона от концентрации кадмия в растворе. Для построения зависимости пользовались следующей формулой: $I_{AC} = (I_{Cd+добавка} - I_{Cd})/S_{\Phi}$, где $I_{Cd+добавка}$ – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего кадмий и 0,2 мкг/мл добавки многоэлементного стандартного раствора; I_{Cd} – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего столько же кадмия, что и раствор с добавкой; S_{Φ} – среднеквадратичное отклонение сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего же кадмий (флуктуации фона).

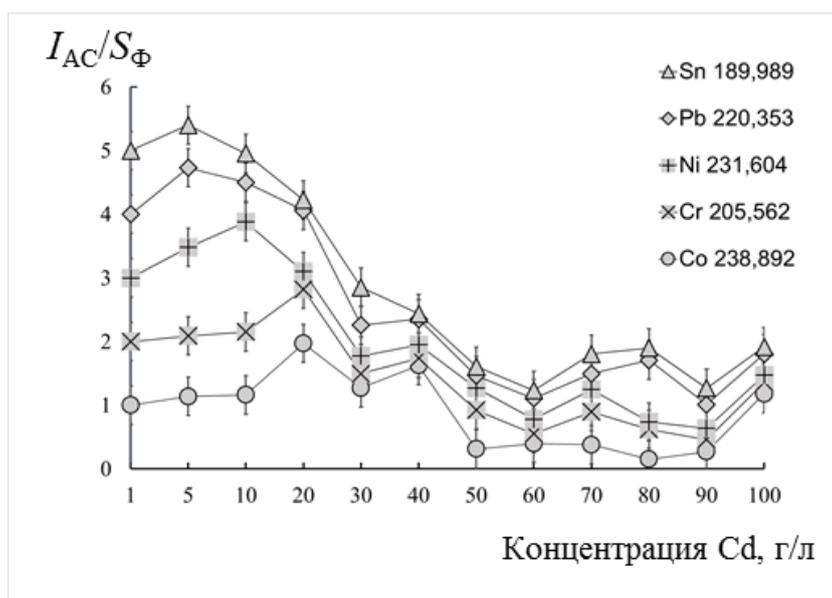


Рис. 5. Зависимость отношения I_{AC}/S_{Φ} от концентрации кадмия в растворе.

На рис 5. представлена зависимость отношения интенсивности аналитического сигнала к стандартному отклонению (СКО) сигнала фона (I_{AC}/S_{Φ}) от концентрации кадмия в растворе. Для удобства сопоставления изменения величины I_{AC}/S_{Φ} для аналитических линий (АЛ), обладающих различной интенсивностью, значения I_{AC}/S_{Φ} нормировали на соответствующее значение отношения (I_{AC}/S_{Φ})₁ для концентрации кадмия в растворе 1 г/л. Из рис. 4 видно, что в диапазоне концентраций кадмия от 1 до 20 г/л влияние основы незначительно; при концентрации кадмия 30 г/л и более величина I_{AC}/S_{Φ} заметно снижается, что приводит увеличению уровня ПО. Исходя из этого, концентрацию кадмия 20 г/л приняли как оптимально-компромиссную.

Изучали влияние кадмия на величины коэффициентов чувствительности для градуировочных графиков атомных и ионных линий. В качестве примера на рис. 6 представлены градуировочные зависимости для атомной линии Sn (189,989 нм (II)) и ионной линии Ni (231,604 нм (II)).

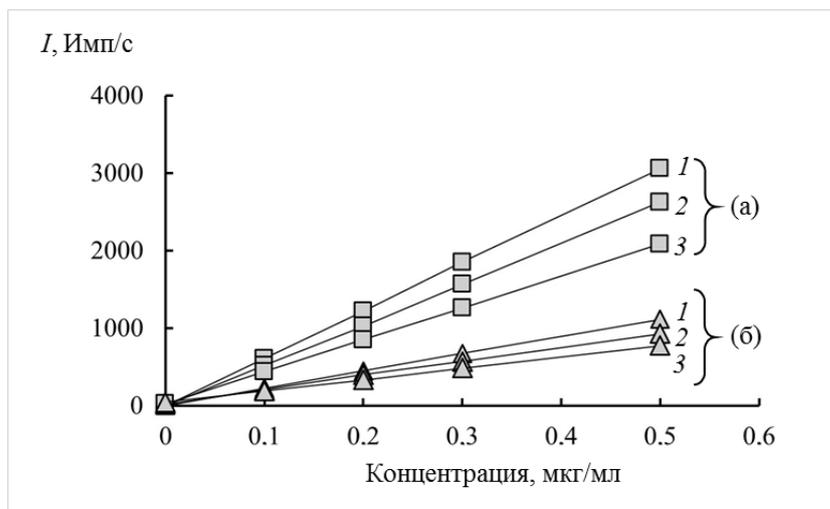


Рис. 6. Зависимость величины коэффициента чувствительности от концентрации кадмия в растворе: градуировочные зависимости для Ni 231,604 нм (II) (а), градуировочные зависимости для Sn 189,989 нм (II) (б). Концентрация кадмия в растворе, г/л: 1 – 1,0, 2 – 20, 3 – 60.

Видно, что при увеличении содержания кадмия в растворе, меняется наклон градуировочного графика, а, следовательно, снижается коэффициент чувствительности: при концентрации кадмия 20 г/л изменение составляет менее 15 %. Известно, что подобное снижение коэффициента чувствительности вследствие

влияния матричного элемента может быть скорректировано с помощью внутреннего стандарта. На рис. 7 представлены участки спектров для АЛ (нм): Ni (231,604), Sn (189,989) и Sc (180,060).

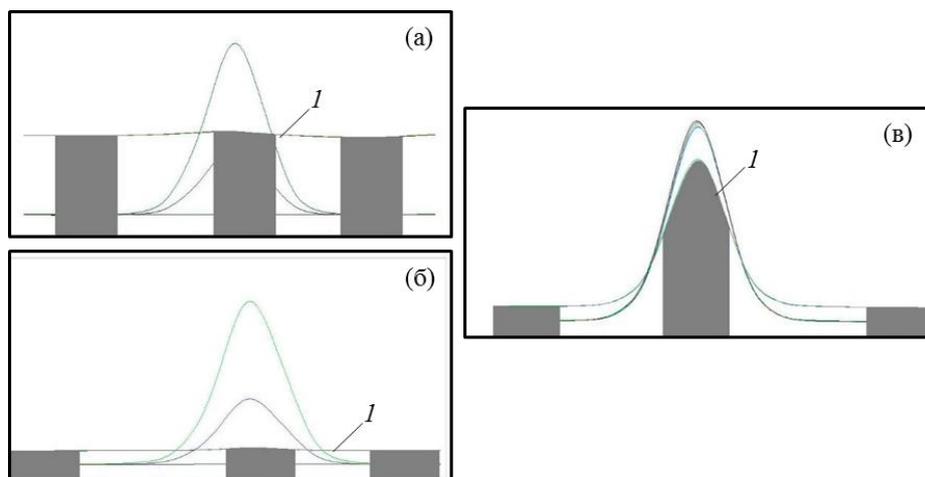


Рис. 7. Учет влияния матричного компонента с помощью внутреннего стандарта: (а) – Ni 231,604 нм (II), (б) – Sn 189,989 нм (II), (в) – Sc 180,060 нм; 1 – профиль спектра раствора, содержащего 20 г/л кадмия.

На рис. 7 приведены профили спектров эмиссии водных растворов, содержащих добавку МЭС. Профиль спектра (1) соответствует раствору, содержащему 20 г/л кадмия. Можно отметить общее возрастание фона, что приводит к частичному снижению интенсивности аналитического сигнала примесей. Для линий внутреннего стандарта (скандия) в присутствии 20 г/л кадмия в растворе наблюдается пропорциональное снижение интенсивности, что позволяет скорректировать интенсивность АЛ элементов и математически учесть неспектральные влияния со стороны матрицы.

3.1.4. Исследование влияния инструментальных параметров на интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей

Степень влияния мощности плазмы на интенсивность спектральных линий зависит от свойств линий – энергии возбуждения для атомных линий и суммарной энергии ионизации и возбуждения для ионных линий E_{Σ} [99]. Для достоверного обнаружения примесных элементов, содержащихся в пробе в следовых количествах, мощность плазмы должна быть такой, чтобы отношения интенсивностей сигнала аналитических линий I_{AC} к флуктуациям фона S_{Φ} были максимальными.

Влияние мощности на интенсивность АЛ изучали в интервале 750 - 1350 Вт с шагом в 100 Вт при потоке аргона через распылитель 0,7 л/мин. В ходе эксперимента регистрировали спектры растворов, содержащих 20 г/л кадмия и добавку элементов-примесей с концентрацией 0,2 мкг/мл. При выборе оптимальной мощности плазмы принимали во внимание величину $E_{\Sigma} = E_{\text{возб.}} + E_{\text{ион.}}$ рассчитанную для каждой АЛ (ПРИЛОЖЕНИЕ 1). На рис. 8 представлены зависимости отношения I_{AC}/S_{Φ} от мощности плазмы для атомных АЛ с суммарной энергией менее 4,5 эВ в присутствии кадмия. Для удобства величины I_{AC}/S_{Φ} нормированы на соответствующие значения отношений для мощности плазмы 750 Вт.

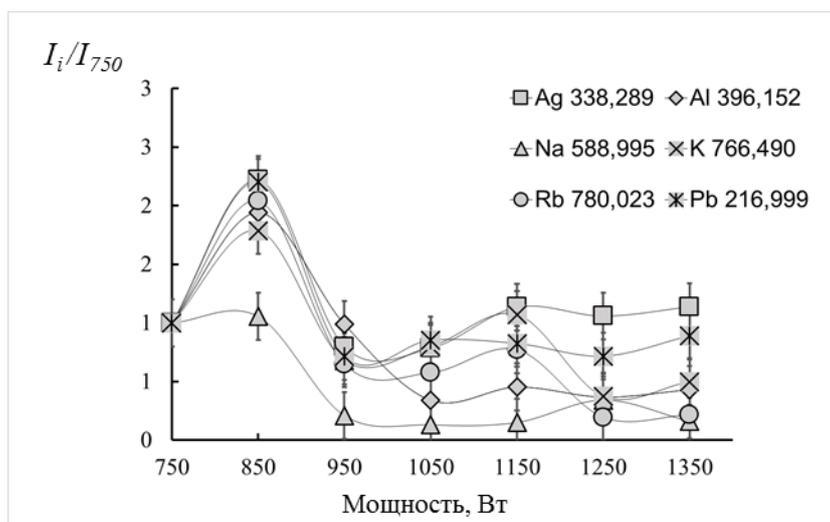


Рис. 8. Зависимость отношения интенсивности аналитического сигнала примесных элементов к стандартному отклонению фона от мощности плазмы для атомных АЛ с суммарной энергией менее 4.5 эВ.

Из рис. 8 видно, что отношение I_{AC}/S_{Φ} максимально при мощности 850 Вт. Для АЛ с суммарной энергией более 4,5 эВ максимальное значение I_{AC}/S_{Φ} достигается при мощности плазмы 1050 Вт (см. рис. 9).

Для оценки ПО при измерениях использовали выбранные значения мощности: 850 Вт для атомных линий с суммарной энергией менее 4,5 эВ, 1050 Вт – для остальных АЛ.

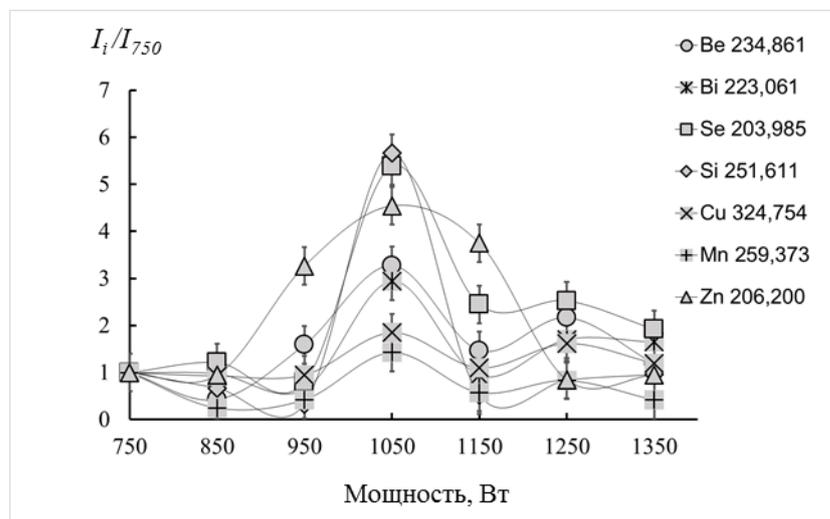


Рис. 9. Зависимость отношения интенсивности аналитического сигнала примесных элементов к стандартному отклонению фона от мощности плазмы для АЛ с суммарной энергией более 4,5 эВ.

Расход аргона через распылитель варьировали в интервале 0,5 – 1,2 л/мин при мощности плазмы 1150 Вт. Для большинства ионных и атомных АЛ независимо от энергетических характеристик, максимум интенсивности наблюдался при расходе аргона 0,7 л/мин (рис. 10). Дальнейшие измерения проводили, используя скорость распылительного потока 0,7 л/мин.

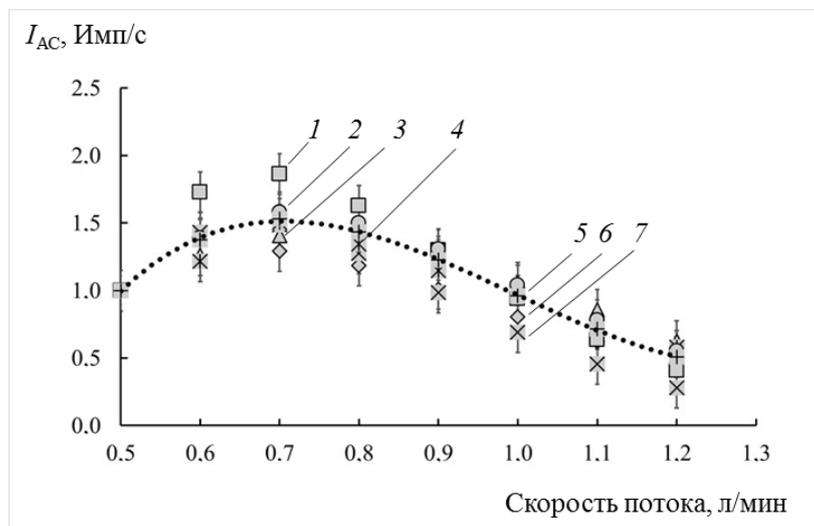


Рис. 10. Зависимость интенсивности аналитического сигнала примесных элементов от расхода аргона через распылитель: 1 – Mn 259,373 нм (II), 2 – Ti 323,452 нм (II), 3 – Ag 328,089 нм (I), 4 – Sb 217,581 нм (I), 5 – V 309,311 нм (II), 6 – B 249,773 нм (I), 7 – Mg 280,270 нм (II).

3.1.5. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ -критерий: $C_{min} = 3 S_{\Phi}$, где S_{Φ} – СКО концентрации аналита в контрольном опыте [100].

Величину S_{ϕ} рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа с использованием кадмия чистотой 5N, имеющегося в нашем распоряжении. Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 6. Здесь и далее все результаты будут представлены в пересчете на навеску пробы.

Т а б л и ц а 6

Пределы обнаружения примесей инструментальной АЭС ИСП методики анализа кадмия и его оксида, % мас.

| Элемент-примесь | C_{\min} | Элемент-примесь | C_{\min} | Элемент-примесь | C_{\min} |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Ag | $2 \cdot 10^{-5}$ | Gd | $1 \cdot 10^{-6}$ | Re | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Al | $3 \cdot 10^{-6}$ | Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | Sb | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| As | $6 \cdot 10^{-6}$ | Hg | $7 \cdot 10^{-5}$ | Se | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Au | $1 \cdot 10^{-5}$ | In | $3 \cdot 10^{-5}$ | Si | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | K | $1 \cdot 10^{-5}$ | Sm | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba | $4 \cdot 10^{-7}$ | La | $4 \cdot 10^{-7}$ | Sn | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Be | $7 \cdot 10^{-7}$ | Li | $5 \cdot 10^{-7}$ | Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Bi | $5 \cdot 10^{-5}$ | Lu | $1 \cdot 10^{-7}$ | Ta | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ca | $9 \cdot 10^{-7}$ | Mg | $2 \cdot 10^{-7}$ | Tb | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ce | $2 \cdot 10^{-5}$ | Mn | $7 \cdot 10^{-7}$ | Te | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Co | $1 \cdot 10^{-5}$ | Mo | $7 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | Na | $1 \cdot 10^{-5}$ | V | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| Cu | $3 \cdot 10^{-7}$ | Nb | $2 \cdot 10^{-7}$ | W | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Dy | $3 \cdot 10^{-7}$ | Ni | $4 \cdot 10^{-6}$ | Y | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Er | $4 \cdot 10^{-7}$ | P | $2 \cdot 10^{-6}$ | Yb | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Eu | $3 \cdot 10^{-7}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-5}$ | Zn | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| Fe | $1 \cdot 10^{-5}$ | Pr | $1 \cdot 10^{-6}$ | Zr | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Ga | $4 \cdot 10^{-6}$ | Rb | $4 \cdot 10^{-5}$ | — | — |

Для проверки правильности разработанной методики проводили эксперимент «введено-найдено». Чтобы оценить достоверность определения аналитов, ПО которых находятся в диапазоне от $2 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ % мас., вводили примеси с концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ % мас., данная концентрация составляет $\sim 2 \times$ ПО верхней границы рассматриваемого интервала ПО. Для приготовления образцов с введенными примесями к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Результаты эксперимента приведены в табл. 7.

**Результаты опыта «введено-найдено» для методики
анализа кадмия и его оксида (n=7, P=0,95), % мас.**

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|---------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Al | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Mg | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| As | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(8,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 | Mn | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |
| Ba | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $(5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | Mo | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 |
| Be | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 | Nb | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(9,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,13 |
| Ca | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Ni | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,23 |
| Cr | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | P | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |
| Cu | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | Pr | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Dy | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Re | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,27 |
| Er | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,23 | Sb | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 |
| Eu | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | Sr | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $(3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 |
| Ga | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Ti | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Gd | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | V | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |
| Hf | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Y | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 |
| La | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | Yb | $5,0 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,13 |
| Li | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,19 | Zn | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Lu | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,22 | Zr | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 |

Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 23 элементов-примесей, пределы обнаружения которых позволяют достоверное определение; массив экспериментальных данных был получен в условиях воспроизводимости. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 10-27 %.

Чтобы оценить достоверность для большего числа аналитов, вводили примеси с концентраций $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. Для приготовления образцов с введенными примесями к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Результаты эксперимента приведены в табл. 8.

**Результаты опыта «введено-найдено» для методики
анализа кадмия и его оксида (n=6-8, P=0,95), % мас.**

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|---------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Ag | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,26 | Mn | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,08 |
| Al | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Mo | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 |
| As | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | Na | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,15 |
| Au | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | Nb | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,16 |
| B | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 | Ni | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| Ba | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | P | $6,7 \cdot 10^{-5}$ | $(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| Be | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | Pb | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| Ca | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Pr | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |
| Ce | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 | Rb | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Co | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,13 | Re | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| Cr | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Sb | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Cu | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Se | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 |
| Dy | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Si | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,08 |
| Er | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,11 | Sm | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| Eu | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | Sn | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Fe | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,08 | Sr | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,23 |
| Ga | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 | Ta | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 |
| Gd | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | Tb | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |
| Hf | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | Ti | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,08 |
| In | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | V | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| K | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | $(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,13 | W | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| La | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Y | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,08 |
| Li | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 0,09 | Yb | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |
| Lu | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,16 | Zn | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| Mg | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,11 | Zr | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,16 |

Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 50 элементов-примесей, ПО которых позволяет достоверное определение (Bi, Hg, Te – ПО выше, чем введенная концентрация), массив экспериментальных данных был получен в условиях воспроизводимости. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 8-26 %.

Для подтверждения правильности разработанной методики были проанализированы два образца с содержанием примесей $n \cdot 10^{-4}$ мас. %, введенными в рас-

плавленный кадмий. Полученные результаты сопоставили с результатами анализа независимого метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) (табл. 9).

Т а б л и ц а 9

Результаты АЭС ИСП и ЭТААС анализа двух образцов металлического кадмия с введенными примесями методами ($P = 0,95$), % мас.

| Примесь | Содержание в образце | Найдено | Найдено |
|---------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | АЭС ИСП $n = 10$ | ЭТААС $n = 4$ |
| Bi | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | – |
| | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | $(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ | – |
| Cu | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ |
| | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | $(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | $(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ |
| In | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | – |
| | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | $(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | – |
| Ni | $0,74 \cdot 10^{-4}$ | $(0,71 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ | $(0,76 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ |
| | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ |
| Pb | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ |
| | $3,0 \cdot 10^{-4}$ | $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ |
| Sn | $0,72 \cdot 10^{-4}$ | $(0,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ | $(0,73 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ |
| | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ | $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ |

Также анализировали государственный стандартный образец (ГСО 1124-77) металлического кадмия (табл. 10). Из данных табл. 9 и 10 видно, что полученные результаты хорошо согласуются с данными независимого метода и аттестованными значениями.

Т а б л и ц а 10

Результаты анализа ГСО 1124-77 кадмия методом АЭС ИСП ($P = 0,95$)

| Примесь | Аттестованное содержание, % мас | Найденное, % мас. |
|---------|---------------------------------|-------------------------------|
| Cu | $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ | $(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |
| Ni | $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ | $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |
| Pb | $(6,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ | $(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ |

Можно сделать вывод, что процедура растворения образца и введения аналитов в раствор не вносит существенной систематической составляющей в величину внутрилабораторной прецизионности.

3.1.6. Аналитические возможности методики

В ходе выполнения диссертационной работы разработана инструментальная АЭС ИСП методика анализа кадмия и его оксида, с помощью которой возможно определение 51 элементов-примесей (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 8-27 %. Методика опубликована в [93]. В списке определяемых по методике примесей присутствуют 32 технологически важных для кадмия в полупроводниковом производстве: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ga, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te, Ti, V, Zn. Общее время, затрачиваемое на пробоподготовку с учетом времени приготовления конечных растворов и регистрацию спектров, составляет ~4 ч, разработанную методику можно считать экспрессной.

Ниже приведено сравнение разработанной АЭС ИСП методики анализа кадмия и его оксида с опубликованными АЭС методиками анализа этих объектов без предварительного концентрирования [26, 27, 27, 54]. Сравнение аналитических возможностей методик (определяемые элементы и их пределы обнаружения) представлено в табл. 11.

Т а б л и ц а 11

Сопоставление ПО разработанной методики с литературными данными, %мас.

| Эл-т | Данная методика | [25-27] | [54] | Эл-т | Данная методика | [25-27] | [54] |
|------|-------------------|---------|-------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ag | $2 \cdot 10^{-5}$ | – | $1 \cdot 10^{-6}$ | Mn | $7 \cdot 10^{-7}$ | – | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Al | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Mo | $7 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| As | $6 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Na | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Au | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – | Nb | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | $2 \cdot 10^{-6}$ | Ni | $4 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba | $4 \cdot 10^{-7}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | P | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Be | $7 \cdot 10^{-7}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Bi | $2 \cdot 10^{-4}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Pr | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| Ca | $9 \cdot 10^{-7}$ | – | $3 \cdot 10^{-6}$ | Rb | $4 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Ce | $2 \cdot 10^{-5}$ | – | – | Re | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| Co | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Sb | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Se | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ |

Продолжение Т а б л и ц ы 11

| | | | | | | | |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|
| Cu | $3 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | Si | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Dy | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Sm | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Er | $4 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Sn | $1 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Eu | $1 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | – |
| Fe | $1 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | Ta | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Ga | $4 \cdot 10^{-6}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | Tb | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Gd | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | – | Te | $1 \cdot 10^{-4}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | – | – | Ti | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Hg | $7 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | V | $6 \cdot 10^{-7}$ | – | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| In | $3 \cdot 10^{-5}$ | – | $1 \cdot 10^{-5}$ | W | $2 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| K | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – | Y | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | – |
| La | $4 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Yb | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | – |
| Li | $5 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Zn | $5 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Lu | $1 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Zr | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | – |
| Mg | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | – | – | – |

Авторы работы [54] при проведении АЭС ИСП анализа использовали высокую концентрацию кадмия в растворе 50 г/л, что позволило им достигнуть достаточно низких ПО при количественном определении 29 элементов-примесей в высокочистом кадмии. По сравнению с [54] ПО разработанной нами методики в 2-10 раз выше для Ag, В, Вi, Hg, In, Pb, сопоставимы для Co, Fe, Se, Si, Sn и Ti. Пределы обнаружение в 2-10 раз ниже, чем в [54] для Al, As, Ca, Cr, Ga, Mn, Ni, P и Sn; в 10-50 раз ниже для Ba, Be и Mg. Определение Au, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, K, La, Li, Lu, Mo, Na, Nb, Pr, Rb и Re возможно только по разработанной методике. Следует отметить, что разработанная методика позволяет определять почти в два раза больше примесных элементов – 51.

Сравнивая ПО с методиками ГОСТ [25-27], определение 7 примесей в которых проводят методом АЭС с ДПТ, видно, что для Hg ПО сопоставимы. Используя разработанную АЭС ИСП методику возможно определение Fe, Ni, Pb, Sn на уровне концентраций в 3-15 раз ниже, а Cu и Zn почти в 60-200 раз. Кроме того, разработанная методика позволяет определение 51 аналита. Таким образом, разработанная АЭС ИСП методика анализа является экспрессной и наиболее информативной из всех атомно-эмиссионных методик, представленных в доступной литературе.

3.2. Разработка МС ИСП методики анализа кадмия и его оксида

3.2.1. Процедура анализа

Навески металлического кадмия или его оксида массой ~ 150 мг помещали в одноразовые полипропиленовые пробирки и растворяли в 1 мл конц. HNO_3 . Полученные растворы разбавляли ~ 0.25 М HNO_3 , чтобы содержание кадмия было 700 мг/л. Анализ выполняли методом добавок, то есть к исследуемому образцу с содержанием основного компонента 700 мг/л добавляли МЭС с известной концентрацией.

Параллельно для каждого определения через все стадии подготовки пробы проводили контрольный опыт. Для нужной точности использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Регистрацию спектров полученных растворов проводили на МС ИСП спектрометре. Для получения аналитических сигналов использовали рекомендованные производителем параметры регистрации спектров (табл. 5), кроме тех, которые были оптимизированные в ходе исследовательской работы. Здесь и далее, в каждом эксперименте регистрировали спектры растворов для построения градуировочных графиков, раствор контрольного опыта и растворы проб. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программного обеспечения Qtegra.

3.2.2. Выбор аналитических изотопов

Выбор изотопов для МС ИСП анализа зачастую осложняется спектральными влияниями. Спектральные интерференции можно разделить на три категории: изобарные, то есть наложение одного изотопа на другой; перекрывание одного изотопа молекулярным ионом, образованным при термохимических реакциях в плазме, наложение двухзарядных ионов. Образование молекулярных ионов обусловлено различными факторами, а их состав определяется комбинациями изотопов, составляющих плазмообразующий и распыляющий газ, пар растворителей, окружающий воздух, матрицу и примеси аэрозоля проб, взаимодействующие в ИСП. Для достоверного количественного определения примесей, содержащихся в пробе в следовых количествах, необходимо, чтобы на изотопы,

выбранные в качестве аналитических, не было спектральных наложений. Следующий критерий выбора изотопов в качестве аналитических – распространенность. Соотношение образуемых в ИСП концентраций ионов разных изотопов природного элемента полностью совпадает с естественной распространённостью его изотопов. Следовательно, чем выше распространенность, тем выше интенсивность, соответственно, с большей вероятностью достигается наилучшее отношение сигнал/шум.

Для выбора аналитических изотопов регистрировали растворы, содержащие 500 мкг/мл кадмия, и раствор с тем же количеством матричного компонента и добавкой элементов примесей 50 нг/мл. Проанализировав полученные экспериментальные данные, выбрали 82 изотопа для определения 58 элементов (ПРИЛОЖЕНИЕ 1).

3.2.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации кадмия в растворе и способа построения градуировочной зависимости

Матричные эффекты при МС ИСП анализе можно разделить на две основные категории: спектральные интерференции, вызванные присутствием матричного компонента в растворе, и изменения интенсивности сигнала аналитов [101]. Спектральные интерференции со стороны матричного компонента и полиатомных ионов могут быть минимизированы выбором аналитических изотопов, свободных от спектральных наложений (см. пункт 3.2.2).

Изменение интенсивности аналитического сигнала примесных элементов зависит от потенциала ионизации матричного компонента. В нашем случае матричный компонент – кадмий относится к легко ионизируемым. В данных условиях справедливо считать, что атомы кадмия практически полностью ионизованы [97]. Авторы [102] экспериментально доказали, что наиболее сильные матричные эффекты наблюдаются для легко ионизируемых матричных элементов. Также они пришли к выводу, что аналитические сигналы в МС ИСП более подвержены влиянию со стороны матричного компонента по сравнению с методом АЭС ИСП.

Все выше перечисленное обуславливает необходимость проведения специального эксперимента для оценки влияния кадмия на аналитический сигнал элементов примесей. Для этого приготовили растворы, содержащие добавки МЭС 1, 2, 3, 4 и 5 с концентрацией большинства элементов 50 нг/мл, в которые вводили от 0 до 3000 мкг/мл кадмия. Для иллюстрации матричного эффекта на рис. 11 представлены соотношения отрицательного логарифма пределов обнаружения (то есть, чем выше данная величина, тем ниже ПО) и коэффициента чувствительности k при различной концентрации кадмия в исследуемом растворе. Коэффициент чувствительности равен тангенсу угла наклона градуировочного графика, в отсутствие неспектральных интерференций, угол наклона графика равен 45° . Чем выше уровень неспектральных интерференций, тем меньше значение угла наклона и соответственно ниже чувствительность.

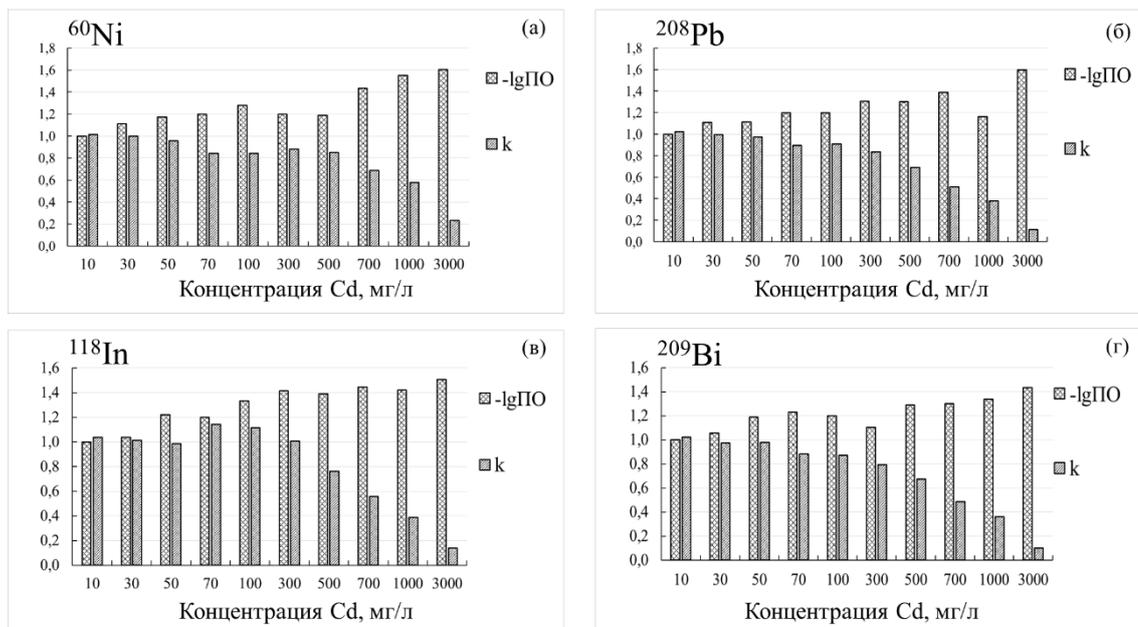


Рис. 11. Зависимость пределов обнаружения и коэффициента чувствительности для некоторых технологически важных изотопов элементов-примесей: ⁶⁰Ni (а), ²⁰⁸Pb (б), ¹¹⁸In (в), ²⁰⁹Bi (г).

Для удобства сопоставления изменения величины $-lgPO$ и k нормировали на соответствующие значения для концентрации кадмия в растворе 0 мг/л. Рис. 11 наглядно демонстрирует, что по мере возрастания концентрации кадмия в растворе снижается коэффициент чувствительности. До концентрации 50 мг/л влияние кадмия на величину коэффициента чувствительности можно считать не-

значительным, так как изменение не превышает 15 %. Следует обратить внимание на пределы обнаружения, начиная с концентрации кадмия 700 мг/л изменения величины ПО пропорционального уменьшению степени разбавления пробы не наблюдается. Проанализировав полученные данные, в качестве оптимально-компромиссной концентрации была выбрана 700 мг/л, при данной концентрации наблюдается значительное снижения коэффициента чувствительности. Чтобы учесть влияние матрицы, анализ всех исследуемых образцов здесь и далее выполняли методом добавок.

3.2.4. Исследование влияния инструментальных параметров на аналитический сигнал аналитов

Влияние мощности ИСП

Оптимизация операционных параметров является важным этапом разработки методики, так как изменение данных параметров приводит к значительным вариациям интенсивности сигнала аналитов и значимо влияет на пределы обнаружения. При повышении мощности, вкладываемой в плазменный разряд, происходит увеличение температуры факела плазмы, что в свою очередь приводит к возрастанию степени диссоциации оксидных ионов. При диссоциации оксидных ионов увеличивается концентрация однозарядных ионов в плазме. Дальнейшее увеличение температуры факела плазмы приводит к появлению двухзарядных ионов. Наша задача состояла в выборе такой мощности плазмы, при которой максимальна концентрация однозарядных ионов.

Для выбора оптимальной мощности готовили растворы, содержащие 700 мкг/мл кадмия и добавки МЭС 1, 2, 3, 4 и 5 с концентрацией элементов 50 нг/мл. Мощность варьировали от 700 до 1600 Вт с шагом в 150 Вт. При каждом значении мощности регистрировали спектры растворов кадмия 700 мкг/л и раствора кадмия 700 мкг/л с добавкой. На рис. 12 представлены зависимости отношения I_{AC}/S_{Φ} от мощности плазмы для аналитических изотопов в присутствии кадмия. Для удобства величины I_{AC}/S_{Φ} нормированы на соответствующие значения отношений для мощности плазмы 700 Вт. Расчеты проводили по формула

аналогичным тем, что приведены в разделе 3.1.4. Полученные экспериментальные данные для некоторых технологически важных примесей представлены на рис. 12.

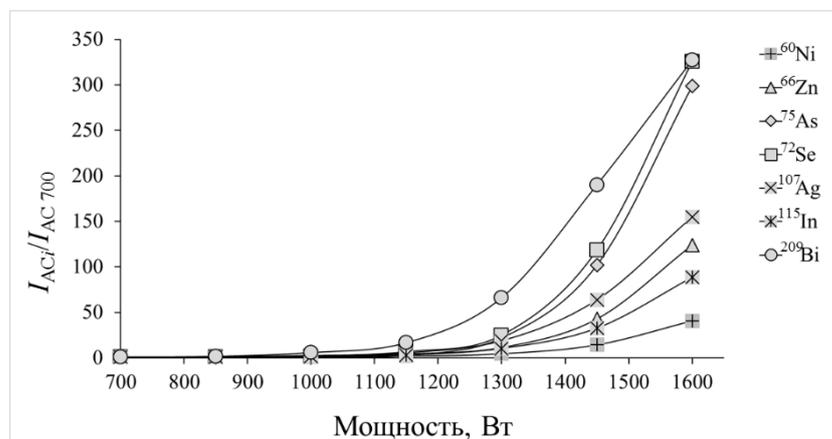


Рис. 12. Зависимость величины аналитического сигнала технологически важных примесей от мощности, вкладываемой в индукционный разряд.

Из рис. 12 видно, что в диапазоне мощностей от 700 – 1300 Вт наблюдается слабый аналитический сигнал, так как не обеспечивается эффективная ионизация. При мощности 1450 Вт можно отметить значительное увеличение аналитического сигнала (АС) элементов-примесей, по сравнению с АС при 1300 Вт в 3–20 раз. При мощности ИСП 1600 Вт наблюдаются максимальные значения аналитического сигнала. В качестве оптимальной была выбрана мощность 1600 Вт.

Влияние скорости транспортирующего потока аргона

Изменение скорости транспортирующего потока аргона приводит к вариациям температуры центрального канала плазмы и смещает положение нормальной аналитической зоны ИСП. Поэтому важно выбрать такую скорость потока газа носителя, при которой обеспечивается максимальное значение АС для большинства аналитов. Для выбора оптимальной скорости транспортирующего потока регистрировали спектры растворов, содержащих 700 мг/л основы и 700 мг/л кадмия с добавками МЭС 1, 2, 3, 4 и 5 с концентрацией элементов 50 нг/мл. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 13.

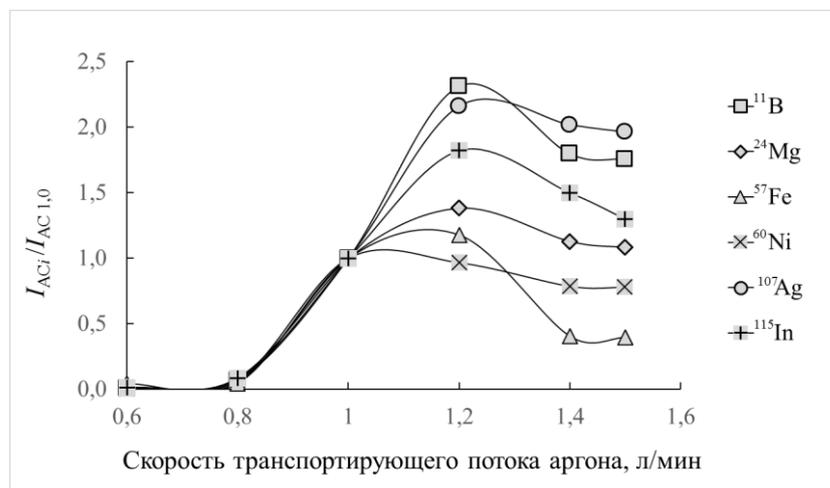


Рис. 13. Зависимость величины аналитического сигнала технологически важных примесей от скорости транспортирующего потока аргона.

Для удобства сопоставления АС элементов-примесей, полученные при различных скоростях транспортирующего потока аргона, были нормированы на значение АС при потоке 1,0 л/мин. Рис. 13 иллюстрирует, что для большинства аналитов оптимальной скоростью потока транспортирующего газа при мощности 1600 Вт и концентрации матричного компонента 700 мг/л является 1,2 л/мин. Данная скорость была выбрана для дальнейших измерений.

3.2.5. Оценка метрологических характеристик методики

Оценку пределов обнаружения проводили по 3σ -критерию аналогично процедуре, описанной в разделе 3.1.5. Оцененные пределы обнаружения приведены в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

Пределы обнаружения примесей методики анализа кадмия и его оксида, % мас.

| Элемент-примесь | C_{min} | Элемент-примесь | C_{min} | Элемент-примесь | C_{min} |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Ag | $5 \cdot 10^{-6}$ | Hg | $3 \cdot 10^{-6}$ | Sb | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Al | $2 \cdot 10^{-5}$ | Ho | $2 \cdot 10^{-8}$ | Sc | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| As | $2 \cdot 10^{-6}$ | In | $3 \cdot 10^{-5}$ | Se | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Au | $1 \cdot 10^{-6}$ | K | $3 \cdot 10^{-3}$ | Si | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | La | $2 \cdot 10^{-7}$ | Sm | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Ba | $3 \cdot 10^{-6}$ | Li | $3 \cdot 10^{-5}$ | Sn | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Be | $2 \cdot 10^{-7}$ | Lu | $4 \cdot 10^{-8}$ | Sr | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| Bi | $5 \cdot 10^{-5}$ | Mg | $2 \cdot 10^{-5}$ | Ta | $3 \cdot 10^{-7}$ |

Продолжение Т а б л и ц ы 12

| Элемент-примесь | C_{min} | Элемент-примесь | C_{min} | Элемент-примесь | C_{min} |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Ca | $4 \cdot 10^{-4}$ | Mn | $8 \cdot 10^{-7}$ | Tb | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Ce | $1 \cdot 10^{-7}$ | Mo | $2 \cdot 10^{-6}$ | Te | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Co | $3 \cdot 10^{-7}$ | Na | $1 \cdot 10^{-3}$ | Ti | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | Nb | $8 \cdot 10^{-7}$ | Tl | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu | $7 \cdot 10^{-6}$ | Nd | $5 \cdot 10^{-6}$ | Tm | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Dy | $2 \cdot 10^{-6}$ | Ni | $3 \cdot 10^{-6}$ | V | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Er | $7 \cdot 10^{-8}$ | P | $1 \cdot 10^{-3}$ | W | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Eu | $5 \cdot 10^{-6}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-6}$ | Y | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Fe | $2 \cdot 10^{-4}$ | Pr | $3 \cdot 10^{-8}$ | Yb | $6 \cdot 10^{-9}$ |
| Ga | $2 \cdot 10^{-7}$ | Rb | $7 \cdot 10^{-7}$ | Zn | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| Gd | $2 \cdot 10^{-7}$ | Re | $1 \cdot 10^{-7}$ | Zr | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| Hf | $2 \cdot 10^{-7}$ | — | — | — | — |

Для проверки правильности разработанной методики проводили эксперимент «введено-найдено». Чтобы оценить достоверность определения аналитов, пределы обнаружения которых находятся в диапазоне от $2 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-6}$ % мас., вводили примеси с концентраций $2 \cdot 10^{-5}$ % мас., данная концентрация составляет $\sim 2 \times \text{ПО}$ от верхней границы диапазона рассматриваемых концентраций и подходит для проверки правильности определения 42 аналитов вблизи ПО. Для приготовления образцов с введенными примесями к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Результаты эксперимента приведены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Результаты опыта «введено-найдено» для методики анализа кадмия и его оксида (n=9, P=0,95), % мас.

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|---------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Au | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 | Ni | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,26 |
| As | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | Pb | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |
| B | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Pr | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 |
| Ba | $8,0 \cdot 10^{-6}$ | $(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,15 | Rb | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |
| Be | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $(3,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Re | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| Ce | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 | Sb | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| Co | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 | Sc | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |

Продолжение Т а б л и ц ы 13

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|---------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Cr | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | Sn | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 |
| Cu | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Sm | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |
| Dy | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 | Sr | $8,0 \cdot 10^{-6}$ | $(6,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 |
| Er | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,13 | Ta | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,25 |
| Eu | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 | Te | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| Ga | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,24 | Tb | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| Gd | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Tm | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 |
| Hf | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,15 | Tl | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Ho | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | Ti | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,19 |
| La | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | V | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,22 |
| Lu | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | W | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 |
| Mn | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | Y | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 |
| Mo | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Yb | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,17 |
| Nb | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,11 | Zr | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| Nd | $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | — | — | — | — |

Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 43 элементов-примесей, ПО которых позволяют достоверное определение, массив экспериментальных данных был получен в условиях воспроизводимости. Внутрилабораторная прецизионность (s_r) составила 10-26 %.

Для подтверждения правильности разработанной методики были проанализированы два образца с примесями (см. пункт 3.1.5.). Полученные результаты сопоставили с результатами анализа двух независимых методов: электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) и разработанной ранее АЭС ИСП методики (табл. 14). Данные табл. 14 демонстрируют, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с результатами независимых методов.

Т а б л и ц а 14

Результаты анализа двух образцов металлического кадмия с введенными примесями методами МС ИСП, АЭС ИСП и ЭТААС (P = 0,95), % мас.

| Эл-т | Содержание в образце | Найдено, С·10 ⁴ | | |
|------|----------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|
| | | АЭС ИСП <i>n</i> = 10 | МС ИСП <i>n</i> = 8 | ЭТААС <i>n</i> = 4 |
| Bi | 1,0 | 1,3 ± 0,4 | 1,2 ± 0,3 | – |
| | 3,0 | 3,6 ± 0,6 | 3,2 ± 0,4 | – |
| Cu | 1,0 | 1,4 ± 0,3 | 1,1 ± 0,2 | 1,4 ± 0,2 |
| | 3,0 | 3,4 ± 0,4 | 3,1 ± 0,6 | 3,0 ± 0,2 |
| In | 1,0 | 1,1 ± 0,2 | 1,2 ± 0,3 | – |
| | 3,0 | 3,3 ± 0,3 | 3,6 ± 0,4 | – |
| Ni | 0,74 | 0,71 ± 0,06 | 0,66 ± 0,11 | 0,76 ± 0,05 |
| | 1,6 | 1,6 ± 0,1 | 1,5 ± 0,4 | 1,7 ± 0,3 |
| Pb | 1,1 | 1,4 ± 0,3 | 1,3 ± 0,3 | 1,1 ± 0,1 |
| | 3,0 | 3,0 ± 0,4 | 3,4 ± 0,6 | 2,9 ± 0,2 |
| Sn | 0,72 | 0,70 ± 0,03 | 0,72 ± 0,15 | 0,73 ± 0,07 |
| | 1,3 | 1,3 ± 0,1 | 1,2 ± 0,2 | 1,3 ± 0,2 |

Следует отметить, что ПО примесей Ag, Al, Ca, Fe, Hg, K, Li, Na, P, Se, Si и Zn выше, чем введенная концентрация $2,0 \cdot 10^{-5}$ % мас. (содержание некоторых примесей в МЭС ниже для Ag, Li - $4,0 \cdot 10^{-6}$ % мас, Hg - $2,0 \cdot 10^{-6}$ % мас.), поэтому подтвердить правильность определения перечисленных примесей экспериментом «введено-найденно на данном уровне концентраций не удалось. В табл. 15 приведены результаты анализа образца кадмия выполненные согласно разработанной МС ИСП методике и независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (АЭС МП).

Т а б л и ц а 15

Результаты МС ИСП и АЭС МП анализа металлического кадмия(P = 0,95), % мас.

| Элемент/Метод | МС ИСП | | АЭС МП |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Метод добавок | По водным ОС | |
| Ag | $3,1 \cdot 10^{-4}$ | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,0 \cdot 10^{-4}$ |
| As | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | $< 3 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | – |
| Cu | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | $5,7 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | – |

Продолжение Т а б л и ц а 15

| Элемент/Метод | МС ИСП | | АЭС МП |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Метод добавок | По водным ОС | |
| Na | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | $6,2 \cdot 10^{-3}$ | – |
| Ni | $8,7 \cdot 10^{-2}$ | $8,5 \cdot 10^{-2}$ | $9,3 \cdot 10^{-2}$ |
| Pb | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ |
| Sb | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $< 3 \cdot 10^{-3}$ |
| Tl | $1,1 \cdot 10^{-1}$ | $1,4 \cdot 10^{-1}$ | $1,4 \cdot 10^{-1}$ |
| Zn | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ |

Так как содержание некоторых примесей в образце на довольно высоком уровне МС ИСП анализ повторяли по водным образцам сравнения (ОС). Проверку правильности определения приведенных в табл. 15 примесей проводили методом разбавления и сопоставления результатов с данными независимого метода АЭС МП.

На основании полученных экспериментальных данных приведенных выше, можно сделать вывод о том, что инструментальные условия проведения МС ИСП анализа (мощности плазмы, скорость транспортирующего потока), а также концентрация матричного компонента и способ построения градуировочной зависимости, выбранные при разработке методики, обеспечивают достоверное определение аналитов.

3.2.6. Аналитические возможности методики

При выполнении диссертационной работы разработана инструментальная МС ИСП методика анализа кадмия и его оксида, с помощью которой возможно определение содержания 49 элементов–примесей (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ % мас., и внутрилабораторной прецизионностью 10-26 %. Среди списка определяемых по методике примесей полный список технологически важных в кадмии для полупроводникового производства, всего 32. Продолжительность пробоподготовки и регистрации спектров, так же как и для

АЭС ИСП методики, составляет ~4 ч, разработанную методику можно считать экспрессной.

Ниже приведено сравнение разработанной МС ИСП методики анализа кадмия и его оксида с опубликованной МС ИСП методикой анализа этих объектов без предварительного концентрирования [56]. Сравнение аналитических возможностей методик (по набору определяемых примесей и пределам обнаружения) представлено в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

Сопоставление ПО разработанной МС ИСП методики анализа кадмия с литературными данными, % мас.

| Элемент | МС ИСП | Работа [56] | Элемент | МС ИСП | Работа [56] |
|---------|-------------------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|
| Ag | $5 \cdot 10^{-6}$ | – | Nb | $8 \cdot 10^{-7}$ | – |
| As | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | Nd | $5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Au | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Ni | $3 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| Be | $2 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | Pr | $3 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Bi | $5 \cdot 10^{-5}$ | – | Rb | $7 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Ca | $4 \cdot 10^{-4}$ | – | Re | $1 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Ce | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Sc | $1 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Co | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | Sb | $7 \cdot 10^{-7}$ | $9 \cdot 10^{-6}$ |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | Sm | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu | $7 \cdot 10^{-6}$ | $9 \cdot 10^{-6}$ | Sn | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Dy | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | Sr | $6 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Er | $7 \cdot 10^{-8}$ | – | Ta | $3 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Eu | $5 \cdot 10^{-6}$ | – | Tb | $4 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Ga | $2 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Te | $8 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Gd | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | Ti | $1 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Hf | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | Tl | $1 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Ho | $2 \cdot 10^{-8}$ | – | Tm | $3 \cdot 10^{-8}$ | – |
| In | $3 \cdot 10^{-5}$ | – | V | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| La | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | W | $2 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Lu | $4 \cdot 10^{-8}$ | – | Y | $2 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Mg | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | Yb | $6 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Mn | $8 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-6}$ | Zn | $6 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Mo | $2 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | Zr | $1 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Na | $1 \cdot 10^{-3}$ | – | – | – | – |

Следует отметить, что методика [56] позволяет определение лишь 21 аналита, то есть не обеспечивает определение полного списка технологически важных примесей. Согласно разработанной МС методике возможно определение с пределами обнаружения выше 2-4 раза, чем в работе [56] для Ва, Сu, Мg, Мо, Рb и Zn; с пределами обнаружения в 2-10 раз ниже As, Со, Мn, Ga, Nd, Ni, Sb, Sm и Sn. Для Ве, Се, Сг и V пределы обнаружения снижены в 10-50 раз.

Можно сделать вывод, что разработанная МС ИСП методика анализа является экспрессной и наиболее информативной из МС методик, посвященных инструментальному анализу кадмия, опубликованных в литературе.

3.3. Сопоставление аналитических возможностей разработанных методик

В разделах 3.1.6 и 3.2.6 приведена оценка аналитических возможностей для каждой разработанной методики и сопоставление с литературными методиками анализа кадмия и его оксида, реализуемые при помощи аналогичных методов исследования или приборов. Отметим, что для использования разработанных методик не требуется сложной пробоподготовки, необходимо только растворение кадмия или его оксида в азотной кислоте, приготовление градуировочных растворов и разбавление проб до оптимальной концентрации. По количеству определяемых элементов-примесей лидирует АЭС ИСП (51), затем следует МС ИСП методика (49). В табл. 17 приведено сопоставление ПО для разработанных методик количественного химического анализа.

Т а б л и ц а 17

**Сопоставление пределов обнаружения
разработанных инструментальных методик, % мас.**

| Элемент-примесь | АЭС ИСП | МС ИСП | Элемент-примесь | АЭС ИСП | МС ИСП |
|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Ag | $2 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | Mo | $7 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Al | $3 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | Na | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| As | $6 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | Nb | $2 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| Au | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Nd | – | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | Ni | $4 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Ba | $4 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | P | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| Be | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |

Продолжение Т а б л и ц ы 17

| Элемент-примесь | АЭС ИСП | МС ИСП | Элемент-примесь | АЭС ИСП | МС ИСП |
|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Bi | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | Pr | $1 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Ca | $9 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | Rb | $4 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Ce | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | Re | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| Co | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | Sb | $3 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | Sc | —* | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu | $3 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-6}$ | Se | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Dy | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | Si | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Er | $4 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-8}$ | Sm | $1 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ |
| Eu | $3 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | Sn | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| Ga | $4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | Ta | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ |
| Gd | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | Tb | $1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | Te | $1 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Hg | $7 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Ho | — | $2 \cdot 10^{-8}$ | Tl | — | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| In | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | Tm | — | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| K | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | V | $6 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| La | $4 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | W | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Li | $5 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | Y | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Lu | $1 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Yb | $2 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ |
| Mg | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | Zn | $5 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| Mn | $7 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-7}$ | Zr | $3 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |

Каждая из разработанных методик имеет свои достоинства и ограничения. Пределы обнаружения АЭС ИСП методики выгодно отличаются от МС ИСП методики для элементов, имеющих аналитические линии, характеризующиеся высокой интенсивностью и отсутствием спектральных интерференций. ПО для данных аналитов по сравнению с МС ИСП методикой ниже в 2-15 раз для Cu, Dy, Eu и Sr; в 40-100 раз для K, Li и Mg; в 120-450 раз для Ca, Si и Zn. К преимуществам метода АЭС ИСП можно отнести минимальный эффект «приборной памяти», возможность анализа растворов с высоким содержанием матричного компонента, минимальный уровень спектральных интерференций от растворителя и

плазмообразующего газа на сигналы аналитов, при корректном выборе аналитических линий. Разработанная АЭС ИСП методика позволяет охарактеризовать кадмий или его оксид чистотой 5N3.

Пределы обнаружения при использовании МС методики по сравнению с АЭС ИСП методикой ниже в 2-20 раз для Ag, Be, Er, Ga, Gd, La, Lu, Sb, Sm, Sn, V, W и Zr, от 20 до 35 раз для Co, Hf, Hg, Re, Ta и Yb; в 200-1250 раз для Ce, Tb и Te. Аналитические изотопы практически всех перечисленных аналитов относятся к «тяжелым» элементам, интерференции на которые минимальны. Количественное определение Ho, Nd, Tm, Tl и Sc (в АЭС ИСП методике используется в качестве внутреннего стандарта) возможно только согласно МС ИСП методике, позволяет охарактеризовать кадмий чистотой 4N8.

К достоинствам МС ИСП методики можно отнести возможность определения с высокой чувствительностью изотопов свободных от спектральных наложений, малый расход раствора на выполнение анализа (~ 2 мл), определение наиболее полного списка примесей.

Не стоит забывать о том, что с развитием технологий глубокой очистки веществ должны развиваться методы аналитического контроля качества полученных материалов. Возможность получения и тщательного аналитического исследования высокочистых веществ обуславливают значительные успехи в техническом совершенствовании конечных материалов [1].

Сегодня коммерчески доступны образцы CdZnTe чистотой 5N-7N [103], для проведения аналитического контроля материалов данной степени чистоты ПО разработанных методик недостаточны, что обуславливает необходимость снижения ПО минимум на 1-3 порядка величины.

Наиболее эффективным подходом для снижения ПО является сочетание процедуры отделения матрицы с использованием многоэлементных и высокочувствительных методов анализа (АЭС ИСП, МС ИСП). Также многообещающим является использование альтернативного способа введения кадмия в ИСП – электротермическое испарение (ЭТИ). Данный способ позволяет разделить во времени поступление основы и микропримесей источник возбуждения.

Изучив литературные данные, сделали вывод, что наиболее подходящим для нас способом отделения матрицы кадмия является применение электротермического испарения и метода вакуумной отгонки, для эффективного отделения основы кадмия.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ

Отделение матрицы кадмия от микропримесей в данной диссертационной работе реализовано двумя способами. Первый способ – использование электротермического испарения разделения во времени поступления основы и микропримесей в источник возбуждения. Второй способ – предварительное отделение матричного компонента отгонкой в вакууме через пленку собственного оксида. Остановимся подробнее на каждом из приведенных способов.

Альтернативным способом введения проб для АЭС ИСП и МС ИСП анализа является электротермическое испарение (ЭТИ) [104, 105, 106, 107]. Важным достоинством ЭТИ является возможность анализа твердого образца [108, 109, 110], минуя стадию растворения. ЭТИ обладает высокой эффективностью ввода проб (25-80 %), что значительно выше эффективности пневматического распыления [111, 112, 113]. Для анализа методом ЭТИ АЭС ИСП требуется всего несколько миллиграммов твердого образца, отсутствует стадия пробоподготовки, что значительно сокращает продолжительность анализа. При ЭТИ образец помещают в графитовую кювету, кроме этого используются нити и спирали из тантала, вольфрама или родия [104, 114, 115, 116, 117, 118, 119].

Температурная программа при ЭТИ включает в себя следующие этапы: сушка, испарение матричного компонента и испарение аналитов. Стадия испарения основы обеспечивает селективное разложение и испарение матрицы. Отсутствие матричного компонента и растворителей в ИСП при регистрации аналитических сигналов (на этапе испарения аналитов) значительно снижает уровень спектральных и неспектральных интерференций.

Второй эффективный способ, обеспечивающий достижение минимальных пределов обнаружения и избавления от матричных влияний при анализе кадмия, заключается в отделении матричного компонента вакуумной дистилляцией. Данный способ обеспечивает полноту концентрирования примесей и достаточно

просто в реализации. Мы применили эту же известную технику концентрирования примесей в сочетании с методом АЭС ИСП и МС ИСП с целью усовершенствования методик анализа кадмия чистоты 6N.

4.1. Разработка прямой ЭТИ АЭС ИСП методики анализа металлического кадмия

4.1.1. Процедура анализа

Для проведения ЭТИ АЭС ИСП анализа 100 мг образца металлического кадмия или 50 мкл раствора, содержащего кадмий, помещали в графитовую кювету. Плотнo закрывали порт для введения образца, чтобы предотвратить потери аналитов при ступенчатом нагревании графитовой кюветы. Инструментальные параметры, использованные при анализе (табл. 4), и подробная схема приставки для ЭТИ приведены в разделе 2.5.

4.1.2. Оптимизация ЭТИ. Селективное испарение матрицы

Температурная программа ЭТИ обычно включает в себя следующие этапы нагрева графитовой кюветы: сушка, пиролиз и испарение аналитов. Стадия сушки необходима для испарения растворителя. В случае недостаточной температуры процесс испарения неэффективен и продолжителен, что увеличивает время анализа. Если температура стадии сушки слишком высокая, испарение растворителя может происходить слишком быстро, что зачастую приводит к потерям аналитов, Экспериментальным путем было показано, что потери аналитов не наблюдаются при температуре 95°C и продолжительности 50 секунд.

Важным преимуществом ЭТИ является возможность ступенчатого нагрева анализируемого образца, при правильном выборе температурного режима, можно добиться отделения матрицы от аналитов. При этом матрица испаряется на стадии пиролиза и не создает помех при регистрации сигналов элементов примесей. Последовательное испарение матрицы и аналитов позволяет минимизировать матричные эффекты, тем самым снизить ПО. Стадия пиролиза должна обеспечивать максимальное отделение матрицы с минимальными потерями аналитов.

Графитовую печь нагревали до постоянного значения температуры и регистрировали сигнал кадмия. Затем, в момент, когда аналитический сигнала кадмия становился равным по интенсивности фоновому сигналу, фиксировали конец стадии отделения матрицы. Эксперимент показал, что при нагреве графитовой печи до температур менее 570 °С, кадмий не поступает в ИСП (рис. 14).

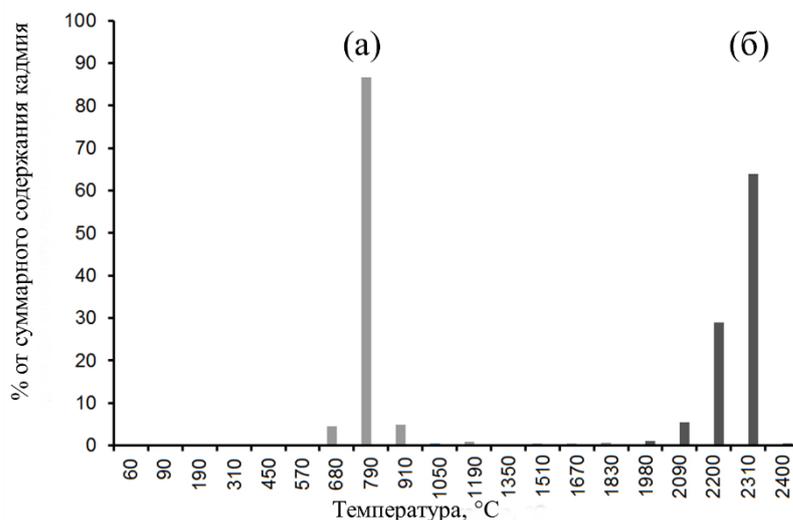


Рис. 14. Сигнал кадмия (в процентах от суммарного сигнала) при различных температурах нагрева графитовой кюветы: испарение металлического кадмия (а), испарение раствора кадмия (0,5 М HNO₃) (б).

Из рис. 14 видно, что почти 90% общего количества кадмия испаряется при ~ 790°С. При температуре 910°С испаряется около 7% от общего количества кадмия испаряется. Дальнейшее нагревание способствует снижению сигнала кадмия. Можно сделать вывод, что более 97% кадмия испаряется в диапазоне температур 790-910°С. Учитывая, что кадмий является относительно летучим металлом, для прямого анализа ЭТИ АЭС ИСП анализа металлического кадмия температура пиролиза 910°С является оптимальной.

Было также интересно сопоставить испарение металлического кадмия с испарением кадмия из азотнокислых растворов. Для этого образец высокочистого кадмия растворяли в азотной кислоте и разбавляли до концентрации кадмия 1 мг/мл. Далее 50 мкл раствора кадмия вводили в графитовую печь и запускали программу температурного нагрева (сушка, затем пиролиз).

Установлено, что испарение кадмия из раствора азотной кислоты значительно отличается от испарения металлического кадмия (рис. 14). При нагревании азотнокислого раствора, испарение кадмия начинается при температуре более 1900°С. В температурном диапазоне от 2090 до 2200°С, около 5 и 30% испаряется соответственно от общего количества кадмия испаряется. Максимальное количество кадмия (~65%) испаряется при температуре 2310°С.

Экспериментально доказано, что при ЭТИ АЭС ИСП анализе азотнокислый раствор кадмия испаряется при более высокой температуре. Причина в следующем: на стадии сушки азотнокислый кадмий переходит в оксид кадмия. Температура испарения оксида кадмия существенно выше температуры испарения металлического кадмия. Следовательно, разделение матрицы и аналитов по температуре испарения затруднено, избежать спектральных интерференций со стороны матрицы не удастся.

На стадии пиролиза, для достижения минимальных ПО, требуется максимальное отделение кадмия за счет испарения. Поэтому необходимо оценить продолжительность стадии пиролиза в зависимости от массы анализируемого металлического кадмия. Для этого, исследовали испарение образцов кадмия массой: 15, 30, 60 и 100 мг. На рис. 15 приведена зависимость интенсивности сигнала кадмия от продолжительности нагрева. Видно, что для испарения 15 мг кадмия требуется нагревание в течение 40 с при температуре 910°С. Для испарения 30, 60 и 100 мг кадмия требуется ~65, 100 и 135 с соответственно.

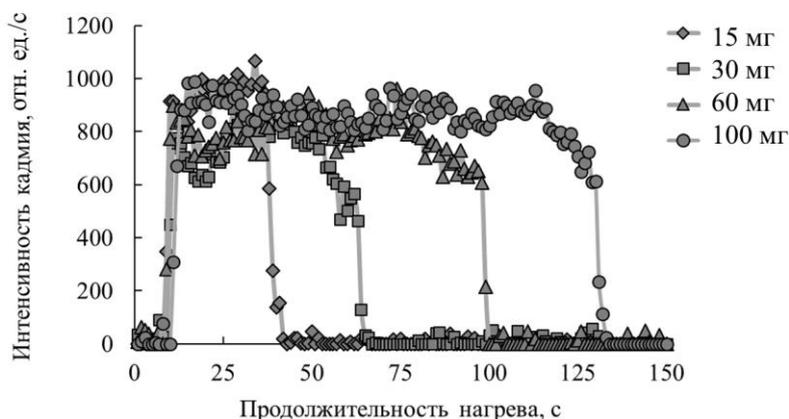


Рис. 15. Профили сигнала ЭТИ для разных масс металлического кадмия.

Для дальнейших измерений были выбраны следующие параметры стадии пиролиза: продолжительность 150 секунд и навеска массой 100 мг.

4.1.3. Выбор оптимальных условий для испарения аналитов

Для изучения испарения аналитов проводили следующий эксперимент: 50 мкл раствора смеси МЭС вводили в графитовую печь, затем следовала стадия сушки при 90°C в течение 50 с. Далее в печь помещали 100 мг металлического кадмия и проводили стадию пиролиза (910°C, 150 с). На стадии испарения элементов-примесей использовали максимально возможную температуру нагрева графитовой печи (2400°C) для обеспечения эффективного и количественного испарения аналитов.

Следует отметить, что стадия пиролиза используется для отделения матрицы, однако, на этом этапе возможны потери аналитов. Чтобы оценить потери аналитов на стадии пиролиза проводили регистрацию спектров, используя два температурных режима ЭТИ. Первый состоит из трех стадий: сушка (95°C, 50 с), пиролиз (910°C, 150 с), испарение аналитов (2400°C, 15 с). Второй включает только стадию сушки и стадию испарения аналитов, без стадии пиролиза. При сопоставлении аналитических сигналов элементов примесей, полученных по результатам использования первого и второго режима ЭТИ, было установлено, что аналиты можно разделить на три группы. Первая группа – элементы-примеси, для которых на стадии пиролиза наблюдаются частичные потери или полное испарение: Ag, As, Hg, Mo, P, Pb, Se, Te, Zn. Вторая группа – элементы, которые без значимых потерь поступают в ИСП на стадии испарения: Al, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Eu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Re, Sb, Sm, Sn, Ti и V. Третья группа – это тугоплавкие или карбидообразующие элементы, сигналы которых не были зарегистрированы при нагреве графитовой кюветы до 2400°C: B, Ce, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Si, Ta, Tb, Tm, W, Y, Yb и Zr.

На рис. 16 приведены зависимости аналитических сигналов Au, Se, Sn и Te от времени.

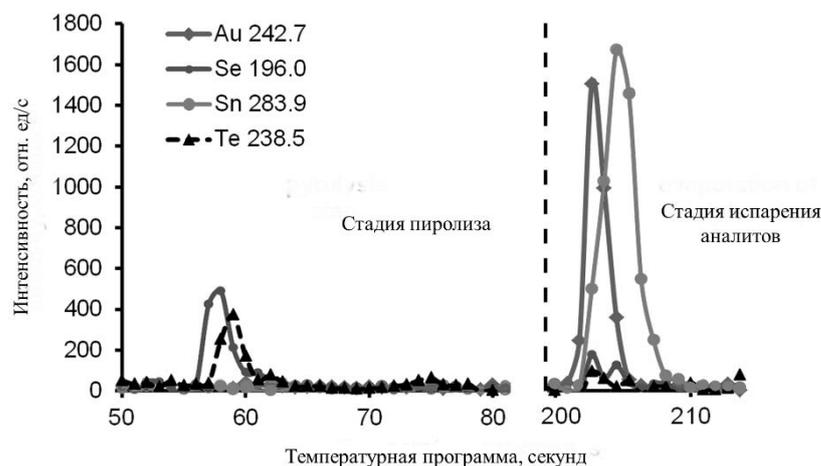


Рис. 16. Зависимости аналитических сигналов Au, Se, Sn и Te от времени. ЭТИ режим: стадия сушки $T = 95^{\circ}\text{C}$ (0–50 с); стадия пиролиза $T = 910^{\circ}\text{C}$ (50–200 с); стадия испарения $T = 2400^{\circ}\text{C}$ (200–215 с).

Не удалось также зарегистрировать аналитические сигналы Ca, K, Li, Na, Rb, Sr, спектральные линии данных элементов характеризуются высокой интенсивностью, поэтому при электротермическом способе ввода проб (без предэкспозиции) интенсивность испускаемого излучения, выходит за рабочий диапазон детектора. Для Cu предел обнаружения ограничен контрольным опытом, так как держатели графитовой кюветы изготовлены из меди.

4.1.4. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки ПО использовали кадмий высокой чистоты. Навеску металлического кадмия массой 100 мг помещали в графитовую кювету и следовали разработанной программе ЭТИ. Оценку ПО выполняли по $3s$ -критерию ($3S_{\phi}$, $n = 8$). Для построения градуировочной зависимости аликвоту стандартного раствора помещали в графитовую кювету, сушили при температуре 95°C в течение 50 с, затем туда же помещали 100 мг кадмия. Далее последовательно выполняли стадию пиролиза (910°C , 150 с) и стадию испарения аналитов (2400°C , 15 с).

Возможность использования подобного подхода была показана в [110]. Чтобы обеспечить достоверную регистрацию сигнала некоторых аналитов для ЭТИ АЭС ИСП анализа были использованы спектральные линии, отличающиеся от аналитических линий, выбранных для АЭС ИСП методики. Причина заклю-

чается в том, что без предварительной экспозиции интенсивность некоторых линий превышает максимальную, корректно регистрируемую детектором. Полученные ПО представлены в табл. 18.

Т а б л и ц а 18

Пределы обнаружения для ЭТИ АЭС ИСП методики анализа кадмия, % мас.

| Элемент-примесь | C_{min} | Элемент-примесь | C_{min} |
|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Al | $1 \cdot 10^{-6}$ | In | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Au | $5 \cdot 10^{-7}$ | Mg | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Ba | $2 \cdot 10^{-6}$ | Mn | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Be | $6 \cdot 10^{-8}$ | Ni | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Bi | $3 \cdot 10^{-7}$ | Re | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| Co | $1 \cdot 10^{-6}$ | Sb | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Cr | $1 \cdot 10^{-6}$ | Sm | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Eu | $3 \cdot 10^{-7}$ | Sn | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe | $2 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| Ga | $6 \cdot 10^{-7}$ | V | $5 \cdot 10^{-7}$ |

ЭТИ ИСП АЭС методика позволяет одновременно определять 20 элементов-примесей в кадмии высокой чистоты с ПО в интервале концентраций от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас.

Для подтверждения правильности разработанной ЭТИ АЭС ИСП методики проводили эксперимент «введено-найдено». Аликвоту МЭС вводили в графитовую кювету, сушили и добавляли в кювету 100 мг металлического кадмия, затем последовательно выполняли все стадии разработанного температурного режима для ЭТИ. Построение градуировочной зависимости выполняли аналогичным способом в большом интервале концентраций. Результаты эксперимента «введено-найдено», полученные в условиях воспроизводимости, приведены в табл. 19.

**Результаты эксперимента «введено-найдено» для ЭТИ АЭС ИСП методики
анализа кадмия (n=6, P=0,95)**

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|---------------------|-------------------------------|-------|------|-------------------|-------------------------------|-------|
| Al | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 | In | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,19 |
| Au | $6 \cdot 10^{-6}$ | $(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,13 | Mg | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,12 |
| Ba | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,21 | Mn | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,16 |
| Be | $6 \cdot 10^{-6}$ | $(5 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 | Ni | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,09 |
| Bi | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Re | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,22 |
| Co | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Sb | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | 0,22 |
| Cr | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | Sm | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| Eu | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$ | 0,26 | Sn | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| Fe | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,09 | Ti | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 |
| Ga | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | V | $3 \cdot 10^{-5}$ | $(2,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | 0,24 |

Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 20 элементов-примесей. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 9-26 %.

Кроме того, для подтверждения правильности разработанной методики были проанализированы два образца с введенными в расплав примесями (см. пункт 3.2.5). Полученные результаты сопоставили с результатами анализа двух независимых методов электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) и разработанной ранее АЭС ИСП и МС ИСП методик (табл. 18). Данные табл. 20 отображают, что полученные результаты удовлетворительно согласуются с результатами независимых методов.

**Результаты анализа двух образцов металлического кадмия с введенными примесями
методами МС ИСП, АЭС ИСП, ЭТИ АЭС ИСП и ЭТААС (P = 0,95), % мас.**

| Эл-т | Содержание в образце | Найдено, $C \cdot 10^4$ | | | |
|------|----------------------|-------------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| | | АЭС ИСП $n = 10$ | МС ИСП $n = 8$ | ЭТААС $n = 4$ | ЭТИ АЭС ИСП $n = 4$ |
| Bi | 1,0 | $1,3 \pm 0,4$ | $1,2 \pm 0,3$ | – | – |
| | 3,0 | $3,6 \pm 0,6$ | $3,2 \pm 0,4$ | – | $3,2 \pm 0,2$ |
| Cu | 1,0 | $1,4 \pm 0,3$ | $1,1 \pm 0,2$ | $1,4 \pm 0,2$ | – |
| | 3,0 | $3,4 \pm 0,4$ | $3,1 \pm 0,6$ | $3,0 \pm 0,2$ | – |

Продолжение Т а б л и ц ы 20

| Эл-т | Содержание в образце | Найдено, $C \cdot 10^4$ | | | |
|------|----------------------|-------------------------|-------------------|------------------|------------------------|
| | | АЭС ИСП $n = 10$ | МС ИСП $n = 8$ | ЭТААС $n = 4$ | ЭТИ АЭС ИСП $n = 4$ |
| In | 1,0 | $1,1 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,3$ | – | – |
| | 3,0 | $3,3 \pm 0,3$ | $3,6 \pm 0,4$ | – | $3,6 \pm 0,6$ |
| Ni | 0,74 | $0,71 \pm 0,06$ | $0,66 \pm 0,11$ | $0,76 \pm 0,05$ | – |
| | 1,6 | $1,6 \pm 0,1$ | $1,5 \pm 0,4$ | $1,7 \pm 0,3$ | $1,5 \pm 0,4$ |
| Pb | 1,1 | $1,4 \pm 0,3$ | $1,3 \pm 0,3$ | $1,1 \pm 0,1$ | – |
| | 3,0 | $3,0 \pm 0,4$ | $3,4 \pm 0,6$ | $2,9 \pm 0,2$ | – |
| Sn | 0,72 | $0,70 \pm 0,03$ | $0,72 \pm 0,15$ | $0,73 \pm 0,07$ | – |
| | 1,3 | $1,3 \pm 0,1$ | $1,2 \pm 0,2$ | $1,3 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,2$ |

На основании приведенных выше экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что условия проведения ЭТИ АЭС ИСП анализа (выбор температурного режима, оптимизация испарения аналитов, оценка потерь при отделении матрицы), а также навеска кадмия и способ построения градуировочной зависимости, выбранные в ходе разработки методики, обеспечивают достоверное количественное определение 20 аналитов.

4.1.5. Аналитические возможности методики

При выполнении диссертационной работы разработана ЭТИ АЭС ИСП методика КХА кадмия, которая была опубликована [120]. При использовании данной методики возможно определение 20 элементов-примесей (Al, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Eu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Re, Sb, Sm, Sn, Ti, V) с пределами обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас, и внутрилабораторной прецизионностью 9-26 %. В список определяемых по методике примесей входят 18 технологически важных (из 32 элементов-примесей) в кадмии для полупроводникового производства. Важным достоинством является минимальная пробоподготовка (отбор проб металлического кадмия, взятие навесок), что значительно упрощает процедуру анализа. В доступной литературе не найдено аналогичных методик, используемых для определения примесей в металлическом кадмии.

4.2. Разработка методик анализа кадмия с предварительным концентрированием

4.2.1. Процедура анализа

Образец кадмия массой ~1,5 г, очищали травлением 0,25 М азотной кислотой (очищенной суббойлерной дистилляцией), трижды промывали деионизованной водой и высушивали в чистом боксе из органического стекла под ИК-лампой. Затем помещали в кварцевую чашку, которая была подготовлена в соответствии с пунктом 2.4. Чашку с образцом кадмия помещали на кварцевой подставке в установку для вакуумной дистилляции (см. пункт 2.3). Параллельно отгоняли основу пробы для двух навесок кадмия.

Образцы кадмия нагревали до появления капли расплава на поверхности образца. После этого через фильтр напускали воздух до появления тонкого слоя оксидной пленки, которое фиксировали визуально через оптическое окно. Затем включали вакуумный насос и начинали откачку до уровня давления 0,5 Па. В среднем процесс отгонки металлического кадмия занимал три часа. В результате дистилляции кварцевой чашке оставался тонкий слой оксида кадмия, который являлся коллектором для элементов-примесей. На стенках кварцевой камеры равномерно оседает металлический кадмий.

Кварцевую чашку с пленкой оксида кадмия, содержащей примеси, взвешивали, помещали в чистый бокс из органического стекла; добавляли 50 мкл азотной кислоты и нагревали под инфракрасной лампой. Затем добавляли ~ 100 мкл деионизованной воды к полученному концентрату и количественно переносили раствор в полипропиленовые пробирки. Через все этапы пробоподготовки проводили контрольный опыт.

Полученный раствор разбавляли до 7 мл для АЭС ИСП анализа и до 3 мл для МС ИСП анализа. Большой объем раствора при АЭС ИСП анализе обусловлен более высокой скоростью подачи исследуемого раствора в ИСП. При работе использовали условия, выбранные в разделе 3.1. Для МС ИСП анализа использовали условия, аналогичные разделу 3.2, изменив лишь способ построения градуировочной зависимости. На рис. 10 показано, что до концентрации кадмия

в растворе 50 мкг/мл, влияние основы незначимо. Так как концентрация кадмия в растворах концентратов не превышала пороговое значение, для построения градуировочных зависимостей использовали азотнокислые растворы МЭС.

4.2.2. Теоретический прогноз потерь аналитов при вакуумной отгонке основы

С целью оптимального выбора температуры и давления для процедуры вакуумной отгонки, тщательно изучили литературу, посвященную аналогичным способам отделения матричного компонента. Наиболее близкой к поставленным целям, на наш взгляд, является работа [121], где приводится обширный литературный обзор, посвященный поведению примесей при вакуумной отгонке кадмия.

Автором был проведен термодинамический расчет равновесия системы «конденсированная фаза-газ». Этот расчет основан на сравнении зависимостей давлений насыщенных паров от температуры для примесей (и их соединений) в матрице кадмия. В первом приближении процесс дистилляции кадмия может быть описан состоянием равновесия изолированной системы, содержащей кадмий, примеси и кислород при температуре 347°C и давлении 130 Па.

Из результатов расчета следует, что микропримеси: Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pr, Sc, Sn, Sm, Sr, Tb, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn должны оставаться в конденсированной фазе в виде оксидов; микроэлементы Cu, Tl, Pb, Sb, Co, Ni – в элементном состоянии, микроэлементы – Hg, Rb, P, S, Se, Te переходят в газовую фазу, то есть теряются во время отгонки.

Следует отметить, что для выполнения расчета автор [121] сделал несколько допущений (изолированная система в состоянии равновесия, не учитывающая интерметаллические взаимодействия, кинетические факторы). С целью выбора температурных условий, оптимальных для используемой нами вакуумной установки, был проведен специальный эксперимент, с помощью которого, проверяли теоретически предсказанное поведение примесей.

4.2.3. Выбор оптимальных условий вакуумной отгонки кадмия

Автор [121] сделал вывод, что оптимальный температурный интервал для отделения основы кадмия вакуумной дистилляцией 315-450 °С и давление 0,01-0,5 Па. Данные параметры были приняты нами как исходные для начала экспериментов по выбору оптимальных температуры/давления в процессе отгонки основы пробы.

При вакуумной отгонке кадмия использовали установку, схема и основные узлы которой приведены в пункте 2.5. Чтобы оптимизировать температурный режим и давление для установки, разработанной в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, набирали массив экспериментальных данных, анализируя один и тот же образец кадмия чистотой 4N согласно разработанной инструментальной методике без отделения основы пробы, и после отгонки кадмия методом АЭС ИСП. Исследуемый образец кадмия содержит не все примесные элементы, определения которых возможно согласно разработанной АЭС ИСП методике. Однако, содержит элементы, которые согласно теоретическому расчету остаются как в элементарном состоянии, так и в виде оксидов, например: Be, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Pr, Re, Sb, Sm, Ta, Tb, V, W, Y и Yb.

Изучив температурный интервал от 350 до 450 °С, опираясь на результаты инструментальной методики без отделения матричного компонента, мы сделали вывод, что наилучшая воспроизводимость результатов анализа (минимальные потери аналитов) достигается при температуре вакуумной отгонки 390 °С. При более низких температурах значительно увеличивается время отгонки и получается большой слой оксида кадмия, что приводит к снижению коэффициента концентрирования, а, следовательно, негативно сказывается на уровне ПО определяемых примесей. При проведении вакуумной отгонки основы при более высоких температурах наблюдаются значимые потери элементов-примесей. Обработанный массив экспериментальных данных для инструментального АЭС ИСП анализа и сопоставление с результатами анализа концентратов приведены в табл. 21.

Сопоставление результатов анализа образца кадмия, полученных с использованием инструментальной АЭС ИСП методики (столбец 1) и методом АЭС ИСП после вакуумной отгонки основы (столбец 2), % мас.

| Эл-т | 1 | 2 | Эл-т | 1 | 2 |
|------|-------------------------------|-------------------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|
| Ag | $(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | $(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | La | $< 4 \cdot 10^{-7}$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |
| Al | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | Li | $3,8 \cdot 10^{-6}$ | $< 5 \cdot 10^{-6}$ * |
| As | $< 6 \cdot 10^{-6}$ | $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ | Lu | $< 1 \cdot 10^{-7}$ | $< 8 \cdot 10^{-8}$ |
| Au | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ | Mg | $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ | $(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ |
| B | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | Mn | $(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ | $(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ |
| Ba | $(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | $(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ | Mo | $< 7 \cdot 10^{-6}$ | $< 3 \cdot 10^{-6}$ |
| Be | $< 7 \cdot 10^{-7}$ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ | Nb | $< 2 \cdot 10^{-7}$ | $< 1 \cdot 10^{-7}$ |
| Bi | $< 2 \cdot 10^{-4}$ | $(6,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ | Ni | $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | $(2,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ |
| Ca | $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ | $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ | Pb | $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ | $(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$ |
| Ce | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | Pr | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| Co | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 7 \cdot 10^{-7}$ | Re | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| л-т | 1 | 2 | Эл-т | 1 | 2 |
| Cr | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | $(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | Sb | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu | $(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ | $(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ | Sm | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 4 \cdot 10^{-6}$ |
| Dy | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | Sn | $(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ | $(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ |
| Er | $< 4 \cdot 10^{-6}$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ | Sr | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $(8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ |
| Eu | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $< 1 \cdot 10^{-7}$ | Ta | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 3 \cdot 10^{-6}$ |
| Fe | $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | $(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ | Tb | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Ga | $< 4 \cdot 10^{-6}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ |
| Gd | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | V | $< 6 \cdot 10^{-7}$ | $< 3 \cdot 10^{-7}$ |
| Hf | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | W | $< 2 \cdot 10^{-5}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ |
| Hg | $(4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$ | - | Y | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $< 7 \cdot 10^{-8}$ |
| Ho | $< 3 \cdot 10^{-6}$ | $< 6 \cdot 10^{-7}$ | Yb | $< 2 \cdot 10^{-7}$ | $< 5 \cdot 10^{-8}$ |
| In | $< 3 \cdot 10^{-5}$ | $< 5 \cdot 10^{-6}$ | Zn | $(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ | $(5,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$ |
| K | $(7,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$ | $(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ | Zr | $< 3 \cdot 10^{-7}$ | $< 2 \cdot 10^{-7}$ |

* Примечание – предел обнаружения ограничен содержанием аналита в контрольном опыте.

Из табл. 21 видно, что результаты, полученные при температуре нагрева 390 °С и давлении 0,5 Па, удовлетворительно согласуются. Hg теряется во время процесса вакуумной дистилляции. Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что количественное определение возможно для Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti и Zn, то есть потери аналитов при вакуумной дистилляции незначительны. Для остальных примесей получены

непротиворечивые результаты, которые требуют дополнительного эксперимента для подтверждения. Результаты описанного эксперимента можно считать достоверными, так как аналиты изначально содержались в металлическом кадмии, то есть не были искусственно введены. Для проверки правильности определения всего списка примесных элементов, оценки аналитических возможностей АЭС ИСП и МС ИСП методик были проведен эксперимент «введено-найдено». Далее все эксперименты выполняли, используя температуру нагрева 390°C.

4.2.4. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа концентратов

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ -критерий, где s – стандартное отклонение $C_{к,о}$, (содержание примесей в контрольном опыте). Величину s рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа без добавления кадмия (пункт 4.2.1). Результаты оценки в расчете на навеску и сопоставление пределов обнаружения для АЭС и МС ИСП методик представлены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Пределы обнаружения АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа кадмия после вакуумной отгонки основы, % мас.

| Эл-т | C_{min} | | Эл-т | C_{min} | | Эл-т | C_{min} | |
|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|--------------------|------|-------------------|--------------------|
| | АЭС ИСП | МС ИСП | | АЭС ИСП | МС ИСП | | АЭС ИСП | МС ИСП |
| Ag | $5 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | Ga | $2 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-9}$ | Re | $2 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ |
| Al | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | Gd | $1 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Sb | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| As | $1 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | Hf | $2 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | Sm | $4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ |
| Au | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | Ho | $6 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ | Sn | $6 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| B | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | In | $5 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | Sr | $1 \cdot 10^{-8}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ |
| Ba | $3 \cdot 10^{-8}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | K | $1 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | Ta | $3 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-9}$ |
| Be | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | La | $4 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-9}$ | Tb | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| Bi | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | Li | $6 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $2 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Ca | $2 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | Lu | $8 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-10}$ | V | $3 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-9}$ |
| Ce | $2 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | Mg | $2 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | W | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Co | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | Mn | $8 \cdot 10^{-8}$ | $7 \cdot 10^{-9}$ | Y | $7 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Cr | $4 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | Mo | $5 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Yb | $5 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ |
| Cu | $3 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Na | $5 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | Zn | $1 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ |

Продолжение Т а б л и ц а 22

| Эл-т | C_{min} | | Эл-т | C_{min} | | Эл-т | C_{min} | |
|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|
| | АЭС ИСП | МС ИСП | | АЭС ИСП | МС ИСП | | АЭС ИСП | МС ИСП |
| Dy | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | Nb | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | Zr | $2 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ |
| Er | $4 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | Ni | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | – | – | – |
| Fe | $3 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | – | – | – |

Концентрирование примесей в сочетании с устранением матричных интерференций позволили добиться значительного снижения ПО при МС ИСП анализе, для АЭС ИСП методики ПО снижены, но в меньшей степени. Из табл. 21 видно, для большинства аналитов более низкие ПО достигаются при МС ИСП анализе концентратов. Это обусловлено тем, что при инструментальном МС ИСП анализе кадмия очевидно более значительно влияние матрицы, несмотря на использование растворов, содержащих в 30 раз меньше матричного компонента, по сравнению с инструментальной АЭС ИСП методикой.

Следующим этапом оценки метрологических характеристик АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа с предварительной вакуумной отгонкой была проверка достоверности определения полного списка аналитов вблизи ПО.

Для этого навеску высокочистого металлического кадмий $\sim 1,5$ г помещали в установку для вакуумной дистилляции и нагревали до появления тонкой оксидной пленки. Далее на полученный оксид кадмия по каплям добавляли раствор МЭС, чтобы содержание примесей в пересчете на массу образца составляло $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. После выпаривания раствора МЭС на поверхности кадмия, повторно окисляли поверхность и начинали вакуумную дистилляцию кадмия, Результаты серии экспериментов, полученные в условиях воспроизводимости, для АЭС и МС ИСП методик представлены в табл. 23 и 24.

**Результаты эксперимента «введено-найдено» для АЭС ИСП методики анализа кадмия
после вакуумной отгонки основы ($n = 6-7$), % мас,**

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|-------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Ag | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 | Lu | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,7 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 |
| Al | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Mg | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 |
| As | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,29 | Mn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 |
| Au | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,33 | Mo | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 |
| B | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 | Nb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 |
| Ba | $2 \cdot 10^{-6}$ | $(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 | Ni | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 |
| Be | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 | Pb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 |
| Ce | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,17 | Re | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 |
| Co | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Sb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,31 |
| Cr | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Sn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Cu | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Sr | $2 \cdot 10^{-6}$ | $(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Dy | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 | Ta | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Er | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | Tb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Fe | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 | Te | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,19 |
| Ga | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 | Ti | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 |
| Gd | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 | V | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 |
| Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 | W | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 |
| Ho | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,19 | Y | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 |
| K | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 | Yb | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $(2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 |
| La | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 | Zn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 |
| Li | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,31 | Zr | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 |

Из табл. 23 видно, что в пределах доверительного интервала значения «найдено» удовлетворительно согласуются со значениями «введено». ПО для элементов-примесей Bi, In, Sm и Ta сопоставимы со значением введенной концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ % мас., получение достоверных результатов количественного определения на заданном уровне концентраций невозможно. Сравнительно высокие ПО для данных элементов могут быть объяснены «приборной памятью», так как на АЭС спектрометре, используемом для оценки ПО регулярно проводился анализ высокочистых висмута, оксида висмута и индия. ПО Na в данном случае ограничен содержанием элемента-примеси в контрольном опыте. Массив

данных для статистической обработки набрать не удалось, поэтому данные элементы-примеси будут исключены из списка аналитов определяемых по данной методике.

Согласно разработанной АЭС ИСП методике с предварительным отделением основы кадмия вакуумной отгонкой, возможно достоверное количественное определение 43 примесей с внутрилабораторной прецизионностью (s_r) в пределах 18-33 %.

Т а б л и ц а 24

Результаты эксперимента «введено-найдено» для МС ИСП методики анализа кадмия после вакуумной отгонки основы ($n = 6-7$), % мас.

| Эл-т | Введено | Найдено | s_r | Эл-т | Введено | Найдено | s_r |
|------|-------------------|-------------------------------|-------|------|---------------------|-------------------------------|-------|
| Ag | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 | Mn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 |
| Al | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 | Mo | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 |
| As | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 | Nb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 |
| Au | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(9 \pm 2) \cdot 10^{-7}$ | 0,23 | Ni | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,29 |
| B | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,27 | Pb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 |
| Ba | $2 \cdot 10^{-6}$ | $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | Re | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,19 |
| Be | $1 \cdot 10^{-6}$ | $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,31 | Sb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,27 |
| Bi | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 | Sm | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 |
| Ce | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 | Sn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Co | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,22 | Sr | $2 \cdot 10^{-6}$ | $(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 |
| Cr | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 | Ta | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,27 |
| Cu | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,27 | Tb | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 |
| Dy | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | Te | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,21 |
| Er | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | Ti | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ | 0,29 |
| Ga | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,24 | V | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,29 |
| Gd | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 | W | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 |
| Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 | Y | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$ | 0,20 |
| Ho | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ | 0,28 | Yb | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $(2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ | 0,25 |
| In | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 | Zn | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(6,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$ | 0,23 |
| La | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$ | 0,18 | Zr | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(4,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$ | 0,26 |
| Lu | $5 \cdot 10^{-6}$ | $(5,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ | 0,17 | – | – | – | – |

Из табл. 24 видно, что значения «найдено» удовлетворительно согласуются со значениями «введено», ПО для элементов-примесей Ca, Fe, K, Li, Mg и Na сопоставимы со значением введенной концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ % мас., получение до-

стоверных результатов количественного определения на заданном уровне концентраций невозможно. Достаточно высокие ПО для данных элементов могут быть объяснены спектральными интерференциями со стороны плазмообразующего газа и эффектом «приборной памяти».

Согласно разработанной МС ИСП методике с предварительным отделением основы кадмия вакуумной дистилляцией возможно достоверное количественное определение 41 примесей с внутрилабораторной прецизионностью (s_r) в пределах 17-31 %.

4.2.5. Аналитические возможности комбинированной МС ИСП методики анализа кадмия

Разработана МС ИСП методика анализа кадмия с предварительным концентрированием примесей в тонкой оксидной пленке собственного оксида после отделения основы вакуумной отгонкой. Данная методика позволяет определять 41 примесей (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Lu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Для МС ИСП методики значения ПО варьируются от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 17-31 %.

Несмотря на достигнутые пределы обнаружения, согласно разработанной методике невозможно определение примесей Hg, P, Se, Si, Te и Tl, которые являются технологически важными в кадмии для полупроводникового производства. Время, затрачиваемое на пробоподготовку с учетом времени приготовления конечных растворов и регистрацию спектров, составляет ~8 ч.

В табл. 25 приведено сравнение разработанной инструментальной МС ИСП (пункт 3.2 далее методика 1), МС ИСП методики с предварительным отделением основы кадмия (методика 2) и опубликованной в литературе методике [57], авторы которой использовали ионообменную смолу для отделения основы кадмия перед МС ИСП анализом.

Сопоставление пределов обнаружения МС ИСП методик (инструментальная – 1, с предварительным отделением основы – 2) и методики [57]

| Эл-т | Методика 1 | Методика 2 | Методика [57] | Эл-т | Методика 1 | Методика 2 | Методика [57] |
|------|-------------------|--------------------|-------------------|------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Ag | $5 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | – | Mn | $8 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-9}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ |
| Al | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Mo | $2 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | – |
| As | $2 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | – | Na | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | – |
| Au | $1 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | – | Nb | $8 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | – |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | – | Nd | $5 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Ba | $3 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | Ni | $3 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Be | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | – | P | $1 \cdot 10^{-3}$ | – | – |
| Bi | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | – | Pb | $2 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Ca | $4 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | – | Pr | – | $3 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Ce | $1 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | Re | $1 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ | – |
| Co | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | Sb | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | Se | $2 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Cu | $7 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | Si | $2 \cdot 10^{-3}$ | – | – |
| Dy | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | – | Sm | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Er | $7 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ | – | Sn | $2 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Eu | – | $5 \cdot 10^{-6}$ | – | Sr | $6 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Fe | $2 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | – | Ta | $3 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Ga | $2 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-9}$ | – | Tb | $4 \cdot 10^{-8}$ | $9 \cdot 10^{-10}$ | – |
| Gd | $2 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | Te | $8 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Hf | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | – | Ti | $1 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Hg | $3 \cdot 10^{-6}$ | – | – | Tl | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| Ho | $2 \cdot 10^{-8}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ | – | Tm | $3 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-10}$ | – |
| In | $3 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | – | V | $2 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-9}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| K | $3 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | – | W | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | – |
| La | $2 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-9}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | Y | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Li | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Yb | $6 \cdot 10^{-9}$ | $2 \cdot 10^{-9}$ | – |
| Lu | $4 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-10}$ | $3 \cdot 10^{-9}$ | Zn | $6 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| Mg | $2 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | – | Zr | $1 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | – |

Из табл. 25 видно, что ПО полученные с использованием методики 2, при сравнении с методикой 1 ниже в 3-10 раз для Al, Ca, Ce, Fe, Gd, Li, Mg, Sr, Y, Yb, Zr; в 10-100 раз для As, B, Cr, Er, Hf, Ga, K, La, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Tb, Ti, V, W; 100-500 раз для Be, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Re; 500-2000 раз для: Ag, Au, Ba, Bi, Dy, Ho, In, Lu, Sm и Pb.

Авторы [57] определяют содержание в кадмии высокой чистоты 14 элементов, 10 из которых являются технологически важными для кадмия, используемого в полупроводниковом производстве. ПО, достигнутые с использованием методики 2, ниже чем в [57] **Ошибка! Закладка не определена.** в 1,5 - 4 раза для Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, V и Zn; в 8 - 35 раз для Ba и Pb. Для La и Sr ПО в 2 раза ниже по методике [57], для Gd ПО сопоставимы.

Разработанная методика позволяет определять самый широкий круг примесей из всех найденных в доступной литературе работ, посвященных анализу высокочистого кадмия. Благодаря использованию вакуумной отгонки кадмия удалось добиться низких ПО, методика позволяет охарактеризовать кадмий чистотой 7N8. Высокочистый кадмий данной степени чистоты в основном используется для изготовления функциональных материалов.

4.2.6. Аналитические возможности комбинированной АЭС ИСП методики анализа кадмия

АЭС ИСП методика анализа кадмия с предварительным концентрированием примесей в тонкой оксидной пленке собственного оксида после отделения основы вакуумной дистилляцией дает возможность определения 43 элементов (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). ПО для АЭС ИСП методики находятся в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность находится в пределах 18 - 33 %.

Для простоты восприятия табл. 25 инструментальную АЭС ИСП методику обозначим – методика 1, АЭС ИСП методику с предварительным отделением основы кадмия – методика 2, Найденную в литературе методику, в которой используется отделение основы кадмия вакуумной отгонкой и концентрирование примесей в тонкой пленке оксида с последующим анализом концентратов методом АЭС ДПТ – методика [75].

Сопоставление пределов обнаружения АЭС ИСП методик и методики [75]
 [Ошибка! Значение не определено.]

| Эл-т | Методика 1 | Методика 2 | Методика [75] | Эл-т | Методика 1 | Методика 2 | Методика [75] |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Ag | $2 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ | Mg | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Al | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ | Mn | $7 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| As | $6 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Mo | $7 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Au | $1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Na | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | – |
| B | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | Nb | $2 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Ba | $4 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | Ni | $4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| Be | $7 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-9}$ | P | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| Bi | $2 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-9}$ | Pb | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ |
| Ca | $9 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | Pr | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | – |
| Ce | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | Rb | $4 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Co | $1 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | Re | $3 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Cr | $3 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-8}$ | Sb | $3 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| Cu | $3 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $9 \cdot 10^{-8}$ | Se | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Dy | $3 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | Si | $1 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| Er | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | – | Sm | $1 \cdot 10^{-5}$ | $4 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Eu | $3 \cdot 10^{-7}$ | – | – | Sn | $1 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Fe | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-8}$ | Sr | $3 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ | – |
| Ga | $4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | – | Ta | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| Gd | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Tb | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – |
| Hf | $5 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | Ti | $2 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Hg | $7 \cdot 10^{-5}$ | – | – | V | $6 \cdot 10^{-7}$ | $3 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ |
| Ho | $6 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | – | W | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| In | $3 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | Y | $3 \cdot 10^{-7}$ | $7 \cdot 10^{-8}$ | – |
| K | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | – | Yb | $2 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-8}$ | – |
| La | $4 \cdot 10^{-7}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | Zn | $5 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| Li | $5 \cdot 10^{-7}$ | $6 \cdot 10^{-8}$ | – | Zr | $3 \cdot 10^{-7}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | – |
| Lu | $8 \cdot 10^{-8}$ | $8 \cdot 10^{-8}$ | – | – | – | – | – |

Справедливо будет отметить, что для АЭС методики с предварительной вакуумной отгонкой кадмия не наблюдается резкого снижения ПО для элементов-примесей. Это можно объяснить тем, что для инструментальной методики была выбрана достаточно высокая концентрация матричного компонента (20 г/л), соответственно нет значительного выигрыша в коэффициенте разбавления, как в случае инструментальной МС ИСП методики.

При сравнении методик 2 и 1, с ПО в 3-10 раз ниже для Al, As, Be, Bi, Ca, Cr, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Pb, Sb, Ta и Zn; в 10-100 раз для Ag, Au, B, Ba, Co, Fe, Mo, Na, Nb, Sn, Sr, Ti, V и W.

Согласно методике [75], возможно определение 31 аналитов (21 из которых технологически важные в кадмии для полупроводникового применения) из 41 определяемых согласно методике 2. Авторы [75] для вакуумной отгонки брали навеску металлического кадмия ~10 г, что значительно увеличивает продолжительность процедуры вакуумной отгонки, а, следовательно, и время анализа, но увеличивает коэффициент концентрирования в 6,7 раза. Несмотря на большую навеску, ПО, полученные согласно методике 2 сопоставимы с [75] для La, Nb, Ta, W и Zn. Для примесей Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Hf, Mn, Ti и V пределы обнаружения ниже согласно [75] в 2 - 6 раза, следовательно, определение данных примесей возможно на сопоставимом и более низком уровне при увеличении навески образца металлического кадмия до 10 г. ПО для Au, Be, Co, Cr, In, Mg, Mo, Ni, Pb, Sb и Sn ниже согласно методике [75] в 10 - 65 раз. Согласно [75] Bi определяют на рекордно низком уровне.

Возможность определения Bi и In с низкими пределами обнаружения при использовании АЭС ДПТ связана с тем, что температура дугового разряда ниже (3000-7000°C), чем температура ИСП (температура плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000-10000 °C). Сравнительно низкая температура ДПТ обуславливает максимальное значение I_{AC}/S_{Φ} для атомных линий Bi и In, что в результате благоприятно сказывается на ПО данных элементов.

Согласно разработанной методике, возможно определение 41 элемента-примеси. Благодаря использованию вакуумной отгонки кадмия удалось добиться снижения ПО, данная методика за 8 часов позволяет охарактеризовать кадмий чистотой 6N8. При необходимости дальнейшего снижения ПО при использовании комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП, возможно увеличение навески металлического кадмия до 10 г (аналогично[75]), с прогнозируемым кратным снижением ПО ~ в 7 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активное развитие АЭС ИСП и МС ИСП методов анализа открывает потенциал для совершенствования существующих методик по номенклатуре определяемых примесей, снижению уровня их пределов обнаружения. В дальнейшем планируется разработка инструментальных и комбинированных методик анализа для характеристики данными методами веществ особой чистоты, применение которых перспективно для объектов, обладающих схожими физико-химическими свойствами и требующих аналитического контроля, например, высокочистых теллура и цинка.

В ходе выполнения диссертационной работы разработан комплекс инструментальных и комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП методик КХА, позволяющих охарактеризовать чистоту кадмия и его оксида различных марок: Кд2С, Кд2, Кд1С, Кд1, Кд0, Кд0С, Кд0АС, Кд0А, Кд00, Кд00, Кд000, Кд0000.

Разработанные методики с высокой эффективностью реализуют аналитические возможности методов АЭС ИСП и МС ИСП, сочетание данных методов с различными способами ввода пробы в ИСП (электротермическое испарение и пневматическое распыление), ввод концентратов, полученных после вакуумной отгонки основы через пленку собственного оксида обеспечивает получение наиболее полной информации о примесном составе кадмия чистотой от 2N до 7N.

Сравнение информативности разработанных методик анализа кадмия с опубликованными методиками представлено на рис. 17 (инструментальные методики) и рис. 18 (комбинированные методики): где по оси абсцисс отложены пределы обнаружения элементов-примесей, а по оси ординат количество определяемых примесей из одной навески. Из рисунков видно, что разработанные инструментальные и комбинированные АЭС ИСП и МС ИСП методики анализа кадмия превосходят по информативности наиболее эффективные методики, опубликованные в литературе.

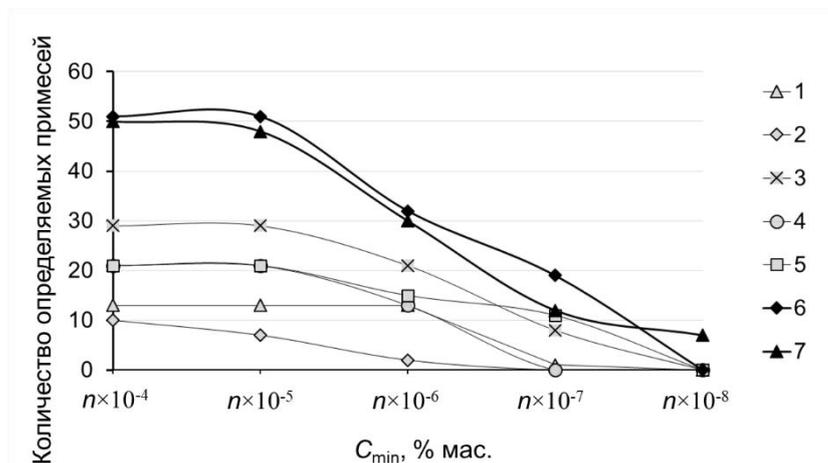


Рис. 17. Сопоставление информативности методик анализа кадмия и его оксида высокой чистоты без предварительного концентрирования примесей. Метод положенный в основу методики КХА: 1 – ФМ [46], 2 – АЭС ДПТ [53], 3 – АЭС ИСП [54], 4 – МС ИСП [56], 5 – МС ТР [57], 6 – разработанная АЭС ИСП методика, 7 – разработанная МС ИСП методика.

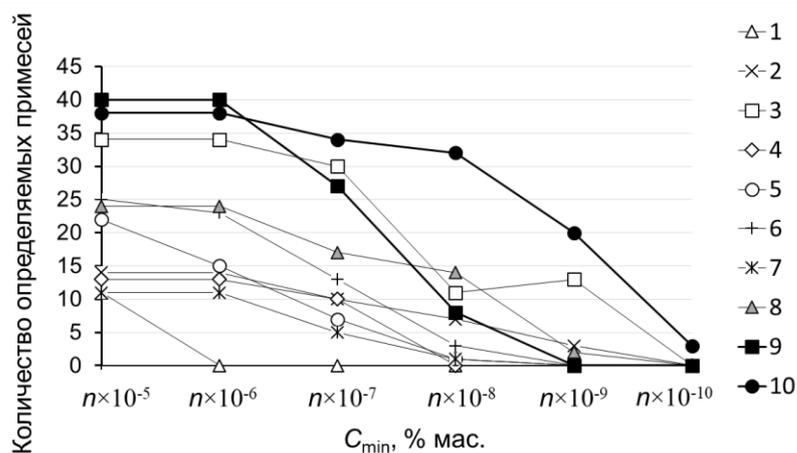


Рис. 18. Сопоставление информативности методик анализа кадмия и высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей. Метод положенный в основу методики КХА (перечисление слева на право): 1 – ААС [58], 2 – МС ИСП [57], 3 – ИМС [75]; АЭС ДПТ: 4 – [61], 5 – [69], 6 – [70], 7 – [72], 8 – [75], 9 – разработанная АЭС ИСП методика, 10 – разработанная МС ИСП методика.

Разработанные методики апробированы, метрологически охарактеризованы и внедрены в работу аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Оптимизированы операционные параметры АЭС ИСП и МС ИСП методов анализа кадмия и его оксида: мощность индукционного разряда, скорость транспортирующего потока аргона, что позволило достичь максимального отношения интенсивности сигналов аналитов к флуктуациям фона, и, в результате, снизить пределы обнаружения элементов-примесей. Выбраны аналитические линии (для АЭС ИСП методики) и изотопы (для МС ИСП методики) для определяемых примесей, оптимальная концентрация основного компонента в растворе, обеспечивающая минимальные матричные влияния.

Разработаны две инструментальные методики анализа кадмия и его оксида:

- АЭС ИСП методика позволяет определять до 51 элемента-примеси с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 8-27 %. Разработанная АЭС ИСП методика позволяет охарактеризовать кадмий или его оксид чистотой 5N3.

- МС ИСП методика дает возможность определения до 50 элементов-примесей с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ % мас., и внутрилабораторной прецизионностью 10-26 %. Согласно МС ИСП методике может быть охарактеризован кадмий чистотой 4N8.

Преимуществом инструментальных методик является простота в осуществлении и экспрессность анализа.

2. Выбраны условия концентрирования микропримесей, обеспечивающие незначительные потери аналитов при вакуумной отгонке через пленку оксида кадмия. Относительный коэффициент концентрирования составляет порядка 100-150.

С использованием вакуумной дистилляции разработаны две комбинированные методики АЭС ИСП и МС ИСП анализа высокочистого кадмия.

- АЭС ИСП методика дает возможность определения до 43 элементов. С пределами обнаружения в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас., внутрилабораторной прецизионностью в пределах 18-33 %. Эта методика позволяет охарактеризовать кадмий чистотой 6N8 (99,99998 %).

- МС ИСП методика позволяет определять до 41 примеси с пределами обнаружения от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 17-31 %, методика дает возможность характеристики примесного состава кадмия на уровне 7N8 (99,999998 %).

3. Впервые использована электротермическая отгонка кадмия для прямого ввода аналитов в ИСП. Для количественного определения элементов-примесей выбраны величина навески металлического кадмия, температурный режим ЭТИ, аналитические линии для 20 примесей, определяемых с пределами обнаружения $6 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 9-26 %.

4. Разработанные методики внедрены и использованы для контроля химического состава различных марок кадмия и его оксида, который используется в качестве прекурсора в синтезе сцинтилляционных кристаллов вольфрамата кадмия, выращиваемых в ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девярых Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.; Отв. ред. Г.Г. Девярых. – М: Наука, 2003. – 236с.
2. Oladeji I. O., Chow L. Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 474. – N. 1-2. – P. 77-83.
3. Zhang Q., Zhang Yi., Huang Sh., Huang X., Luo Ya., Meng Q., Li D. Application of carbon counterelectrode on CdS quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12. – N. 2. – P. 327-330.
4. Chang C.H., Lee Y.L. Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – N. 5. – P. 053503.
5. Davar F., Loghman-Estarki M.R., Ashiri R. From inorganic/organic nanocomposite based on chemically hybridized CdS–TGA to pure CdS nanoparticles // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – V. 21. – P. 965-970.
6. Zhan F., Li J., Li W., Yang Y., Liu W., Li Y. In situ synthesis of CdS/CdWO₄/WO₃ heterojunction films with enhanced photoelectrochemical properties // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 325. – P. 591-597.
7. Tian N., Huang H., Zhang Y. Mixed-calcination synthesis of CdWO₄/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 358. – P. 343-349.
8. URL: <https://bigenc.ru/chemistry/text/2337495>, дата обращения 04.06.2019.
9. Wang J.F., Song S.H., Ishikawa Y., Isshiki M. Preparation of ultra-high purity CdTe single crystals // *Materials Science and Engineering: B*. – 2005. – V. 117. – N. 3. – P. 271-275.
10. Triboulet R., Marfaing Y. Growth of high purity CdTe single crystals by vertical zone melting // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1973. – V. 120. – N. 9. – P. 1260-1265.
11. Audet N., Cossette M. Synthesis of ultra-high-purity CdTe ingots by the traveling heater method // *Journal of electronic materials*. – 2005. – V. 34. – N. 6. – P. 683-686.
12. Zaiour A., Ayoub M., Hamié A., Fawaz A., Hage-ali M. Preparation of High Purity CdTe for Nuclear Detector: Electrical and Nuclear Characterization // *Physics Procedia*. – 2014. – V. 55. – P. 476-484.

-
- 13 Asahi T., Oda O., Taniguchi Y., Koyama A. Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method // Journal of crystal growth. – 1995. – V. 149. – N. 1-2. – P. 23–29.
 14. Chevart P., El-Hanani U., Schneider D., Triboulet R. CdTe and CdZnTe crystal growth by horizontal Bridgman technique // Journal of crystal growth. – 1990. – V. 101. –N. 1–4. – P. 270-274.
 15. Yu P., Jie W., Wang T. Detector-grade CdZnTe: In crystals obtained by annealing // Journal of materials science. – 2011. – V. 46. – N. 11. – P. 3749-3752.
 16. Hongtao L., Wenbin S., Jiahua M., Feng Z. Purification of Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te by physical vapor transport method // Materials Letters. – 2005. – V. 59. – N. 29–30. – P. 3837-3840.
 17. Bartlett B. E., Deans J., Ellen P. C. Growth and properties of Cd x Hg 1– x Te crystals // Journal of Materials Science. – 1969. – V. 4. – N. 3. – P. 266-270.
 - 18 Thompson J., Mackett P., Smith L.M., Cole-Hamilton D.J., Shenai-Khatkhate D.V. The growth of CdHgTe by MOCVD at reduced temperatures // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 86. – N. 1–4. – P. 233-239.
 19. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhbankov V.N. Low Thermal Gradient Czochralski growth of large CdWO₄ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – V. 236. – P. 24-31.
 20. Galashov E.N., Atuchin V.V., Kozhukhov A.S., Pokrovsky L.D., Shlegel V.N. Growth of CdWO₄ crystals by the low thermal gradient Czochralski technique and the properties of a (010) cleaved surface // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 156-159.
 21. Богатырев В.Л. Принципы получения особо чистых веществ. Учебное пособие. Новосибирск: НГУ, 1981. – 57с.
 22. ГОСТ 1467-93. Кадмий. Технические условия. – Введен 01.01.1997. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2001. – 6с.
 23. ГОСТ 22860-93. Кадмий высокой чистоты. Технические условия. – Введен 01.01.1997. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2001. – 5с.
 24. ГОСТ 23116.1–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения алюминия, висмута, железа, индия, кобальта, меди, марганца, мышьяка, никеля, олова, свинца, сурьмы и серебра. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 1-9.

-
25. ГОСТ 23116.2–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения ртути. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 10-12.
 26. ГОСТ 23116.4–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения цинка. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 17-19.
 27. ГОСТ 23116.3–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения железа, меди, никеля, олова и свинца. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 13-17.
 28. Hirsch H.E., Liang S.C., White A.G. Preparation of high-purity cadmium, mercury, and tellurium // *Semiconductors and semimetals*. – Elsevier, 1981. – V. 18. – P. 21-45.
 29. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 1990. – 192с.
 30. Девярых Г.Г. Некоторые проблемы химии высокочистых веществ // *Высокочистые вещества*. – 1988. – № 4. – С. 5-15.
 31. Yuan L.I.U., Zheng Y., Sun Z. Preparation of high purity cadmium with micro-spherical architecture from zinc flue dust // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – V. 25. – N. 6. – P. 2073-2080.
 32. Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов: Учебное пособие для вузов. М.: – Металлургия. – 1973. – 224с.
 33. Зосимович Д. П., Кладницкая К. Б., Грисевич А. Н. Электрохимическое получение кадмия высокой чистоты. // *Журнал прикладной химии*. – 1961. – Т. 34. – № 8. – С. 1764-1769.
 34. Чижиков Д.М. Кадмий. – 2 изд., М.: Наука. – 1967. – 242с.
 35. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии: Учебник. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2012. – 352с.
 36. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – АН СССР, 1961. – 396с.
 37. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф. Чистые и сверхчистые металлы. – М.: Металлургиздат. – 1965 – С. 170-1786.
 38. Волкович А.В., Комлев Г.А. Рафинирование чернового кадмия вакуумной дистилляцией // *Цветная металлургия*. – 1963. – Т. 5. – С. 184-189.
 39. Волкович А.В., Комлев Г.А., Васюкова А.А., Копытов С.А., Агузаров Б.Ц. О рафинировании кадмия методом вакуумной дистилляции // *Цветная металлургия*. – 1963. – Т. 19. – С. 27-29.

-
40. Котов Е.И. Вакуумный способ получения кадмия высокой чистоты. Юбилейный сборник трудов КазГМИ. – Алма-Ата.: Metallurgizdat. – 1955. – С. 326-333.
41. Александров Б.Н., Дьяков И.Г. Очистка технического кадмия методом вакуумной дистилляции с применением подогретого конденсатора // Физика металлов и металлосведение. – 1962. – Т. 14. – № 4 – С. 569-573.
42. Зудов В.Г., Александров Б.Н. Поведение примесей в кадмии при вакуумной дистилляции // Известия АН СССР. Металлы. 1974. – Т. 8. – № 1. С. 43-47.
43. Фомин В.П., Строителев А.С., Строителев И.А. Получение ртути, кадмия и теллура особой чистоты методом термохимической очистки // Получение и анализ чистых веществ. 1978. –Т. 3. – С. 36-40.
44. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Reddy M.R.P., Prakash T.L. Reduction of trace oxygen by hydrogen leaking during selective vaporization to produce ultra-pure cadmium for electronic applications // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – N. 7. – P. 1512-1516.
45. Исследование теоретических основ технологии получения халькогенидов цветных металлов с особыми свойствами. Разработка аппаратуры для непрерывной многостадийной очистки теллура и кадмия и оценка эффективности по параметрическим характеристикам гамма-детекторов на основе теллурида кадмия: отчет о НИР (промежут.) / Моск. ордена Окт. рев. и Красн. знамени ин-т стали и сплавов; рук. Мищенко Ю.И. – М., 1982. – 32с. – Исполн.: Павлова Г.С., Шавулова А.В., Красулина Б.С., Некрасова Ю.Е. – № ГР 81083352. – Инв. № 0283,0023729.
46. Krasiejko M., Marczenko Z. Separation and spectrophotometric determination of trace elements in high-purity cadmium // Microchimica Acta. – 1975. – V. 63. – N. 5–6. – С. 585-596.
47. Temmerman E., Verbeek F. The determination of traces of antimony, tin and arsenic in cadmium by pulse polarography // Analytica Chimica Acta. – 1968. – V. 43. – P. 263-272.
48. Temmerman E., Verbeek F. Determination of traces of bismuth, copper and lead in cadmium by pulse polarography // Journal of Electroanalytical Chemistry (1959). – 1966. – V. 12. – N. 2. – P. 158-165.
49. Temmerman E., Verbeek F. The determination of nickel, zinc, cobalt and manganese impurities in cadmium by pulse polarography // Analytica Chimica Acta. – 1970. – V. 50. – N. 3. – P. 505-514.

-
50. Temmerman E., Verbeek F. The determination of traces of thallium in cadmium by pulse polarography // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1968. – V. 19. – N. 4. – P. 423-429.
51. Buldini P.L., Cavalli S., Mevoli A., Milella E. Application of ion chromatography to the analysis of high-purity CdTe // *Journal of Chromatography A*. – 1996. – V. 739. – N. 1–2. – P. 131-137.
52. Туманова А.Н., Демарин В.Т, Веренкова В.Ф. Разработка методов эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального определения примесей в окиси кадмия особой чистоты с применением оптимального планирования эксперимента // V Всесоюзн. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты / Изд-во «Наука». – М., 1976. – С. 99-100.
53. Порхунова Н.А., Ларина Л.К., Бакалдина Н.С. Спектральный метод определения примесей в кадмии повышенной чистоты // *Металлургия цветных металлов и методы их анализа: Сб. тр.* – М., 1962. – С. 380-388.
54. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Prakash T.L. Reduction of trace oxygen by hydrogen leaking during selective vaporization to produce ultra-pure cadmium for electronic applications // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – N. 10. – P. 1512-1516.
55. Сапрыкин А.И. Определение газообразующих примесей в кадмии, теллуре и их соединениях типа $A^{IV}B^{VI}$ методом искровой масс-спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. – 1991. – Т. 46. – № 9. – С. 1728-1732.
56. Xie H., Nie X. Determination of trace impurities in high-purity cadmium by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical sciences*. – 2006. – V. 22. – N. 10. – P. 1371-1374.
57. Krishna B.M.V., Shekhar R., Karunasagar D., Arunachalam J. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 2000. – V. 408. – N. 1–2. – P. 199-207.
58. Hohn R., Jackwerth E. Bestimmung von elementspuren in reinst-Cadmium durch atomabsorptions-spektrometrie nach anreicherung durch partielles lösen der matrix // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1976. – V. 282 – P. 21-23.
59. Mizuike A., Fukuda K., Mitsuya N. Determination of gold in high-purity cadmium by neutron activation analysis // *Radioisotopes*. 1968. – V. 17– N. 5 – P. 199-201.

-
60. Jackwerth E., Salewski S. Beitrag zur multi-elementanreicherung aus reinem Cadmium // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. 1982. – V. 310 – P. 108-110.
61. Типцова-Яковлева В.Г., Дворцан А.Г., Семенова И.Б. Концентрирование примесей методом соосаждения при спектральном анализе кадмия высокой чистоты // Журнал аналитической химии. 1970. – Т. 25. – № 4. – С. 686-689.
62. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование элементов-примесей путем экстракции макрокомпонента // Современные методы анализа материалов: Сб. статей-обз. Журнал Заводская лаборатория. М.: Изд-во «Металлургия». 1969. – С. 177-196.
63. Типцова В.Г., Копнина О.И. Определение примеси никеля в чистых кадмии и цинке // Журнал аналитической химии. 1967. – Т. 22. – № 7. – С. 1108-1109.
64. Багдасаров К.Н., Щемелева Г.Г., Рубцова О.К, Шепелин Н.Е. Исследование условий экстракционно-фотометрического определения таллия в кадмии высокой чистоты // Журнал Заводская лаборатория. 1978. – Т. 44 – № 4. – С. 392-394.
65. Akama Y., Nakai T., Kawamura F. Determination of lead in high-purity cadmium by solvent extraction and atomic absorption spectrometry // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. 1982. – N. 310. – P. 429-430.
66. Таушканов В.П., Блохин А.А., Миронов М.С., Кузин И.А. Химико-спектральное определение примесей меди, железа и никеля в хлориде кадмия // Журнал Заводская лаборатория. 1976. – № 7. – С. 936-939.
67. Бабко А.К., Данилова В.Н., Каплан М.Л. Концентрирование примесей при химико-спектральном анализе кадмия // Журнал Заводская лаборатория. 1968. – Т. 34 – № 3. – С. 280-281.
68. Кузьмин Н.М., Соломатин В.С., Галактионова А.Н., Кузовлев И.А. Экстракционное концентрирование примесей при анализе высокочистых материалов. Определение примесей в сульфиде кадмия // Журнал аналитической химии. 1969. – Т. 24. – № 5. – С.725-728.
69. Шабурова В.П., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г., Федяшина Е.А. Экстракционно-спектральный метод анализа кадмия и его солей высокой чистоты. Экстракция основы β, β -дихлорэтиловым эфиром // Известия Сиб. отд. Академии Наук СССР. 1984. – Т. 2. – № 1. – С.92-96.
70. Веревкин Г.В., Кулиш Н.Г., Матеева В.В., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ кадмия высокой чистоты с экстракцией матрицы док-тилсульфидом // Журнал аналитической химии. 1988. – Т. 43. – № 1. – С.70-75.

-
71. Шелпакова И.Р., Бейзель Н.Ф., Косяков В.И., Комиссарова Л.Н., Заксас Б.И. Методика количественного атомно-абсорбционного определения мышьяка в высокочистом кадмии с концентрированием отгонкой основы пробы // *Высокочистые вещества*. 1994. – № 1. – С.125-128.
72. Баранова Л.Л., Каплан Б.Я., Назарова М.Г., Разумова Л.С. Химико-спектральный анализ материалов с отгонкой основы в токе аргона // *Журнал Заводская лаборатория*. 1985. – Т. 51 – № 2. – С. 31-34.
73. Баринов В.М. Спектрографическое определение примесей в кадмии высокой чистоты с применением метода испарения / Баринов В.М., Айдаров Т.К. // *Применение спектрального анализа в народном хозяйстве и научн. исслед.* / под ред. Буракова В.С. и др. – Минск, 1964. – С. 53-58.
74. Киргинцев А.Н., Грязнова С.Г., Зильберштейн З.В. Повышение чувствительности определения примесей концентрированием направленной кристаллизацией в кадмии // *Журнал аналитической химии*. 1973. – Т. 26. – № 6. – С. 1069-1075.
75. Шелпакова И.Р., Щербакова О.И., Сапрыкин А.И., Юделевич И.Г., Ковалевский С.В., Россин А.Э., Миронова Н.Д., Марин А.С. Спектральный и масс-спектральный анализ кадмия высокой чистоты с концентрированием примесей отгонкой основы // *Высокочистые вещества*. – 1987. – № 4. – С. 203-209.
76. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. – Л.: Химия. – 1971. – 416с.
77. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. – Введен 01.01.86. – М.: Стандартинформ, 2006 – 26с.
78. ГОСТ 14261-77. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия. – Введен 01.01.80. – М.: Издательство стандартов, 1988 – 30с.
79. Richter R.C., Nóbrega J.A., Pirola C. Think blank: clean chemistry tools for atomic spectroscopy. – IKONOS srl, 2016.
80. Mattinson J.M. Preparation of hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids at ultralow levels. // *Analytical Chemistry*. 1972. – V. 44. – N. 9. – P. 1715-1716.
81. Mitchel J.W. State-of-the-Art Contamination control techniques for ultratrace elemental analysis // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1982. – V. 69. – № 1-2. –P. 47-105.
82. Kuehner E.C. Alvarez R., Paulsen P.J., Murphy T.J. Production and analysis of special high-purity acids purified by subboiling distillation // *Analytical Chemistry*. – 1972. – V. 44. – N. 12. – P. 2050-2056.

-
83. Суриков В.Т., Поляков Е.В. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Spectromass-2000: особенности и применение // Аналитика и контроль. – 2003. – Т. 7. – №. 2. – С. 128-138.
84. Niu H., Houk R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1996. – V. 51. – N. 8. – P. 779-815.
85. Tanner S.D., Baranov V.I., Bandura D.R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2002. – V. 57. – N. 9. – P. 1361-1452.
86. Henderson W., McIndoe J.S. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools-Techniques-Tips. – John Wiley & Sons, 2005. – 271p.
87. Becker S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications. – John Wiley & Sons, 2008. – 496p.
88. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // Journal of analytical atomic spectrometry. – 2002. – V. 17. – P. 142-169.
89. Nölte J. ICP Emission Spectrometry: a practical guide. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. – V. 1. – 267p.
90. Winge R.K. Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy. An atlas of spectral information / R.K. Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson, M.A. Floyd. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1985. – 584p.
91. Таблицы спектральных линий. / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1977. – 797 с.
92. Petrova N.I., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. Analysis of high-purity cadmium and cadmium dioxide by atomic absorption spectrometry // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – N. 10. – P. 1020-1024.
93. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – №. 9. – С. 680-687.
94. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – С. 1106-1117.

-
95. Nonose N.S., Matsuda N., Fudagawa N., Kubota M. Some characteristics of polyatomic ion spectra in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1994. – V. 49. – N. 10. – P. 955-974.
96. Becker J.S. Mass spectrometric and theoretical investigations into the formation of argon molecular ions in plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1996. – V. 11. – N. 9. – P. 643-648.
97. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 276с.
98. Brenner I.B., Zander A.T. Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2000. – V. 55. – N. 8. – P. 1195-1240.
99. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // *Методы и объекты химического анализа*. – 2012. – Т. 7. – № 3. – С. 138-142.
100. Mosaic J., Bond A.M., Mitchell S., Scollary G.A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. – 1997. – V. 69. – N. 2. – P. 297-328.
101. Karanassios V., Horlick G. Elimination of some spectral interferences and matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry using direct sample insertion techniques // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1989. – V. 44. – N. 12. – P. 1387-1396.
102. Olivares J.A., Houk R.S. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical Chemistry*. – 1986. – V. 58. – N. 1. – P. 20-25.
103. URL: https://ru.made-in-china.com/co_wmcchemical/product_99-99999-Cadmium-Zinc-Telluride-CdZnTe-CZT-at-Western-Minmetals_ryooeyesg.html, дата обращения 22.04.2019.
104. Nixon D.E., Fassel V.A., Kniseley R.N. Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectroscopy. Tantalum filament vaporization of microliter samples // *Analytical Chemistry*. – 1974. – V. 46. – N. 2. – P. 210-213.
105. Gunn A.M., Millard D.L., Kirkbright G.F. Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporization device. Part I. Instrumental assembly and performance characteristics // *Analyst*. – 1978. – V. 103. ~~114~~. 1066-1073.

-
106. Gray A.L., Date A.R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction // *Analyst*. – 1983. – V. 108. – N. 1290. – P. 1033-1050.
107. Grégoire D.C., Goltz D.M., Lamoureux M.M., Chakrabarti C.L. Vaporization of acids and their effect on analyte signal in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1994. – V. 9. – N. 9. – P. 919-926.
108. Ohls K.D. Sample introduction into ICP-OES for metallic samples // *Microchimica Acta*. – 1989. – V. 99. – N. 3–6. – P. 337-346.
109. Karanassios V., Ren J.M., Salin E.D. Electrothermal vaporization sample introduction system for the analysis of pelletized solids by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1991. – V. 6. – N. 7. – P. 527-533.
110. Moens L., Verrept P., Boonen S., Vanhaecke F., Dams R. Solid sampling electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1995. – V. 50. – N. 4–7. – P. 463-475.
111. Schmertmann S.M., Long S.E., Browner R.F. Sample introduction studies with a graphite rod electrothermal vaporiser for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1987. – V. 2. – N. 7. – P. 687-693.
112. Schäffer U., Krivan V. A graphite furnace electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Analytical chemistry*. – 1998. – V. 70. – N. 3. – P. 482-490.
113. Rybak M.E., Salin E.D. Closed-system trapping method for the direct determination of transport efficiency in electrothermal vaporization sample introduction // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2000. – V. 15. – N. 7. – P. 883-887.
114. Barth P., Hauptkorn S., Krivan V. Improved slurry sampling electrothermal vaporization system using a tungsten coil for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1997. – V. 12. – N. 12. – P. 1351-1358.
115. Badiei H.R., Lai B., Karanassios V. Micro- and nano-volume samples by electrothermal, near-torch vaporization sample introduction using removable, interchangeable and portable rhenium coiled-filament assemblies and axially-viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2012. – V. 77. – P. 19-30.

-
116. Hanna S.N. et al. Design of a compact, aluminum, tungsten-coil electrothermal vaporization device for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 99. – N. 2. – P. 165-169.
 117. Young C.G., Jones B.T. Determination of the total carbon in soft drinks by tungsten coil electrothermal vaporization inductively coupled plasma spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2011. – V. 98. – N. 2. – P. 323-327.
 118. Virgilio A., Nóbrega J.A., Jones B.T., Donati G.L. Chemical modification in atomic emission: determination of V in lubricant oils by tungsten coil atomic emission spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2014. – V. 115. – P. 58-62.
 119. Frentiu T., Darvasi E., Butaciu S., Ponta M., Petreus D., Etz R., Frentiu M.. Application of low-cost electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry for simultaneous determination of Cd and Pb in environmental samples // *Microchemical Journal*. – 2015. – V. 121. – P. 192-198.
 120. Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. Direct analysis of high-purity cadmium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2019. – V. 145. – P. 751-755.
 121. Марин А. Масс-спектрометрический и химико-масс-спектрометрический анализ кадмия, теллура, ртути и их соединений: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Марин Айтмахамбет. – Новосибирск, 1988. – 163с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Сапрыкину Анатолию Ильичу за постановку задачи, помощь при оформлении работы и обсуждении полученных результатов. Автор безмерно благодарен к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэлевне за ценные правки, конструктивную критику и дружескую поддержку; Гусельниковой Татьяне Яковлевне, к.х.н. Поляковой Евгении Валерьевне и к.х.н. Медведеву Николаю Сергеевичу за помощь в планировании экспериментов и обсуждение результатов; Нине Федоровне Бейзель за внимательность к диссертационной работе и требования к форме изложения. Автор выражает признательность всему коллективу Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.

Особую благодарность автор выражает Радюк Людмиле Петровне и Лундовской Надежде Гавриловне за предоставление времени и возможности на проведение и оформление научных исследований.

Аналитические линии и суммарные энергии для ИСП АЭС анализа кадмия и его оксида

| Эл-т | $E_{\text{ион.}}$, эВ | λ , нм (тип линии) | $E_{\text{возб.}}$, эВ | E_{Σ} , эВ | Эл-т | $E_{\text{ион.}}$, эВ | λ , нм (тип линии) | $E_{\text{возб.}}$, эВ | E_{Σ} , эВ |
|------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Ag | 7,57 | 328,068 (I) | 3,78 | 3,78 | Mo | 7,10 | 202,030 (II) | 6,13 | 13,23 |
| | | 338,289 (I) | 3,66 | 3,66 | | | 281,615 (II) | 6,06 | 13,16 |
| Al | 5,98 | 167,079 (II) | 7,42 | 13,40 | P | 10,50 | 177,495 (I) | 6,99 | 6,99 |
| | | 394,401 (I) | 3,14 | 3,14 | | | 178,284 (I) | 6,95 | 6,95 |
| | | 396,152 (I) | 3,14 | 3,14 | | | 213,618 (I) | 7,22 | 7,22 |
| As | 9,81 | 189,042 (I) | 6,56 | 6,56 | Na | 5,14 | 588,995 (I) | 2,11 | 2,11 |
| | | 197,262 (I) | 6,29 | 6,29 | | | 589,592 (I) | 2,11 | 2,11 |
| Au | 9,22 | 242,795 (I) | 5,10 | 5,10 | Nb | 6,88 | 309,418 (II) | 4,52 | 11,40 |
| | | 267,595 (I) | 4,63 | 4,63 | | | 319,498 (II) | 4,21 | 11,09 |
| B | 8,30 | 249,678 (I) | 4,96 | 4,96 | Ni | 7,63 | 216,556 (II) | 6,76 | 14,39 |
| | | 249,773 (I) | 4,96 | 4,96 | | | 231,604 (II) | 6,39 | 14,02 |
| Ba | 5,21 | 455,403 (II) | 2,72 | 7,93 | Pb | 7,42 | 182,205 (II) | 8,55 | 15,97 |
| | | 493,409 (II) | 2,51 | 7,72 | | | 216,999 (I) | 5,71 | 5,71 |
| Be | 9,32 | 234,861 (I) | 5,28 | 5,28 | | | 220,353 (II) | 7,37 | 14,79 |
| | | 313,107 (II) | 3,96 | 13,28 | Rb | 4,18 | 780,023 (I) | 1,59 | 1,59 |
| Bi | 7,29 | 222,825 (I) | 5,55 | 5,55 | Re | 7,88 | 197,312 (II) | 6,28 | 14,16 |
| | | 223,061 (I) | 5,55 | 5,55 | | | 221,426 (II) | 5,60 | 13,48 |
| Ca | 6,11 | 393,366 (II) | 3,15 | 9,26 | Sb | 8,64 | 206,833 (I) | 5,98 | 5,98 |
| | | 396,847 (II) | 3,12 | 9,23 | | | 217,581 (I) | 5,69 | 5,69 |
| Ce | 5,47 | 404,076 (II) | 3,86 | 9,33 | Pr | 5,42 | 422,535 (II) | 2,93 | 8,35 |
| Co | 7,86 | 228,616 (II) | 5,84 | 13,70 | Se | 9,75 | 196,090 (I) | 6,32 | 6,32 |
| | | 238,892 (II) | 5,60 | 13,46 | | | 203,985 (I) | 6,32 | 6,32 |
| Cr | 6,76 | 205,562 (II) | 6,03 | 12,79 | Ti | 6,82 | 323,452 (II) | 3,88 | 10,70 |
| | | 205,560 (II) | 6,03 | 12,79 | | | 334,941 (II) | 3,74 | 10,56 |
| | | 283,563 (II) | 5,93 | 12,69 | | | 336,121 (II) | 3,71 | 10,53 |
| Cu | 7,72 | 324,754 (I) | 3,82 | 3,82 | Si | 8,15 | 250,690 (I) | 4,95 | 4,95 |
| | | 327,396 (I) | 3,78 | 3,78 | | | 251,611 (I) | 4,95 | 4,95 |
| Dy | 5,93 | 353,170 (II) | 3,50 | 9,43 | Sm | 5,60 | 330,639 (II) | 4,24 | 9,84 |
| Er | 6,10 | 337,271 (II) | 3,67 | 9,77 | Tb | 5,85 | 350,917 (II) | 3,53 | 9,38 |
| Eu | 5,67 | 381,967 (II) | 3,24 | 8,91 | Y | 6,51 | 371,030 (II) | 3,52 | 10,03 |
| Ga | 6,00 | 294,364 (I) | 4,31 | 4,31 | Sn | 7,34 | 189,989 (II) | 7,05 | 14,39 |
| | | 417,205 (I) | 3,07 | 3,07 | | | 283,999 (I) | 4,78 | 4,78 |
| K | 4,34 | 766,490 (I) | 1,62 | 1,62 | Sr | 5,69 | 407,771 (II) | 3,04 | 8,73 |
| | | 238,204 (II) | 5,20 | 13,07 | | | 421,552 (II) | 2,94 | 8,63 |
| Fe | 7,87 | 240,488 (II) | 5,24 | 13,11 | Ta | 7,88 | 240,063 (II) | 5,40 | 13,28 |
| | | 259,940 (II) | 4,77 | 12,64 | | | 263,558 (II) | 4,83 | 12,71 |
| Hf | 6,60 | 251,688 (II) | 5,30 | 11,90 | Te | 9,01 | 214,281 (I) | 5,78 | 5,78 |
| | | 339,980 (II) | 3,64 | 10,24 | | | 238,578 (I) | 5,78 | 5,78 |

| Эл-т | $E_{\text{ион.}}$, эВ | λ , нм (тип линии) | $E_{\text{возб.}}$, эВ | E_{Σ} , эВ | Эл-т | $E_{\text{ион.}}$, эВ | λ , нм (тип линии) | $E_{\text{возб.}}$, эВ | E_{Σ} , эВ |
|------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------|
| Mg | 7,64 | 279,553 (II) | 4,43 | 12,07 | V | 6,74 | 292,464 (II) | 4,61 | 11,35 |
| | | 280,270 (II) | 4,42 | 12,06 | | | 309,311 (II) | 4,40 | 11,14 |
| | | 285,213 (I) | 4,34 | 4,34 | | | 311,071 (II) | 4,33 | 11,07 |
| Hg | 10,43 | 184,950 (I) | 6,67 | 6,67 | W | 8,98 | 207,911 (II) | 6,72 | 15,70 |
| | | 194,227 (II) | 6,39 | 16,82 | | | 209,475 (II) | 6,10 | 15,08 |
| In | 5,78 | 303,936 (I) | 4,08 | 4,08 | Zn | 9,39 | 202,548 (II) | 6,12 | 15,51 |
| | | 325,609 (II) | 4,08 | 9,87 | | | 206,200 (II) | 6,01 | 15,40 |
| Li | 5,39 | 670,784 (I) | 1,85 | 1,85 | | | 213,856 (II) | 5,80 | 15,19 |
| Lu | 5,42 | 261,542 (II) | 4,74 | 10,16 | Yb | 6,25 | 328,937 (II) | 3,77 | 10,02 |
| Mn | 7,43 | 257,610 (II) | 4,81 | 12,24 | Zr | 6,84 | 327,305 (II) | 3,95 | 10,79 |
| | | 259,373 (II) | 4,77 | 12,20 | | | 339,198 (II) | 3,82 | 10,66 |
| | | 260,569 (II) | 4,75 | 12,18 | | | 349,621 (II) | 3,58 | 10,42 |

Аналитические изотопы для МС ИСП методики

| Эл-т | Масса изотопа | Распространенность изотопа, % | Эл-т | Масса изотопа | Распространенность изотопа, % |
|------|------------------|----------------------------------|------|------------------|----------------------------------|
| Li | 7 | 92,4 | Mo | 96 | 16,68 |
| Be | 9 | 100 | Ag | 107 | 51,84 |
| B | 11 | 80,1 | | 109 | 48,16 |
| Na | 23 | 100 | In | 115 | 95,71 |
| Mg | 24 | 78,99 | Sb | 120 | 32,58 |
| | 25 | 10,0 | Sn | 118 | 24,22 |
| Al | 27 | 100 | | 121 | 57,21 |
| Si | 29 | 4,68 | Te | 125 | 7,07 |
| P | 31 | 100 | Ba | 137 | 11,23 |
| K | 39 | 93,26 | | 138 | 71,70 |
| Ca | 42 | 0,65 | La | 139 | 99,9 |
| | 46 | 2,09 | Ce | 140 | 88,45 |
| | 48 | 0,19 | Pr | 141 | 100 |
| Sc | 45 | 100 | Nd | 144 | 23,8 |
| Ti | 47 | 7,44 | | 146 | 17,2 |
| | 48 | 73,7 | Sm | 147 | 14,99 |
| | 49 | 5,40 | Eu | 153 | 52,19 |
| V | 51 | 99,8 | Gd | 157 | 15,65 |
| Cr | 52 | 83,8 | | 158 | 24,84 |
| | 53 | 9,5 | Tb | 159 | 100 |
| Fe | 54 | 5,84 | Dy | 163 | 24,90 |
| | 57 | 2,12 | | 164 | 28,26 |
| Mn | 55 | 100 | Ho | 165 | 100 |
| Co | 59 | 100 | Er | 166 | 33,50 |
| Ni | 58 | 68,1 | Tm | 169 | 100 |
| | 60 | 26,2 | Yb | 172 | 21,83 |
| | 62 | 3,63 | | 174 | 31,83 |
| Cu | 63 | 69,15 | Lu | 175 | 97,41 |
| | 65 | 30,85 | Hf | 178 | 27,28 |
| Zn | 64 | 48,27 | | 180 | 35,08 |
| | 66 | 27,98 | Ta | 181 | 99,99 |
| Ga | 71 | 60,11 | W | 182 | 26,50 |
| As | 75 | 100 | | 183 | 14,31 |
| Se | 77 | 7,63 | Re | 185 | 37,40 |
| | 78 | 23,77 | | 187 | 62,60 |
| Rb | 85 | 72,17 | Au | 197 | 100 |

| Эл-т | Масса изотопа | Распространенность изотопа, % | Эл-т | Масса изотопа | Распространенность изотопа, % |
|------|------------------|----------------------------------|------|------------------|----------------------------------|
| Sr | 88 | 82,58 | Hg | 202 | 29,86 |
| Y | 89 | 100 | Tl | 203 | 29,52 |
| Zr | 90 | 51,45 | Tl | 205 | 70,48 |
| Nb | 93 | 100 | Pb | 208 | 52,4 |
| Mo | 95 | 15,90 | Bi | 209 | 100 |
| | | | | | |