

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

На правах рукописи

ГУСЕЛЬНИКОВА Татьяна Яковлевна

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТОГО
ГЕРМАНИЯ И ЕГО ОКСИДА С РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Цыганкова Альфия Рафаэлевна

Новосибирск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Общие сведения о некоторых соединениях германия, получение высокочистых материалов	14
1.2. Области применения германия. Требования к чистоте материалов	15
1.3. Методы исследования примесного состава германия	18
1.3.1. Инструментальные методики анализа соединений германия	19
1.3.2. Приемы снижения матричного влияния и улучшения метрологических характеристик анализа	23
1.3.3. Способы предварительного концентрирования примесей	33
1.3.4. Методики количественного анализа германия и его соединений с предварительным концентрированием примесей	35
1.4. Выводы из литературного обзора	42
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКТИВОВ И ОБОРУДОВАНИЯ	44
2.1. Химические реактивы и их очистка	44
2.2. Химическая посуда и вспомогательное оборудование	45
2.3. Основное оборудование	46
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА	55
3.1. Разработка методики АЭС ИСП анализа германия и его оксида	55
3.1.1. Выбор аналитических линий	56
3.1.2. Выбор внутреннего стандарта	57
3.1.3. Оценка метрологических характеристик методики	60
3.1.4. Аналитический потенциал инструментальной АЭС ИСП методики анализа ..	62
3.2. Разработка МС ИСП методики анализа германия и его оксида	64
3.2.1. Выбор аналитических изотопов	64
3.2.2. Исследования влияния германия на аналитические сигналы аналитов. Выбор оптимально-компромиссной концентрации германия	65
3.2.3. Оценка метрологических характеристик методики	66
3.2.4. Аналитический потенциал инструментальной МС ИСП методики анализа	70
3.2.5. Исследование эффективности использования реакционно-столкновительной ячейки при МС ИСП анализе высокочистого германия и его оксида	72
3.2.5.1. Изучение влияния инструментальных параметров реакционно-столкновительной ячейки на аналитические сигналы элементов	73
3.2.5.2. Оценка метрологических характеристик методики МС ИСП анализа с применением реакционно-столкновительной ячейки	76
3.2.5.3. Аналитический потенциал инструментальной МС ИСП методики анализа с применением реакционно-столкновительной ячейки	78
3.3. Выводы к Главе 3	79

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ	80
4.1. Концентрирование примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения образца.....	80
4.1.1. Оптимизация параметров отгонки матрицы после кислотного растворения ...	81
4.1.2. Оценка эффективности отгонки. Исследование влияния остаточного количества германия на условия возбуждения в ИСП.....	83
4.1.3. Выбор аналитических линий. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП методики с отгонкой матрицы после кислотного растворения	84
4.1.4. Аналитический потенциал АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения.....	87
4.2. Концентрирование примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве.....	87
4.2.1. Оптимизация условий отгонки в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве.....	88
4.2.2. Исследование влияния германия на условия возбуждения в плазме ДПТ .	90
4.2.3.1. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве....	94
4.2.3.2. Аналитический потенциал АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве	98
4.2.4.1. Оценка метрологических характеристик АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве..	100
4.2.4.2. Аналитический потенциал АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве	105
4.2.5. Сравнение разработанных АЭС методик анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве.....	107
4.3. Концентрирование примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента в проточном реакторе	109
4.3.1. Оптимизация условий отгонки в среде газообразного реагента в проточном реакторе.....	109
4.3.2. Выбор внутреннего стандарта	112
4.3.3. Оценка метрологических характеристик МС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе.....	114
4.3.4. Аналитический потенциал МС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе	118
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
БЛАГОДАРНОСТИ	144
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Проблема получения и анализа веществ высокой чистоты всегда остается актуальной, так как непосредственно связана с получением материалов, обеспечивающих научно-технический прогресс. Можно сказать, что основой современного материаловедения являются вещества с низким содержанием технологически важных примесей [1]. Получение простых высокочистых веществ важно для фундаментальных исследований их свойств, обусловленных собственной химической и физической природой элементов. Открытие уникальных свойств высокочистых веществ способствует увеличению области их практического применения.

Одновременно с развитием методов очистки веществ развиваются и инструментальные многоэлементные методы анализа с низкими пределами обнаружения микропримесей. Однако в современной науке и технике ужесточаются требования, предъявляемые к особо чистым веществам, что обуславливает необходимость расширения списка определяемых микропримесей с одновременным снижением их пределов обнаружения. При достижении границ чувствительности инструментальных методов количественного химического анализа (КХА) неизбежно применение специальных способов пробоподготовки, позволяющих снизить пределы обнаружения микропримесей, например, их предварительное концентрирование. Кроме того, предварительное концентрирование дает возможность уменьшить количество необходимых стандартных образцов, поскольку можно получать концентраты на единой основе, например на основе угольного порошка или водного раствора [2]. Стоит отметить, что с применением предварительного концентрирования можно достигнуть низких пределов обнаружения на оборудовании предыдущего поколения.

Высокочистый германий является одним из основных полупроводниковых материалов. Высокая степень чистоты германия обуславливает его применение для изготовления детекторов ионизирующих излучений. Высокочистый диоксид германия необходим для производства сцинтилляционных кристаллов

ортогерманата висмута, применяемых в качестве детекторов компьютерных томографов.

В диссертационной работе проведен анализ информативных методик КХА германия и его оксида по количеству определяемых примесей, их пределам обнаружения. Акцент сделан на актуальных методиках с возможностью реализации в настоящее время. Совершенствование оптических схем приборов, позволяющее улучшать чувствительность приборов с одной стороны, и устаревание некоторых источников возбуждения и систем регистрации с другой стороны, ставит новые задачи по разработке методик КХА.

Для удовлетворения требований сегодняшнего дня к высокочистым веществам целесообразно использовать современное оборудование для подготовки образцов, а также аналитическое оборудование в сочетании с различными приемами устранения матричных влияний, и улучшения метрологических характеристик методик. Все это позволит достигать пределов обнаружения на уровне 10^{-10} % мас. из минимальной навески. При этом можно ожидать повышения экономической выгоды анализа, так как сокращается количество затрачиваемого высокочистого материала и используемых реактивов.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время германий и материалы на его основе значительно расширили область своего применения за счет использования в РЕТ-технологиях, волоконной оптике, оптоэлектронике, медицине, сельском хозяйстве, косметологии и парфюмерии, наряду с традиционным применением в электронике и ИК-технике. Поэтому требования к чистоте исходных веществ повышаются, стимулируя развитие методов глубокой очистки веществ. Достигнуть требуемой степени чистоты невозможно без контроля качества материалов на каждом этапе производства, для чего необходимо развитие высокочувствительных и многоэлементных методов КХА. Ранее разработанные методики не всегда удовлетворяют требованиям по набору определяемых примесей и их пределам обнаружения, или предполагают использование труднодоступных в настоящее время методов, например, искровую масс-спектрометрию (ИМС). В методиках, создающихся в

настоящее время, не реализуется полностью потенциал многоэлементных методов, или необходима сложная и длительная стадия пробоподготовки. В связи с активным развитием методов атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с возбуждением и ионизацией в индуктивно связанной плазме (АЭС ИСП и МС ИСП) возникает возможность для создания новых и совершенствования уже разработанных методик анализа высокочистых веществ и функциональных материалов, в том числе германия. Использование современной аппаратуры для подготовки образцов (например, микроволновые системы) позволит применить традиционный метод АЭС с возбуждением спектров в дуге постоянного (АЭС ДПТ), не уменьшая количество определяемых примесей и не повышая их пределы обнаружения.

Цель работы заключалась в разработке и совершенствовании информативных спектральных инструментальных методик и методик с использованием различных способов концентрирования примесей отгонкой матрицы для анализа германия и его оксида чистотой до 8N. В соответствии с поставленной целью решали следующие **задачи**:

- разработка инструментальной АЭС ИСП методики КХА для достоверного определения редкоземельных элементов, металлов платиновой группы, I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде: выбор аналитических линий, внутреннего стандарта;

- разработка информативной и простой в осуществлении инструментальной МС ИСП методики КХА германия и его оксида: выбор оптимально-компромиссной концентрации матричного компонента, аналитических изотопов определяемых примесей. Использование газонаполненной реакционно-столкновительной ячейки для устранения полиатомных интерференций: оптимизация инструментальных параметров ячейки;

- разработка способов предварительного концентрирования примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения, в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве и в проточном реакторе. Усовершенствование способа концентрирования микропримесей с использованием

твердотельного термостата. Выбор условий отгонки германия для трех способов, оценка их эффективности и степени влияния остаточного содержания германия на условия возбуждения в ИСП и ДПТ;

- разработка методик КХА германия и его оксида, выполненные методами АЭС (с различными источниками возбуждения спектров) и МС ИСП в сочетании с одним из способов концентрирования примесей отгонкой матрицы: изучение поведения примесей, выбор внутренних стандартов;

- проведение экспериментов в условиях воспроизводимости для оценки метрологических характеристик (внутрилабораторная прецизионность, пределы обнаружения) каждой разработанной методики.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в разработке разнообразных способов пробоподготовки и сочетании их с многоэлементными спектральными методами анализа в целях создания комплекса инструментальных и комбинированных АЭС (с разными источниками возбуждения спектров) и МС ИСП методик анализа германия и его оксида различной степени чистоты для получения наиболее полной информации об элементном составе анализируемых объектов.

В ходе выполнения диссертационной работы:

1. Изучена эффективность применения адекватных по матричному составу образцов сравнения и метода внутреннего стандарта для получения достоверных результатов определения содержания Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Th, Tl, Tm, U, Y и Yb в германии и его оксиде методом АЭС ИСП.

2. Изучено влияние германия на аналитические сигналы определяемых элементов при МС ИСП анализе. Впервые применена реакционно-столкновительная ячейка с гелием в режиме дискриминации по кинетической энергии для достоверного определения аналитов с полиатомными интерференциями: As, Fe, Ga, V, Y и Zr. Показана эффективность применения такого подхода для снижения пределов обнаружения Ni, Sc, Sr в 10 раз.

3. Предложены и существенно усовершенствованы способы отгонки

германия:

- упариванием при нагревании в твердотельном термостате, в результате чего сокращено количество используемой посуды и как следствие снижен риск внесения случайных загрязнений;
- в среде газообразного реагента в проточном реакторе при резистивном нагревании. Использование реактора обеспечило уменьшение вероятности внесения загрязнений из реактивов и позволило существенно снизить пределы обнаружения аналитов;
- в среде газообразного реагента в условиях автоклава при микроволновом нагреве для снижения пределов обнаружения распространенных примесей.

Для каждого из перечисленных способов выбраны условия отгонки, оценена эффективность отгонки, изучено поведение примесей.

4. Исследовано влияние остаточного содержания германия на условия возбуждения в ИСП и ДПТ при анализе методом АЭС. Показана применимость метода внутреннего стандарта при многоэлементном МС ИСП анализе германия и его оксида.

5. С учетом полученных данных разработаны АЭС ИСП, АЭС ДПТ и МС ИСП методики анализа, позволяющие определить степень чистоты германия и его оксида до 8N. Аналитические возможности разработанных методик КХА удовлетворяют требованиям действующих на территории РФ ТУ и ГОСТ по информативности (количеству определяемых примесей и пределам обнаружения).

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование влияния германия на аналитические сигналы элементов-примесей, проведенное при разработке инструментальных методик АЭС ИСП и МС ИСП анализа, будет полезным при разработке методик АЭС ИСП и МС ИСП анализа других высокочистых объектов с близкими физико-химическими свойствами. В АЭС ИСП методике индивидуально для каждого аналита выбрана линия элемента внутреннего стандарта. В МС ИСП методике оптимизированы инструментальные параметры анализа. Показана эффективность применения реакционно-столкновительной ячейки с гелием в режиме дискриминации по

кинетической энергии при анализе высокочистых веществ. Процесс пробоподготовки при использовании ячейки остается неизменным. Усовершенствованы условия концентрирования примесей упариванием после химического растворения – минимизировано количество реактивов и используемой посуды, таким образом снижен риск случайных загрязнений. Доказано, что при отгонке германия в условиях автоклава при микроволновом нагреве при правильно выбранных условиях сохраняются около 50 элементов-примесей. Полученные данные о полноте концентрирования примесей при отгонке матрицы в условиях автоклава, а также о поведении примесей при отгонке в проточном реакторе могут быть использованы для разработки способов пробоподготовки и исследовании элементного состава соединений со схожими с германием физико-химическими свойствами. Показана эффективность использования внутреннего стандарта для многоэлементного МС анализа концентратов примесей. Проведена оценка матричного влияния германия на условия возбуждения в ИСП и ДПТ. Традиционный метод АЭС ДПТ эффективно применен для анализа концентратов, количество аналитов и их пределы обнаружения сопоставимы с более современным методом АЭС ИСП.

Совокупность методик позволяет эффективно использовать затрачиваемые ресурсы для получения максимальной информации об элементном составе образцов (68 определяемых элемента) различной степени чистоты. Комплекс методик может применяться для контроля качества диоксида германия – исходного сырья для выращивания различных кристаллов; поликристаллического германия, используемого для получения монокристаллического германия; а также готовой продукции (монокристаллический германий); для сопровождения работ по совершенствованию способов очистки высокочистого германия. Разработанные методики позволяют охарактеризовать материалы на основе германия чистотой до 8N.

Методология и методы диссертационного исследования

В основу диссертационного исследования легли научные работы отечественных и зарубежных авторов, посвященные применению, очистке и

исследованию химического состава германия и его оксида методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. Отдельно рассматривали способы отгонки германия и концентрирования примесей, нивелирования спектральных и неспектральных интерференций, используемые в масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. После изучения литературных данных, были выбраны различные способы устранения матричного влияния германия, концентрирования примесей отгонкой германия, методы анализа германия и его оксида различной степени чистоты. Выбранные способы использованы для разработки комплекса новых инструментальных и комбинированных высокочувствительных многоэлементных методик АЭС ИСП, АЭС ДПТ и МС ИСП анализа. При разработке инструментальной МС ИСП методики полиатомные интерференции устраняли с использованием реакционно-столкновительной ячейки, заполненной He. В целях упрощения пробоподготовки и уменьшения количества необходимой посуды использовали твердотельный термостат. Концентрирование примесей проводили путем отгонки летучего тетраоксида германия упариванием при нагревании, в среде газообразного реагента в микроволновой системе или проточном реакторе. Для сокращения времени отгонки и предотвращения загрязнений из внешней среды и реактивов концентрирование примесей проводили в закрытых автоклавах при микроволновом нагреве. Для расширения списка определяемых элементов и предотвращения загрязнений из реактивов концентрирование примесей проводили в проточном реакторе. Влияние остаточного содержания германия в комбинированных АЭС методиках оценивали по «показателю жесткости» ИСП, температуры и электронной плотности плазмы ДПТ. Изучение поведения примесей и полноту их сохранения в концентратах, проверку правильности методик проводили экспериментом «введено-найдено». Количественные данные получали при помощи метода внутреннего стандарта с использованием многоэлементных стандартных растворов с аттестованным содержанием элементов. Этот метод был применен для коррекции найденных значений концентрации в инструментальной АЭС ИСП и комбинированной МС ИСП методиках.

Положения, выносимые на защиту:

- АЭС ИСП методика определения редкоземельных элементов (кроме Pm), металлов платиновой группы (кроме Os), I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$ % мас.;

- МС ИСП методика для анализа германия и его оксида чистотой до 5N5, согласно которой определяются 48 элементов-примесей с пределами обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

- МС ИСП методика с использованием реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме дискриминации по кинетической энергии для определения аналитов с полиатомными интерференциями: As, Fe, Ga, Ni, V, Sc, Sr Y и Zr в германии и его оксиде с пределами обнаружения от $5 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

- АЭС ИСП методика анализа с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения для определения 9 аналитов: Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде с пределами обнаружения $7 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас.;

- комплекс методик АЭС ДПТ и АЭС ИСП анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве, которые позволяют оценить степень чистоты материала до 6N по содержанию 54 элементов с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ % мас.;

- МС ИСП методика анализа германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента в проточном реакторе, которая позволяет контролировать содержание 43 элементов в материалах чистотой до 8N и имеет пределы обнаружения аналитов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Личный вклад автора

В диссертационную работу вошли полученные лично автором результаты экспериментальных исследований по инструментальным методикам, способам концентрирования примесей и комбинированным методикам. Анализ литературных данных, планирование экспериментов, метрологическая оценка

разработанных методик выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались со специалистами в области химии высокочистых веществ, получения, очистки и применения германия и его оксида на 13 всероссийских и международных конференциях: XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018), XVI Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2018), II Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2018), V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., проф. В. М. 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» (Томск, 2019), III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019), III Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2020), XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2021), XI Всероссийская научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2021), VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2021).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 3 российских и международных рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК,

индексируемых в национальной информационно-аналитической системе РИНЦ, международной системе научного цитирования Scopus. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 14 докладов, 1 сообщение в сборнике «К 100-летию юбилею И.Г. Юделевича».

Степень достоверности

Высокий методический уровень проведения работы, отсутствие противоречий между экспериментальными результатами и данными других исследований подтверждают достоверность представленных результатов. Публикации в рецензируемых журналах, положительная оценка докладов на российских и международных конференциях свидетельствуют о фундаментальной и практической ценности основных результатов работы.

Соответствие специальности 02.00.02 Аналитическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам паспорта специальности 02.00.02 Аналитическая химия: 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»; п. 8. «Методы маскирования, разделения и концентрирования»; п. 9. «Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения».

Структура и объем работы

Работа изложена на 155 страницах, иллюстрирована 12 рисунками и содержит 32 таблицы. Текст диссертации содержит введение, четыре главы, включая литературный обзор по областям применения, методам анализа германия и его оксида, приемам снижения матричного влияния, способам концентрирования примесей; экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы содержит 169 работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о некоторых соединениях германия, получение высокочистых материалов

Германий относится к числу достаточно редких и рассеянных элементов, в земной коре содержится $\sim 7 \cdot 10^{-4} \%$ [3]. Основным источником германиевого сырья – отходы производства цинка и свинца. Для эффективного применения германия в электронике, полупроводниковой технике, радиотехнике и других областях необходимо достигать высокой степени чистоты материалов на его основе. Поэтому важной исследовательской задачей является развитие методов очистки технического продукта. Из сырья в результате сложной переработки выделяют технический продукт, чаще всего диоксид германия. В целях последующей очистки его растворяют в соляной кислоте, получая тетрахлорид.

Для получения германия, пригодного для использования в полупроводниковой технике, проводят последовательно несколько длительных операций:

- очистка тетрахлорида германия дистилляцией;
- гидролиз тетрахлорида германия до $\text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- обезвоживание диоксида германия и восстановление чистым водородом;
- плавка германия в атмосфере чистого азота;
- зонная плавка, получение поликристаллического германия;
- получение монокристаллического германия вытягиванием из расплава (метод Чохральского), одновременно происходит дополнительная очистка.

Уже на стадии зонной очистки получается германий с удельным сопротивлением $60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что соответствует собственной проводимости. Полученный поликристаллический германий содержит структурные дефекты, снижающие качество материала по механизму примесных атомов. Дислокации действуют как центры рассеяния подвижности электронов и как центры их рекомбинации. Совершенство кристаллической решетки влияет на диффузию примесных атомов и равномерность их распределения. Дефекты структуры оказывают в основном акцепторное действие, поэтому монокристаллический германий высокой чистоты обладает p-проводимостью (дырочной) [4].

Во время роста монокристалла можно вносить различные примеси, распределенные по заданной схеме, придавая необходимый тип проводимости: электронную проводимость (n-тип) придают донорные примеси (пятивалентные элементы As, Sb, P); дырочную – акцепторные примеси (трехвалентные элементы B, Ga, In) [5].

Возможно получение германия в виде пленочного материала, наращиванием множества слоев германия на подложке. Для этих целей германий выделяют из йодида в результате разложения по реакции:



В концы кварцевой трубки помещают кристаллический йод, германий (источник), подложку. Из трубки откачивают воздух, заполняют инертным газом или водородом и запаивают. В зоне осаждения поддерживают температуру около 400 °С, у источника – 480-700 °С. Если расположить подложку в середине трубки, а легированный разными примесями германий в концах трубки, то можно получить пленку с чередующимися слоями p- и n-типов проводимости. В результате транспортных реакций можно изготовить сложные полупроводники из двух простых, имеющих одинаковую кристаллическую структуру, например, германия и арсенида галлия [4].

Необходимость аналитического сопровождения на этапах производства обуславливается не только контролем эффективности очистки, но и возможностью повторного загрязнения из материалов оборудования и воздуха рабочей зоны. Изучение примесного состава поможет внести ясность о источниках загрязнений и оптимизировать производственный процесс для их исключения.

1.2. Области применения германия. Требования к чистоте материалов

Изотоп ^{76}Ge является одним из наиболее подходящих изотопов для обогащения высокочистых материалов, используемых для изготовления полупроводниковых детекторов с высокой разрешающей способностью для регистрации электронов при двойном β -распаде. Используемый для этих целей монокристаллический германий должен содержать «мелкие» электроактивные примеси (Al, B, Ga, Li и Sb) на уровне 10^{10} ат/см³, и не более 10^9 ат/см³ «глубоких» примесей

(Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Mn и Te). Радиоактивных элементов (Ra, Th и U) должно быть не более 10^{-10} ат. % [6].

От монокристаллов германия, используемых для диффузионно-дрейфовых Ge-детекторов ядерных излучений, требуется, чтобы концентрация примесей с глубокими энергетическими уровнями в зоне запрещенных энергий была низкой (не более $1 \cdot 10^{-6}$ ат. %). Это обусловлено механизмом рекомбинации неосновных носителей заряда, определяющего их время жизни, и зависимостью энергетического разрешения детектора от указанного параметра. Известно, что примеси Au, Co, Cu, Fe, Mg и Ni характеризуются глубокими энергетическими состояниями, имеющими относительно большие сечения захвата электронов и дырок. Большинство примесей эффективно удаляются на стадии кристаллизации. Однако распространенные примеси Co, Cu, Fe и Ni присутствуют в германии на любой стадии очистки и проникают в него из окружающего пространства. Присутствие их в монокристаллах уменьшает время жизни носителей заряда [7].

Диоксид германия используют для выращивания сцинтилляционных кристаллов ортогерманата висмута (BGO), сегнетоэлектрических кристаллов германата свинца (PGO), который используют для производства оптических стекол разного состава [8, 9] и другое.

Монокристаллы BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) используют в экспериментах по исследованию частиц темной материи [10], в качестве детекторов в электромагнитных колориметрах [11], позитронно-эмиссионной томографах [12, 13]. Известно, что на конечные качества кристаллов влияют примесные элементы. В работе [14] было изучено влияние общего содержания примесей на устойчивость кристаллов BGO к γ -лучам низкой энергии. Авторы пришли к выводу, что кристаллы чистотой 99,999 % на два порядка величины более устойчивы, чем кристаллы чистотой 99,99 %. В более поздней работе [15] было выяснено, что кристаллы, содержащие Cr, Mn, Fe и Pb, имеют существенно меньшую радиационную стойкость, чем содержащие примеси Co, Ga, Mg и Ni; а примеси Al, Ca, Cu и Si практически не влияют на стойкость кристаллов. Исследования проводились на уровне концентраций примесей $(1-2) \cdot 10^{-5}$ % мас. Сцинтилляционные кристаллы были

выращены из Bi_2O_3 чистотой 5N и GeO_2 чистотой 6N. Существуют данные [16], что Cr на уровне концентраций 10^{-5} - 10^{-4} % мас. усиливает поглощение в области излучения монокристаллов, снижая световыход. Для выращивания кристаллов BGO с концентрацией ниже этих значений, необходимо использовать диоксид германия, содержащий Cr не более $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. Использование оксидов висмута и германия с недостаточной степенью чистоты приводит к изменению цвета кристаллов (например, на желтый), тогда как в качестве сцинтилляторов можно использовать только бесцветные кристаллы. Подходящие кристаллы получаются из оксидов высокой степени чистоты [17]. Электропроводность кристаллов BGO существенно снижается в присутствии редкоземельных элементов [18].

Монокристаллы PGO ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$) в свою очередь используют в качестве ИК-детекторов [19], устройств памяти [20], для регистрации и считывания голографической информации [21]. Аналогично кристаллам BGO, на свойства PGO влияют дефекты структуры и электропроводимость, которые обуславливаются в том числе наличием различных примесей [22]. Диоксид германия чистотой 5N использовали в работе [23]. Присутствующий в кристаллах Si влияет на кристаллизацию, рост зерна, электрические свойства [24]. Изучение влияния ионов Cr на свойства PGO изучали в работе [25]. Так как ионные радиусы Cr^{3+} и Cr^{4+} намного ближе к германию, чем Pb^{2+} , то они с большой вероятностью заменяют ионы Ge^{4+} в узлах решетки, что приводит к некоторому расширению элементарной ячейки. Влияние на свойства проявляется в снижении электрической проводимости и значения диэлектрической проницаемости.

На территории РФ действует ГОСТ 16153-80, который устанавливает требования к монокристаллическому германию. В соответствии с ГОСТ изготавливают монокристаллы легированные Sb с электронным типом проводимости, и легированные Ga с дырочным типом. ГОСТ регламентирует тип проводимости, плотность дислокаций, концентрацию и подвижность носителей заряда. Определение концентрации носителей заряда и их подвижности проводят измерением коэффициента Холла и удельного сопротивления [26].

Технические условия (ТУ), принятые в «Гиредмет», распространяются на двуокись германия для производства полупроводникового германия и оптического стекловарения. Согласно ТУ, изготавливают диоксид германия двух марок, различающихся по примесному составу. В марке I допускается содержание Al, As, Cu, Ga, Fe, Mg и Si не более $5 \cdot 10^{-6}$ - $7 \cdot 10^{-5}$ % мас, примеси хлора не более 0,3 % мас. В марке II допускается не более $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и V; Cl⁻ не более 0,1 % мас; S не более $3 \cdot 10^{-3}$ % мас. В документе содержатся методики определения: As и Fe колориметрическим методом; Cl⁻ титриметрическим и нефелометрическим методами, влаги гравиметрическим методом. Для определения 11 аналитов (Al, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, Mg, Mn, Ni, Si и V) предложена методика с групповым концентрированием примесей путем отгонки матрицы при хлорировании в автоклаве. Примеси концентрируются на графитовом порошке в кратере электрода. Нижняя граница определяемых концентраций аналитов находится в интервале значений от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. [27].

Таким образом, остается еще много невыясненных моментов о влиянии других индивидуальных элементов или комбинации элементов, их концентраций на свойства конечных материалов.

В диссертационной работе будут рассмотрены наиболее информативные методики анализа германия и его оксида – инструментальные и с предварительным концентрированием. Изучены различные способы устранения и учета матричного влияния, применяемые в АЭС и МС методах. Исследована эффективность существующих способов концентрирования примесей отгонкой германия.

1.3. Методы исследования примесного состава германия

Особой задачей при характеристике высокочистых веществ, используемых для изготовления полупроводниковых материалов, является определение содержания и природы электрически активных примесей, так как их количество и состав влияют на свойства полупроводниковых материалов. Электрически активные примеси под воздействием электромагнитного излучения или нагревания освобождают связанный на них носитель заряда и затем могут вновь захватывать его. Суммарное содержание электрически активных примесей в наиболее чистых

образцах германия составляет 10^{10} - 10^{11} ат/см³. К методам, позволяющим определить содержание и идентифицировать природу примесных центров в германии, относятся: релаксационная спектроскопия глубоких уровней, абсорбционная ИК-спектроскопия, фототермоионизационная спектроскопия (ФТИС). Суммарные концентрации основных и компенсирующих электрически активных примесей можно определить из температурной зависимости эффекта Холла, по зависимости времени релаксации примесной фотопроводимости от концентрации компенсирующих примесей [28].

Методом абсорбционной ИК-спектроскопии в германии определяют элементы 13 и 15 групп на уровне 10^{11} ат/см³. Методом ФТИС было установлено, что, независимо от источников исходного сырья и особенностей производства кристаллов, элементы Al, В и Р являются основными элементарными примесями в высокочистом германии с концентрацией некомпенсированных электрически активных примесей 10^9 - 10^{11} ат/см³, в меньших количествах находятся As, Ga и Li [29-33]. Сравнением ФТИ-спектров образцов германия, выращенных из одного и того же исходного материала в различных тиглях, выяснили, что источником загрязнения примесью В являются все типы графита и покрытия из пиролитического графита, примесью Р загрязняют тигли из естественного кварца, примеси Al, Р и Ga вносят тигли из синтетического кварца и покрытия из аморфной двуокиси кремния [34, 35].

Бесконтактным методом по времени релаксации примесной фотопроводимости определена суммарная концентрация и химическая природа компенсирующих примесей в образцах высокочистого р- и n-германия на уровне от $3 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^{11}$ ат/см³ [28].

Определение концентраций отдельных примесей выполняют элементными методами КХА: атомно-эмиссионной спектрометрией, масс-спектрометрией, атомно-абсорбционной спектрометрией и др.

1.3.1. Инструментальные методики анализа соединений германия

Методики, состоящие только из операций, необходимых для последующей регистрации аналитических сигналов заданным методом, например, растворение

для ААС, АЭС и МС ИСП, перемешивание с графитовым порошком для АЭС ДПТ и т.д. в диссертационной работе будем называть инструментальными.

Инструментальные методики ААС анализа германия разрабатываются редко, что связано со значительным неселективным поглощением в парах матрицы при атомизации исследуемого образца. В обзоре [36], посвященном ААС с электротермической атомизацией (ААС ЭТА), отмечается возможность определения Mg на уровне $3 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. Описаны возможности уменьшения потерь анализируемого вещества и снижения уровня неселективных помех модификацией матрицы и примесей, применением различного рода балластов (графитовый порошок, подложки, платформы), помещенных во внутреннюю полость атомизаторов.

В работе [37] описана методика определения Hg, K, Li и Na методом ААС ЭТА в германии высокой чистоты. Испарение примесей проводят из расплава германия непосредственно в графитовой кювете. В качестве образцов сравнения использовали сухие остатки растворов сравнения. Приведены результаты термодинамических расчетов процессов испарения и атомизации примесей из образца и растворов сравнения. Выбраны температурные режимы атомно-абсорбционного определения примесей в металлическом германии. Для навески германия 100 мг пределы обнаружения (ПО) аналитов составили (% мас.): $1 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ для Na и K; $1 \cdot 10^{-7}$ для Li; $1 \cdot 10^{-5}$ для Hg.

В описанных в литературе инструментальных АЭС методиках возбуждение спектров проводили в ДПТ, двухструйном дуговом плазмотроне (ДДП), полом катоде, ИСП.

Работа [38] интересна тем, что в ней определяли Si методом АЭС ДПТ. Примесь Si в германии является электрически нейтральной и не оказывает прямого влияния на полупроводниковые свойства. Поэтому во многих методиках Si не входит в список определяемых примесей. Однако существуют данные, что кремний может образовывать с водородом комплекс, являющийся акцептором электронов [39], а также может входить в состав сложных соединений вместе с кислородом и алюминием. Образующиеся соединения затрудняют очистку

от алюминия кристаллизационными методами [29]. Образцы сравнения представляли собой твердые растворы, приготовленные методом последовательных разбавлений. Головной раствор готовили растворением кремния в расплаве германия в кварцевом тигле при температуре 1100 °С. Навеску 100 мг помещали в кратер графитового анода. Предел обнаружения Si составляет $2 \cdot 10^{-5}$ % мас.

Методом АЭС с возбуждением спектров в полом катоде [40] определяли содержание 8 примесей в полупроводниковом германии (Ag, As, Bi, Ga, I, In, Sb и Se). Порошковые пробы (50 мг) свободно размещали в полости катода. Примеси Ag, As, Bi, Ga, In и Sb определяли при использовании угольных цилиндрических катодов с пределами обнаружений от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Примеси I и Se определяли с использованием стальных катодов, ПО находятся в интервале значений $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

К многоэлементным методикам относятся методики АЭС ДДП [41] и АЭС ИСП анализа [42]. В работе [41] использован двухструйный дуговой плазматрон высокой мощности (10-12 кВт). Дуговой плазменный разряд формируется в месте соединения двух аргоновых плазменных струй. Образцы в ДДП вводятся в порошковом виде, аналогично ДПТ. В данной методике порошковые образцы диоксида германия разбавляли в 2 раза графитовым порошком, содержащим NaCl 15 % мас. Возможно определение 36 примесей (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W и Zn) с ПО в интервале значений $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

Методика [42] реализуется на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения с ИСП. В работе выбраны аналитические линии (АЛ) 42 элементов. Исследованы помехи, вызванные присутствием германия в анализируемых растворах и определена концентрация германия (30 г/л), при которой не наблюдается значимое матричное влияние на результаты количественного анализа. Растворение образцов проводили с использованием микроволновой системы пробоподготовки Mars 5. Пределы обнаружения Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb,

Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, W, Y, Zn и Zr находятся в интервале значений от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

Еще реже разрабатывают инструментальные методики МС анализа. Причиной являются значительные матричные влияния, которые приводят к необходимости использования сильно разбавленных растворов и, в результате, ухудшению пределов обнаружения аналитов.

В [43] описан ряд методик для анализа германия и его оксида методами АЭС ИСП, МС ИСП, ИМС с различными способами подготовки образцов. В этом разделе рассмотрим только инструментальные методики. Для реализации методик АЭС ИСП и МС ИСП образцы растворяли в аналитических автоклавах при резистивном ступенчатом нагреве: при 160 °С в течение 1 ч, при 180 °С – 30 мин. Полученные растворы разбавляли деионизованной водой до концентрации германия 10 г/л для АЭС ИСП анализа; для МС ИСП анализа – до 0,1 г/л. Для коррекции значений концентраций аналитов использовали метод внутреннего стандарта (ВС), в качестве которого использовали In. Методом АЭС определяли содержание 18 примесей (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V и Zn), а методом МС ИСП 59 примесей (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, Hf, Hg, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn и Zr). ПО примесей указаны авторами без уточнения метода анализа и составляют от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-3}$ % мас.

К наиболее информативным инструментальным методикам относятся те, которые разработаны для метода МС с искровым источником ионизации. Для анализа с использованием искры не требуется проводить растворение образцов. При пробоподготовке из металлического германия изготавливают тонкие пластины, из диоксида германия прессуют «таблетку» в стальной пресс-форме.

По методике ИМС анализа германия и его оксида [43] определяют наибольшее число примесей – 70 с пределами обнаружения от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас. В металлическом германии возможно определение газообразующих примесей – С, N и O с ПО от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

Методом ИМС в работе [44] выполнен послойный анализ эпитаксиальных слоев германия. Образцом выступал эпитаксиальный слой германия на германиевой подложке, противоэлектродом была пластина из танталовой фольги. Пределы обнаружения примесей при послойном анализе германия оценивали при экспозиции 300 нК и для 70 элементов находятся в интервале значений от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

Методом ИМС в работе [45] было установлено что примесные элементы Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Si, Ti, V и Y в монокристаллах германия распределяются не однородно.

Стоит отметить, что несмотря на обширный перечень определяемых элементов и их относительно низкие ПО, метод ИМС анализа в настоящее время является труднодоступным и не находит широкого применения в повседневной аналитической практике. Это связано с тем, что регистрация спектров в масс-спектрометрах с искровой ионизацией проводится на фотопластинках, производство которых практически остановлено.

1.3.2. Приемы снижения матричного влияния и улучшения метрологических характеристик анализа

В инструментальных методиках велико влияние основного компонента, присутствующего в анализируемых растворах (смесях). Для учета спектральных и неспектральных интерференций и улучшения метрологических характеристик методик используют различные приемы [46]. Например, оптимизация рабочих параметров приборов, градуировка по стандартным образцам сравнения, метод внутреннего стандарта, математическая коррекция матричного эффекта [47-49], буферирование [47], реакционно-столкновительные ячейки в МС анализе.

Считается, что АЭС ИСП менее подвержен матричным эффектам, чем другие спектрометрические методы, это можно объяснить высокой температурой ИСП и благоприятными условиями прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающими полноту испарения и атомизации анализируемого материала. Существуют матричные эффекты, связанные с распылителями и горелкой, например, перераспределение гидратированных ионов в аэрозоле – состав

мелких капелек отличается от состава крупных. Повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов (АС), в зависимости от природы кислоты и ее концентрации. Присутствие легкоионизируемых элементов может как подавлять, так и усиливать сигнал аналитов, в зависимости от области наблюдения плазменного факела. В нормальной аналитической зоне такие элементы подавляют сигнал атомных и ионных линий, для ионных линий такой эффект выражен сильнее. Высокие содержания солей могут влиять на стабильность плазмы, в том числе путем изменения эффективности распыления растворов.

Эффекты, связанные с источником атомизации и ионизации – ИСП, распылением растворов, будут относиться и к МС ИСП методу. Поэтому способы, позволяющие снижать матричный эффект и улучшать метрологические характеристики методик, будут актуальны и схожи в обоих методах с ИСП.

Адекватные образцы сравнения или образцы сравнения, моделирующие состав анализируемой пробы

Простым способом нивелирования матричных влияний при элементном анализе является поддержание одинакового состава анализируемых и градуировочных растворов – использование адекватных стандартных образцов [50]. В работе [51] применяли твердые образцы сравнения для построения градуировочной зависимости в анализе почв методом АЭС ИСП с электротермическим испарением (ЭТИ). В [52] использовали адекватные образцы сравнения для АЭС ИСП анализа поровых цементных вод. В МС ИСП анализе [53] применяли коммерчески доступные стандартные образцы состава, к которым после пробоподготовки, идентичной применяемой для анализируемых образцов, добавляли многоэлементные растворы аналитов. Несмотря на относительно большое количество созданных стандартных образцов [54-56], использование такого подхода ограничивается возможностью подбора подходящих стандартных образцов в каждом конкретном случае. В соединениях, используемых для моделирования состава пробы, содержание определяемых элементов должно быть ниже их ПО.

Метод внутреннего стандарта

Еще одним способом учета матричных влияний является применение ВС, который используется и для повышения воспроизводимости измерений. В методе ВС результаты измерений представляются в виде отношения сигнала аналита (I_a) к сигналу элемента ВС (I_{cm}). Метод продуктивно снижает только шум, возникающий на стадии распыления раствора и вызываемый изменениями плотности аэрозоля. Поэтому величина сигналов аналита и ВС должна быть достаточно высокой [57].

Основные правила по выбору элемента ВС в АЭС сформулированы еще в 1968 г [58]:

1. если в анализируемый раствор добавляют ВС, то его концентрация в образце должна быть низкая, в идеальном случае ниже ПО;
2. раствор ВС не должен содержать определяемые элементы;
3. скорости испарения определяемого элемента и ВС должны быть близки при использовании дугового и искрового разрядов;
4. энергии ионизации аналита и ВС должны быть сопоставимы;
5. атомные веса двух элементов должны быть примерно одинаковыми.

Выбирая спектральные линии ВС, руководствуются дополнительными правилами:

1. энергии возбуждения линий аналита и ВС должны быть сопоставимыми;
2. линии должны быть свободными от самопоглощения;
3. интенсивности линий аналита и ВС должны иметь близкие значения.

Существует мнение, что при использовании в качестве источника возбуждения и атомизации ИСП некоторыми правилами можно пренебречь [59], например, связанными со схожестью характеристик возбуждения аналита и ВС. При этом необходимо уделять больше внимания изменению эффективности распыления, которое может приводить к изменению отношения аналита и ВС в плазме. Критериями, влияющими на это соотношение, являются отношение заряда к массе аналита и ВС, концентрация ионов основного компонента в растворе.

Так, в работе [60] определяли Sb в свинцово-сурьмяных сплавах методом АЭС ИСП. Коррекцию значений концентрации Sb, которую рассчитывали по линии 206,833 нм с энергией возбуждения $E_{\text{возб}} = 5,994$ эВ и первым потенциалом ионизации $E_{\text{иониз}} = 8,641$ эВ, проводили с использованием в качестве ВС спектральной линии с близким значением длины волны – Cd 228,802 нм. Линию Cd выбрали, основываясь на близости значений ее энергий ($E_{\text{возб}} = 5,419$ эВ и $E_{\text{иониз}} = 8,641$ эВ) к энергиям линии Sb.

В работах [61, 62] отмечается, что схожесть физико-химических свойств (близость длин волн, энергий ионизации и возбуждения) ВС и аналита не всегда является надежным критерием выбора. В работе [61] для одновременного определения Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh и Ru в геологических образцах ВС выбирали из элементов Co, In, La, Sc и Y. По результатам экспериментов «введено-найденно» в качестве ВС был выбран Sc. Авторам не удалось найти теоретического объяснения этого выбора. При выполнении анализа минеральных удобрений [62] выбрали в качестве внутренних стандартов Y (360,1 нм) и Sc (424,7 нм) для As, для Cd – Ir (215,8 нм) и Bi (190,2 и 195,4 нм), для определения Pb применяли Ir (215,8 нм). Авторами сделан вывод, что другие примесные элементы могут вызывать сложное влияние на сигналы аналитов, следовательно, матричный эффект может иметь поликомпонентный характер. Таким образом, выбор ВС зависит не только от физико-химических свойств аналитов, но и от состава образца. Аналогичное наблюдение сделано в [63]. Авторами [64] отмечена возможность использования одного ВС (например, Sc) без учета сходства энергий его линий и аналита для компенсации влияния матриц Al, Cu, Fe, Na и Si. Однако, для матриц Ca, Mg и Mn эффективность применения ВС сильно зависит от сходства энергий спектральных линий аналита и ВС.

Во всех вышеперечисленных работах выбор ВС делали, сравнивая результаты анализа стандартных образцов (или экспериментов «введено-найденно»), полученных с коррекцией по внутреннему стандарту и без нее. Однако, возможно использовать математический подход к выбору внутреннего стандарта. Например, в работе [65] применили хемометрический подход. Из спектральных линий

Ba, Be, Dy, Gd, La, Lu, Sc, Sm и Y выбирали внутренний стандарт для определения As, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Pb, V и Zn в материалах, где основой были алюминий, кальций, железо, калий и натрий. Исходные данные получали путем анализа модельных растворов, содержащих фиксированные значения аналитов и ВС, а также матричные компоненты в различном соотношении и разных концентрациях. Полученные данные обрабатывали методом главных компонент (principal component analysis). Например, авторами установлено, что для коррекции высоких концентраций Pb (220,353 нм) при больших количествах Al, Ca, Fe, K и Na оптимально использовать линию La 408,671 нм.

Для выбора внутреннего стандарта при проведении МС анализа руководствуются похожими критериями отбора: близость масс изотопов и энергий ионизации аналита и ВС [66]. ВС применяют для коррекции сигналов в часто используемом полуколичественном МС анализе. С использованием одного стандартного образца получают кривую чувствительности прибора по 3-8 элементам во всем диапазоне масс. При анализе неизвестного образца регистрируют спектр, нормируют сигналы аналитов к интенсивности ВС и скорректированные отношения сравнивают с кривой чувствительности, после чего рассчитывают концентрации для широкого диапазона элементов. Такой прием использован в работе [67] для анализа вулканических стекол методом МС ИСП с лазерной абляцией, в качестве ВС использован изотоп ^{57}Fe . Полную градуировку для определения аналитов в стеклах выполняли с коррекцией по изотопам ^{44}Ca и ^{30}Si . В [68] использовали ^{115}In для полуколичественного определения 31 элемента в вине. Аналогично ^{115}In использовали в [69] для определения 28 элементов в силикатных породах. В качестве ВС перспективно применять ионы, в том числе полиатомные, образующиеся из компонентов газов и растворов. В таком случае не нужно дополнительно вносить какой-либо элемент, так как сигналы таких ионов все равно измеряются. Так, в работе [70] подтвердили возможность применения в качестве ВС полиатомных ионов ScO^+ , YbO^+ , TmO^+ так же, как их атомарные ионы. Перспективно использовать ионы ClO^+ , SO^+ , SO_2^+ при анализе водных растворов HCl , HClO_4 , H_2SO_4 или твердых образцов, для растворения которых

используются эти кислоты. Однако, надо учитывать собственное содержание S и Cl в образцах. Изотоп ^{35}Cl был применен для определения примесей В и Р в кремниевых фотоэлектрических материалах [71], выбор ВС делали хемометрическим методом.

Реакционно-столкновительная ячейка

В методе МС ИСП спектральные интерференции, возникающие в плазме или интерфейсе, можно устранить применением реакционно-столкновительных ячеек. В столкновительном режиме работы ячейки используется физический принцип подавления интерференций, связанный с изменением кинетической энергии ионов и их фрагментации. Химический принцип реализуется в реакционных ячейках путем различных ион-молекулярных реакций. Существует общая проблема, характерная для обоих режимов работы ячейки, – образование нежелательных ионов внутри ячейки в результате ион-молекулярных реакций. Эти ионы образуются не только в реакциях с газом ячейки (в реакционных ячейках), но и от примесей в газе, таких как вода и углеводороды (как в столкновительных так и в реакционных ячейках). Если ионы продуктов реакций в ячейках имеют такое же отношение m/z , что и ионы аналитов, и процедур для их устранения не проводится, то применение ячейки становится не эффективным. Использование ячейки будет успешным, когда интерференции, образующиеся в плазме и интерфейсе, будут устраняться одновременно с интерференциями от ионов продуктов реакций в ячейке. Для этого можно использовать два подхода: 1) динамическая реакционная система (dynamic reaction cell, DRC). DRC предотвращает образование нежелательных продуктов реакции за счет настройки полосы пропускания квадруполя, выбрасывая ионы-прекурсоры, массы которых лежат ниже установленных границ, до того как они вступят в реакцию; 2) дискриминация по кинетической энергии (kinetic energy discrimination, KED). В KED режиме ионы продуктов реакции образуются в ячейке, но не передаются на детектор. Ионы продуктов реакции имеют меньшую кинетическую энергию, чем атомные ионы аналитов, поэтому их можно селективно устранять потенциальным барьером, устанавливаемым после ячейки. Барьер устанавливается более

отрицательным потенциалом ячейки, чем на входе в квадрупольный масс-фильтр. Режим KED может использоваться в столкновительных и реакционных ячейках [72].

В столкновительном режиме работы ячейки чаще всего используют инертные газы, например, He [73-75]. В реакционном режиме это может быть H_2 или NH_3 . Например, в работе [76] оценили возможности применения He и H_2 в реакционно-столкновительной ячейке для определения редкоземельных элементов в природной воде и образцах донных отложений. Авторы утверждают, что разработанная методика нивелирует интерференции от наиболее распространенных помех (аргидов, хлоридов, гидридов, гидроксидов, оксидов и двузарядных ионов). При использовании H_2 в результате взаимодействий внутри ячейки могут образовываться MH^+ или MOH^+ поэтому в работе был сделан выбор в пользу He, так как он позволяет уменьшить помехи в сравнении с режимом без газа. При этом, отмечается, что применением H_2 можно уменьшить образование двузарядных ионов, He в таком случае показывает свою неэффективность. Для количественного определения не удалось устранить интерференции, влияющие на сигнал Sc, предположительно вызванные ионами Ca и Si. Отмечено, что концентрация Eu может завышаться из-за влияния, присутствующего в образцах Ba.

В работе [77] применяли реакционно-столкновительную ячейку, заполненную He и NH_3 . При этом определяли содержание 21 элемента в сыворотке крови человека. Было установлено, что использование He позволяет существенно снизить полиатомные интерференции от ClO для V; ArN, HClO и ClO для Mn; ArO и CaO для Fe; CaO и ArNa для Co; CaO для Ni; ArP и ClO₂ для Ga; ArCl для As. Таким образом, добавлением гелия в ячейку определяли As, Co, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni и V. Добавлением NH_3 минимизировали интерференции для Al, Cr и Se. Отметим, что авторами для учета дрейфа сигнала и несектральных интерференций, вызванных матрицей, был использован метод ВС. Коррекцию сигналов элементов с низкими массами, включая Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Ga, As, Se, Cu

и Zn, проводили по Rh. In был использован для Ag, Cd, Cs и Ba; Bi в качестве ВС применили для Tl, Hg, Pb и U.

Авторы [78] применяли одни и те же рабочие параметры ячейки для проведения многоэлементного определения в образцах разного типа (модельные растворы на основе серной и соляной кислот, бутанола, биологические образцы). Ячейка была заполнена инертным газом – He, так как он не образует новых мешающих форм. При этом условия работы ячейки не оптимизировали индивидуально для конкретного элемента (изотопа) или матрицы.

Необходимо подчеркнуть, что использование специфических газов для удаления определенных интерференций в реакционном режиме может привести к потере одного из основных преимуществ МС анализа – многоэлементности. Поэтому важной задачей является выбор газа или смеси газов и оптимизация условий работы ячейки для снижения влияния ионов, образованных аргоном или компонентами растворов. Одновременно при выбранных условиях работы ячейки необходимо изучить поведение аналитов, которые не испытывают таких влияний. Подобная работа была проведена в [79]. В ней рассматривали газы – He, H₂, NH₃ и N₂O, оптимизировали условия работы ячейки для определения ⁸⁰Se и ⁵⁶Fe, устраняя интерференции от ⁴⁰Ar₂⁺ и ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ таким образом, чтобы сохранялась возможность определения аналитов от ⁷Li до ²³⁸U. В работе были изучены скорости потоков индивидуальных газов и их смесей через ячейку, напряжение на квадруполе, оценены ПО примесей в деионизованной воде. Авторами сделан вывод, что использование реакционных газов, таких как NH₃ и N₂O, оказывает различное влияние на сигналы аналитов. Поэтому применение этих газов для многоэлементного анализа, включая определение содержания Se и Fe, затруднительно. Компромиссным решением является применение смеси He (4 мл/мин) и H₂ (2 мл/мин). В работе [80] использовали H₂ как столкновительный газ для подавления интерференций от двухзарядных ионов M⁺⁺ (и других полиатомных ионов) на Se и As в присутствии высоких содержаний РЗЭ. Ячейка работала в режиме КЕД. Для определения Se по изотопу с отношением m/z = 78 в каменном угле в работе [81] применяли H₂. Аналогично, в [82] условия работы ячейки

оптимизировали для подавления интерференций на ^{63}Cu и ^{65}Cu в присутствии матричных компонентов Na и Mg. Определение Cu затруднено из-за образования полиатомных ионов $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$. Изучали возможности использования He, смеси He и H_2 , смеси He и NH_3 в реакционно-столкновительной ячейке. Для каждого варианта рассматривали работу ячейки в KED режиме и без него. Авторами показано, что использование смеси He и H_2 для изотопа ^{63}Cu не может быть использовано без KED, из-за образования гидридов. Стоит отметить, что условия применения ячеек в [80,82] оптимизировали только для определения содержания Se, As и Cu, соответственно.

Буферирование

При выполнении анализа методами АЭС ДПТ и АЭС ДДП для улучшения метрологических характеристик и учета матричного эффекта традиционно применяют буферные смеси. В АЭС с дуговым разрядом между угольными электродами используют графитовый коллектор, в который вводят навеску анализируемого образца. Это позволяет использовать единый набор стандартных образцов на основе графитового порошка и подобранные ранее условия анализа [83]. Особенно удачен этот подход при анализе концентратов микропримесей, так как влияние матричного компонента устранено, а исходная масса навески анализируемого образца позволяет достигать низких ПО. Состав плазмы влияет на температуру дугового разряда и, следовательно, на интенсивность АЛ. В [84] приведены теоретически рассчитанные кривые зависимости $\lg I_{AC}$ от температуры разряда, из которых видно, что максимум функций температурного возбуждения для элементов с потенциалами ионизации, близкими к 9 эВ, находятся при 7000 К. Для элементов с потенциалами ионизации менее 6 эВ максимум наблюдается при 5000 К, для большой группы элементов с потенциалами ионизации 6-8 эВ оптимальная температура возбуждения составляет 5500 К. Внесением в зону разряда различных добавок создаются оптимальные условия для возбуждения аналитов, и это является важным этапом при разработке методик КХА [85]. В качестве носителей могут выступать соединения щелочных, щелочноземельных и других элементов (Ga_2O_3 , S, CuCl_2 , CuF_2 , порошок фторопласта C_2F_4). Так, в

работе [86] оценивали возможности применения NaCl , Ga_2O_3 , S в качестве носителя для анализа оксида европия. Авторами было установлено, что в присутствии Ga_2O_3 испарение редкоземельных элементов становится более равномерным в течение всего времени экспозиции и увеличивается интенсивность спектральных линий, также была выбрана оптимальная концентрация носителя. Применимость носителей CuO , CuCl_2 , CuF_2 , C_2F_4 в анализе бакоровых огнеупоров на основные компоненты изучали в работе [87]. В качестве носителя был выбран CuO , как удовлетворяющий таким критериям: умеренное поступление атомов в зону разряда, высокая степень воспроизводимости результатов измерений. Авторами работы [88] изучено влияние BaCl_2 на воспроизводимость и правильность результатов анализа фосфатных концентратов продуктов деления, полученных в процессе регенерации облученного ядерного топлива. В качестве легкоионизирующихся добавок, снижающих температуру дуги и повышающих концентрацию электронов, используют обычно соли галлия и натрия. Соединения щелочных металлов влияют на скорость поступления примесей в разряд. Существует мнение [89], что примеси выносятся из электрода с парами NaCl и частично переходят в легколетучие хлориды. При содержании NaCl до 4 % время, в течение которого линии наблюдаются в спектре, сокращается. Известно, что изменение условий возбуждения с уменьшением концентрации NaCl от 10 до 0,5 % несущественно сказывается на интенсивностях спектральных линий [90], интенсивность фона при этом в начале экспозиции примерно одинакова и возрастает при выгорании NaCl . При концентрации NaCl 0,5 % сигнал падает в присутствии основы менее чем 0,1 %; при 4 % NaCl влияние основы начинает заметно проявляться при содержании ее в графитовом порошке 1-2 % [83]. Носитель NaCl успешно применен при АЭС ДПТ анализе высокочистого диоксида германия с предварительным концентрированием примесей [91], лекарственных растений [92], корундовой керамики для определения модификаторов B , Si , Mg [93], оксида вольфрама [94].

Необходимо отметить, что содержание определяемых элементов в веществе, используемом в качестве носителя, должно быть меньше, чем их ПО.

Одним из наиболее эффективных способов снижения степени влияния матрицы является предварительное удаление матрицы образца, так как после этого становится возможным использование стандартных рабочих параметров оборудования, универсальных образцов сравнения. Таким образом, отпадает необходимость оптимизации условий анализа под каждую конкретную матрицу и определяемый элемент.

1.3.3. Способы предварительного концентрирования примесей

Концентрирование примесей – это процесс, в котором воздействие на аналитическую навеску пробы, содержащую основное вещество (матрицу) и микропримеси, приводит к возникновению разделенных в пространстве частей – обедненной и обогащенной микропримесями. Обогащённая часть может быть использована как концентрат примесей [95].

Существует множество способов концентрирования элементов-примесей, основанных либо на выделении аналитов, например, экстракция внутрикмплексных соединений, либо матричного компонента, например отгонка в виде летучего соединения. В многоэлементном анализе в целях снижения ПО примесей целесообразно отделять матричный компонент, одновременно снижается влияние матрицы. В диссертационной работе будут рассмотрены только методы концентрирования микропримесей применительно к анализу германия и его соединений. Для германия и его оксида наиболее эффективным методом концентрирования микропримесей является отгонка матрицы после химического превращения в летучее соединение при взаимодействии с дополнительно введенным реагентом – *реакционная отгонка*. Методы отгонки германия основаны на переводе германия в газовую фазу:

1) упариванием из раствора, основанное на переходе из жидкой фазы в газовую. Предварительно образцы растворяют, при этом германий в результате химической реакции превращается в соединение с высоким давлением паров при повышенных температурах;

2) в среде газообразного реагента – образование газообразного соединения в результате гетерогенной реакции между твердым образцом и реагентами, находящимися в газовой фазе [96].

Экстракция для концентрирования аналитов при анализе германия применяется редко, в [97] для определения As и Bi, в [98] для определения Eu. Экстракцию проводят после растворения навески в смеси HCl и HNO₃ в [98] или смеси H₂O₂ и H₂C₂O₄ [97]. Eu экстрагировали смесью (1:5) бензоил-трифторацетона и триоктилфосфиноксидом в циклогексане, определение проводили люминесцентным методом с ПО $5 \cdot 10^{-8}$ % мас. Аналиты As и Bi экстрагировали диэтиламмониевой солью диэтилдитиокарбаминовой кислоты, определение проводили спектрографическим методом с возбуждением спектров в ДПТ. В работе [99] проводили экстракцию Cr, Cu, Fe, Ni и Pb пиридиндителиокарбаматом аммония в Тритон X-114 из раствора германия (HF:HNO₃=5:1). Анализ концентратов проводили методом ААС ЭТА, ПО аналитов составляли $n \cdot 10^{-6}$ % мас. Методом высокотемпературной экстракции возможно определение H₂ в германии [100].

Тетрагалогениды германия обладают необходимыми свойствами для реализации реакционной отгонки, так как имеют низкие температуры кипения: GeF₄ T_{возг} = -36,6 °C, GeCl₄ T_{кип} = 83 °C [101].

Отгонку в виде GeF₄ [102] обычно проводят с использованием аналитических автоклавов при резистивном нагреве. В литературе не найдено методик, в которых применялся микроволновой нагрев. При анализе высокочистого германия с предварительным удалением матрицы в виде GeCl₄ ПО примесей ограничиваются величиной загрязнений, вносимых из реактивов (HCl и HNO₃), вспомогательных материалов, посуды и воздуха лаборатории. Для снижения уровня загрязнения возможно проводить отгонку после химического превращения матрицы в летучее соединение путем хлорирования навески в автоклаве.

Стоит отметить, что при концентрировании примесей отгонкой матрицы в виде GeCl₄ возможны неконтролируемые потери аналитов, образующих относительно легколетучие хлориды: Al, Ga, Fe и др. В то же время соответствующие фториды этих примесей менее летучи, поэтому целесообразно для

концентрирования применять реакции фторирования. При использовании фтористоводородной кислоты происходит гидролиз GeF_4 до диоксида германия парами воды из кислот. Поэтому перспективно применять фторид благородного газа, наиболее безопасным является дифторид ксенона. XeF_2 это твердое кристаллическое вещество, обладающее высокой реакционной способностью. Во время вскрытия пробы и концентрирования примесей при нагревании двухкамерного автоклава реагент поступает в зону расположения образцов и взаимодействует с пробой. Образующийся GeF_4 переходит в объем реактора [103], а примеси, не образующие легколетучих фторидов, остаются в контейнерах.

Методики отгонки германия после кислотного превращения в летучий тетрагалоид более подробно рассмотрены ниже.

1.3.4. Методики количественного анализа германия и его соединений с предварительным концентрированием примесей.

Для определения примесей в германии или диоксиде германия методом ААС в работах [102, 104-106] применяют отгонку матрицы после реакционного превращения в тетрагалогенид (GeCl_4 или GeF_4) упариванием. В методиках ААС использовали электротермическую атомизацию, позволяющую достигать низких ПО примесей и использовать малые объемы концентратов.

В работе [104] описано определение легирующих примесей в монокристаллах и пленках германия. Германий отгоняли в виде GeCl_4 из травильных растворов высушиванием под ИК-лампой при температуре ≤ 60 °С из фторопластовых чашек. В работе приведены оптимальные условия определения примесей при ААС ЭТА анализе: температура и продолжительность стадий испарения и атомизации. Изучено влияние матрицы и соляной кислоты на атомное поглощение определяемых примесей. Пределы обнаружения 12 примесей (Ag, Al, Au, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, In, Li, Mg, Sb и Zn) в монокристаллическом германии составляют $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-5}$ % мас. В пленках германия ПО вышеперечисленных примесей составляют $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

В [105] методом ААС ЭТА определяли 7 технологически важных примесей (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni и Pb) в диоксиде германия с ПО от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-7}$ %

мас. В работе изучена эффективность применения атомизаторов различного типа, оптимизированы температурные программы. Германий после растворения отгоняли в виде GeCl_4 нагреванием под ИК-лампой при температуре ≤ 80 °С.

Особенностью ААС методики [102] является отгонка германия в виде тетрафторида и использование автоклавного вскрытия для реализации процесса отгонки матрицы. В качестве фторсодержащего реагента использовали XeF_2 . Навески образцов помещали в лунки фторопластового контейнера, который размещали в аналитическом автоклаве (фторопластовый реактор, заключенный в стальной корпус). На дно автоклава помещали избыток твердого XeF_2 . В один и тот же автоклав помещали контейнеры с пробами, без проб, с образцами сравнения. Автоклав выдерживали при температуре 220 °С до полного разложения навесок германия. В работе отмечено, что после обработки 1 г в течение 12 ч в концентрате остается $\sim 10^{-4}$ % мас германия. После отгонки матрицы концентраты представляли собой сухие остатки примесей, которые растворяли в воде и помещали в атомизатор. В работе отмечено влияние оставшегося германия на аналитический сигнал Ga и предложена дополнительная автоклавная обработка в течение 6 ч для получения количественных результатов. Авторы доказали, что переход реагентов из жидкой фазы в газовую в условиях автоклава характеризуется высокой степенью чистоты газовой фазы, снижая требования к чистоте исходных реагентов. Для микропримесей Al, Ga и Li ПО составляют $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-11}$ % мас для навески 1 г.

В работе [106] представлена методика ААС ЭТА анализа высокочистого германия, диоксида и тетрахлорида германия. Основу удаляли при нагревании, из металлического Ge или GeO_2 после растворения в смесях кислот HCl и HNO_3 . Методика позволяет определять содержание 18 примесей (Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, I, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn и Te) в указанных объектах. В германии и его оксиде ПО примесей находятся в интервале значений от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Атомно-эмиссионные методики с концентрированием примесей различными способами более распространены в аналитической практике. В работах

[43, 91, 107-109] германий отгоняют в виде GeCl_4 при нагревании в открытой системе (в боксе под ИК-лампой, на водяной бане). В работах [110, 111] примеси концентрируют в кратерах графитовых электродов в условиях автоклава отгонкой германия в виде GeCl_4 . В работе [112] используют реакцию фторирования в автоклаве.

В методиках [91, 108, 109] регистрацию спектров проводили в ДПТ с угольными электродами, примеси концентрировали на графитовом порошке. В работе [108] определяют только As с ПО от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас в Ge, GeO_2 , GeCl_4 . В [109] в германии и его оксиде определяют содержание Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ta, Ti. Для улучшения метрологических характеристик предложено вводить NaCl в графитовый порошок. ПО примесей лежат в интервале значений от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Наиболее информативная методика представлена в [91], по ней определяют 31 примесный элемент: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn и Zr. ПО аналитов составляют $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

В работах [43, 107] отгонку GeCl_4 в открытой системе комбинировали с АЭС ИСП методом анализа. В [107] полученные концентраты после удаления GeCl_4 нагреванием под ИК-лампой анализировали методами АЭС ИСП и АЭС ИСП с ЭТИ. Пределы обнаружения 25 аналитов: Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V и Zn составляли $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % мас с использованием методики АЭС ИСП; в методике АЭС ИСП с ЭТИ – от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас. В серии методик [43] присутствует методика, в которой навески германия или его оксида растворяли в аналитическом автоклаве в смеси кислот HCl и HNO_3 и проводили отгонку GeCl_4 при нагревании в тефлоновых стаканах. Полученные концентраты анализировали методами АЭС ИСП и МС ИСП, при расчете концентраций использовали внутренний стандарт (In). Примеси Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V и Zn определяли методом АЭС ИСП. Примесные элементы Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V,

W, Y, Yb, Zn и Zr определяли методом МС ИСП. ПО анализов составляли от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

Примечательными являются работы по анализу германия [110] и диоксида германия [111], в которых концентрирование определяемых элементов происходит в кратере графитовых электродов. Анализ в методиках выполняли методом АЭС ДПТ. Графитовые электроды с навесками образцов помещали в фторопластовый реактор, на его дно устанавливали емкость с кислотами (для германия $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, для его оксида HCl). Загруженный фторопластовый реактор герметизировали в стальном корпусе и нагревали в сушильном шкафу при температуре 200-220 °С в течение 3-6 ч. Элементы-примеси концентрировались в нижней части электродов, поэтому перед регистрацией спектров верхнюю часть электродов удаляли. Пределы обнаружения Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni и Pb в высокочистом германии составили от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас. В диоксиде германия ПО Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni и Pb находятся в интервале значений от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

В работе [112] методами АЭС ДПТ и АЭС ИСП анализировали концентраты примесных элементов, полученных отгонкой матрицы, в том числе диоксиде германия. Концентрирование примесных элементов проводили отгонкой матрицы при фторировании проб парами XeF_2 в условиях автоклава. Навески помещали в лунки фторопластового контейнера и устанавливали его в аналитический автоклав, на дне которого находился XeF_2 . Автоклав нагревали до температуры 200-220 °С. Список определяемых элементов и их ПО в работе не приводится.

В работе [113] метод АЭС с возбуждением в дуге переменного тока применяли для анализа концентратов, полученных после отгонки германия в виде тетраиодида и моносulfида германия. Концентрирование примесей основано на взаимодействии металла с йодом или серой в запаянных кварцевых ампулах в присутствии коллектора, которым служил угольный порошок, и последующей отгонке тетраиодида и моносulfида без предварительного вскрытия ампул. При сульфидировании 200-400 мг германия, 90-180 мг очищенной серы и 20 мг графитового порошка нагревали в муфельной печи при температуре 620 °С в

течение 4 ч. Отгонку образовавшегося GeS проводили в тех же ампулах, помещенных в горизонтальную трубчатую печь, при температуре 650 °С в течение 6 ч. В холодном конце ампулы, выступающем из печи, концентрировался GeS. В работе [113] приведены ПО некоторых аналитов (Co, Cr, Mn, Ni) от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас с указанием, что список определяемых элементов может быть расширен за счет элементов, которые образуют сульфиды с низкой упругостью пара или термически неустойчивы. Процедура йодирования германия описана в [114]. Образец массой 200-400 мг со стехиометрическим количеством йода и 20 мг графитового порошка помещали в стеклянные трубки и нагревали в цилиндрической вертикальной печи при температуре 200-220 °С в течение 2 ч, далее температуру повышали до 300-350 °С. Авторами особо отмечено, что продолжительность йодирования не зависит от величины навески и величины поверхности, а зависит только от температуры: при 300 °С она составляет около 10 ч, а при 350 °С – 5-6 ч. Трубки изгибали под углом $\sim 90^\circ$, концы трубок и место изгиба нагревали до 290-300 °С. При этом пары GeI₄ конденсировались в холодных частях. Авторы показали, что Cd, Co, Cr, In, Mn, Ni, Pb и Tl практически полностью отделяются от GeI₄. Указана возможность расширения списка аналитов за счет щелочных, щелочноземельных элементов, Ag, Au, Cu, элементов, у которых йодиды имеют меньшую упругость пара, чем GeI₄, и термически неустойчивых.

Для снижения ПО аналитов при анализе германия высокой чистоты применяют масс-спектрометрический метод анализа в сочетании с предварительным концентрированием. Предварительное концентрирование выполняют отгонкой германия после химического превращения различными способами. Так, в работе [115] использовали наиболее простую методику отгонки: навеску диоксида германия растворяли в смеси HCl и HNO₃ (5:1), добавляли разбавленную HCl (1:1) и упаривали на плитке досуха. Затем концентрат примесей переводили в раствор и анализировали методом МС ИСП. Определяли As, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, W и Zn с пределами обнаружения от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. С помощью метода АЭС ИСП определяли Ca, Na и S, их ПО находятся в интервале значений $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-3}$ % мас. Содержание Fe определяли методом ААС ЭТА с

пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. Таким образом, авторами для определения 16 аналитов используется одноэлементный и два многоэлементных высокочувствительных метода.

В уже упомянутой ранее работе [43] авторами разработана методика МС ИСП анализа с предварительным концентрированием определяемых элементов. Германий отгоняют в виде тетрахлорида одновременно с разложением навески образца в условиях автоклава при резистивном нагреве. Нагрев осуществляли в 5 стадий при температурах 160-240 °С в течение 3 ч. В качестве внутреннего стандарта использовали In. Пределы обнаружения Ag, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mn, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, W, Y, Yb и Zn составляют от $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас.

Похожая процедура отгонки матрицы в условиях автоклава, но при микроволновом нагреве, разработана в [116]. Навеску германия помещали в тефлоновый стакан на подставке, который устанавливался в автоклав, на дно наливали смесь кислот HCl и HNO₃ (3:1). Для того чтобы избежать образования оксида германия, в смесь добавляли 500 мкл воды. Подготовленный автоклав подвергали микроволновой обработке в течение 90 мин, из которых 60 мин выдерживали при давлении 80 psi (~550 кПа). Полученные концентраты анализировали методом МС ИСП с использованием реакционно-столкновительной ячейки. Авторы использовали NH₃ в качестве реакционного газа. Для получения количественных результатов применяли внутренний стандарт – Y. ПО составляют от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn.

В работах [117-120] коллективом авторов разработаны методики количественного анализа германия методом МС ИСП. Примечательным является способ отгонки германия в сконструированной установке: кварцевая чашка с навеской германия устанавливалась в кварцевый реактор, который нагревался до температуры 120 °С (или 230 °С). Сухой газообразный хлор, полученный *in situ* из реакции MnO₂ с концентрированной HCl при нагревании, подавали в кварцевый реактор с образцом германия. Хлор осушали пропусканием через две (или три) емкости с концентрированной H₂SO₄. Таким образом, подаваемый хлор

реагировал с верхним слоем германия и при этом образовывался летучий тетрахлорид, который немедленно переносился в емкость с раствором NaOH (20 % мас.). Транспорт хлора и продуктов реакции осуществляли аргоном. Продолжительность отгонки зависела от навески образца (0,2-10 г), температуры отгонки и составляла от 3 до 5,5 ч. Полученный концентрат растворяли в смеси кислот HCl и HNO₃, в качестве внутреннего стандарта добавляли Rh. В работах [117, 118] отгонку выполняли при 120 °C и определяли методом МС ИСП 36 и 50 аналитов соответственно; As и Fe определяли методом ААС ЭТА. Для определения Ag, Ga, Sb и Sr в [118] также использовали метод ААС ЭТА. ПО аналитов достигали $n \cdot 10^{-9}$ % мас. В [119, 120] германий нагревали до 230 °C и определяли 47 аналитов методом МС ИСП; Ag, Ga, Fe, Sb и Sr определяли методом ААС ЭТА. Пределы обнаружения аналитов достигали $n \cdot 10^{-10}$ % мас при отгонке навески германия 10 г [120]. Из данной серии работ видно, что с увеличением температуры отгонки с 120 °C до 230 °C происходит увеличение потерь аналитов, так в работах [119, 120] не определяют В, Se, Sn, Hg, Tl.

Аналогичный способ отгонки германия применяли в работе [99], в которой методом ААС ЭТА определяли содержание Cr, Cu, Fe, Ni и Pb. Отгонку проводили в виде GeCl₄ по описанной выше схеме (0,2 г образца обрабатывали хлором при температуре 120 °C в течение 3 ч). Оптимизированы температурные программы ЭТА, изучены кривые пиролиза в присутствии модификатора Pd+Mg и без него. ПО аналитов находились на уровне $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

В литературе существуют работы, посвященные анализу германия нейтронно-активационным методом (НАА) без отделения высокоактивирующейся основы [121-123] и с предварительным концентрированием [124-126] определяемых элементов. В настоящее время метод НАА является труднодоступным, кроме того, выполнение анализа методом НАА занимает длительное время, например, облучение в течение 100 ч и выдерживание после облучения до полного спада активности радиоизотопа ~130 сут. Поэтому в диссертационной работе методики с использованием метода НАА подробно рассматривать не будем.

1.4. Выводы из литературного обзора

1. Получение высокочистого германия, его оксида и материалов на их основе – это комплексный и трудоемкий процесс, который требует аналитического контроля на каждом этапе производства. Развитие методов анализа раскрывает новые возможности для контроля чистоты германия и его оксида, способствуя совершенствованию методов глубокой очистки веществ.

2. Область применения материалов на основе высокочистого германия и его оксида во многом определяется степенью чистоты исходных веществ, которая влияет на качество материалов и изменяет их свойства (электропроводимость, радиационная стойкость и др.). Уменьшение содержания примесных элементов открывает новые свойства германия и расширяет возможности применения уже известных функциональных материалов на основе высокочистого германия.

3. Опубликованные работы описывают разнообразные варианты проведения обзорного анализа германия и его оксида, выполняемые спектральными методами. Методики характеризуются разными возможностями, включающими список определяемых элементов и их пределы обнаружения. Выбор методики КХА зависит от поставленной задачи и имеющегося оборудования.

4. Наиболее информативными инструментальными методиками анализа являются ИМС методики. В металлическом германии возможно определение до 73 элементов-примесей, в диоксиде германия и эпитаксиальных слоях германия до 70. Самые низкие ПО аналитов достигнуты с использованием МС ИСП метода ($n \cdot 10^{-9}$ % мас.), при общем количестве определяемых примесей – 56. Большинство методик создано во второй половине XX века, поэтому разработаны для АЭС метода с возбуждением спектров в ДПТ. Рассмотренные методики направлены на количественное определение распространенных примесей. Определению содержания редкоземельных элементов, металлов платиновой группы, трансурановых элементов и некоторым другим уделяется недостаточно внимания.

5. В методиках МС ИСП анализа способы уменьшения спектральных и неспектральных влияний (ВС и реакционно-столкновительная ячейка) применяются чаще всего для определения единичных аналитов, либо небольшого списка. При этом теряется одно из основных преимуществ МС анализа – многоэлементность (определение до 70 примесей одновременно).

6. Для получения количественных результатов с требуемыми метрологическими характеристиками при проведении многоэлементного анализа целесообразно одновременно применять несколько приемов учета спектральных и неспектральных влияний.

7. Концентрирование примесей позволяет одновременно устранить матричное влияние и добиться снижения ПО аналитов. Наиболее эффективным способом отгонки германия является реакционная отгонка в виде тетрахлорида. Многообещающим способом отгонки германия является отгонка в среде газообразного реагента, т.к. позволяет избежать внесения загрязнений из реактивов. Выполнение отгонки германия в условиях аналитического автоклава при микроволновом нагреве позволяет сократить время пробоподготовки.

8. Наиболее информативной комбинированной методикой является методика МС ИСП анализа (до 58 микропримеси). Концентрирование примесей выполнено упариванием германия из раствора, после растворения навески образца в соляной кислоте в аналитическом автоклаве. Проведенный литературный поиск показал, что чем жестче условия отгонки (выше температура и более длительная обработка), тем больше потерь аналитов. Самые низкие ПО ($n \cdot 10^{-10}$ % мас.) достигнуты при отгонке 10 г германия в проточном реакторе. Необходимость использования значительного количества высокочистого материала является существенным недостатком указанной методики. Более эффективным и экономически выгодным является подбор условий анализа концентрата примесей, способствующих повышению чувствительности определения.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКТИВОВ И ОБОРУДОВАНИЯ

2.1. Химические реактивы и их очистка

В диссертационной работе использовали, полученную на установке Direct Q-3 (Merck, Германия), деионизованную воду с удельным сопротивлением 18 мОм/см; коммерчески доступные кислоты: соляная кислота ос. ч. 20-4 ГОСТ 144261-77 (Сигма Тек, Россия), азотная кислота ос. ч. 27-5 ГОСТ 11125-84 (Азот, Россия), серная кислота ос. ч. 11-5 ГОСТ 14262-78 (Реактив, Россия).

В работе с высокочистыми веществами низких ПО аналитов добиваются предварительным очищением кислот. Для этого использовали установку суббойлерной дистилляции DuoPUR (Milestone, Италия).

При проведении анализа методом АЭС ДПТ использовали:

- электроды графитовые для спектрального анализа марки ЕС-02, диаметром 6 мм, ТУ 1915-005-11250473-99 (Grafі, Россия);
- графитовый порошок, ос. ч. 8-4, ГОСТ 23463-79;
- хлорид натрия для спектрального анализа, х.ч., ТУ6-09-1252-76 (Реахим, Россия).

При проведении экспериментов применяли стандартные растворы:

- многоэлементные стандартные растворы МЭС (Скат, Россия):
 МЭС 1: Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn – 50 мг/л, Li – 10 мг/л;
 МЭС 2: B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Ti, V – 50 мг/л;
 МЭС 3: As, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te – 50 мг/л, Ba, Sr – 20 мг/л,
 Ag, Au, Be – 10 мг/л, Hg – 5 мг/л;
 МЭС 4: Hf, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zn – 50 мг/л;
 МЭС 5: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y – 50 мг/л,
 Yb – 25,0 мг/л;
- многоэлементный раствор «7500 Series PA Tuning 1» (Inorganic Ventures, США): As, Be, Cd, Zn – 20 мг/л; Mg, Ni, Pb – 10 мг/л; Al, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, In, Li, Lu, Mn, Na, Sc, Sr, Th, Tl, U, V – 5 мг/л; Y, Yb – 2,5 мг/л;

- одноэлементные растворы ионов: Cs (МСО1060:2004), Pd (ГСО 8432-2003), Pt (ГСО 8431-2003), Rh (ГСО 8793-2006), Ru (ГСО 8856-2007), I (ГСО 7104-94), Ir (ICP Standard) и SO_4^{2-} (ГСО 7253-96);
- одноэлементные растворы Dy и Gd с концентрацией 10 мг/л;
- одноэлементные растворы Bi, In, Re и Se с концентрацией 5 и 0,5 мг/л.

Для обеспечения работы спектрометров использовали коммерчески доступные газы: аргон высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94, ООО «ПРОМГАЗ»), гелий марки А (ТУ 0271-135-31323949-2005 с изм. 1-5, ООО «Салют»).

2.2. Химическая посуда и вспомогательное оборудование

Для взятия навесок образцов использовали аналитические весы (Shimadzu, Япония). Все работы по приготовлению растворов, подготовки посуды к экспериментам, отгонку в твердотельном термостате и проточном реакторе проводили в вытяжных шкафах. Для упаривания растворов под ИК-лампой использовали боксы из оргстекла, подключенные к вытяжной вентиляции с очисткой воздуха через фильтр «ткань Петрянова».

Одноканальные дозаторы (Ленпипет, Россия) переменного объема (10-100 мкл, 100-1000 мкл, 1,00-5,00 мл) применяли для дозирования, приготовления градуировочных и анализируемых растворов. Для этого использовали полипропиленовые наконечники. Все растворы готовили в одноразовых полипропиленовых пробирках с винтовыми крышками на 10, 15 и 50 мл

Металлический германий растворяли в одноразовых сцинтилляционных флаконах (20 мл) из полиэтилена высокой плотности, а диоксид германия в многоразовых фторопластовых стаканах с крышками (10 мл).

Для проведения отгонки матрицы использовали многоразовую посуду:

- кварцевые реакторы для отгонки в проточном реакторе;
- кварцевые чашки объемом ~2 мл с полусферическим дном;
- фторопластовые чашки с полусферическим дном для упаривания растворов, объемом ~3 мл;
- стандартные контрольный и рабочий автоклавы НР-500 (ХР-1500) для микроволновой системы разложения проб Mars 5.

Перед экспериментами многоразовую посуду тщательно подготавливали путем механической очистки с моющими средствами, и многократным кипячением в смесях ос. ч. кислот, деионизованной воде. Вкладыши автоклавов очищали от поверхностных загрязнений и проводили последовательную микроволновую обработку (выдерживание при 120 °С в течение 15 мин) со смесью кислот и деионизованной водой.

Чистая многоразовая посуда хранилась в герметичных боксах из оргстекла.

2.3. Основное оборудование

Для выполнения работ методом атомно-эмиссионной спектроскопии использовали два источника возбуждения спектров: дугу постоянного тока (АЭС ДПТ) и индуктивно связанную плазму (АЭС ИСП).

АЭС ДПТ установка

Анализ образцов методом АЭС ДПТ проводили на спектральной установке, в которую входит спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) с дифракционной решеткой 900 штр/мм и генератор электрического дугового разряда «Fireball FB-25» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия). Для регистрации спектров образцов спектрограф оснащен 8-кристальной фотодиодной линейкой плоской сборки – многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК «Оптоэлектроника», Россия) [127]. Для анализа методом АЭС ДПТ использовали графитовые электроды (диаметром 6 мм) заточенные на:

- усеченный конус – катод;
- кратер, глубиной 4 мм, $d = 4$ мм – анод.

Анализируемый образец помещается в кратер электрода. Постоянный ток от генератора подается на графитовые электроды, между которыми образуется дуговой разряд. Спектр, полученный после разложения электромагнитного излучения дифракционной решеткой, регистрируется МАЭС.

Спектрограф с МАЭС позволяет проводить одновременную регистрацию всего диапазона длин волн спектральных линий, не увеличивая время регистрации и навеску образца.

Генератор FB-25 управляется компьютерной программой «Duga25». Управление спектрографом и обработка спектров осуществлялась программным обеспечением «Атом», которое позволяет проводить автоматические расчеты и построение градуировочных функций, определение статистических характеристик получаемых значений и т.д.

Рабочие параметры установки приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Основные параметры генератора FB-25 и спектрографа PGS-2

Параметр	Рабочий диапазон
Сила тока	13,5 А
Напряжение	220 В
Время регистрации	22 сек
Рабочий диапазон длин волн спектральных линий	205-344 нм

АЭС ИСП спектрометр

Анализ образцов методом АЭС ИСП проводили на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой iCap-6500 Duo (Thermo Scientific, США). Растворы анализируемых образцов вводили через стандартную распылительную систему, которая состоит из:

- встроенного в корпус спектрометра перистальтического насоса;
- пневматического концентрического распылителя SeaSpray производительностью 2 мл/мин (Glass Expansion, Австралия) из боросиликатного стекла;
- циклонной распылительной камеры Tracey (Glass Expansion, Австралия) из боросиликатного стекла;
- стеклянного инжектора с внутренним диаметром 2 мм (Glass Expansion, Австралия);
- стеклянной горелки (Glass Expansion, Австралия).

При выполнении инструментальной методики, т.е. когда в ИСП подаются высокосолевыми растворами использовали увлажнитель аргона (Glass Expansion, Австралия).

С помощью перистальтического насоса анализируемый раствор подается в пневматический распылитель, где распылительным потоком аргона

производится аэрозоль. Скорость потока аргона задается давлением на входе в распылитель. Аэрозоль попадает в циклонную камеру для удаления крупных капель. Далее аэрозоль потоком аргона через инжектор переносится в ИСП.

В плазме капли аэрозоля испаряются, вещество атомизируется, происходит возбуждение атомов и ионов, испускающие электромагнитное излучение, которое разлагается в спектр и регистрируется твердотельным детектором. Метод АЭС ИСП характеризуется стабильностью разряда во времени и динамическим диапазоном АС до 6 порядков величины [57].

Спектрометр управляется программным обеспечением iTEVA, которое позволяет проводить обработку полученных спектров, вычислять и строить градуировочные функции, использовать внутренний стандарт, оценивать статистические характеристики измеряемых величин и др. Для регистрации спектров использовали параметры спектрометра, рекомендованные производителем и приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Рабочие параметры спектрометра iCap-6500 Duo

Параметр	Значение
Мощность высокочастотного генератора	1150 Вт
Диапазон длин волн спектральных линий	166-238 нм (1 щель) 195-847 нм (2 щель)
Детектор регистрации спектра	твердотельный, CID
Давление Ar для продувки	0,65 МПа
Режим наблюдения плазмы	Аксиальный
Режим анализа	Точность
Скорость вспомогательного потока Ar	0,5 л/мин
Скорость распылительного потока Ar	0,7 л/мин
Скорость охлаждающего потока Ar	12 л/мин
Скорость подачи раствора при промывке	3 мл/мин
Скорость подачи раствора при анализе	1,5 мл/мин
Время промывки	15 с
Продолжительность регистрации сигнала	1 щель – 15 с 2 щель – 5 с

При регистрации плазму наблюдали аксиально, так как при этом интенсивность аналитических сигналов большинства элементов выше чем при радиальном режиме [128, 129].

МС ИСП спектрометр

Анализ образцов методом масс-спектрометрии проводили на квадрупольном масс-спектрометре с ИСП iCap-Qc (Thermo Fisher Scientific, США). Для ввода анализируемых растворов в ИСП использовали распылительную систему, аналогичную применяемой в АЭС ИСП спектрометре. Однако, в масс-спектрометре используют другой тип распылителя – MicroFlow (Elemental Scientific, США) и производительностью 0,4 мл/мин; инжектор большего диаметра 2,5 мм (Glass Expansion, Австралия); а распылительную камеру охлаждают.

Пневматическая система подачи растворов работает так же, как в АЭС ИСП спектрометре. В центральном канале факела ИСП аэрозоль пробы высушивается, испаряется, элементы атомизируются и ионизируются. Из аналитической зоны происходит отбор представительной части плазмы с помощью плазмо-вакуумного интерфейса в ионную оптику [130].

Интерфейс состоит из двух соосных никелевых полых конусов – наружного сэмплера и внутреннего скиммера, направленных остриями в сторону плазмы. Сэмплер и скиммер имеют апертуры диаметром 0,4-1,2 мм. Экстракция плазмы происходит за счет разницы давлений – атмосферным (10^5 Па), окружающим ИСП, и пониженным в интерфейсе (130-500 Па), ионной оптике (10^{-1} - 10^{-2} Па) и анализаторе (10^{-3} - 10^{-4} Па) [131].

Аргон является главным источником положительных однозарядных ионов и электронов; плазмообразующий вклад растворителей, матрицы и примесных элементов существенно меньше. В интерфейсе газовый поток охлаждается, расширяется, сокращая количество частиц, которые проходят через апертуру скиммера; таким образом, в ионную оптику попадает около 1 % частиц от общего количества экстрагированных в интерфейс из горелки [132]. После интерфейса газовый поток содержит значительно меньше аргона, но сохраняет свою химическую представительность. На выходе из интерфейса плазменная струя теряет большинство электронов и некоторую часть ионов и нейтральных частиц. К ионной оптике продолжают движение положительно заряженные ионы, нейтральные частицы и фотоны.

Назначение ионной оптики заключается в управлении движением исследуемых частиц от интерфейса к анализатору. Ионная оптика состоит из ряда ионных линз, представляющих металлические диски с отверстиями или полые цилиндры. Как правило, ионная оптика начинается с электростатического ионного экстрактора (соосно расположенный после скиммера металлический цилиндр). Экстрактор, имеющий повышенный отрицательный потенциал, передает положительным ионам ускоряющий импульс, направленный в сторону анализатора, таким образом отсеивая электроны и отрицательные ионы [133].

Далее располагается отклоняющая линза, предназначенная для защиты ионного детектора от яркого свечения плазмы и остаточного массопереноса, который может загрязнять ионную оптику. Остальные линзы ионной оптики обеспечивают перенос ионов, коррекцию их траекторий (фокусирование) и энергий [134].

После прохождения ионной оптики через дифференциальную апертуру ионы фокусируются и переносятся в масс-анализатор (масс-фильтр, квадруполь) путем понижения давления до 10^{-3} - 10^{-4} Па. В анализаторе происходит разделение ионов по соотношению массы к заряду. Ионы попадают на вторичный электронный умножитель, в котором происходит подсчет ионов (импульсный режим) и/или измерение генерируемого ионами тока (аналоговый режим) [132]. Умножителем генерируется электрический сигнал, пропорциональный интенсивности ионного тока.

Одной из проблем применения квадрупольных МС ИСП спектрометров является наличие спектральных интерференций, обусловленных образованием в плазме ионов аргона, компонентов растворителей и матрицы анализируемого образца, двух- и трехзарядных ионов. Эти ионы в плазме и при прохождении интерфейса в результате плазмохимических реакций образуют полиатомные ионы с массами, близкими к массам аналитических изотопов. Разрешение квадрупольного анализатора недостаточно для разделения мешающих ионов и ионов аналитов. Для их удаления применяют системы, основанные на ионно-молекулярном взаимодействии, – реакционно-столкновительные ячейки. Эти ячейки

представляют собой мультипольные ионные проводники (4, 6 или 8 стержней), расположенные между интерфейсом и масс-анализатором. На стержни подается радиочастотное напряжение, в пространство между стержнями подается газ или смесь газов. При подаче инертного газа (обычно He) реализуется столкновительный режим работы ячейки. В случае подачи реакционноспособных газов (H_2 , O_2) происходят ион-молекулярные реакции, приводящие к изменению массы или заряда полиатомного иона – реакционная ячейка. Для обоих вариантов можно применить KED-режим, который использует различие в кинетической энергии ионов-аналитов и мешающих полиатомных ионов, так как полиатомные ионы имеют больший физический размер, чем моноатомные ионы той же массы [135]. Реализуется это установкой на выходе из ячейки энергетического барьера, отсеивающего ионы, энергия которых меньше потенциала барьера [136]. Оптимизацией условий работы ячейки (скорость потока газа через ячейку, потенциал ячейки) можно существенно сократить количество полиатомных ионов, попадающих на масс-анализатор. В стандартном режиме (STD) работы масс-спектрометра ионный пучок проходит через ячейку без препятствий.

Программное обеспечение Qtegra управляет спектрометром и позволяет проводить обработку регистрируемых данных: вычислять и строить градуировочные функции, использовать метод ВС, оценивать статистические характеристики измеряемых величин и т.п. Для регистрации использовали параметры спектрометра приведенные в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Основные параметры спектрометра iCap-Qc

Параметр	Значение
Мощность высокочастотного генератора	1500 Вт
Режимы работы спектрометра	Стандартный – STD Разделения ионов по кинетической энергии – KED
Диапазон регистрируемых масс, а.е.м.	4-290
Детектор регистрации спектра	Квадрупольный
Давление Ar для продувки	0,65 МПа
Скорость вспомогательного потока Ar	0,8 л/мин
Скорость распыляющего потока Ar	1,2 л/мин

Продолжение Т а б л и ц ы 3

Скорость плазмообразующего потока Ar	14 л/мин
Скорость подачи раствора при промывке	0,8 мл/мин
Скорость подачи раствора при анализе	0,4 мл/мин
Время промывки	30 с
Продолжительность регистрации сигнала изотопа	0,01 сек, 3 скана
Глубина плазмоотбора	5 мм
Напряжение на экстракторе	-14,8 В
Напряжение на фокусирующей линзе	-17,4 В
Напряжение на входе в квадруполь	-18 В

Микроволновая система пробоподготовки

Отгонку матрицы проводили в микроволновой системе пробоподготовки Mars 5 (SEM, США). Система позволяет одновременно использовать 14 автоклавов HP-500 (материал вкладыша – полимер Teflon-PFA). Загрузку автоклавов и работы с ними проводили согласно инструкции по эксплуатации. Основные параметры работы микроволновой системы пробоподготовки приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Основные параметры микроволновой системы Mars 5

Параметр	Значение
Мощность	800 Вт
Контроль процесса по параметру	Температура/давление
Автоклав HP-500 Plus:	
Максимальная температура	210 °С
Максимальное давление	24 атм. (350 psi)
Объем сосуда	100 мл

Твердотельный термостат

Для растворения навесок образцов и последующего удаления матрицы образца упариванием применяли твердотельный термостат Dry Block Heater 2 (Ика, Германия) с двумя алюминиевыми термоблоками DB 2.2 (Ика, Германия). Термостат в такой комплектации позволяет проводить пробоподготовку до 10 образцов одновременно. Основные параметры термостата приведены в табл. 5.

Основные параметры твердотельного термостата Dry Block Heater 2

Параметр	Рабочий диапазон
Диапазон температур	20-120 °С
Стабильность температуры при 60 °С	± 0,4
Количество алюминиевых блоков	2 шт.
Размер нагревательной пластины	96-152 мм
Мощность нагрева	250 Вт

Установка для отгонки германия под действием газообразного Cl₂ – проточный реактор

Для снижения ПО аналитов и устранения мешающего влияния германия реализовывали отгонку германия в токе газообразного хлора при нагревании. Для этого получали хлор путем электролиза соляной кислоты марки ос. ч. Полученный хлор пропускали через серную кислоту марки ос. ч. для удаления паров воды и подавали в кварцевый реактор, в который помещали кварцевые чашки с навесками металлического германия и контрольным опытом. Реактор с чашками устанавливали в трубчатую печь для нагревания. Печь управлялась симисторным регулятором напряжения. Подробная схема установки приведена на рис. 1.

Газообразный хлор получали в электролизере с инертными графитовыми электродами с разделением прикатодного и прианодного пространства. В качестве разделительной мембраны использовали слой фторопластовых шариков. Рабочие параметры электролизера приведены в табл.6.

Рабочие параметры электролизера

Параметр	Рабочий диапазон
Электроды	Графитовые
Вместимость электролизера	250 мл
Напряжение	11 В
Сила тока	5,1 А
Скорость газообразного Cl ₂	25-30 мл/мин

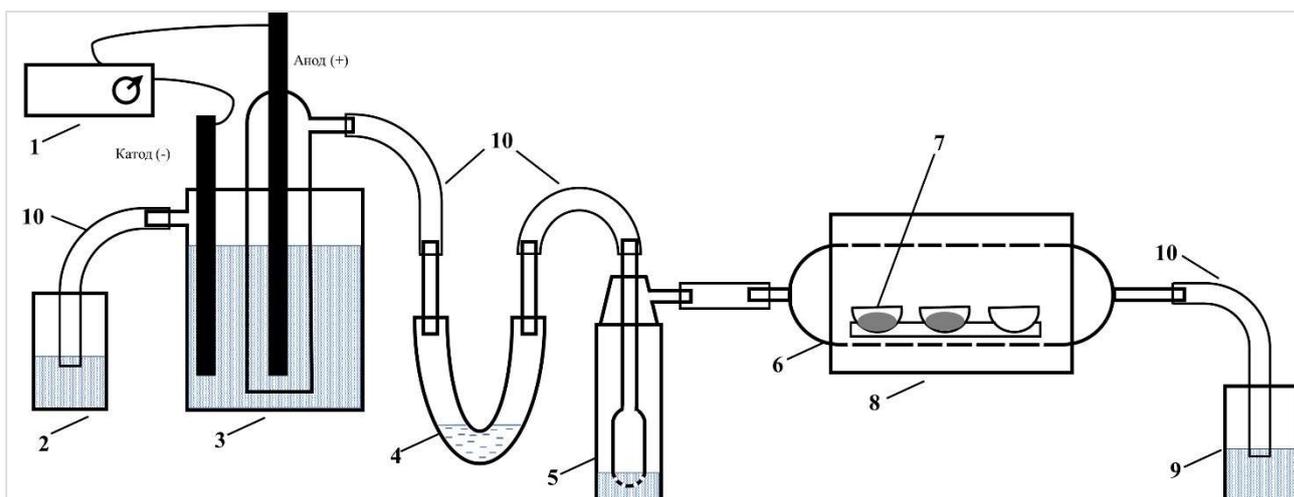


Рис. 1. Схема установки для отгонки германия под действием газообразного хлора.

- 1 – блок питания постоянного тока;
 2 – емкость с дистиллированной водой для поглощения образовавшегося H_2 ;
 3 – электролизер; 4 – трубка U-образная с H_2SO_4 ; 5 – склянка Дрекселя с H_2SO_4 ;
 6 – кварцевый реактор; 7 – кварцевые чашки с образцами германия и контрольным опытом;
 8 – печь трубчатая; 9 – емкость для поглощения продуктов реакции с 20 % $NaOH$;
 10 – соединительные силиконовые трубки.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА

В результате проведенных исследований были разработаны методики КХА высокочистого германия и его оксида без предварительного концентрирования примесей. Методики анализа созданы для методов АЭС ИСП и МС ИСП. Возможности МС ИСП методики расширены применением реакционно-столкновительной ячейки. Инструментальная АЭС ИСП методика анализа разработана для определения 25 элементов. МС ИСП методика разработана для определения 54 элементов-примесей и характеристики материала чистотой до 5N4.

3.1. Разработка методики АЭС ИСП анализа германия и его оксида

Методику АЭС ИСП анализа разрабатывали для определения в германии и его оксиде нераспространенных примесей: редкоземельных элементов (РЗЭ, кроме Рm), металлов платиновой группы (МППГ, кроме Os), I, S, Th, Tl и U. Список примесей обусловлен наличием инструментальной методики АЭС ИСП анализа [42], в которой использовался аналогичный АЭС ИСП спектрометр. В методике определяют 38 распространенных примесей и несколько нераспространенных – La, Pd, Pt и Y.

Чтобы высокочистые вещества соответствовали максимальным требованиям, необходимо определять практически все элементы Периодической системы [137] с обеспечением их минимальных ПО. Низких ПО в анализе высокочистых веществ без предварительного концентрирования примесей достигают увеличением навески анализируемого образца. Однако, влияние матричного компонента также возрастает.

Влияние матрицы выраженное в несектральных интерференциях заключается в изменении свойств анализируемого раствора (вязкость, плотность и др.), что проявляется в распределении капель аэрозоля по размерам и его транспорте в плазму [138]; влиянии на электронную плотность, распределение электронов и другие параметры, определяющие электро- и теплопроводность, вязкость плазмы [46]. Для компенсации такого влияния используют адекватные образцы сравнения, метод ВС, метод добавок [139].

Матричное влияние, выраженное в спектральных интерференциях, проявляется в наложениях молекулярных полос или спектральных линий элементов друг на друга. С увеличением концентрации матрицы могут возбуждаться его менее интенсивные линии, имеющие длины волны близкие к определяемым элементам. При этом выбор АЛ элементов затруднен даже с использованием таблиц спектральных линий [140], в которых отражены не все возможные спектральные наложения. Поэтому предварительно исследуют спектр, получаемый от анализируемых растворов, содержащих матрицу, на присутствующие наложения на линии аналитов линий матричного компонента, молекулярных линий и оценивают влияние концентрации матрицы на интенсивности их сигналов.

3.1.1. Выбор аналитических линий

Для построения градуировочных графиков в работе применяли адекватные образцы сравнения – растворы, моделирующие состав анализируемых по содержанию растворителей и матрицы. Увеличение содержания матричного компонента может вызывать в том числе снижение интенсивности сигналов аналитов, что в свою очередь приводит к повышению их ПО. Поэтому выбор АЛ становится важным этапом при разработке методик КХА, особенно при анализе высокочистых веществ. Наиболее низких ПО аналитов достигают, выбором АЛ с максимальной интенсивностью, минимальным уровнем шума, незначительными или отсутствующими спектральными наложениями.

В диссертационной работе специальные эксперименты по выбору оптимальной концентрации германия в растворе не проводили, основываясь на литературных данных, использовали растворы с концентрацией германия 30 г/л [42].

Выбор подходящих АЛ проводили, регистрируя полные спектры раствора германия с добавками примесных элементов (РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U) и без добавок. Оценив влияние германия на интенсивности сигналов и спектральные наложения на спектральные линии, для 26 изученных элементов выбрали 26 линий.

Длины волн выбранных АЛ и их тип представлены в табл. 7.

Аналитические линии элементов для инструментальной АЭС ИСП методики анализа

Эл-т	λ , нм (тип линии)	Эл-т	λ , нм (тип линии)	Эл-т	λ , нм (тип линии)
Ce	404,076 (II)	Lu	261,542 (II)	Sm	360,949 (II)
Dy	353,170 (II)	Nd	406,109 (II)	Tb	350,917 (II)
Er	337,272(II)	Pd	340,458 (I)	Th	283,730 (II)
Eu	381,967 (II)	Pr	417,939 (II)	Tl	351,924 (I)
Gd	342,274 (II)	Pt	224,552 (II)	Tm	384,802 (II)
Ho	345,600 (II)	Rh	343,489 (I)	U	385,958 (II)
I	183,038 (I)	Ru	240,272 (II)	Y	377,433 (II)
Ir	212,681 (II)	S	182,034 (I)	Yb	328,937 (II)
La	379,478 (II)	Sc	361,384 (II)	Sc	361,384 (II)

Примечание: I – атомные линии; II – ионные линии.

3.1.2. Выбор внутреннего стандарта

В работе для учета неспектрального влияния германия кроме адекватных образцов применяли метод ВС. Метод позволяет уменьшить воздействие случайных изменений мощности плазмы, процессов распыления растворов образцов, вызванных присутствием матричного компонента в анализируемых растворах, на сигналы аналитов [61, 64]. Методом ВС учитывается изменение интенсивности АЛ определяемых элементов и снижается погрешность анализа.

Спектральную линию ВС выбирают таким образом, чтобы длина волны и тип линий (атомная или ионная), энергия возбуждения были близки к определяемым элементам [58]. Однако, из-за сложного механизма возбуждения эмиссионного сигнала при выборе ВС необходимо учитывать и экспериментальные данные. Выбирая элемент-ВС, важно принимать во внимание вероятность присутствия его в анализируемых образцах и спектральных наложений на его линии.

Обычно в качестве ВС используют иттрий или скандий [61]. Так как в данной работе определяемыми элементами являются РЗЭ (кроме Pm), МПГ (кроме Os), I, S, Th, Tl и U, то задача по выбору элемента ВС затрудняется. Исходя из перечисленных выше критериев отбора и требований, для коррекции значений концентраций РЗЭ, МПГ и I внутренний стандарт выбирали из линий Ce, а для Th, Tl и U из линий Dy и Gd. Длины волн и энергии возбуждения исследованных линии элементов (примесей и потенциальных ВС) перечислены в Приложении

1. В столбце «сумма энергий» элементов указаны для атомных линий – энергии возбуждения линии, для ионных – сумма энергий возбуждения линий и первых потенциалов ионизации атомов.

При выборе ВС изучали участки спектров на длинах волн потенциальных линий ВС. Для этого в растворы германия (30 г/л) вводили аналиты и одноэлементные растворы Ве, Ду и Gd. В качестве примера на рис. 2 приведены участки спектра на длинах волн 2-х линий Ве.

Как видно из рис. 2а, линия Ве 313,107 нм имеет спектральное наложение линии с длиной волны 313,126 нм, согласно справочным данным линия принадлежит Тм. Спектральные наложения такого рода не наблюдали вблизи линии Ве 234,861 нм (рис. 2б), поэтому линию использовали как ВС при расчете концентраций РЗЭ, МПГ и I. Из-за похожих наложений для Th, Tl и U оказались непригодными линии Ду 340,780, Ду 353,602, Ду 364,540, Gd 336,223 и Gd 342,247 нм.

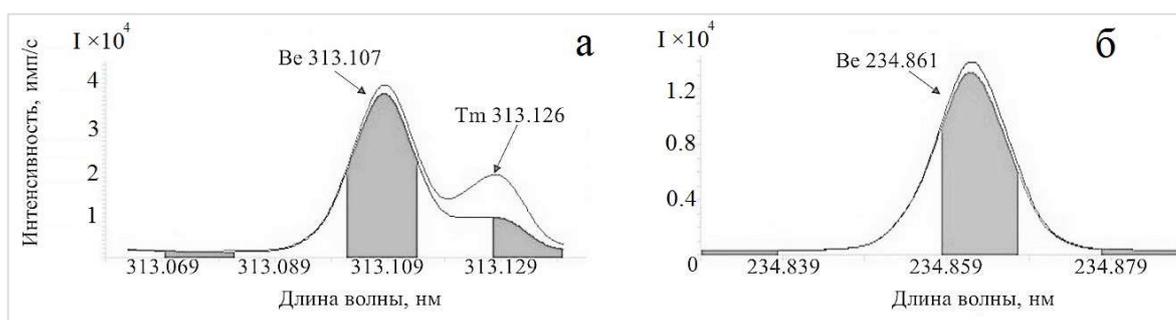


Рис. 2. Участки спектра на длинах волн Ве: а – 313,107 нм; б – 234,861 нм.

Оценку эффективности использования линий (Ве 234,861; Ду 353,170; Ду 400,045; Gd 310,050; Gd 335,047 нм), не имеющих спектральных влияний, провели с помощью эксперимента «введено-найдено». Для этого в растворы германия вводили $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. каждого аналита и регистрировали АС. В растворы с РЗЭ, МПГ и I добавляли Ве таким образом, чтобы его концентрация составляла 0,1 мг/л; в растворы с Th, Tl и U добавляли Ду и Gd до концентрации 0,1 мг/л каждого. На рис. 3 показано сравнение найденных значений концентраций аналитов с использованием ВС и без него. Концентрация примесных элементов представлена в виде процента от значения введенной добавки.

В качестве примера на рис. 3а показано сравнение найденных концентраций РЗЭ, рассчитанные с коррекцией по линии Ве 234,861 нм и без нее. Из рисунка

видно, что при использовании ВС найденная концентрация большинства аналитов становится ближе к 100 %, чем при расчете без использования ВС. Исключением является Gd, в выполненных экспериментах нашли не более 80% от введенной добавки, вероятно, из-за депрессирующего влияния германия. При использовании Ве определяется не более 66 %, заниженное значение можно объяснить непригодностью линии ВС для коррекции концентрации Gd. Таким образом, для количественного определения Gd применение линии Ве 234,861 нм, как ВС, нецелесообразно. Найденные концентрации МПГ и I, аналогично РЗЭ, ближе к введенным с использованием линии Ве 234,861 нм в качестве ВС.

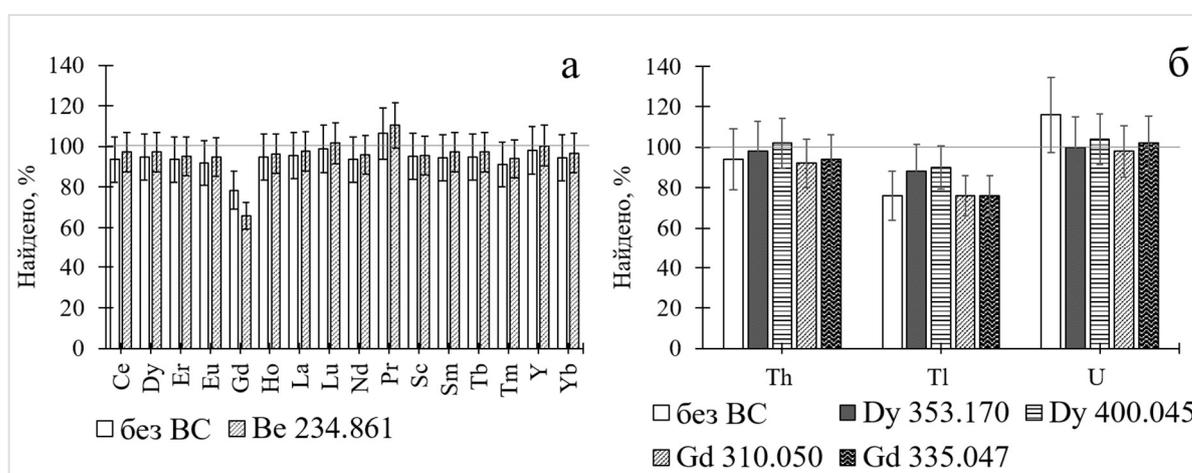


Рис. 3. Сравнение найденных концентраций аналитов, рассчитанных с использованием ВС и без него: а – для РЗЭ; б – для Th, Tl, U.

Сравнение полученных значений концентраций Th, Tl и U при расчете с коррекцией по четырем потенциальным линиям ВС и без нее приведены на рис. 3б. Из рисунка видно, что найденные значения концентраций Th и Tl ближе к введенным с коррекцией по линиям Dy (353,170 и 400,045 нм), для U – по всем рассматриваемым линиям Dy и Gd. Для одновременного определения Th, Tl и U целесообразно использовать линии Dy, в работе коррекцию найденных концентраций аналитов осуществляли по линии Dy 353,170 нм.

Содержание S определяли отдельно от остальных примесей и коррекцию найденных концентраций аналита не проводили, чтобы избежать случайного загрязнения анализируемых растворов при внесении раствора ВС. Кроме того, эксперимент «введено-найденно» показал, что найденные значения концентраций

близки к введенным (93-115 %), следовательно, для определения S можно не менять метод ВС.

3.1.3. Оценка метрологических характеристик методики

Здесь и далее под метрологическими характеристиками будем понимать: пределы обнаружения аналитов и внутрилабораторную прецизионность методики в условиях повторяемости.

Для оценки ПО примесей использовали 3s-критерий: $ПО = 3 \cdot S_{\phi}$, где S_{ϕ} – стандартное квадратичное отклонение концентрации аналита в контрольном опыте. S_{ϕ} рассчитывали из 15-20 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который проводили с использованием диоксида германия чистотой не менее 5N6 через все этапы анализа. Результаты оценки ПО представлены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

Пределы обнаружения инструментальной АЭС ИСП методики анализа, % мас.

Эл-т	ПО	Эл-т	ПО	Эл-т	ПО
Ce	$5 \cdot 10^{-6}$	Lu	$1 \cdot 10^{-6}$	Sm	$9 \cdot 10^{-6}$
Dy	$2 \cdot 10^{-6}$	Nd	$5 \cdot 10^{-6}$	Tb	$1 \cdot 10^{-5}$
Er	$6 \cdot 10^{-6}$	Pd	$6 \cdot 10^{-6}$	Th	$6 \cdot 10^{-6}$
Eu	$2 \cdot 10^{-6}$	Pr	$7 \cdot 10^{-6}$	Tl	$3 \cdot 10^{-5}$
Gd	$1 \cdot 10^{-5}$	Pt	$3 \cdot 10^{-6}$	Tm	$1 \cdot 10^{-5}$
Ho	$1 \cdot 10^{-5}$	Rh	$8 \cdot 10^{-6}$	U	$2 \cdot 10^{-5}$
I	$1 \cdot 10^{-5}$	Ru	$3 \cdot 10^{-6}$	Y	$1 \cdot 10^{-6}$
Ir	$5 \cdot 10^{-6}$	S	$2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$1 \cdot 10^{-6}$
La	$6 \cdot 10^{-6}$	Sc	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-

Правильность разработанной методики проверяли экспериментом «введено-найдено». Для этого в анализируемые растворы с концентрацией германия 30 г/л добавляли известное количество аналитов ($5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ % мас.) из одноэлементных растворов и раствора Tuning 1. Для аналитов с ПО на уровне $(1-2) \cdot 10^{-6}$ % мас. вводили добавку с концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Результаты эксперимента для германия и его оксида представлены в табл. 9.

**Результаты эксперимента «введено-найдено» для инструментальной методики
АЭС ИСП анализа (n=5-9, P=0,95)**

Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r	F_3	F_m	t_3	t_m
Ce	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	4,0	6,4	0,55	2,31
Dy	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07	3,7	3,9	1,79	2,15
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	5,5	6,4	0,56	2,31
Er	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	5,3	6,4	0,97	2,31
Eu	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,10	1,9	3,6	0,81	2,12
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	5,9	6,4	1,05	2,31
Gd	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,22	1,9	6,4	4,35	2,31
Ho	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	5,4	6,4	0,72	2,31
I	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,14	1,7	5,1	1,23	2,23
Ir	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,0	3,9	2,01	2,15
La	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,07	2,4	6,4	0,44	2,31
Lu	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07	3,7	3,9	0,10	2,15
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	5,6	6,4	0,32	2,31
Nd	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,4	6,4	0,77	2,31
Pd	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,8	3,9	1,11	2,15
Pr	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,09	1,2	6,4	1,67	2,31
Pt	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,07	3,3	3,9	1,30	2,15
Rh	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,3	3,9	1,60	2,15
Ru	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,8	3,9	0,15	2,15
S	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,21	2,5	6,4	2,29	2,31
Sc	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07	3,5	3,9	1,79	2,15
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	4,9	6,4	0,88	2,31
Sm	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06	3,1	6,4	0,53	2,31
Tb	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,07	2,6	6,4	0,52	2,31
Th	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,03	3,2	3,6	0,13	2,12
Tl	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,09	3,5	3,6	0,48	2,12
Tm	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,08	1,9	6,4	1,07	2,31
U	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,08	3,3	3,6	0,85	2,12
Y	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07	3,4	3,6	0,74	2,12
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	4,2	6,4	0,10	2,31
Yb	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	0,09	2,6	3,9	1,33	2,15
	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,04	5,3	6,4	0,80	2,31

Примечание. F_3 , F_m – экспериментальные и табличные значения критических точек распределения Фишера [141]; t_3 , t_m – экспериментальные и табличные значения распределения Стьюдента [141].

Из таблицы видно, что результат «найденно» удовлетворительно согласуется со значением «введено» для 25 аналитов (Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Th, Tl, Tm, U, Y и Yb).

Принадлежность найденных и введенных концентраций к одной генеральной совокупности подтвердили сравнением их дисперсий [141]: для 26 аналитов наблюдается отсутствие значимых расхождений ($F_s < F_m$). С помощью критерия Стьюдента ($t_s < t_m$) для 25 аналитов доказали, что средние значения найденных концентраций равны введенным в пределах доверительного интервала. На основании проведенных оценок сделан вывод, что найденная концентрация Gd не совпадает с введенной даже с учетом доверительных интервалов ($t_s > t_m$), поэтому Gd исключили из списка определяемых примесей.

Экспериментальные данные получены в условиях повторяемости. Внутрилабораторная прецизионность (s_r) составила 3-21 %.

Данные выше приведенных экспериментов опубликованы в работе [142].

3.1.4. Аналитический потенциал инструментальной АЭС ИСП методики анализа

В результате проведенных экспериментов разработана инструментальная АЭС ИСП методика анализа высокочистого германия и его оксида для определения нераспространенных примесей. С помощью разработанной методики возможно определение 25 элементов (Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Th, Tl, Tm, U, Y и Yb) с ПО от $1 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 3-21 % [142]. В список аналитов входят редко определяемые технологически важные примеси – Tl, S [27].

Изучение опубликованных работ показало, что вышеперечисленные примеси в германии или его соединениях определяют достаточно редко. В инструментальных АЭС методиках определяют только единичные аналиты, например, определение Eu экстракционно-люминесцентным методом [98], или несколько примесей: Dy, Eu, Gd, Sm, Tl методом АЭС ДДП в работе [41], La, Pd, Pt, Y в методике АЭС ИСП анализа [42]. Поэтому разработанную методику определения РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде сравнили с методиками

из работы [43], где интересующие примеси определяли методом МС с ионизацией в ИСП и искровом источнике. Сравнение метрологических характеристик методик (определяемые элементы и их ПО) представлено в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Сравнение пределов обнаружения разработанной АЭС ИСП методики с опубликованными МС методиками, % мас.

Эл-т	PM	МС ИСП [43]	ИМС [43]	Эл-т	PM	МС ИСП [43]	ИМС [43]
Ce	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Rh	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Dy	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Ru	$3 \cdot 10^{-6}$	–	$1 \cdot 10^{-6}$
Er	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	S	$2 \cdot 10^{-5}$	–	$1 \cdot 10^{-6}$
Eu	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Sc	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ho	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Sm	$9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$
I	$1 \cdot 10^{-5}$	–	$5 \cdot 10^{-6}$	Tb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ir	$5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Th	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$
La	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Tl	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Lu	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Tm	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Nd	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	U	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Pd	$6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Y	$1 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Pr	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Yb	$1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Pt	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$				

Примечание. PM – разработанная методика.

Как видно из табл. 10, разработанная методика позволяет определять тот же набор примесей, что и методика, выполненная редко используемым в настоящее время методом ИМС. По сравнению с ИМС методикой в разработанной нами методике ПО сопоставимы для Ce, Er, La, Nd, Pd, Pr, Rh, Sc, Sm, Th; в 2-10 раз ниже для Dy, Eu, Ir, Lu, Pt, Y, Yb; выше в 2-4 раза для Ho, I, Ru, Tb, Tl, Tm, U. В разработанной методике ПО S в 20 раз выше, чем в [43], но в разработанной методике S определяли в растворе. При сравнении с методикой МС ИСП разработанная методика имеет ПО выше на 1-4 порядка, однако метод МС характеризуется принципиально более низкими ПО. Стоит отметить, что разработанная методика позволяет определять в растворе дополнительно 3 анализа (I, Ru, S).

Таким образом, разработанная инструментальная АЭС ИСП методика является наиболее информативной (по редко определяемым примесям) [142] из

опубликованных в литературе АЭС методик анализа германия и его оксида и сопоставима с методиками, выполненными на более дорогостоящем оборудовании.

Порядок выполнения анализа по разработанной АЭС ИСП методике для определения РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U описан в Приложении 2.

3.2. Разработка МС ИСП методики анализа германия и его оксида

МС ИСП методику анализа разрабатывали для определения в германии и его оксиде элементов 1-16 групп Периодической таблицы.

Метод МС ИСП позволяет одновременно определять в растворах минеральных кислот до 70 элементов в диапазоне концентраций до 9 порядков величины [138]. В то же время при МС ИСП анализе требуется многократное разбавление раствора пробы (в 1000 раз и больше). Таким образом, уменьшаются неспектральные матричные влияния и снижается так называемый эффект «памяти» масс-спектрометра, вызванный осаждением материала пробы в системе ввода, на деталях интерфейса и ионной оптики [138].

Для устранения спектральных интерференций, вызванных плазмообразующим газом, компонентами раствора и матрицы применяли реакционно-столкновительную ячейку, параметры работы ячейки были оптимизированы в ходе исследовательской работы.

3.2.1. Выбор аналитических изотопов

МС ИСП анализ осложняется спектральными наложениями со стороны молекулярных ионов, масс-спектры которых перекрывают спектры аналитов. Их образованию способствует неоднородность плазменного пучка по плотности и температуре [143]. Источниками молекулярных ионов могут быть аргиды ($M\text{Ar}^+$), оксиды, гидриды и компоненты растворителя, матрицы пробы и т.д [138]. Происходит перекрывание сигналов ионов изотопов различных элементов с близкими массами – изобарные интерференции [135]. Таким образом, для анализа необходимо использовать изотопы, свободные от спектральных интерференций. При выборе аналитических изотопов учитывают их распространенность,

так как в отсутствие спектральных интерференций наилучшее отношение сигнал/шум обычно достигается у более распространённых изотопов элемента.

Аналитические изотопы выбирали, регистрируя АС раствора, содержащего 700 мг/л германия, и раствора, с тем же количеством матричного компонента, содержащий 50 нг/мл каждого примесного элемента. По результатам эксперимента, выбрали изотопы для определения 54 элементов (см. Приложение 3). Из-за высокого фонового сигнала, для распространенных примесей Са, К, Р и Si подобрать аналитические изотопы не удалось.

3.2.2. Исследования влияния германия на аналитические сигналы аналитов. Выбор оптимально-компромиссной концентрации германия

Как известно, высокое содержание матричного компонента при МС ИСП анализе ухудшает точность количественного анализа, уменьшение отношения сигнал/шум [144]. Величина эффекта зависит от концентрации матричного компонента, а не от соотношения концентраций матрица/аналит [145]. Высокое содержание матричного элемента в сочетании со снижением скорости испарения растворителя и кулоновского деления капель может привести к изменению эффективности транспорта аналита через систему ввода спектрометра [146].

Как сказано ранее, при анализе высокочистых веществ существует тенденция к увеличению навески образца, подвергаемой анализу, концентрация матричного компонента в анализируемом растворе при этом возрастает. Следовательно, чтобы добиться наиболее низких ПО аналитов, необходимо изучить влияние германия на их АС.

С этой целью в растворы с концентрацией германия от 0 до 2100 мг/л вводили добавки МЭС 1-5 (50 нг/мл). На рис. 4 показаны пределы обнаружения некоторых аналитов, представленные в виде отрицательного логарифма значений ПО (чем выше данная величина, тем ниже ПО) и чувствительность k при различной концентрации германия в анализируемом растворе. Значение k рассчитывали через тангенс угла наклона градуировочного графика, который уменьшается с увеличением матричного эффекта.

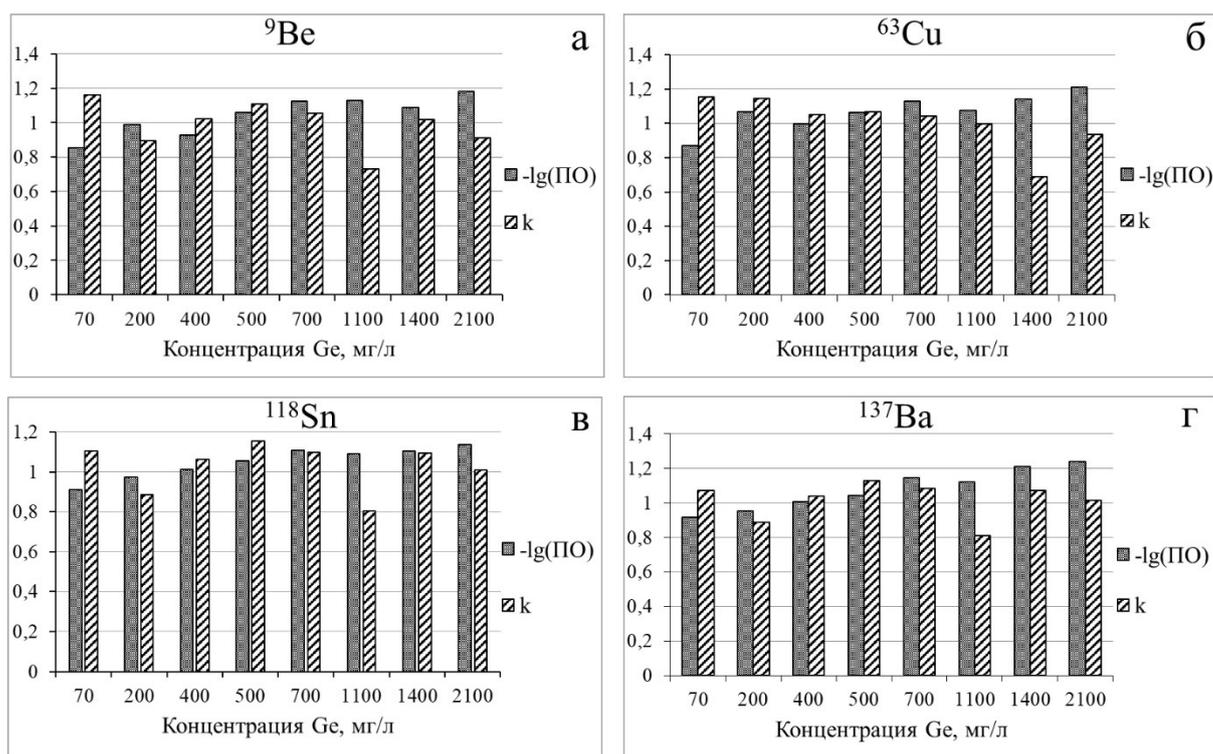


Рис. 4. Зависимость ПО и k от концентрации германия в растворе для некоторых изотопов аналитов: а – ^9Be ; б – ^{63}Cu ; в – ^{118}Sn ; г – ^{137}Ba .

Для выявления изменений величины $-\lg\text{ПО}$ и k нормировали на их значения в отсутствии германия в растворе. Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации германия до 700 мг/л ПО аналитов ожидаемо снижаются, после 700 мг/л ПО снижаются незначительно, поэтому использование растворов с концентрацией германия больше 700 мг/л нерационально. Одновременно происходит уменьшение значения k , при чем у легких аналитов (Be, Cu и др.) более выражено, чем у тяжелых аналитов (Sn, Ba и др.). Так как германий можно отнести к относительно легким элементам, то он вызывает относительно слабое неспектральное влияние.

Проанализировав полученные данные, в качестве оптимально-компромиссной концентрации выбрали 700 мг/л. В целях учета влияния матрицы, как спектрального, так и неспектрального, анализ выполняли методом добавок.

3.2.3. Оценка метрологических характеристик методики

Оценку ПО проводили аналогично процедуре, описанной в разделе 3.1.3., полученные значения приведены в табл. 11.

Пределы обнаружения инструментальной МС ИСП методики анализа, % мас.

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

Оценить ПО примесей Fe и V при выбранных условиях не удалось из-за спектральных интерференций, вызванных наложением полиатомных ионов, например, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$.

Проверку правильности разработанной методики проводили экспериментом «введено-найдено». Образцы с введенными примесями готовили добавлением к пробам аликвот растворов МЭС с известными концентрациями аналитов. Эксперимент проводили при разных концентрациях аналитов (от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ % мас.), что превышает их ПО в ~ 2 -10 раз. У небольшого числа аналитов (Co, Er, Eu, Hf, Lu, Re, Ta, Tb и Tm) добавка была намного выше ПО. Результаты эксперимента приведены в табл. 12.

Результаты эксперимента «введено-найдено» для инструментальной МС ИСП методики (n=3-6, P=0,95)

Эл-т	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	F_s	F_m	t_s	t_m
Ag	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(8,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$	0,12	1,7	9,3	1,49	2,45
Al	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,07	1,5	9,3	0,20	2,45
Au	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,14	1,0	9,3	0,20	2,45
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,05	2,8	9,3	2,14	2,45
B	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$	0,22	1,7	9,3	2,35	2,45
Ba	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	0,09	1,3	19,2	2,62	2,78
	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,15	1,1	9,3	0,86	2,45
Be	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,09	2,1	19,2	2,73	2,78
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,08	3,3	9,3	0,05	2,45
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	0,04	3,5	9,3	2,21	2,45
Bi	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	0,17	1,3	9,3	1,24	2,45
Cd	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	0,14	2,5	19,2	0,08	2,78
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,05	8,4	19,2	1,27	2,78
Ce	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	0,19	2,1	19,2	2,13	2,78
Co	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,05	8,5	9,3	2,35	2,45
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05	7,7	19,2	0,07	2,78
Cr	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$	0,24	2,3	9,3	1,51	2,45
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,04	5,3	9,3	0,83	2,45
Cu	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05	8,8	9,3	1,23	2,45
Dy	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,16	1,6	5,1	1,60	2,23
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,08	2,6	9,3	0,05	2,45
Er	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,13	1,3	5,1	0,60	2,23
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,10	1,7	9,3	0,11	2,45
Eu	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,12	1,1	5,1	2,02	2,45
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,09	2,3	9,3	0,10	2,23
Gd	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	0,17	1,6	9,3	2,43	2,45
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,06	6,0	9,3	0,73	2,45
Hg	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	0,13	1,2	9,3	0,52	2,45
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03	6,3	9,3	2,42	2,45
Hf	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,05	8,7	9,3	0,36	2,45
Ho	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$	0,22	2,3	19,2	1,69	2,78
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	0,10	1,6	5,1	1,90	2,23
In	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,03	17,3	19,2	1,17	2,78
La	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,12	1,1	5,1	1,95	2,23
	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	9,1	9,3	0,34	2,45
Li	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(8,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	0,12	2,0	9,3	2,11	2,45
Lu	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07	3,0	5,1	2,21	2,23

Продолжение Т а б л и ц ы 12

Mg	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,6\pm 1,7)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,1	19,2	1,44	2,78
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,0\pm 0,9)\cdot 10^{-4}$	0,12	1,6	9,3	0,17	2,45
Mn	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,4\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,8	9,3	1,69	2,45
Mo	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(4,8\pm 0,3)\cdot 10^{-4}$	0,03	8,4	9,3	1,20	2,45
Na	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,3\pm 2,0)\cdot 10^{-5}$	0,24	3,8	9,3	0,55	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,6\pm 1,4)\cdot 10^{-4}$	0,16	3,8	9,3	1,45	2,45
Nb	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,2\pm 1,5)\cdot 10^{-5}$	0,22	1,9	9,3	1,63	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,1\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	0,06	2,5	9,3	0,33	2,45
Nd	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(6,3\pm 3,4)\cdot 10^{-7}$	0,22	5,3	19,2	1,93	2,78
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(5,1\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,04	7,6	19,2	0,36	2,78
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,3	9,3	0,16	2,45
Ni	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,2\pm 1,0)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,0	9,3	0,40	2,45
Pb	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,8\pm 2,0)\cdot 10^{-6}$	0,17	2,2	19,2	0,52	2,78
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,5	9,3	0,33	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,4\pm 0,4)\cdot 10^{-4}$	0,04	3,7	9,3	2,00	2,45
Pr	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(5,5\pm 1,6)\cdot 10^{-6}$	0,18	3,3	9,3	1,11	2,45
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,05	9,2	9,3	0,50	2,45
Rb	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(6,6\pm 2,3)\cdot 10^{-6}$	0,14	2,8	5,1	2,14	2,23
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,3	9,3	0,07	2,45
Re	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,2\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,07	3,9	9,3	0,48	2,45
Sb	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,6\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,06	3,5	9,3	2,00	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,4\pm 0,2)\cdot 10^{-4}$	0,03	9,0	9,3	2,14	2,45
Sc	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,8\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,8	9,3	0,60	2,45
Se	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(5,2\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	0,22	4,2	19,2	0,29	2,78
	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,14	3,1	19,2	1,54	2,78
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,8\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,5	9,3	0,59	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,1\pm 0,3)\cdot 10^{-4}$	0,04	4,9	9,3	0,61	2,45
Sm	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,5\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,05	6,3	19,2	1,83	2,78
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,04	12,0	19,2	1,13	2,78
Sn	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,06	6,5	9,3	1,44	2,45
Sr	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-4}$	$(1,9\pm 0,4)\cdot 10^{-4}$	0,15	2,4	9,3	0,84	2,45
Ta	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,04	13,9	19,2	0,55	2,78
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,5\pm 0,3)\cdot 10^{-4}$	0,04	5,4	9,3	2,36	2,45
Tb	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,3\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,10	1,6	5,1	2,22	2,45
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,04	11,8	19,2	0,50	2,78
Te	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,15	3,2	19,2	0,54	2,78
	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,06	5,9	9,3	1,07	2,45
Ti	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,08	3,1	9,3	0,90	2,45
Tm	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,5\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,11	1,2	5,1	1,62	2,23

Продолжение Т а б л и ц ы 12

W	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,08	3,0	9,3	1,31	2,45
	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-4}$	$(5,5\pm 0,3)\cdot 10^{-4}$	0,03	7,8	9,3	2,32	2,45
Yb	$(2,5\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	$(2,2\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,3	5,1	2,21	2,23
	$(2,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(2,4\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,04	9,1	9,3	0,68	2,45
Zn	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	$(5,4\pm 2,0)\cdot 10^{-5}$	0,15	1,5	19,2	0,92	2,78
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-4}$	$(5,2\pm 0,9)\cdot 10^{-4}$	0,11	1,6	9,3	0,47	2,45

Для As, Ga, Y и Zr в результате эксперимента не было получено воспроизводимых результатов на заданном уровне концентраций, объяснить это можно интерференциями от полиатомных ионов, образующихся из компонентов газа, растворов и матрицы.

Как видно из таблицы, результаты «найденно» равны значениям «введено» с учетом доверительных интервалов для 48 аналитов, и принадлежат к одной генеральной совокупности, что подтверждено отсутствием расхождений при сравнении критериев Фишера и Стьюдента.

Экспериментальные данные получены в условиях повторяемости, s_r составила 3-24 %.

Проведенные эксперименты доказывают, что инструментальные условия проведения МС ИСП анализа: рекомендованные производителем – мощность плазмы, скорость распыляющего потока Ar; выбранные при разработке методики – аналитические изотопы и концентрация матричного компонента; обеспечивают достоверное определение аналитов в германии и его оксиде.

3.2.4. Аналитический потенциал инструментальной МС ИСП методики анализа

В результате выполненных экспериментов разработана инструментальная МС ИСП методика анализа германия и его оксида для определения содержания 48 элементов-примесей (Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Yb и Zn) с ПО $6\cdot 10^{-8}$ - $1\cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 3-24 %. Отметим, что в список определяемых по

методике примесей входят 16 важных для технологического процесса: Ag, Al, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb и Zn.

Провели сравнение разработанной МС ИСП методики анализа германия и его оксида с опубликованной МС ИСП методикой анализа этих объектов без предварительного концентрирования [43]. Сравнение перечней определяемых примесей и их ПО представлено в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Сравнение пределов обнаружения разработанной МС ИСП методики с опубликованной, % мас.

Эл-т	PM	[43]	Эл-т	PM	[43]
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Nb	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Nd	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
As	-	$5 \cdot 10^{-3}$	Ni	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Au	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	Pd	-	$9 \cdot 10^{-7}$
Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Pr	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Be	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Pt	-	$2 \cdot 10^{-8}$
Bi	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Rb	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cd	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Re	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ce	$9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Rh	-	$2 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Sb	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Sc	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Se	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cs	-	$7 \cdot 10^{-8}$	Sm	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Dy	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Sn	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Er	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	Sr	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Eu	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Ta	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
Ga	-	$9 \cdot 10^{-5}$	Tb	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Gd	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	Te	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Hg	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Th	-	$6 \cdot 10^{-8}$
Hf	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Ti	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ho	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	Tl	-	$5 \cdot 10^{-9}$
In	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Tm	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Ir	-	$9 \cdot 10^{-9}$	U	-	$5 \cdot 10^{-9}$
La	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	V	-	$7 \cdot 10^{-5}$
Li	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	W	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Lu	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	Y	-	$3 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
Mn	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Т а б л и ц ы 13

Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Zr	-	$4 \cdot 10^{-5}$
Na	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-

Проведенное сравнение показало, что разработанная методика позволяет определять на 13 примесей меньше, что можно объяснить спектральными интерференциями, инструментальными характеристиками анализа, а также техническими причинами. Стоит отметить, что в работе [43] использовали масс-спектрометр с лучшим разрешением (0,4 а.е.м), чем тот который использовался нами (0,85 а.е.м.). В частности, отсутствие As, Ga, V, Y и Zr можно так же объяснить наличием спектральных интерференций от полиатомных ионов. Для определения этих примесей нами была использована реакционно-столкновительная ячейка, результаты приведены ниже. Тем не менее, в список определяемых элементов по разработанной методике входят In и Na, у 13 аналитов ПО ниже в 2-1000 раз. В этот список входят 9 технологически важных примесей: Al, B, Co, Cr, In, Mg, Mn, Ni и Pb. Кроме этого, к очевидному преимуществу разработанной методики можно отнести использование для растворения образцов простого и коммерчески доступного оборудования (твердотельного термостата) и обычных фторопластовых стаканов. В тоже время в работе [43] с этой целью использовали специальный агрегат в который помещали аналитические автоклавы с образцом.

3.2.5. Исследование эффективности использования реакционно-столкновительной ячейки при МС ИСП анализе высокочистого германия и его оксида

Как было описано в пунктах 3.2.2. и 3.2.4, при разработке МС ИСП методики столкнулись с ожидаемыми сложностями в определении аналитов (Ca, Fe, K, P и Si), испытывающих спектральное и неспектральное влияние от молекулярных ионов, образующихся из плазмообразующего газа и компонентов раствора.

Для растворения образцов и приготовления растворов использовали смесь кислот HCl и HNO₃. Присутствующий в растворе германий вызывает спектральные наложения на изотопы As, Ga, V, Y, Zr и мешает их определению.

Возможные интерференции от компонентов растворов, матрицы образца и плазмообразующего газа представлены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14

Полиатомные интерференции при МС ИСП анализе германия и его оксида

Эл-г	Атомная масса, а.е.м.	Полиатомные интерференции
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$; $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$
Ca	40	$^{40}\text{Ar}^+$
	42	$^{40}\text{ArH}_2^+$
	44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$; $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}^+$
Fe	54	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$
	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$; $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$; $^{38}\text{Ar}^{17}\text{OH}^+$
	57	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$; $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$
Ga	69	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$; $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$; $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}_2^+$; $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^+$
	71	Ge^{70}H^+ ; $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$; $^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
K	39	$^{38}\text{ArH}^+$
P	31	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$; $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$; $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^+$
Si	28	$^{14}\text{N}_2^+$; $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$
	29	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$; $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^+$; $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$
	30	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$; $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$; $^{15}\text{N}_2^+$
V	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$; $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$
Y	89	$^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$
Zr	90	$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$

Для устранения спектральных интерференций от молекулярных ионов целесообразно применить реакционно-столкновительную ячейку [147-149]. При выполнении диссертационной работы в качестве газа-наполнителя использовали инертный газ – гелий, ячейка работала в режиме KED.

3.2.5.1. Изучение влияния инструментальных параметров реакционно-столкновительной ячейки на аналитические сигналы элементов

В достижении максимального эффекта от применения ячейки главную роль играют инструментальные параметры – скорость потока газа через ячейку, которая пропорциональна давлению газа в ячейке и потенциал на выходе из ячейки [135].

Выбор скорости потока гелия через ячейку

Для эффективного снижения интерференций с помощью столкновительной

ячейки необходимо, чтобы после прохождения ячейки ионы различались по скоростям. Это достигается оптимизацией скорости потока газа через ячейку. При правильно выбранном потоке возникает эффект столкновительной фокусировки, обусловленный тем, что при понижении кинетической энергии фокусировка под действием ионной оптики и фильтрация по массам в квадруполе становится более эффективной. В некоторых случаях возможно даже снижение ПО отдельных элементов [135]. Следовательно, нашей задачей было выбрать оптимальный расход газа для устранения спектральных наложений и снижения ПО аналитов.

Для выбора оптимальной скорости потока гелия через ячейку готовили растворы, содержащие 700 мг/л германия, в один из растворов вводили 50 нг/мл МЭС 1-5. Скорость потока гелия варьировали от 0 до 4 мл/мин. При каждом значении скорости потока регистрировали спектры растворов германия 700 мг/л и раствора германия 700 мг/л с МЭС. На рис. 5 представлены зависимости $-\lg(\text{ПО})$ и отношения интенсивностей АС к фоновому сигналу ($I_{\text{АС}}/I_{\text{Ф}}$) от скорости гелия для аналитических изотопов в присутствии германия. Величины $-\lg(\text{ПО})$ и $I_{\text{АС}}/I_{\text{Ф}}$ нормированы на значения, полученные в стандартном режиме. Результаты экспериментального исследования представлены на рис. 5.

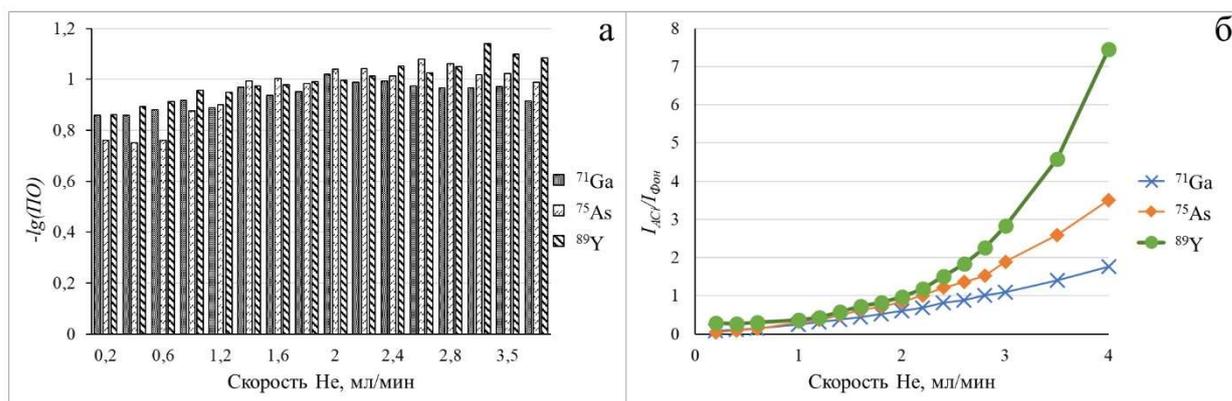


Рис. 5. Зависимость пределов обнаружения аналитов (а) и отношения аналитического сигнала к фону (б) от скорости потока гелия через ячейку.

Из рис. 5а видно, что с увеличением скорости потока гелия ПО аналитов снижаются в большинстве случаев (столбцы на гистограмме становятся выше), а отношение $I_{\text{АС}}/I_{\text{Ф}}$ возрастает (рис. 5б). Основываясь на анализе полученных

данных, выбрали скорость потока He через ячейку – 3 мл/мин, которую использовали при дальнейших экспериментах.

Выбор потенциала реакционно-столкновительной ячейки

Различие между энергиями полиатомных и одноатомных ионов одинаковой массы на выходе из ячейки используется при работе ячейки в режиме KED, при этом происходит отбор ионов, не допускающий мешающие ионы в масс-фильтр [135]. Для этого необходимо выбрать потенциал реакционно-столкновительной ячейки, так как если величина энергетического барьера будет слишком высока, то снизится эффективность поступления ионов аналитов к детектору. В случае недостаточного энергетического барьера полиатомные интерференции не будут эффективно устранены.

Для выбора оптимального потенциала ячейки растворы готовили так же, как при выборе скорости потока гелия. Потенциал ячейки варьировали от -35 В до -17 В. При каждом значении потенциала регистрировали спектры растворов германия 700 мг/л и германия 700 мг/л с добавкой. На рис. 6 представлены зависимости $-lg(ПО)$ и отношения $I_{AC}/I_{Ф}$ от потенциала ячейки для аналитических изотопов в присутствии германия. Величины $-lg(ПО)$ и $I_{AC}/I_{Ф}$ нормированы на значения, полученные в стандартном режиме.

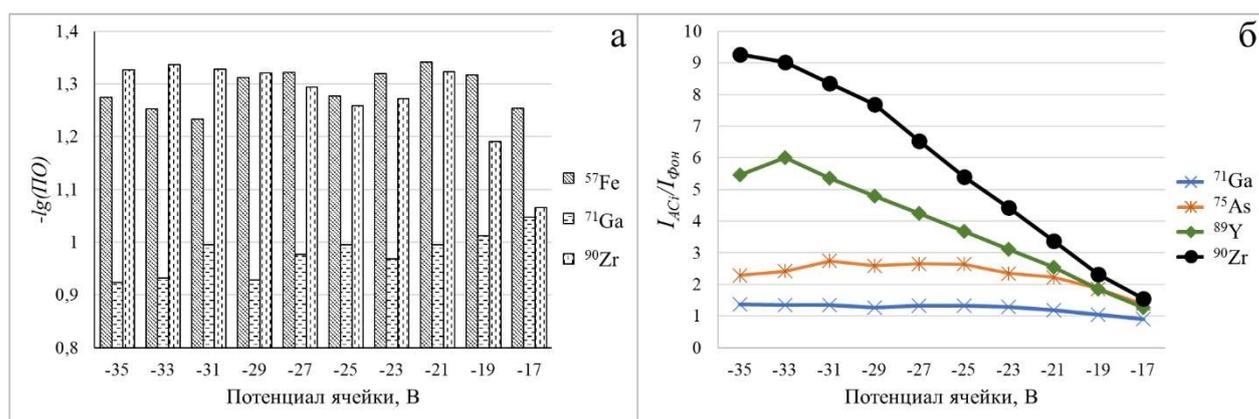


Рис. 6. Зависимость пределов обнаружения аналитов (а) и отношения аналитического сигнала к фону (б) от потенциала ячейки.

Из рис. 6а видно, что с увеличением потенциала ячейки ПО аналитов снижаются в большинстве случаев. При этом отношение $I_{AC}/I_{Ф}$ снижается (рис. 6б), что объясняется тем, что потенциальный барьер препятствует пропуску ионов аналитов так же, как и мешающих ионов [135], причем с увеличением

массы снижение более заметно. На основании полученных данных, выбрали оптимально-компромиссное значение потенциала ячейки -21 В. Дальнейшие эксперименты проводили при скорости потока гелия через ячейку 3 мл/мин и потенциале ячейки -21 В.

3.2.5.2. Оценка метрологических характеристик методики МС ИСП анализа с применением реакционно-столкновительной ячейки

При выбранных параметрах работы ячейки провели оценку ПО (см. раздел 3.1.3.), полученные значения приведены в табл. 15 (КЕД МС ИСП).

Т а б л и ц а 15

Пределы обнаружения разработанных инструментальных МС ИСП методик, % мас.

Эл-т	КЕД МС ИСП	МС ИСП
As	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Ga	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Ni	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Sc	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Sr	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
V	$1 \cdot 10^{-4}$	-
Y	$6 \cdot 10^{-6}$	-
Zr	$2 \cdot 10^{-5}$	-

Оценить ПО Ca, K, P и Si даже с применением реакционно-столкновительной ячейки при выбранных условиях не удалось из-за не устранимых спектральных интерференций. В то же время интерференции, мешающие определению As, Fe, Ga, V, Y и Zr, устранены в степени, достаточной для проведения КХА. У трех аналитов: Ni, Sc и Sr ПО снижены в 2-10 раз (см. табл. 15) по сравнению с разработанной инструментальной методикой МС ИСП анализа, в которой ячейку не использовали (см. раздел 3.2.3.).

Правильность разработанной методики проверяли экспериментом «введено-найдено». Образцы с введенными примесями готовили добавлением к пробам аликвот растворов МЭС с известными концентрациями аналитов. Эксперимент проводили при разных концентрациях аналитов – от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ % мас.

– что превышает ПО аналитов в $\sim 2 \div 10$ раз. Результаты эксперимента приведены в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

**Результаты эксперимента «введено-найдено» для инструментальной МС ИСП
методики с применением реакционно-столкновительной ячейки
($n=3-5$, $P=0,95$)**

Эл-т	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	F_s	F_m	t_s	t_m
As	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,07	4,3	19,2	0,14	2,78
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	0,17	3,5	6,4	0,05	2,31
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0,19	4,0	6,4	0,01	2,31
Fe	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	0,07	1,5	9,3	2,44	2,45
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	0,22	5,6	9,3	0,25	2,45
Ga	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03	18,4	19,2	0,42	2,78
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	4,8	6,4	0,73	2,31
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,08	1,4	6,4	0,05	2,31
Ni	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,10	1,2	6,4	0,41	2,31
Sc	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,03	17,8	19,2	0,72	2,78
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,05	2,7	6,4	1,13	2,31
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,10	1,1	6,4	0,56	2,31
Sr	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,12	7,9	19,2	0,05	2,78
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,02	18,6	19,2	0,34	2,78
V	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	0,11	1,4	6,4	1,08	2,31
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(9,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	0,10	1,0	6,4	0,73	2,31
Y	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,06	4,6	19,2	1,67	2,78
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,06	1,9	6,4	0,46	2,31
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,08	1,4	6,4	0,41	2,31
Zr	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	0,07	3,6	19,2	0,78	2,78
	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,04	3,9	19,2	1,18	2,78
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(9,1 \pm 2,9) \cdot 10^{-4}$	0,26	6,0	6,4	0,81	2,31

Как видно из таблицы, результат «найдено» согласуется со значением «введено» в пределах доверительного интервала для всех 9 аналитов. При сравнении дисперсий ($F_s < F_m$) и средних значений ($t_s < t_m$), не выявили расхождений и подтвердили их принадлежность к одной генеральной совокупности.

Эксперимент проведен в условиях повторяемости, s_r составила 2-22 %.

Полученные экспериментальные данные доказывают, что выбранные условия работы реакционно-столкновительной ячейки с He позволяют существенно

снизить спектральные интерференции от плазмообразующего газа и компонентов растворов. Это позволяет провести КХА с требуемыми метрологическими характеристиками.

3.2.5.3. Аналитический потенциал инструментальной МС ИСП методики анализа с применением реакционно-столкновительной ячейки

В результате проведенных исследований расширены аналитические возможности инструментальной МС ИСП методики анализа германия и его оксида при использовании реакционно-столкновительной ячейки, заполненной He. Увеличен список определяемых примесей с 48 до 54 за счет определения As, Fe, Ga, V, Y и Zr (ПО аналитов от $6 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.). У трех примесей (Ni, Sc и Sr) пределы обнаружения снижены в 2-10 раз и находятся на уровне $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность составляет 2-22 %. Среди добавленных примесей находятся 4 технологически важных примеси: As, Fe, Ga и V.

Сравнение ПО разработанной и опубликованной методик представлено в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Сравнение пределов обнаружения разработанной МС ИСП методики с опубликованной МС ИСП методикой, % мас.

Эл-т	PM	[43]
As	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Ga	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sc	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Sr	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
V	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Y	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Zr	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Продолжая сравнение разработанной МС ИСП методики анализа с реакционно-столкновительной ячейкой с МС ИСП методикой [43], можно увидеть, что у всех рассматриваемых аналитов (кроме V) ПО снижены в 2-300 раз. Стоит отметить, что разработанная методика позволяет определять сложный для МС

ИСП анализа аналит – Fe, тогда как по методике [43] его определение невозможно.

Можно сделать вывод, что применение реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме КЕД существенно расширяет аналитические возможности МС ИСП методики и при этом не требует отдельной пробоподготовки.

Порядок выполнения анализа по инструментальной МС ИСП методике с реакционно-столкновительной ячейкой с He описан в Приложении 4.

3.3. Выводы к Главе 3

1. Разработанная АЭС ИСП методика позволяет определять наиболее полный перечень нераспространенных примесей – Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb.

Пробоподготовка в разработанной АЭС ИСП методики схожа с работой [42], за исключением некоторых аспектов. Поэтому, применяя данный подход – адекватные образцы сравнения, содержание германия в анализируемых растворах 30 г/л, коррекция найденных концентраций аналитов с помощью ВС; можно дополнительно к 25 примесям из разработанной нами методики определить 38 распространенных примесей из методики [42]. Таким образом, наиболее полно охарактеризовать германий и его оксид по содержанию 63 элементов.

2. Разработанная МС ИСП методика, с использованием возможностей квадрупольного масс-спектрометра позволяет одновременно определять 48 аналитов. Применение реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме дискриминации по кинетической энергии позволяет расширить этот список до 54 аналитов. В этот список входят технологически важные примеси Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, V и Zn, в том числе и Fe, определение которого методом МС ИСП часто затруднено. Таким образом, разработанная методика позволяет контролировать материал чистотой до 5N4 по элементам: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Fe, Er, Eu, Ga, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn и Zr.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Совершенствование известных и разработка новых способов очистки германия и его оксида требует развития методов анализа и создания новых методик КХА с низкими ПО аналитов. Это связано с тем, что ПО существующих методик обычно выше содержания примесей в высокочистых материалах. Не стоит забывать и про необходимость расширения списка примесей, по содержанию которых можно охарактеризовать материал.

Таким образом, необходимо создание новых информативных методик анализа с низкими ПО. Перспективным направлением является создание методик, сочетающих в себе отделение матрицы и многоэлементные высокочувствительные методы анализа – АЭС и МС. Изучение литературы показало, что наиболее эффективным и доступным способом концентрирования примесей является отгонка германия в виде легколетучего тетрахлорида.

Именно такой подход реализован в диссертационной работе. Отгонку тетрахлорида германия проводили 3 способами:

1. упариванием после кислотного растворения образца при нагревании в твердотельном термостате;
2. в среде газообразного реагента (пары HCl) при микроволновом нагреве – одновременное растворение образца и отгонка основы пробы;
3. в среде газообразного реагента (газообразный Cl₂) в проточном реакторе.

Примеси в концентратах определяли спектральными методами – атомно-эмиссионной или масс-спектрометрией.

Методики анализа, сочетающие в себе предварительное концентрирование примесей и спектральный метод, далее будем называть комбинированными методиками анализа.

4.1. Концентрирование примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения образца

При использовании этого способа последовательно проводят растворение образца в смеси HCl и HNO₃ (или только HCl) и упаривание раствора при

нагревании, при этом тетрахлорид германия улетучивается, а в малом объеме раствора концентрируются примеси, далее проводят их количественное определение. Упаривание раствора германия (при ~ 80 °С) часто проводят либо под инфракрасной лампой [91, 105, 107], либо на электрической плитке [43, 108, 115]. У такого способа есть как достоинства, так и недостатки. К недостаткам можно отнести необходимость переноса раствора германия в другую емкость для последующего упаривания; проведение упаривания в открытой системе на воздухе. Это может привести к потерям одних примесей или дополнительному загрязнению другими примесями, например, распространенными (Ca, Na, Mg, Fe и т.д.). К достоинствам можно отнести простоту самой процедуры и используемого оборудования.

Отгонку матрицы выполняли с использованием коммерчески доступного твердотельного термостата Dry Block Heater 2 с алюминиевыми термоблоками. Термостат характеризуется компактностью, простотой использования и точностью регулировки температуры. Особо отметим, что оборудование позволяет проводить одновременную пробоподготовку 10 образцов.

В диссертационной работе такой способ отгонки комбинировали с АЭС ИСП методом анализа. Учитывая вероятность загрязнения распространенными примесями, комбинированную методику разрабатывали для определения нераспространенных элементов I, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U.

4.1.1. Оптимизация параметров отгонки матрицы после кислотного растворения

К параметрам отгонки в данном случае будем относить температуру, при которой тетрахлорид германия переходит в газообразное состояние, и время, необходимое для этого. Термостат устанавливали в вытяжном шкафу (скорость потока воздуха 1,3 м/сек) в чистой комнате.

Эксперимент проводили следующим образом: навески германия или его оксида растворяли как описано в разделе 3.1.5, после растворения со стаканов снимали крышки, отгоняли GeCl_4 при трех значениях температуры 80, 90 и 100 °С до конечного объема ~ 50 мкл (концентраты). Фиксировали время, за которое

происходила отгонка. Установлено, что с увеличением температуры нагревания продолжительность отгонки ожидаемо уменьшается: со 180 мин при 80 °С до 120 мин при 100 °С. Разница во времени отгонки при температурах 90 и 100 °С была незначительна. Поэтому исследовали возможные потери аналитов при температурах 90 и 100 °С. На образцы диоксида германия накапывали аликвоты растворов аналитов, высушивали, прокаливали и проводили пробоподготовку описанным выше способом. Полученные концентраты примесей переносили в полипропиленовые пробирки, дополнительно стенки стаканов промывали концентрированной HNO_3 , разбавляли 0,5 М HNO_3 до 2-х мл. Проводили регистрацию спектров на атомно-эмиссионном спектрометре. Использовали параметры регистрации, указанные в табл. 2; для уменьшения расхода анализируемых растворов скорость перистальтического насоса при анализе снижали до 0,75 мл/мин; увлажнитель аргона не использовали. На рис. 7 результаты эксперимента: найденные концентрации аналитов при двух температурах, которые представлены как процент от введенного значения добавки.

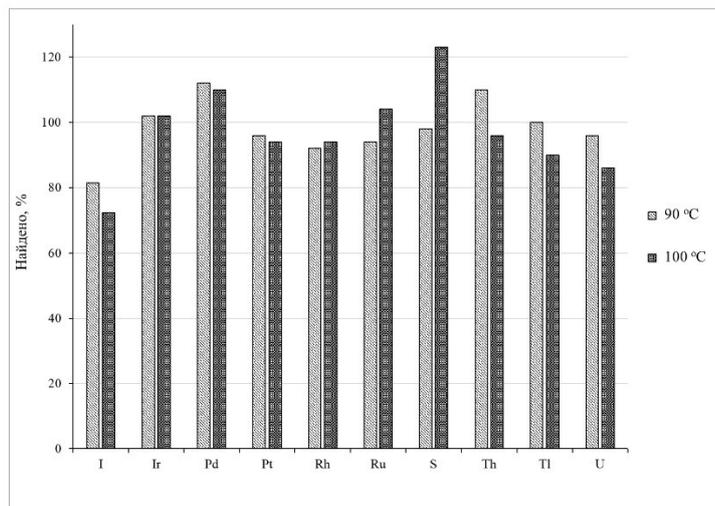


Рис. 7. Сравнение найденных концентраций аналитов при температурах отгонки 90 и 100 °С.

Полученные результаты демонстрируют, что значительных потерь аналитов не происходит, значимых различий между сохранностью аналитов не наблюдается независимо от температуры. Опасения вызывает I, потери которого при увеличении температуры отгонки увеличиваются. Исходя из результатов проведенных экспериментов была выбрана температура отгонки германия, равная 95 °С.

4.1.2. Оценка эффективности отгонки. Исследование влияния остаточного количества германия на условия возбуждения в ИСП

Для оценки эффективности отгонки методом АЭС ИСП в концентратах определяли содержание германия, которого оказалось от 0,0020 до 0,012 % мас. от исходной навески. Таким образом, германий удаляется более чем на 99,98 %. Это доказывает, что отгонка из фторопластовых стаканов (флаконов) при нагревании в твердотельном термостате является эффективным способом.

Принимая во внимание возможность влияния оставшегося германия на условия возбуждения в ИСП, оценили так называемый «показатель жесткости» ИСП (robustness). Показатель жесткости совокупно характеризует эффективность передачи энергии от ВЧ-генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме, условия атомизации элементов и эффективность возбуждения спектральных линий [150]. Показатель жесткости используют как способ оценки условий возбуждения АЛ в присутствии матричного элемента [151]. Этот показатель оценивают по отношению интенсивностей линий (ионной к атомной) одного и того же элемента. Наиболее часто для этого используют линии Mg [152, 153]: ионную (II) 280.270 нм и атомную (I) 285.213 нм, из-за близости их энергий возбуждения $E_{возб.} = 4,42$ эВ и $E_{возб.} = 4,34$ эВ, соответственно.

Для оценки «показателя жесткости» в растворы, содержащие и не содержащие германий, вводили добавку Mg. Раствор, не содержащий германий, представлял собой 0,5 М HNO₃. Раствор с германием – модельный раствор, имитирующий анализируемые растворы по кислотному составу и содержащий 1,0 мг/мл германия. Регистрировали интенсивности спектральных линий Mg. Сравнили значения показателей жесткости, полученных в растворах с германием и без него. При введении растворов без германия показатель жесткости имеет значение $7,59 \pm 0,25$, тогда как с германием $7,56 \pm 0,12$. Близкие значения указывают на отсутствие значимого влияния германия на условия возбуждения ИСП при регистрации АС примесей в слабокислых водных растворах и анализируемых растворах, содержащих матрицу. Исходя из полученных результатов, при АЭС анализе не использовали дополнительные способы учета неспектрального влияния

матрицы, построение градуировочной зависимости выполняли по водным образцам сравнения.

4.1.3. Выбор аналитических линий. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП методики с отгонкой матрицы после кислотного растворения

Благодаря устранению матричного влияния германия, появилась возможность выбора более интенсивных АЛ. Выбирали линии, используя растворы: концентрат и концентрат, содержащий примесные элементы (МПГ, I, S, Th, Tl и U). Выбранные АЛ и их тип представлены в табл. 18.

Т а б л и ц а 18

Аналитические линии АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения

Эл-т	λ , нм (тип линии)
I	178,276 (I)
Ir	212,681 (II)
Pd	340,458 (I)
Pt	224,552 (II)
Rh	343,489 (I)
Ru	240,272 (II)
S	182,034 (I)
Th	283,730 (II)
Tl	190,856 (II)
	276,787 (I)
U	385,958 (II)

Благодаря устранению мешающего влияния германия, для двух аналитов (I и Tl) выбрали более интенсивные АЛ по сравнению с инструментальной методикой (табл. 7).

Перед оценкой метрологических характеристик необходимо исследовать потери аналитов при выбранных параметрах отгонки матрицы и степень пригодности выбранных линий для КХА. В солянокислые растворы германия ввели примеси (% мас.): I – $1 \cdot 10^{-4}$; S – $5 \cdot 10^{-5}$; Th, Tl, U – $3 \cdot 10^{-5}$; МПГ – $1 \cdot 10^{-5}$, провели отгонку германия и АЭС ИСП анализ полученных концентратов. Результаты эксперимента продемонстрированы на рис. 8а. Значения найденных концентраций аналитов представлены как процент от введенных добавок.

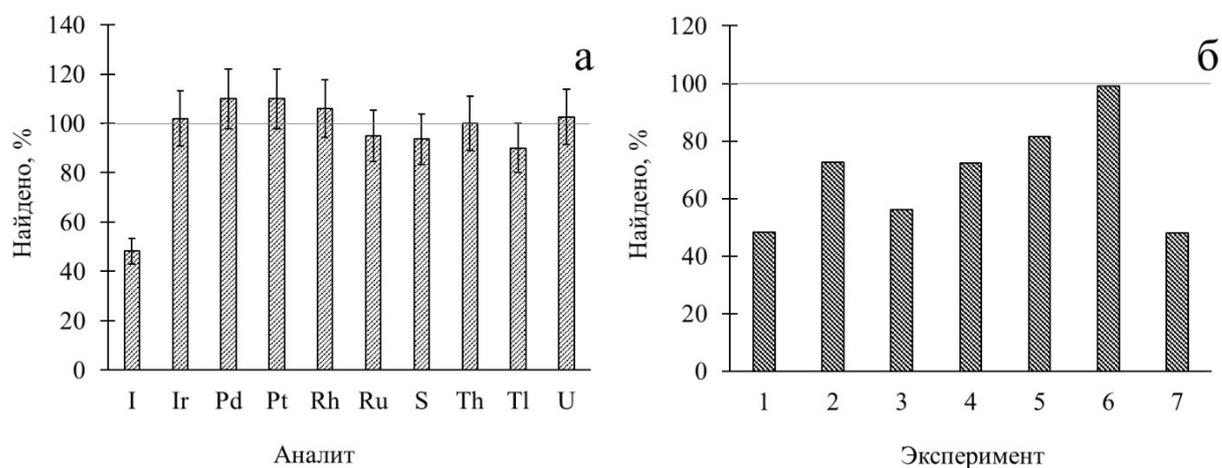


Рис. 8. Найденные концентрации аналитов: а – для МПГ, Th, Tl, U и I; б – дополнительные эксперименты для I.

Из рис. 8а видно, что найденная концентрация большинства примесей составляет более 87 %. Исключением является I, найденное значение концентрации составляет не более 50 %. Это подтверждено результатами дополнительных экспериментов, на рис. 8б видно, что во время отгонки матрицы происходят неконтролируемые потери I (от 1% в эксперименте № 6, до 52 % в № 1 и № 7).

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что потерь большинства аналитов (МПГ, S, Th, Tl и U) во время отгонки не происходит, выбранные АЛ и элементов являются подходящими для их количественного определения. Данный способ отгонки оказывается не подходящим для концентрирования I, вследствие образования летучего тетраиодида германия.

ПО аналитов, оцененные по 3s-критерию приведены в табл. 19 (в расчете на навеску 250 мг).

Т а б л и ц а 19

Пределы обнаружения АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения, % мас.

Эл-т	ПО	Эл-т	ПО
Ir	$2 \cdot 10^{-6}$	S	$8 \cdot 10^{-6}$
Pd	$3 \cdot 10^{-6}$	Th	$2 \cdot 10^{-6}$
Pt	$1 \cdot 10^{-6}$	Tl	$2 \cdot 10^{-6}$
Rh	$2 \cdot 10^{-6}$	U	$8 \cdot 10^{-6}$
Ru	$7 \cdot 10^{-7}$	–	–

Для оценки правильности разработанной методики провели эксперимент «введено-найдено».

При оценке потерь аналитов добавки наносили на твердый образец или вводили в солянокислый раствор германия. Результаты «найдено» для всех элементов совпадали в пределах доверительного интервала. Таким образом, стадия растворения не вносит дополнительных ошибок в определение. Поэтому далее для проверки правильности образцы с введенными примесями готовили добавлением аликвот определяемых элементов в солянокислый раствор германия, концентрации аналитов превышали их ПО в 2-15 раз.

Результаты эксперимента для германия и его оксида представлены в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Результаты эксперимента «введено-найдено» для АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения ($n=5-7$, $P=0,95$), % мас.

Эл-т	Введено	Найдено	s_r	F_s	F_m	t_s	t_m
Ir	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,10	1,1	4,3	1,30	2,18
Pd	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,05	2,3	6,2	0,36	2,23
Pt	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,07	1,0	6,2	2,00	2,23
Rh	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,03	4,9	6,2	0,52	2,23
Ru	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,06	1,5	6,2	0,10	2,23
S	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,07	1,3	4,3	2,15	2,18
Th	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,04	1,2	6,2	1,35	2,23
Tl	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,09	2,7	4,5	2,10	2,23
U	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,03	1,1	6,2	2,22	2,23

Результаты «найдено», представленные в табл. 20, удовлетворительно согласуются со значением «введено» для 9 аналитов, значимых расхождений между их дисперсиями ($f_s < f_m$) и средними значениями ($t_s < t_m$) не выявили, что доказывает правильность разработанной комбинированной АЭС ИСП методики.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в условиях повторяемости комбинированной методики лежит в интервале значений 3-10 %.

Отсутствие различий между результатами при введении примесей на исходный образец и в раствор доказывает, что процедуры растворения и отгонки матрицы не вносят существенной систематической погрешности в результаты КХА.

4.1.4. Аналитический потенциал АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения

На основании проведенных экспериментов разработана комбинированная методика АЭС ИСП анализа германия и его оксида для определения Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Предварительное концентрирование примесей выполнено отгонкой германия после кислотного растворения. Оптимизированы параметры отгонки матрицы при нагревании в твердотельном термостате. По разработанной методике лежат в интервале значений $7 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 3-10 %. Можно наблюдать некоторое снижение значений s_r по сравнению с инструментальной АЭС ИСП методикой ($s_r=3-21$ %, см. пункт 3.1.3.), т.к. в концентратах содержание германия меньше. Например, у S значение s_r снижено в 3 раза. По разработанной комбинированной методике возможно определять технологически важные примеси Tl и S. Предел обнаружения S в 400 раз ниже, чем требуется в [27]. По сравнению с инструментальной АЭС ИСП методикой (пункт 3.1.) ПО аналитов снижены в 2-15 раз; максимальное снижение в 15 раз достигнуто у Tl из-за выбора более интенсивной АЛ после устранения матричного влияния германия. Методика опубликована в [142].

Методик анализа с одновременным определением Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U после предварительной отгонки матрицы в доступных источниках найти не удалось. Так, в работе [115] методом АЭС ИСП определяют S. В других работах используют метод МС ИСП и определяют 7 аналитов (Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl и U) в [43]; в работе [118] определяют 5 аналитов (Ir, Pd, Pt, Ru и Tl).

Комбинированная АЭС ИСП методика анализа высокочистого германия и его оксида для определения МПГ, S, Th, Tl и U описана в Приложении 5.

4.2. Концентрирование примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

В целях исключения случайных загрязнений из реактивов и воздуха рабочей зоны перспективно применить способы, в которых растворение образца и отгонка матрицы происходят одновременно, под действием газообразных реагентов в закрытой двухкамерной системе. Газообразные реагенты образуются из

жидких или твердых при нагревании. Применяя такой подход к германию или его оксиду, в качестве жидкого реагента используют HCl (смесь HCl:HNO₃) [110, 111], твердого – XeF₂ [112]. При этом образец разлагается под действием очищенных паров реагентов, германий переходит в летучий тетрагалогенид и количественно транспортируется на дно реакционной емкости, примесные элементы остаются в растворе в верхней части [103]. Таким образом, возможно использование реактивов марки ос. ч. без предварительной очистки. Для сокращения времени пробоподготовки целесообразно прибегнуть к микроволновому нагреву.

В диссертационной работе разрабатывали способ концентрирования примесей отгонкой матрицы при микроволновом нагреве под действием паров HCl. Концентраты анализировали атомно-эмиссионными методами с ИСП и ДПТ в качестве источников возбуждения.

4.2.1. Оптимизация условий отгонки в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

Описанные ниже эксперименты выполнены на образцах диоксида германия.

Отгонку проводили в системе микроволновой пробоподготовки Mars 5 в стандартных автоклавах HP-500. Для создания двухкамерной системы в автоклав помещали особую фторопластовую вставку, которая имеет 4 лунки для размещения навесок образца и контрольного опыта. Вставка позволяет подключать датчики температуры и давления, поставляемые с микроволновой системой. Такой способ отгонки был ранее успешно применен для анализа высокочистого кремния и его оксида [154]. Схема автоклава с вставкой показана на рис. 9.

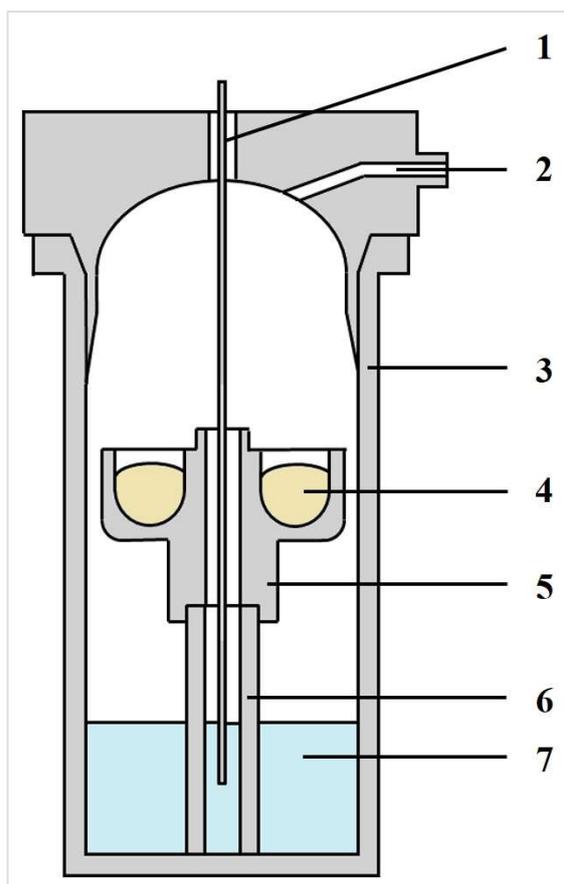


Рис. 9. Схема автоклава НР-500 с фторопластовой вставкой для отгонки матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве: 1 – датчик температуры; 2 – крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 – автоклав НР-500; 4 – лунка с образцами (контрольным опытом); 5 – фторопластовая вставка; 6 – подставка из фторопласта; 7 – раствор конц. HCl.

В лунки 4 помещали навески диоксида германия, на дно автоклава помещали конц. HCl (ос. ч.), герметизировали крышкой и проводили отгонку при микроволновом нагреве. После окончания нагрева в лунках находятся растворы объемом до 2-х мл – концентраты.

Предварительно проведенные эксперименты показали, что при использовании в качестве реагента конц. HF отгонка германия в виде тетрафторида не происходит (в концентратах обнаруживали более 85 % германия). В дальнейших экспериментах использовали конц. HCl.

Условия нагрева выбирали для навесок диоксида германия 250-400 мг (максимальная масса образца, помещающаяся в лунки), объем кислоты, необходимый для растворения 3 навесок, – 20 мл. Проводили отгонку матрицы при разных режимах температура/время. Максимальная температура нагрева во всех исследованных режимах была 180 °С. Варьировали время микроволновой обработки

при разных программах. Использовали контрольный и рабочий автоклавы Выбор режима основывали на воспроизводимости и полноте удаления германия. В результате выбрали двухстадийный режим нагрева:

- 1 стадия – нагревание до 80 °С в течение 5 мин и выдерживание 10 мин;
- 2 стадия – нагревание до 180 °С в течение 10 мин и выдерживание 50 мин.

Эффективность отгонки оценивали определением содержания германия в концентратах методом АЭС ИСП. Найденное содержание остаточного германия составляло от 0,07 до 1,0 % мас. от исходной навески. Следовательно, германий эффективно удаляется под действием паров HCl при микроволновом нагреве.

В качестве многоэлементного метода определения примесей использовали АЭС с ИСП и ДПТ.

Для анализа АЭС ИСП методом, полученные концентраты разбавляют деионизованной водой до 2-х мл, получается раствор с концентрацией германия ~1,0 мг/мл. Германий в такой концентрации в растворе не оказывает значимого влияния на условия возбуждения в ИСП, это продемонстрировано оценкой «показателя жесткости» в разделе 4.1.2. Поэтому АЭС ИСП анализ проводили по слабокислым образцам сравнения.

4.2.2. Исследование влияния германия на условия возбуждения в плазме ДПТ

Дуга постоянного тока между угольными электродами является классическим источником возбуждения в АЭС. ДПТ характеризуется относительно низкими ПО большого числа элементов и не требует растворения образцов. На интенсивность АЛ элемента влияет его содержание в пробе и параметры источника возбуждения. При анализе высокочистого германия концентрация определяемых элементов крайне мала, поэтому основное влияние оказывают условия возбуждения (температура плазмы) и присутствие матрицы образца (состав плазмы). АЭС ДПТ анализ проводили при унифицированных условиях измерений [83]. Поэтому необходимо было установить: имеются ли различия в условиях возбуждения образцов сравнения и анализируемых образцов.

В диссертационной работе различия в условиях возбуждения устанавливали путем оценки температуры и электронной плотности плазмы при регистрации образцов сравнения и анализируемых образцов.

Оценка температуры плазмы ДПТ

В плазме столба дугового разряда при давлении, близком к атмосферному, имеет место локальное термодинамическое равновесие (ЛТР) [155]. Поэтому для расчета температуры плазмы можно воспользоваться уравнением распределения Больцмана [156-158], которое принимает вид (1):

$$\ln \left(\frac{I_i \lambda_i}{g_i A_i} \right) = - \frac{E_i}{k_B T} + b \quad (1)$$

где I_i – измеренная интенсивность атомной (ионной) линии элемента; E_i – энергия возбуждения верхнего уровня [159]; λ_i – длина волны атомной (ионной) линии элемента [159]; g_i – статистический вес [159]; A_i – вероятность перехода [159]; k_B – постоянная Больцмана, эВ.

Значение температуры плазмы оценивали (2) по тангенсу угла наклона линейной регрессии, зависимости логарифма отношения (1) измеренных интенсивностей атомных и ионных линий от энергии возбуждения.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{kT} \quad (2)$$

В работе проводили измерения интенсивностей атомных и ионных линий Fe, свободных от спектральных наложений (перечисленных в Приложении 6 и 7). Спектральные линии предварительно проверяли на отсутствие самопоглощения и самообращения.

Образцы готовили добавлением в графитовый порошок с 4 % мас. NaCl (такую смесь будем называть спектральным буфером или СБ) железа из одноэлементного раствора. Для оценки температуры в присутствии матрицы в спектральный буфер добавляли ~2 % мас. германия из солянокислого раствора. Проводили регистрацию спектров на атомно-эмиссионном спектрографе при рабочих параметрах, указанных в табл. 1.

Регистрацию интенсивностей спектральных линий Fe проводили 10 раз в условиях повторяемости. На основе полученных значений строили графики

зависимости логарифма отношения (1) измеренных интенсивностей атомных и ионных линий от энергии возбуждения. На рис. 10 приведена зависимость Больцмана для оценки температуры плазмы по ионным линиям в дуговом разряде в присутствии германия.

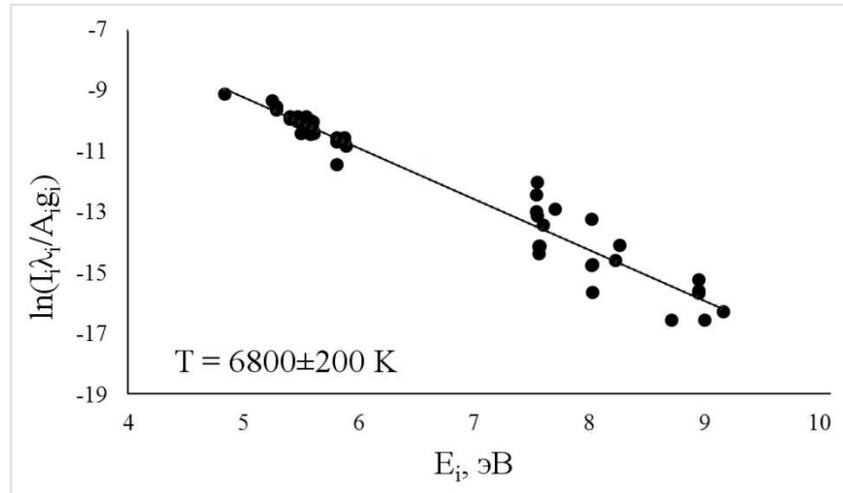


Рис. 10. График зависимости Больцмана для оценки температуры плазмы ДПТ в присутствии германия.

График построен по 48 ионным линиям Fe с учетом их интенсивности при регистрации АС в течение 22 сек. Тангенс угла наклона линейной регрессии позволяет оценить температуру плазмы ДПТ в присутствии германия: 6800 ± 200 К. Аналогичный график, построенный по атомным линиям – 6500 ± 200 К. Температура плазмы без германия, рассчитанная по ионным линиям – 6800 ± 200 К, атомным – 6400 ± 200 К. Доверительный интервал значений температур рассчитан из среднеквадратичного отклонения единичного определения с помощью критерия Стьюдента.

Равенство значений температуры плазмы ДПТ (в пределах доверительного интервала), полученных по атомным и ионным линиям, согласуется с представлением о наличии ЛТР в аналитической зоне дугового разряда. Результаты исследования показали, что присутствие германия (не более 2 % мас.) не изменяет температуру плазмы ДПТ и, следовательно, не влияет на АС элементов.

Оценка электронной плотности ДПТ

Электронную плотность рассчитывали с использованием атомных и ионных линий Fe, по уравнению Больцмана-Саха [157]:

$$n_e = \frac{I_i \lambda_i g_a A_a}{I_a \lambda_a g_i A_i} \cdot 6.04 \cdot 10^{21} \cdot (T_{eV})^{3/2} \cdot \exp \frac{E_a - E_i - E}{k_B T}, \quad (3)$$

где индексы a и i обозначает атомную и ионную линию соответственно; E_a — энергия возбуждения атомной линии, эВ, E_i — энергия возбуждения ионной линии, эВ; E — энергия ионизации элемента, эВ [159].

Расчеты проводили по линиям железа (табл. 21), использовали интенсивности линий, полученные в экспериментах по оценке температуры плазмы. Значения электронной плотности получены путем усреднения значений, рассчитанных из 5 измерений интенсивностей линий с использованием критерия Стьюдента. Пары линий железа и рассчитанные значения электронной плотности в присутствии германия и без него представлены в табл. 21.

Т а б л и ц а 21

Значения электронной плотности плазмы ДПТ в присутствии германия и без него

Fe II/Fe I, нм	n_e (СБ) · 10 ¹⁵ см ⁻³	S _r , %	n_e (СБ+Ge) · 10 ¹⁵ см ⁻³	S _r , %	t _{эксп}
233,8006/325,759	3,7±0,8	18	3,0±1,3	37	1,22
233,8006/316,066	1,7±0,5	22	1,3±0,5	31	1,38
236,686/325,759	1,9 ± 0,4	18	1,5±0,6	38	1,15
256,348/325,759	2,1±0,5	18	1,7±0,8	39	1,07

Примечание: СБ – спектральный буфер; СБ+Ge – спектральный буфер с добавлением ~2 % мас. германия.

Как видно из табл. 21, рассчитанные значения электронной плотности в присутствии германия ниже примерно на $(0,4 \div 0,7) \cdot 10^{15}$ см⁻³, чем для СБ. Тем не менее, значения совпадают в пределах доверительного интервала. Проведенное сравнение t-распределения ($t_{\text{табл}} = 2,37 > t_{\text{эксп}}$) полученных значений показало отсутствие систематической погрешности и не выявило значимых расхождений, что свидетельствует о принадлежности значений к одной генеральной совокупности. Полученные данные демонстрируют, что присутствие германия не оказывает значимого влияния на электронную плотность плазмы при выбранных параметрах регистрации, условия измерения не изменяются при введении германия (не более 2 % мас.).

Полученные нами значения электронной плотности согласуются со значениями, приведенными в работе [160].

Таким образом, для анализа концентратов методами АЭС ИСП и АЭС ДПТ допустимо использовать рабочие параметры оборудования и способы градуирования, выбранные ранее.

4.2.3.1. Оценка метрологических характеристик АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

В диссертационной работе не проводили специальных экспериментов для выбора АЛ аналитов, так как отсутствует влияние германия, оставшегося после отгонки (см.4.1.2.). Использовали линии элементов из программного обеспечения спектрометра с наибольшей интенсивностью.

Оценили ПО аналитов (см. раздел 3.1.3). Для этого проводили отгонку германия из навесок образцов при микроволновом нагреве. Концентраты дозатором переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем раствора до 2-х мл деионизованной водой и регистрировали АС при параметрах, приведенных в табл. 2. Скорость подачи раствора при анализе составляла 0,75 мл/мин. Полученные ПО аналитов в пересчете на навеску 400 мг приведены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Аналитические линии и пределы обнаружения примесей АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

Эл-т	λ , нм (тип линии)	ПО	Эл-т	λ , нм (тип линии)	ПО
Ag	328,068 (I)	$5 \cdot 10^{-7}$	Mg	282,270 (II)	$6 \cdot 10^{-8}$
Al	396,152 (I)	$8 \cdot 10^{-6}$	Mn	257,610 (II)	$5 \cdot 10^{-7}$
As	189,042 (I)	$8 \cdot 10^{-6}$	Na	589,592 (I)	$4 \cdot 10^{-6}$
Au	267,595 (I)	$8 \cdot 10^{-7}$	Nb	309,418 (II)	$4 \cdot 10^{-6}$
B	249,773 (I)	$4 \cdot 10^{-6}$	Nd	401,225 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$
Ba	455,403 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$	Ni	231,604 (I)	$5 \cdot 10^{-6}$
Be	313,107 (II)	$2 \cdot 10^{-7}$	P	177,495 (I)	$5 \cdot 10^{-6}$
Cd	214,438 (II)	$8 \cdot 10^{-7}$	Pb	220,353 (II)	$5 \cdot 10^{-6}$
Ce	404,076 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Pr	414,311 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$
Co	228,616 (II)	$4 \cdot 10^{-6}$	Re	227,525 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$
Cr	283,563 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Sb	217,581 (I)	$1 \cdot 10^{-5}$

Продолжение Т а б л и ц ы 22

Cu	327,396 (I)	$4 \cdot 10^{-6}$	Sc	363,075 (II)	$3 \cdot 10^{-7}$
Dy	364,540 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$	Sm	330,639 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
Er	323,058 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$	Sn	189,989 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
Eu	381,967 (II)	$7 \cdot 10^{-7}$	Sr	421,552 (II)	$2 \cdot 10^{-7}$
Fe	238,204 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Ta	263,558 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$
Ga	294,364 (I)	$3 \cdot 10^{-6}$	Tb	350,917 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$
Gd	335,047 (II)	$7 \cdot 10^{-6}$	Te	214,281 (I)	$3 \cdot 10^{-5}$
Hf	339,980 (II)	$7 \cdot 10^{-6}$	Ti	323,459 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
Hg	184,950 (I)	$1 \cdot 10^{-6}$	Tm	346,220 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
Ho	345,600 (II)	$4 \cdot 10^{-6}$	W	207,911 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
In	325,609 (I)	$5 \cdot 10^{-6}$	Y	324,228 (II)	$4 \cdot 10^{-7}$
La	333,749 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$	Yb	369,419 (II)	$4 \cdot 10^{-7}$
Li	670,784 (I)	$3 \cdot 10^{-7}$	Zn	213,856 (I)	$2 \cdot 10^{-6}$
Lu	261,542 (II)	$4 \cdot 10^{-7}$	Zr	339,198 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$

Правильность результатов АЭС ИСП анализа и полноту концентрирования проверяли экспериментом «введено-найдено». Навески диоксида германия помещали в лунки вставки, накапывали аликвоты растворов МЭС, высушивали под ИК-лампой и выполняли отгонку матрицы при микроволновом нагреве. Регистрировали спектры полученных концентратов. Эксперимент проводили при двух значениях концентраций для большинства определяемых элементов. Минимальная добавка большинства вводимых аналитов превышала их ПО в 2-17 раз. Результаты эксперимента представлены в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

Результаты эксперимента «введено-найдено» для АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве (n=3-6, P=0,95)

Эл-т	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	F_{α}	F_m	t_{α}	t_m
Ag	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,17	8,9	9,3	1,86	2,45
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(8,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	0,15	1,4	6,4	2,24	2,31
Al	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,16	15,6	19,2	2,40	2,78
	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	0,17	4,2	9,3	0,70	2,45
As	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$	0,20	3,0	6,4	1,07	2,31
Au	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,13	4,0	9,3	0,71	2,45
B	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,07	1,8	19,2	2,52	2,78

Продолжение Т а б л и ц ы 23

Ba	$(4,0\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	$(4,1\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	0,14	3,4	9,3	0,38	2,45
	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,7\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,1	6,4	2,29	2,31
Be	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,9\pm 1,1)\cdot 10^{-6}$	0,08	1,5	9,3	2,09	2,45
Cd	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,20	7,7	9,3	0,84	2,45
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,2	5,1	0,34	2,23
Ce	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,5\pm 2,1)\cdot 10^{-6}$	0,21	2,8	5,1	0,47	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,4\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,06	3,5	6,4	2,30	2,31
Co	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,8\pm 1,2)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,1	5,1	0,27	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,08	1,1	9,3	1,69	2,45
Cr	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,17	2,2	5,1	0,54	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	0,12	2,0	9,3	2,03	2,45
Cu	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,8\pm 1,3)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,0	6,4	1,77	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(3,9\pm 1,4)\cdot 10^{-5}$	0,15	4,9	19,2	2,77	2,78
Dy	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,1\pm 1,6)\cdot 10^{-6}$	0,14	1,5	6,4	1,18	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,4\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,05	3,5	9,3	2,44	2,45
Er	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,7\pm 1,6)\cdot 10^{-6}$	0,13	1,5	6,4	0,44	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,06	3,3	6,4	1,65	2,31
Eu	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,4\pm 1,9)\cdot 10^{-6}$	0,16	2,2	6,4	0,67	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,04	4,6	9,3	2,41	2,45
Fe	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(5,5\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,08	1,5	9,3	1,78	2,45
Ga	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,5\pm 1,7)\cdot 10^{-6}$	0,13	1,8	9,3	2,30	2,45
Gd	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,6\pm 1,8)\cdot 10^{-6}$	0,20	1,9	5,1	1,60	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,05	3,6	9,3	2,42	2,45
Hf	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,13	3,1	9,3	1,64	2,45
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,12	1,9	9,3	2,27	2,45
Hg	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(3,9\pm 1,1)\cdot 10^{-5}$	0,18	3,2	9,3	2,43	2,45
Ho	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,6\pm 1,4)\cdot 10^{-6}$	0,15	1,1	5,1	1,92	2,23
In	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,14	8,1	19,2	0,50	2,78
La	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,1\pm 1,7)\cdot 10^{-6}$	0,15	1,7	6,4	1,24	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,4\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,05	3,5	9,3	2,44	2,45
Li	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	$(2,2\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	0,12	9,8	19,2	1,09	2,78
Lu	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,0\pm 1,7)\cdot 10^{-6}$	0,18	1,8	5,1	1,21	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,04	6,2	9,3	2,43	2,45
Mg	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,17	5,9	9,3	1,69	2,45
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(5,2\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,09	1,3	9,3	0,74	2,45
Mn	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,7\pm 1,4)\cdot 10^{-6}$	0,14	1,24	5,1	0,47	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,12	1,5	9,3	2,20	2,45
Na	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,12	7,9	19,2	2,61	2,78
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,8\pm 1,6)\cdot 10^{-5}$	0,21	6,3	9,3	0,29	2,45

Продолжение Т а б л и ц ы 23

Nb	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,12	1,0	5,1	1,00	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,8\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,08	2,4	5,1	0,73	2,23
Nd	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,3\pm 1,8)\cdot 10^{-6}$	0,21	2,1	5,1	1,90	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,04	1,9	19,2	1,79	2,78
Ni	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,7\pm 1,3)\cdot 10^{-6}$	0,13	1,0	5,1	0,39	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,0	5,1	0,82	2,23
P	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(6,3\pm 1,5)\cdot 10^{-5}$	0,14	5,0	9,3	2,43	2,45
Pb	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,5\pm 1,3)\cdot 10^{-6}$	0,14	1,1	5,1	0,71	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,04	1,0	9,3	2,02	2,45
Pr	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,21	8,7	9,3	1,13	2,45
Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,2\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,1	19,2	2,77	2,78
Sb	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,14	1,89	6,4	0,66	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,04	4,3	9,3	2,41	2,45
Sc	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,6\pm 1,8)\cdot 10^{-6}$	0,15	1,9	6,4	0,56	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,03	7,0	9,3	2,18	2,45
Sm	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,17	14,5	19,2	1,60	2,78
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(5,5\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,04	1,1	19,2	2,58	2,78
Sn	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,08	1,6	19,2	2,74	2,78
Sr	$(4,0\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	$(4,0\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	0,17	2,9	6,4	0,10	2,31
	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,8\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,11	2,2	9,3	2,19	2,45
Ta	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,3	6,4	1,15	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,05	5,1	6,4	1,39	2,31
Tb	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,7\pm 1,4)\cdot 10^{-6}$	0,13	1,1	5,1	0,38	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,05	2,7	9,3	1,99	2,45
Te	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,4	5,1	1,26	2,23
Ti	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,12	1,7	6,4	2,04	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,6\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,04	4,4	9,3	0,76	2,45
Tm	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(8,4\pm 2,1)\cdot 10^{-6}$	0,16	2,9	9,3	2,00	2,45
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,4	9,3	2,42	2,45
W	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,15	2,4	6,4	1,17	2,31
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(5,2\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,11	1,2	5,1	0,49	2,23
Y	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,0\pm 2,1)\cdot 10^{-6}$	0,15	2,8	9,3	1,24	2,45
Yb	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,4\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	0,11	1,6	9,3	1,89	2,45
	$(2,5\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(2,3\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,04	6,2	9,3	2,24	2,45
Zn	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,11	5,8	19,2	1,62	2,78
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(5,4\pm 1,6)\cdot 10^{-5}$	0,12	6,6	19,2	1,01	2,78
Zr	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,7\pm 1,8)\cdot 10^{-6}$	0,18	1,9	5,1	0,37	2,23
	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,7\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,10	1,6	5,1	0,81	2,23

Найденные концентрации аналитов, представленные в табл. 23, равны

«введенным» с учетом доверительных интервалов. Сравнили дисперсий и средние значения найденных и введенных концентраций, отсутствием значимых расхождений доказали их принадлежность к одной генеральной совокупности.

Разработанная методика АЭС ИСП анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве позволяет достоверно определять 50 примесей, s_r методики в условиях повторяемости составляет 3-21 %.

4.2.3.2. Аналитический потенциал АЭС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

На основании проведенных исследований разработана АЭС ИСП методика анализа с концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве. Методика позволяет определять 50 аналитов (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr), с ПО от $6 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 3-21 %. Методика опубликована в [161].

В список аналитов входят 19 технологически важных примесей: Ag, Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Zn. Однако определение важных примесей Bi, Tl и V невозможно из-за высокого контрольного опыта и потерь во время отгонки матрицы. С использованием микроволновой системы разложения образцов продолжительность отгонки составляет не более 2 часов. Анализ от 2 до 14 образцов, включая все этапы, занимает не более 5 часов. Поэтому данная методика является экспрессной при сравнении с другими методиками, включающими предварительное концентрирование примесей.

В табл. 24 приведено сравнение разработанной методики с АЭС ИСП [162] и АЭС ИСП с ЭТИ [107] методиками, в которых отделение матрицы выполняют упариванием после кислотного растворения.

**Сравнение пределов обнаружения разработанной АЭС ИСП методики
с опубликованными АЭС ИСП методиками, % мас.**

Эл-т	PM	[162]	ЭТИ [107]	Эл-т	PM	[162]	ЭТИ [107]
Ag	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Mo	-	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Al	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Na	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As	$8 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	-	Nb	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-
Au	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	Nd	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
B	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Ni	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Ba	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	P	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Be	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	Pb	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Bi	-	$8 \cdot 10^{-6}$	-	Pd	-	$9 \cdot 10^{-8}$	-
Ca	-	$6 \cdot 10^{-6}$	-	Pt	-	$3 \cdot 10^{-7}$	-
Cd	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Pr	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
Ce	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	Rb	-	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Co	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	Re	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	Se	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Dy	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	Sc	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-
Er	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	Sm	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-
Eu	$7 \cdot 10^{-7}$	-	-	Sn	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Fe	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Sr	$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Ga	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Ta	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Gd	$7 \cdot 10^{-6}$	-	-	Tb	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-
Hf	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	Te	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	-
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ho	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-	Tl	-	$3 \cdot 10^{-7}$	-
In	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Tm	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-
K	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	V	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
La	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	W	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	-
Li	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	-	Y	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	-
Lu	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-	Yb	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-
Mg	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Zr	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-

При сравнении видно, что разработанная методика по общему числу примесей превосходит существующие методики КХА. ПО относительно методики АЭС ИСП [162] соизмеримы (выше не более чем в 5 раз) для Ag, B, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Pb, Sr, Ti, W и Zn. С другой стороны, список расширен на 16 примесей:

Au, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Ho, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm и Yb.

Список определяемых примесей относительно методики ЭТИ [107] расширен в 2 раза. ПО примесей Fe, Na и Ti сопоставимы, для Mg ниже – в ~10 раз; у других примесей выше, что непосредственно связано с коэффициентом концентрирования и отсутствием разбавления концентратов при АЭС ИСП с ЭТИ анализе.

Стоит отметить относительное сокращение общего времени анализа по разработанной методике, позволяющее проводить пробоподготовку 14 образцов одновременно. Данную методику целесообразно использовать для характеристики высокочистого диоксида германия чистотой до 5N8 по 50 приведенным выше примесям.

4.2.4.1. Оценка метрологических характеристик АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

В ходе выполнения диссертационной работы концентраты примесей, полученные после отгонки матрицы при микроволновом нагреве, анализировали методом АЭС ДПТ с угольными электродами. Метод АЭС с возбуждением в ДПТ традиционно применялся для анализа высокочистого германия и его оксида [91, 110, 111]. В настоящее время ДПТ как источник возбуждения спектров уступил свое место ИСП и считается устаревшим. Однако это больше относится к системам регистрации спектров, которые использовались в этих приборах – фотопластинки и фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В то же время оптические схемы современных спектрометров не существенно отличаются от использованных в спектрографах [127]. Стоит отметить, что в отечественных исследовательских и заводских лабораториях все еще эксплуатируется множество таких приборов.

Наблюдающийся прогресс в микроэлектронике, компьютерной технике привел к созданию многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС). Анализаторы МАЭС – это современная система регистрации спектров на основе твердотельных детекторов излучения. Анализаторами модернизируются спектрографы, устанавливаются вместо фотопластинок и ФЭУ. МАЭС

измеряют интенсивности спектральных линий и позволяют проводить обработку спектров на персональном компьютере [127].

Несмотря на то, что в диссертационной работе был использован современный метод анализа – АЭС ИСП, применение метода АЭС ДПТ в сочетании с концентрированием примесей в условиях автоклава является целесообразным. Так как существуют некоторые особенности, позволяющие снизить ПО отдельных аналитов и расширить список определяемых элементов. Главным преимуществом, с нашей точки зрения, АЭС ДПТ с МАЭС перед АЭС ИСП с СИД нужно считать отсутствие у МАЭС ограничений по количеству регистрируемых спектральных линий. Это позволяет выбирать АЛ элементов постфактум, или использовать несколько линий одновременно. Время регистрации при этом не увеличивается, а следовательно, количество образца, требуемого для регистрации спектров, остается прежним. В силу своей природы плазма ДПТ имеет более подходящие условия возбуждения для некоторых элементов, например, Ag, Ga, In и Pb.

Оценили ПО аналитов (см. раздел 3.1.3.). Растворы после отгонки матрицы в микроволновой системе дозатором переносили во фторопластовые чашки с полусферическим дном объемом до 3 мл и упаривали на графитовом порошке (50 мг) с добавкой NaCl 4 % мас. АС регистрировали на спектральной установке при параметрах из табл. 1. Полученные ПО аналитов (в пересчете на навеску 250 мг) для наиболее интенсивных АЛ приведены в табл. 25.

Т а б л и ц а 25

Аналитические линии и пределы обнаружения примесей АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

Эл-т	λ , нм (тип линии)	ПО	Эл-т	λ , нм (тип линии)	ПО
Ag	328,068 (I)	$5 \cdot 10^{-8}$	K	321,702 (I)	$5 \cdot 10^{-6}$
Al	308,215 (I)	$2 \cdot 10^{-6}$	La	333,749 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$
As	267,595 (I)	$1 \cdot 10^{-4}$	Li	256,231 (I)	$1 \cdot 10^{-5}$
Au	267,595 (I)	$5 \cdot 10^{-7}$	Lu	261,542 (II)	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	233,527 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$	Mg	282,270 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$
Be	234,861 (I)	$1 \cdot 10^{-7}$	Mn	280,108 (I)	$1 \cdot 10^{-7}$
Bi	306,772 (I)	$1 \cdot 10^{-6}$	Mo	317,034 (I)	$4 \cdot 10^{-6}$
Ca	317,933 (II)	$2 \cdot 10^{-5}$	Nb	316,340 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Т а б л и ц ы 25

Cd	228,802 (I)	$2 \cdot 10^{-7}$	Ni	305,082 (I)	$2 \cdot 10^{-6}$
Ce	321,894 (II)	$4 \cdot 10^{-5}$	Pb	283,305 (I)	$1 \cdot 10^{-6}$
Co	242,493 (I)	$2 \cdot 10^{-6}$	Sb	259,807 (I)	$4 \cdot 10^{-6}$
Cr	284,324 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Sc	255,235 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu	324,753 (I)	$4 \cdot 10^{-7}$	Sm	338,466 (II)	$4 \cdot 10^{-5}$
Dy	315,652 (II)	$2 \cdot 10^{-5}$	Sn	283,999 (I)	$1 \cdot 10^{-6}$
Er	326,478 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$	Ta	296,332 (I)	$1 \cdot 10^{-5}$
Eu	272,778 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$	Tb	328,504 (II)	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe	302,064 (I)	$5 \cdot 10^{-6}$	Te	317,513 (I)	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga	294,364 (I)	$2 \cdot 10^{-7}$	Ti	308,804 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$
Gd	303,406 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Tm	313,126 (II)	$5 \cdot 10^{-6}$
Hf	286,637(I)	$5 \cdot 10^{-6}$	Y	321,668 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$
Hg	253,652 (I)	$7 \cdot 10^{-5}$	Yb	289,138 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$
Ho	339,898 (II)	$7 \cdot 10^{-6}$	Zn	231,857 (I)	$2 \cdot 10^{-6}$
In	325,608 (I)	$4 \cdot 10^{-7}$	Zr	327,305 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$

Достоверность определения всех перечисленных в таблице аналитов методом АЭС ДПТ проверяли экспериментом «введено-найдено». Аналиты вводили на нескольких уровнях концентраций. Постановка эксперимента соответствовала описанному в 4.2.3.1. Результаты для наиболее интенсивных спектральных линий представлены в табл. 26., для других спектральных линий некоторых элементов приведены в Приложении 8.

Т а б л и ц а 26

Результаты эксперимента «введено-найдено» для АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве, (n=3-10, P=0,95)

Эл-т	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	F_α	F_m	t_α	t_m
Ag	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	0,23	9,2	9,3	0,1	2,45
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$	0,18	2,1	19,2	2,55	2,78
	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	0,07	1,0	3,2	1,60	2,10
Al	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,14	1,4	3,2	1,94	2,10
	$(5,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,10	3,9	9,3	2,08	2,45
As	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(7,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-4}$	0,14	2,6	19,2	2,55	2,78
Au	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	0,12	3,0	3,2	2,08	2,10
	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,19	15,3	19,2	1,46	2,78
	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,13	2,3	9,3	0,44	2,45

Продолжение Т а б л и ц ы 26

Ba	$(1,8\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,5\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,18	1,5	4,3	1,98	2,18
Be	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	$(9,8\pm 2,9)\cdot 10^{-7}$	0,12	2,1	19,2	2,71	2,78
	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	0,13	1,1	3,2	0,10	2,10
Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(6,5\pm 1,4)\cdot 10^{-6}$	0,09	19,0	19,2	1,05	2,78
	$(9,8\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,16	1,2	5,1	0,17	2,31
	$(3,8\pm 1,3)\cdot 10^{-5}$	$(3,7\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,07	4,7	19,2	0,30	2,78
Ca	$(3,8\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	$(4,2\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,25	1,3	3,4	0,77	2,12
Cd	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(9,9\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	0,10	1,7	3,9	1,76	2,18
	$(2,8\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,1\pm 1,2)\cdot 10^{-5}$	0,19	9,0	19,2	2,52	2,57
Ce	$(5,1\pm 1,0)\cdot 10^{-5}$	$(4,9\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,14	1,9	5,1	0,42	2,23
Co	$(8,8\pm 1,1)\cdot 10^{-6}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,15	1,2	3,0	1,80	2,09
	$(4,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,4\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,10	4,9	9,3	2,39	2,45
Cr	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,15	1,0	3,2	0,10	2,10
	$(3,8\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(3,5\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,11	2,3	6,4	1,54	2,31
Cu	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,2	3,2	1,66	2,10
Dy	$(4,2\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	$(3,6\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,09	2,3	5,1	2,19	2,23
Er	$(9,2\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(9,1\pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	0,02	2,1	4,0	0,68	2,16
	$(4,8\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	$(3,9\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	0,26	3,6	3,8	2,10	2,15
Eu	$(3,8\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(3,7\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,08	9,2	9,3	0,66	2,45
	$(9,0\pm 1,3)\cdot 10^{-4}$	$(8,1\pm 1,2)\cdot 10^{-4}$	0,12	1,5	9,1	1,45	2,37
Fe	$(1,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,24	4,4	8,8	0,10	2,18
	$(4,0\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(4,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,12	4,7	6,2	1,57	2,26
Ga	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,6\pm 1,0)\cdot 10^{-6}$	0,15	1,0	3,2	2,06	2,10
	$(4,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(4,0\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,12	9,1	9,3	0,81	2,45
Gd	$(5,5\pm 0,4)\cdot 10^{-6}$	$(5,4\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,06	1,6	9,3	0,50	2,45
	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,2\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,9	3,2	2,03	2,10
Hf	$(9,0\pm 2,3)\cdot 10^{-4}$	$(8,9\pm 2,4)\cdot 10^{-4}$	0,22	1,8	9,1	0,09	2,37
Hg	$(1,0\pm 0,2)\cdot 10^{-3}$	$(8,0\pm 0,8)\cdot 10^{-4}$	0,07	7,2	9,3	2,34	2,45
Ho	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,6\pm 1,0)\cdot 10^{-6}$	0,14	4,7	8,8	1,94	2,18
In	$(1,0\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	$(7,5\pm 2,5)\cdot 10^{-7}$	0,21	1,5	9,3	2,04	2,45
	$(9,5\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(9,0\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	0,13	3,4	6,0	0,87	2,16
K	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,3\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,12	1,6	3,2	1,97	2,10
	$(4,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,5\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,12	7,7	9,3	2,33	2,45
La	$(1,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(9,8\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,1	3,7	0,28	2,16
	$(3,4\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,6\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,16	4,2	4,3	0,83	2,18
Li	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,07	1,2	19,2	0,86	2,78
Lu	$(9,6\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(9,1\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	0,14	6,3	8,8	0,76	2,18
	$(4,0\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	$(3,8\pm 0,7)\cdot 10^{-5}$	0,18	1,8	9,0	0,51	2,31
Mg	$(9,6\pm 1,3)\cdot 10^{-6}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,16	4,8	8,8	1,48	2,18

Продолжение Т а б л и ц ы 26

Mn	$(1,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(1,1\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	0,22	2,44	19,2	0,40	2,57
	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,11	3,0	8,8	1,69	2,18
	$(4,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,7\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,12	8,3	9,1	1,71	2,37
Mo	$(3,8\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(3,2\pm 1,5)\cdot 10^{-5}$	0,19	6,3	6,9	2,05	2,45
Nb	$(4,4\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(4,2\pm 0,8)\cdot 10^{-5}$	0,07	13,9	19,2	1,11	2,78
Ni	$(4,3\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	$(5,1\pm 1,7)\cdot 10^{-6}$	0,13	2,4	9,6	1,90	2,57
	$(1,2\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,15	5,9	8,8	1,87	2,15
	$(3,8\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(3,4\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,15	1,8	9,0	1,33	2,31
Pb	$(1,0\pm 0,4)\cdot 10^{-6}$	$(1,4\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	0,20	3,1	9,6	2,02	2,57
	$(5,1\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	$(4,0\pm 1,6)\cdot 10^{-6}$	0,17	9,0	19,2	2,50	2,78
	$(4,3\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(3,8\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,05	1,6	19,2	2,77	2,78
Sb	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,17	5,2	8,8	1,03	2,18
Sc	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,16	6,3	8,8	0,61	2,15
	$(3,8\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,9\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,13	4,5	5,1	0,43	2,23
Sm	$(4,0\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	$(4,1\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	0,13	1,9	8,9	0,34	2,23
	$(9,0\pm 1,3)\cdot 10^{-4}$	$(7,7\pm 3,8)\cdot 10^{-4}$	0,20	8,5	19,2	1,39	2,78
Sn	$(9,5\pm 1,0)\cdot 10^{-6}$	$(8,6\pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	0,17	3,5	6,0	1,24	2,16
Ta	$(3,8\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,4\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,09	3,4	6,0	2,12	2,18
Tb	$(9,0\pm 1,3)\cdot 10^{-4}$	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-3}$	0,17	13,3	19,3	2,01	2,45
Te	$(4,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(3,9\pm 1,4)\cdot 10^{-5}$	0,13	9,5	9,6	1,11	2,57
Ti	$(5,0\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	$(3,9\pm 1,5)\cdot 10^{-6}$	0,15	3,5	19,2	2,46	2,78
	$(9,6\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,13	4,7	6,0	2,10	2,16
	$(3,9\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,9)\cdot 10^{-5}$	0,16	6,0	6,4	1,22	2,31
Tm	$(9,1\pm 1,2)\cdot 10^{-6}$	$(9,4\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	0,12	2,2	8,8	0,49	2,18
	$(4,6\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(4,2\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,13	3,5	3,8	1,82	2,15
Y	$(4,1\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,5\pm 1,6)\cdot 10^{-6}$	0,14	2,9	9,6	1,04	2,57
	$(8,2\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	$(9,0\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	0,10	2,7	8,8	1,58	2,18
	$(4,6\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(4,3\pm 0,5)\cdot 10^{-5}$	0,14	5,2	6,1	1,05	2,20
Yb	$(2,4\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	$(2,4\pm 1,0)\cdot 10^{-6}$	0,17	6,3	6,9	0,10	2,45
	$(5,5\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	$(5,1\pm 0,5)\cdot 10^{-6}$	0,15	3,5	6,0	1,09	2,16
	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	$(1,9\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,11	2,7	8,9	0,88	2,23
Zn	$(5,2\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(4,0\pm 2,1)\cdot 10^{-6}$	0,21	2,9	9,6	2,37	2,57
	$(1,2\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,25	1,8	8,8	1,42	2,18
	$(4,2\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(4,1\pm 0,6)\cdot 10^{-5}$	0,13	4,9	6,3	0,39	2,26
Zr	$(9,6\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	$(9,9\pm 0,1)\cdot 10^{-6}$	0,02	18,6	19,2	1,95	2,78
	$(4,0\pm 0,4)\cdot 10^{-5}$	$(3,7\pm 1,1)\cdot 10^{-5}$	0,19	4,8	6,6	0,86	2,37

Из табл. 26 видно, что отсутствуют расхождения между табличными и экспериментальными значениями критериев Фишера и Стьюдента ($f_3 < f_m$; $t_3 < t_m$).

Это доказывает, что найденные и введенные значения концентраций принадлежат к одной генеральной совокупности и равны с учетом доверительных интервалов.

Согласно разработанной АЭС ДПТ методике с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве, возможно достоверное количественное определение 46 примесей, s_r в пределах 2-28 %.

4.2.4.2. Аналитический потенциал АЭС ДПТ методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

На основании описанных выше экспериментов разработана АЭС ДПТ методика анализа с концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве. Методика позволяет определять 46 аналитов (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, Y, Yb, Zn, Zr), с пределами обнаружения от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-28 %. Методика опубликована в [163].

Методика позволяет определять 18 технологически важных примесей: Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn. Определение важных В и Р невозможно из-за высоких содержаний этих элементов в контрольном опыте. Тl и V не определяют из-за потерь во время отгонки.

В табл. 27 приведено сравнение разработанной АЭС ДПТ методики с опубликованными ранее АЭС ДПТ методиками: в методике [91], отгонку матрицы проводили упариванием после кислотного растворения, в методике [111] концентрировали примеси на электроде в аналитическом автоклаве при резистивном нагреве.

**Сравнение пределов обнаружения разработанной АЭС ДПТ методики
с опубликованными, % мас.**

Эл-т	PM	[91]	[111]	Эл-т	PM	[91]	[111]
Ag	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Li	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Al	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Lu	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-
As	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	-	Mg	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-	Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
B	-	$1 \cdot 10^{-5}$	-	Mo	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Ba	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Nb	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Bi	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Pt	-	$4 \cdot 10^{-6}$	-
Cd	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Sb	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-
Ce	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-	Si	-	$5 \cdot 10^{-6}$	-
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Sc	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	Sm	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-
Cu	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Sn	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Dy	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	Ta	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Er	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-	Tb	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-
Eu	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-	Te	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Fe	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	Tl	-	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Gd	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	Tm	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-
Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	V	-	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Hg	$7 \cdot 10^{-5}$	-	-	Y	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Ho	$7 \cdot 10^{-6}$	-	-	Yb	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
In	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	-	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
K	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	Zr	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
La	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-

Из табл. 27 видно, что по сравнению с известными методиками существенно расширен список определяемых примесей. По разработанной методике определяются все элементы из методики [111]. В [91] определяют В, Рт, Si и V отсутствующие в нашем списке. Это объясняется более низкой температурой отгонки в методике [91] – 80 °С, что на 100 °С меньше, чем в разработанной методике. Кроме того, поведение кремния во время отгонки не изучали. Достигнуть требуемых ПО для кремния в настоящее время практически невозможно из-за

серьезного ухудшения степени чистоты коммерчески доступных графитовых стержней (по кремнию). При сравнении с [91] ПО для Ag, Au, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, Zn и Zr ниже или сопоставимы, у остальных элементов выше. Аналогично выглядят итоги сравнения с методикой [111]: ниже или сопоставимы пределы обнаружения для Ag, Cd, Co, Cu, Mn и Ni. ПО разработанной методики выше для Al, Be, Bi, Ca и Mg. Повышенные ПО аналитов в разработанной методике так же связаны с более высоким качеством графитовых стержней и графитового порошка у авторов [91] и [111], т.к. методики опубликованы 12 и 35 лет назад соответственно.

Согласно разработанной методике, по 46 примесям можно охарактеризовать диоксид германия чистотой 5N5.

4.2.5. Сравнение разработанных АЭС методик анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

Оценка аналитического потенциала каждой разработанной методики выполнена в разделах 4.2.3.2 и 4.2.4.2 путем сопоставления с литературными методиками анализа диоксида германия, выполняемыми при помощи аналогичных методов исследования или приборов. Отметим, что общее время, затрачиваемое на анализ по разработанным методикам существенно сокращено.

Наибольшее число определяемых элементов содержится в методике АЭС ИСП (50), методика АЭС ДПТ анализа позволяет контролировать содержание 46 аналитов. Подробное сравнения по пределам обнаружения и набору аналитов для разработанных комбинированных КХА приведено в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

**Сравнение пределов обнаружения
разработанных комбинированных АЭС методик, % мас.**

Эл-т	АЭС ИСП	АЭС ДПТ	Эл-т	АЭС ИСП	АЭС ДПТ
Ag	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Lu	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Al	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Mg	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Au	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Mo	-	$4 \cdot 10^{-6}$
B	$4 \cdot 10^{-6}$	-	Na	$4 \cdot 10^{-6}$	-
Ba	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Nb	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Be	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Nd	$2 \cdot 10^{-6}$	-

Продолжение Т а б л и ц ы 28

Bi	-	$1 \cdot 10^{-6}$	Ni	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca	-	$2 \cdot 10^{-5}$	P	$5 \cdot 10^{-6}$	-
Cd	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Pb	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ce	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Pr	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Co	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Re	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Cr	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Sc	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Dy	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Sm	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Er	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Sn	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Eu	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Sr	$2 \cdot 10^{-7}$	-
Fe	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Ta	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Tb	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Gd	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Te	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Hf	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Hg	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	Tm	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ho	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	W	$3 \cdot 10^{-6}$	-
In	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Y	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
K	-	$5 \cdot 10^{-6}$	Yb	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
La	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Li	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Zr	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 28 можно заключить, что разработанные методики удачно дополняют друг друга как по набору определяемых примесей, так и по уровню их ПО. В каждой из разработанных методик есть аналиты, которые не определяются другой методикой. В АЭС ИСП методике определяются В, Na, Nd, P, Pr, Re, Sr и W, а АЭС ДПТ методика позволяет определять Bi, Ca, K, Mo. При использовании обеих методик происходит более полная характеристика образцов, так как к этому перечню относятся технологически важные примеси – В, Bi и P. Пределы обнаружения методик сопоставимы (находятся в одном порядке) у Al, Au, Be, Cd, Co, Cr, Er, Fe, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nb, Pb, Sn, Te, Ti, Zn и Zr. В 10-12 раз ПО ниже при использовании АЭС ДПТ метода у Ag, Cu, Ga и In, такой эффект прогнозировался и объясняется более подходящими для них условиями возбуждения в плазме ДПТ. У As, Ce, Dy, Eu, Hg, Li, Mg, Sc, Sm, Ta, Tb, Y и Yb в 3-70 раз ниже при анализе методом АЭС ИСП, что можно объяснить использованием спектральных линий с более высокой интенсивностью.

К преимуществам АЭС ИСП метода можно отнести более простую подготовку концентратов к анализу. Достоинством ДПТ методики является возможность регистрации полного спектра (в рабочем диапазоне МАЭС) без увеличения необходимого объема концентрата для анализа.

Таким образом, при совместном использовании методик АЭС ИСП и АЭС ДПТ анализа можно охарактеризовать диоксид германия чистотой 6N по 54 примесям. А при использовании инструментальной методики АЭС ИСП анализа (3.1) и комбинированной методики АЭС ИСП анализа с отгонкой матрицы после кислотного растворения (4.1) можно охарактеризовать диоксид германия чистотой 5N8 по 63 примесям.

АЭС методики анализа высокочистого диоксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве описаны в Приложении 9.

4.3. Концентрирование примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента в проточном реакторе

Еще одним способом исключения случайных загрязнений из реактивов является отгонка матрицы в проточном реакторе под действием газообразного хлора при резистивном нагреве. При такой отгонке реакция происходит на поверхности образца под воздействием газа, а продукты реакции удаляются вместе с тем же потоком газа. Возможно использовать газ из баллона, полученного из HCl в результате химической реакции разложения [118] или электролиза.

Такой способ концентрирования примесей отгонкой матрицы использовали в диссертационной работе при разработке высокочувствительной комбинированной МС ИСП методики анализа. Хлор получали путем электролиза конц. HCl марки ос. ч.

4.3.1. Оптимизация условий отгонки в среде газообразного реагента в проточном реакторе

Эксперименты проведены на образцах металлического германия.

Подробная схема установки показана в разделе 2.3. Установка позволяет варьировать температуру нагрева трубчатой печи, таким образом изменяя

продолжительность отгонки. Для выбора температуры проводили отгонки при 180, 200, 220, 230 и 250 °С и массе навески германия 100 мг. При температуре 180 °С время отгонки занимает более 5 часов. При увеличении температуры от 200 до 250 °С заметного сокращения времени отгонки не происходит и составляет ~3 часа. Выбор температуры отгонки матрицы сделали, оценивая потери аналитов при каждой температуре, для этого провели эксперимент «введено-найденно». На навески металлического германия, помещенные в кварцевые чашки, наносили аликвоты растворов МЭС или одноэлементных растворов. Кварцевые чашки устанавливали в трубчатую печь, высушивали растворы при температуре 230 °С в течение 15 минут, устанавливали требуемую температуру и подавали газообразный хлор. Процесс отгонки останавливали, когда масса остатка германия (концентрат) в кварцевой чашке не превышала ~3 мг. Концентрат переносили в полипропиленовые пробирки, добавляли предварительно очищенные концентрированные HCl (0,3 мл) и HNO₃ (0,1 мл) и нагревали до полного растворения. Доводили объем раствора до 2-х мл деионизованной водой и регистрировали АС на масс-спектрометре, рабочие параметры указаны в табл. 3. Сравнение проводили с АС аналитов, полученными от модельных растворов: аликвоты растворов определяемых элементов вводили в растворы с концентрацией германия, аналогичной полученной после отгонки.

Использование проточной системы и относительно высокой температуры процесса могут вызвать потери элементов, способных образовывать летучие хлориды и оксохлориды: As, В, Bi, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl и V.

Анализ полученных результатов показал, что в концентрате при любой из рассматриваемых температур:

- количественно (более 70 %) остаются: Ag, Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, Y, Yb, Zn и Zr;
- улетучиваются более чем на 40 %: As, В, Bi, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl и V.

Оценить поведение Fe во время отгонки методом МС ИСП при работе в стандартном режиме невозможно из-за полиатомных интерференций (см табл. 14), которые при разработке инструментальной МС ИСП методики устраняли применением реакционно-столкновительной ячейки (пункт 3.2.5.).

При определении As находили значение концентрации близкое к 100 % (см. Приложение 10) несмотря на то, что существует летучий при 130 °C $AsCl_3$. Вероятно, это связано со спектральными наложениями от германия. Необходимо подчеркнуть, что при разработке инструментальной МС ИСП методики (пункт 3.2.5.) As наряду с другими примесями (Fe, Ga, V, Y, и Zr) определяли с помощью реакционно-столкновительной ячейки.

На рис. 11 представлены результаты эксперимента «введено-найденно» при различных температурах отгонки для ряда примесей. Потери In и Pb увеличиваются с увеличением температуры, см. рис. 11а. Для сохранности Au, Hf, Nb, Ti и W кроме температуры важна продолжительность отгонки матрицы (см. рис. 11б). Как видно из рис. 11б, с увеличением температуры отгонки потери анализов уменьшаются, что можно объяснить некоторым уменьшением продолжительности отгонки.

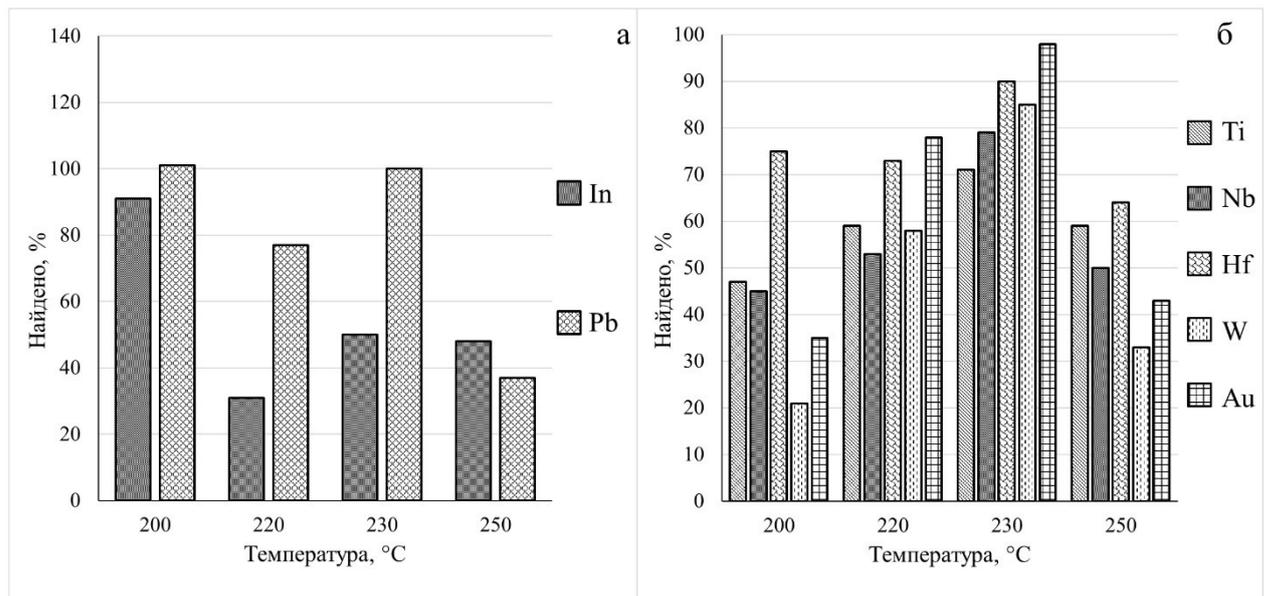


Рис. 11. Сравнение найденных концентраций анализов при разной температуре отгонки матрицы: а – для In, Pb, Th и U; б – для Au, Nb, Hf, Ti и W.

Результаты эксперимента в виде таблицы для всех определяемых элементов показаны в Приложении 10.

Всесторонне изучив полученные результаты, выбрали температуру отгонки матрицы – 230 °С, которая позволяет сохранять в концентратах максимальное количество примесей: Ag, Al, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, W, Y, Yb, Zn и Zr; и проводить отгонку за ~3 ч.

Для достижения как можно более низких ПО аналитов целесообразно переводить концентраты в минимальный объем. В этом случае концентрация германия в растворах будет различной, следовательно, степень спектрального и неспектрального влияния германия будет изменяться. Поэтому для получения количественных результатов анализа применили метод ВС.

4.3.2. Выбор внутреннего стандарта

В масс-спектрометрии метод ВС используют для учета дрейфа сигнала и неспектральных интерференций (подавление или усиление сигнала, вызванного матрицей образца). Выбор ВС в методе МС ИСП основывается в большей степени на близости масс [164-166]. По некоторым данным имеет значение энергия ионизации ВС [167, 168]. Для получения правильных результатов в многоэлементном анализе возможно использовать 3 или 4 внутренних стандарта (небольшой, средней и большой массы) [164]. Для правильного выбора ВС, кроме теоретических представлений, необходимо изучать экспериментальные данные.

В диссертационной работе изотоп ВС выбирали из тех элементов, которые не сохраняются в концентрате во время отгонки матрицы – ^{82}Se , ^{115}In , ^{185}Re , ^{187}Re и ^{209}Bi .

Выбор подходящего ВС проводили сравнением процента найденной концентрации примесных элементов от введенной, а также значений внутрилабораторной прецизионности, полученных без коррекции и с использованием каждого из предложенных изотопов в качестве ВС. Для этого в растворы концентратов вводили добавки аналитов с концентрацией каждого аналита $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. и регистрировали АС. Bi, In, Re и Se вводили из стандартных растворов до концентрации 0,025 мг/л в анализируемых растворах. На рис. 12 показано сравнение

найденных значений концентраций (в процентах) и внутрилабораторной прецизионности некоторых аналитов с использованием ВС и без него.

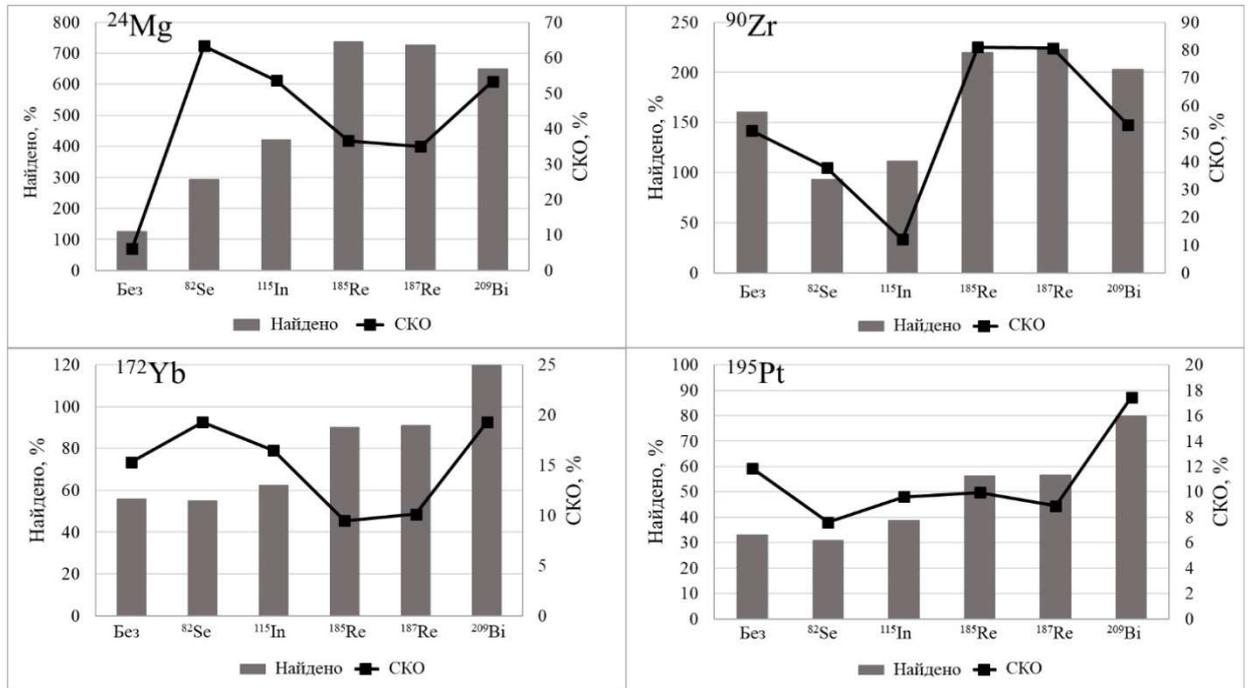


Рис. 12. Найденные значения концентраций и внутрилабораторной прецизионности аналитов с использованием ВС и без него.

ВС для каждого аналита выбирали таким образом, чтобы найденное значение концентрации было как можно ближе к 100 %, при минимальном значении внутрилабораторной прецизионности. На рис.12 видно, что для ^{24}Mg не требуется использовать ВС, для ^{90}Zr более подходящим является ^{115}In , для ^{172}Yb подходят ^{185}Re и ^{187}Re , для ^{195}Pt – ^{209}Bi . Проанализировав полученные данные, для каждого аналита выбрали изотоп ВС, с использованием которого достигаются наиболее близкие к введенным значениям концентрации. В табл. 29 приведены аналиты и выбранные для них изотопы ВС.

Т а б л и ц а 29

Аналитические изотопы примесных элементов и соответствующие изотопы элементов внутренних стандартов

Эл-т	Масса изотопа	ВС	Эл-т	Масса изотопа	ВС
Ag	107	^{187}Re	Ni	58	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Al	27	-		60	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Ba	137	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$		61	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$

Продолжение Т а б л и ц ы 29

Be	9	^{209}Bi	Pb	208	-
Cd	111	$^{115}\text{In}, ^{209}\text{Bi}$	Pd	106	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Ce	140	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Pr	141	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Co	59	^{209}Bi	Pt	195	^{209}Bi
Cr	52	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Rb	85	^{115}In
Cs	133	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Rh	103	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Cu	63	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}, ^{209}\text{Bi}$	Ru	99	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Dy	163	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$		101	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Er	166	^{187}Re		102	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Eu	153	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Sc	45	^{115}In
Gd	157	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Sm	147	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Hf	178	^{209}Bi	Sr	88	^{82}Se
Ho	165	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Tb	159	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Ir	191	^{209}Bi	Th	232	^{185}Re
	193	^{209}Bi	Ti	46	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
La	139	$^{82}\text{Se}, ^{115}\text{In}$		47	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Li	7	^{115}In		48	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Lu	175	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Tm	169	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Mg	24	-	U	238	^{185}Re
Mn	55	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$	Yb	172	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$
Na	23	-	Zn	66	^{82}Se
Nb	93	$^{185}\text{Re}, ^{187}\text{Re}$		68	^{82}Se
Nd	146	^{185}Re	Zr	90	^{115}In

4.3.3. Оценка метрологических характеристик МС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе

ПО аналитов оценили по $3s$ -критерию. Проводили отгонку матрицы в проточном реакторе, концентраты растворяли в смеси кислот в полипропиленовых пробирках при нагревании. АС изотопов (см. Приложение 3) регистрировали на масс-спектрометре при использовании инструментальных параметров, приведенных в табл. 3. Полученные ПО аналитов (в пересчете на навеску 1000 мг) представлены в табл. 30.

**Пределы обнаружения примесей МС ИСП методики анализа
с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе**

Эл-т	ПО	Эл-т	ПО	Эл-т	ПО
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	Ho	$1 \cdot 10^{-10}$	Rh	$9 \cdot 10^{-10}$
Al	$1 \cdot 10^{-7}$	Ir*	$5 \cdot 10^{-10}$	Ru	$2 \cdot 10^{-9}$
Au*	$2 \cdot 10^{-9}$	La	$5 \cdot 10^{-9}$	Sc	$1 \cdot 10^{-8}$
Ba	$5 \cdot 10^{-9}$	Li	$2 \cdot 10^{-9}$	Sm	$8 \cdot 10^{-10}$
Be	$8 \cdot 10^{-10}$	Lu	$3 \cdot 10^{-10}$	Sr	$1 \cdot 10^{-7}$
Cd	$1 \cdot 10^{-8}$	Mg	$7 \cdot 10^{-8}$	Tb	$2 \cdot 10^{-10}$
Ce	$1 \cdot 10^{-9}$	Mn	$7 \cdot 10^{-9}$	Th	$5 \cdot 10^{-10}$
Co	$7 \cdot 10^{-9}$	Na	$3 \cdot 10^{-8}$	Ti	$1 \cdot 10^{-8}$
Cr	$6 \cdot 10^{-8}$	Nb	$4 \cdot 10^{-8}$	Tm	$1 \cdot 10^{-10}$
Cs	$2 \cdot 10^{-9}$	Nd	$1 \cdot 10^{-8}$	U	$8 \cdot 10^{-10}$
Cu	$3 \cdot 10^{-8}$	Ni	$5 \cdot 10^{-8}$	W*	$1 \cdot 10^{-8}$
Dy	$8 \cdot 10^{-10}$	Pb	$1 \cdot 10^{-8}$	Y*	$1 \cdot 10^{-7}$
Er	$1 \cdot 10^{-9}$	Pd	$4 \cdot 10^{-9}$	Yb	$5 \cdot 10^{-10}$
Eu	$6 \cdot 10^{-10}$	Pr	$4 \cdot 10^{-10}$	Zn	$4 \cdot 10^{-7}$
Gd	$2 \cdot 10^{-9}$	Pt	$1 \cdot 10^{-9}$	Zr	$4 \cdot 10^{-7}$
Hf	$5 \cdot 10^{-9}$	Rb	$6 \cdot 10^{-9}$		

Примечание: *по результатам проведенной проверки правильности методики данные аналиты удалены из списка определяемых примесей.

Поведение примесей во время отгонки и достоверность определения полного списка аналитов методом МС ИСП анализа проверяли экспериментом «введено-найдено». Добавки аналитов вводили на нескольких уровнях концентраций (от $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас.) на навески металлического германия из растворов МЭС или одноэлементных растворов перед началом отгонки. Аликвоты высушивали при температуре $230 \pm 5^\circ\text{C}$ в трубчатой печи в течение 15 мин. Затем подавали газообразный Cl_2 , полученный с помощью электролиза, и отгоняли германий до массы остатка ~ 3 мг. Концентраты растворяли в смеси кислот ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$), объем доводили до 1 мл деионизованной водой и проводили МС ИСП анализ. Коррекцию значений «найдено» проводили по ранее выбранным ВС. Результаты эксперимента представлены в табл. 31.

Результаты эксперимента «введено-найдено» для МС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе, (n=4-8, P=0,95)

Эл-т	BC	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	$F_э$	F_m	$t_э$	t_m
Ag	^{187}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(5,0\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	0,06	3,0	4,3	0,07	2,18
Al	–	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	0,10	1,0	3,8	2,11	2,15
Ba	^{185}Re	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,16	1,9	3,8	1,90	2,15
Be	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,5\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	0,17	1,9	5,1	1,41	2,23
Cd	^{209}Bi	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,18	2,2	9,3	1,25	2,45
Ce	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,2\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,06	3,4	3,8	0,72	2,15
Co	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,8\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	0,10	1,4	6,4	0,66	2,31
Cr	^{185}Re	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,21	3,1	4,3	1,35	2,18
Cs	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,1\pm 0,7)\cdot 10^{-7}$	0,13	1,2	5,1	0,38	2,23
Cu	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,5\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	0,15	1,5	5,1	1,32	2,23
	^{187}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,6\pm 0,8)\cdot 10^{-6}$	0,16	1,8	5,1	1,06	2,23
	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,7\pm 0,7)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,1	6,4	0,86	2,31
Dy	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,7\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,09	1,8	3,8	0,97	2,15
Er	^{187}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,8\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,07	3,5	3,8	0,81	2,15
Eu	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,9\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,09	1,8	3,8	0,50	2,15
Gd	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,8\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,09	1,9	3,8	0,85	2,15
Hf	^{209}Bi	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,4\pm 1,1)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,6	5,1	0,78	2,23
Ho	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,6\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,10	1,7	3,8	1,47	2,15
Ir	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(3,7\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,11	2,1	5,1	4,37	2,23
Ir	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(3,7\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,10	2,6	5,1	4,68	2,23
La	^{82}Se	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,1\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,06	4,1	4,3	0,37	2,18
	^{115}In	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,1\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,07	2,9	3,8	0,57	2,15
Li	^{115}In	$(2,0\pm 0,2)\cdot 10^{-6}$	$(2,1\pm 0,4)\cdot 10^{-6}$	0,07	1,3	19,2	1,0	2,78
Lu	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,7\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,07	3,3	3,8	1,43	2,15
Mg	–	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,18	2,8	5,1	2,21	2,23
Mn	^{185}Re	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(9,2\pm 0,9)\cdot 10^{-6}$	0,12	1,7	3,8	1,31	2,15
Na	–	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,10	1,4	6,4	1,94	2,31
Nb	^{185}Re	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,0\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	0,26	3,8	5,1	0,27	2,23
Nd	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,1\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,05	6,3	6,4	0,50	2,31
Ni	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(5,1\pm 0,4)\cdot 10^{-6}$	0,09	1,4	4,3	0,19	2,18
Pb	–	$(1,0\pm 0,2)\cdot 10^{-7}$	$(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-7}$	0,10	1,6	6,4	1,79	2,31
Pd	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,2\pm 0,5)\cdot 10^{-7}$	0,09	1,6	5,1	0,69	2,23
Pr	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,1\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,09	1,9	3,8	0,23	2,15
Pt	^{209}Bi	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,1\pm 0,8)\cdot 10^{-7}$	0,16	1,2	6,4	2,16	2,31
Rb	^{115}In	$(2,5\pm 0,3)\cdot 10^{-5}$	$(2,2\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,07	2,0	5,1	2,11	2,23

Продолжение Т а б л и ц ы 31

Rh	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,9\pm 0,7)\cdot 10^{-7}$	0,13	1,1	5,1	0,30	2,23
Ru	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(5,0\pm 0,5)\cdot 10^{-7}$	0,08	2,4	6,4	0,14	2,31
Sc	^{115}In	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,9\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,11	1,4	3,8	0,47	2,15
Sm	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,9\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	0,08	2,1	3,8	0,32	2,15
Sr	^{82}Se	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,17	2,0	3,8	1,62	2,15
Tb	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,7\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,09	2,0	3,8	0,98	2,15
Th	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-8}$	$(5,5\pm 0,3)\cdot 10^{-8}$	0,06	3,4	5,1	1,64	2,23
Ti	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-6}$	$(4,9\pm 0,3)\cdot 10^{-6}$	0,07	2,4	3,8	0,59	2,15
Tm	^{185}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-7}$	$(4,5\pm 0,4)\cdot 10^{-7}$	0,11	1,6	3,8	1,74	2,15
U	^{187}Re	$(5,0\pm 0,6)\cdot 10^{-8}$	$(5,1\pm 0,3)\cdot 10^{-8}$	0,05	5,0	5,1	1,43	2,23
Yb	^{187}Re	$(2,5\pm 0,3)\cdot 10^{-7}$	$(2,3\pm 0,2)\cdot 10^{-7}$	0,11	1,2	3,8	1,87	2,15
Zn	^{82}Se	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,15	1,4	4,3	0,98	2,18
Zr	^{115}In	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^{-5}$	$(1,1\pm 0,2)\cdot 10^{-5}$	0,16	1,5	4,3	0,85	2,18

Из таблицы видно, что результат «найдено» удовлетворительно согласуется со значением «введено» для 43 аналитов. Принадлежность найденных и введенных значений концентраций к одной генеральной совокупности подтвердили сравнением их дисперсий ($F_s < F_m$). С помощью критерия Стьюдента ($t_s < t_m$) доказали, что средние значения найденных концентраций равны введенным в пределах доверительного интервала. На основании проведенных оценок обнаружили, что найденная концентрация Ir не равна введенной даже с учетом доверительных интервалов ($t_s > t_m$), из-за потерь во время отгонки. Поэтому Ir исключили из списка определяемых примесей.

Несмотря на результаты ранее проведенных экспериментов по определению полноты концентрирования примесей, эксперименты «введено-найдено» показали, что Au и W теряются более чем на 80 %. Различие в результатах можно объяснить более низкой концентрацией этих аналитов в экспериментах «введено-найдено», потери на таком уровне концентраций больше. Результаты для Y показали, что существует значительное влияние от присутствующего германия. По этим причинам Au, W и Y исключили из списка определяемых примесей.

Таким образом, комбинированная методика позволяет достоверно определять 43 примесных элемента. Экспериментальные данные получены в условиях повторяемости, s_r составила 5-26 %.

4.3.4. Аналитический потенциал МС ИСП методики анализа с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе

В результате проведенных исследований разработана МС ИСП методика анализа с концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного реагента в проточном реакторе. Методика позволяет определять 43 аналита (Ag, Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, Yb, Zn и Zr), с пределами обнаружения от $1 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-26 %.

По разработанной методике возможно определение 12 технологически важных примесей: Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, и Zn. Стоит отметить возможность определения Th и U на уровне $n \cdot 10^{-10}$ % мас., присутствие этих элементов в материалах детекторов на основе германия ограничивает чувствительность экспериментов по поиску безнейтринного двойного β -распада [6, 43]

В табл. 32 приведено сравнение разработанной МС ИСП методики с опубликованными ранее МС ИСП методиками: [120], в которой отгонку матрицы проводили в проточном реакторе, и методикой [116], включающую концентрирование примесей в системе микроволновой пробоподготовки.

Т а б л и ц а 32

Сравнение пределов обнаружения разработанной МС ИСП методики с опубликованными МС ИСП методиками, % мас.

Эл-т	PM	[120]	[116]	Эл-т	PM	[120]	[116]
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	-	$8 \cdot 10^{-7}$	Nb	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	-
Al	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	-	Nd	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	-
Au	-	$1 \cdot 10^{-8}$	-	Ni	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	$5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-7}$	Os	-	$2 \cdot 10^{-9}$	-
Be	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	-	Pb	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Bi	-	$5 \cdot 10^{-9}$	-	Pd	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	-
Cd	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Pr	$4 \cdot 10^{-10}$	-	-
Ce	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	-	Pt	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	-
Co	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Rb	$6 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	-
Cr	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Re	-	$6 \cdot 10^{-10}$	-
Cs	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	-	Rh	$9 \cdot 10^{-10}$	-	-
Cu	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Ru	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-10}$	-

Продолжение Т а б л и ц ы 32

Dy	$8 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$	-	Sc	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	-
Er	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	-	Sm	$8 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$	-
Eu	$6 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	-	Sr	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
Fe	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$	Ta	-	$7 \cdot 10^{-10}$	-
Gd	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	-	Tb	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	-
Hf	$5 \cdot 10^{-9}$	-	-	Te	-	$4 \cdot 10^{-9}$	-
Ho	$1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	-	Th	$5 \cdot 10^{-10}$	-	-
In	-	$1 \cdot 10^{-9}$	-	Ti	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-
Ir	-	$1 \cdot 10^{-9}$	-	Tm	$1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	-
La	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	-	U	$8 \cdot 10^{-10}$	-	-
Li	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	-	V	-	$3 \cdot 10^{-8}$	-
Lu	$3 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-10}$	-	W	-	$5 \cdot 10^{-9}$	-
Mg	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Y	-	$5 \cdot 10^{-10}$	-
Mn	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Yb	$5 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-10}$	-
Mo	-	$9 \cdot 10^{-9}$	-	Zn	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Na	$3 \cdot 10^{-8}$	-	-	Zr	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	-

Как видно из табл. 32, разработанная методика превосходит методику [116] как по количеству определяемых примесей, так и по пределам обнаружения, которые в разработанной методике в 2-140 раз ниже. Стоит отметить, что в [116], благодаря применению реакционно-столкновительной ячейки с NH_3 , определяют Fe на уровне $3 \cdot 10^{-6} \% \text{ мас.}$ В сравнении с методикой [120] в разработанной методике не определяются примеси – Au, Bi, In, Ir, Mo, Os, Re, Ta, Te, V, W и Y, несмотря на то, что в обеих методиках температура отгонки одинакова. Различное поведение примесей, скорее всего, объясняется тем, что в методике [120] для транспорта хлора и немедленного удаления продуктов реакции используется поток аргона. В установке, используемой в диссертационной работе, этот узел исключен. Вероятно, существуют отличия в способах подготовки образца металлического германия к отгонке и введения аналитов в германий для эксперимента «введено-найдено». Отсутствие Y в разработанной методике объясняется спектральными интерференциями от оставшегося германия, который образует полиатомный ион $^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ с таким же отношением $m/z=89$, как и моноизотопный Y. Содержание Y определяют с использованием инструментальной МС ИСП методики (пункт 3.2.) с применением реакционно-столкновительной ячейки

заполненной He. Поэтому потенциально возможно определение Y. Однако в разработанной методике есть аналиты отсутствующие в [120]: Ag, Hf, Na, Pr, Rh, Sr, Th и U. Сравнивая ПО аналитов стоит учесть, что навеска образца высокочистого германия в [120] была в 10 раз больше чем в разработанной методике. При этом ПО в разработанной методике выше в 7-40 раз для аналитов: Co, Cr, Nb, Nd и Zr; в 4 раза и менее для аналитов: Al, Be, Cd, Cs, Er, Eu, Gd, Ni, Ru, Sc и Zn. Для 18 аналитов (Ba, Ce, Cu, Dy, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sm, Tb, Ti, Tm и Yb) пределы обнаружения разработанной методики ниже или равны.

Таким образом, из табл. 32 видно, что ПО разработанной методики сопоставимы с методикой, в которой для получения количественных результатов требуется 30 г (3 параллельные навески) образца высокочистого германия. Помимо этого, отметим, что в установке для отгонки германия [120] использовали в качестве газа носителя Ar, газообразный Cl₂ получали в результате химической реакции между HCl и MnO₂ при нагревании, тогда как в разработанной методике использовали более простую и требующую меньше затрат установку.

Разработанная методика позволяет охарактеризовать диоксид германия чистотой 8N по содержанию 43 примесных элементов.

МС ИСП методика анализа высокочистого германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного хлора в проточном реакторе описана в Приложении 11.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Изучено матричное влияние германия на АС определяемых элементов при выполнении АЭС ИСП анализа. С учетом полученных результатов выбраны АЛ, свободные от спектральных наложений. Показано, что учет матричного влияния можно достигнуть использованием адекватных образцов сравнения в сочетании с методом ВС. Выбраны линии элементов-ВС, позволяющие эффективно компенсировать влияние германия на АС определяемых элементов. Разработана инструментальная методика АЭС ИСП анализа высокочистого германия и его оксида, позволяющая определять 25 нераспространенных элементов (Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb). ПО аналитов находятся в диапазоне значений $1 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-5}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность 3-21 %. Преимуществом методики является одновременное определение редких примесей и простота выполнения.

2. Выбрана оптимально-компромиссная концентрация германия для проведения МС ИСП анализа, обеспечивающая минимальное матричное влияние. Разработана инструментальная МС ИСП методика, которая позволяет определять 48 аналитов в германии и его оксиде с ПО $6 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 3-24 %. Выявлены ограничения применения метода МС ИСП, связанные с наложениями полиатомных ионов на изотопы: As, Ca, Fe, Ga, K, P, Si, V, Y и Zr. Показана эффективность применения реакционно-столкновительной ячейки заполненной He (в режиме KED), для устранения полиатомных интерференций. Применение ячейки позволило расширить список определяемых примесей до 54 за счет определения As, Fe, Ga, V, Y и Zr (ПО аналитов составляют от $6 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.); снизить ПО в 2-10 раз у трех примесей (Ni, Sc и Sr). Внутрилабораторная прецизионность находится в диапазоне значений 2-22 %. Согласно МС ИСП методике с реакционно-столкновительной ячейкой с He может быть охарактеризован германий или его оксид чистотой до 5N4. Преимуществом методики является информативность, простота исполнения с учетом определения сложных для МС анализа аналитов.

3. Чувствительность АЭС и МС методов повышена применением предварительного концентрирования примесей отгонкой матрицы. Реализовано три варианта отгонки германия в виде летучего тетрахлорида:

- упариванием после кислотного растворения в твердотельном термостате. Преимущество этого способа в простоте выполнения и доступности оборудования;
- в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве, что позволяет сократить продолжительность пробоподготовки и снизить ПО распространенных примесей;
- в среде газообразного реагента в проточном реакторе.

Преимуществом 2-го и 3-го способов является отсутствие при отгонке непосредственного контакта между жидким реагентом и образцом, что снижает величину загрязнений, вносимых из реактивов, и позволяет существенно снизить пределы обнаружения аналитов.

Для каждого способа отгонки оптимизированы условия, оценена эффективность удаления германия, изучено поведение примесей. Показано, что оставшийся после отгонки (упариванием и при микроволновом нагреве) германий не влияет на условия возбуждения спектров в ИСП и ДПТ.

4. Разработаны комбинированные методики КХА:

- АЭС ИСП методика с отгонкой германия упариванием после кислотного растворения для определения Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Германий удаляется более чем на 99,98 %. ПО аналитов составляют $7 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность 3-10 %.

- АЭС ДПТ и АЭС ИСП методики с отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве. Германий удаляется более чем на 99 %. АЭС ДПТ методика позволяет определять 46 аналитов с ПО от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-28 %. По АЭС ИСП методике определяют 50 аналитов с ПО от $6 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 3-21 %. Совместное использование двух АЭС методов дает возможность охарактеризовать материалы на уровне 99,9999 (6N).

- МС ИСП методика с отгонкой германия в среде газообразного реагента в проточном реакторе. Матричное влияние германия на АС определяемых примесей и дрейф сигнала учтены методом ВС. Методика дает возможность определения 43 аналитов, ПО находятся в интервале значений от $1 \cdot 10^{-10}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-26 %. МС ИСП методика позволяет охарактеризовать примесный состав германия на уровне 99,999999 % (8N).

5. Методики внедрены в работу Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для контроля примесного состава германия и его оксида различной степени чистоты. В частности, коммерчески доступного поликристаллического германия чистотой 6N, используемого в ИНХ СО РАН для получения монокристаллического германия методом Чохральского и ампульным методом. Методики используются для контроля качества диоксида германия, используемого как прекурсор для выращивания сцинтилляционных кристаллов ортогерманата висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы создан комплекс инструментальных и комбинированных спектральных методик КХА, позволяющий контролировать содержание примесей в германии и его оксиде различного назначения: двуокись германия стандартная (6N), электронная (6N), катализная (6N), РЕТ (6N); германий поликристаллический зонноочищенный (6N), германий монокристаллический для солнечных батарей, ИК-оптики, специального назначения; металлический германий (6N), германий монокристаллический, легированный золотом, галлием и золотом, сурьмой и золотом.

Разработанные методики позволяют совокупно определять 68 примесных элемента в материалах степенью чистоты от 2N до 8N. Комплекс разработанных методик охватывает чаще всего применяемые в настоящее время спектральные методы АЭС ИСП и МС ИСП, но также включает метод АЭС ДПТ, который все еще широко применяется в заводских лабораториях. Эффективно реализован аналитический потенциал методов АЭС ИСП и МС ИСП методов в инструментальных методиках (определение I, S, Th и U методом АЭС ИСП). Применение заполненной He реакционно-столкновительной ячейки позволяет определять аналиты, изотопы которых имеют наложения от полиатомных ионов – As, Fe, Ga, Ni, Sc, Sr, V, Y и Zr.

Развитие методов АЭС ИСП и МС ИСП анализа позволяет улучшать существующие методики и создавать новые, расширяя список определяемых элементов и снижая их ПО. Несмотря на более трудоемкую процедуру выполнения анализа, не целесообразно полностью отказываться и от метода АЭС ДПТ. Совершенствование способов пробоподготовки с использованием нового высокотехнологичного оборудования дает возможность достигнуть ПО микропримесей сопоставимых с АЭС ИСП. Для эффективного использования аналитических возможностей современного оборудования рекомендуется применять различные способы (по отдельности и совместно) устранения спектральных и неспектральных интерференций. Разработанные в диссертационной работе способы устранения интерференций при многоэлементном анализе могут быть применены при

разработке методик анализа различных объектов, в частности веществ особой чистоты.

Использованные в диссертационной работе способы концентрирования примесей включают как часто используемые, так и относительно редкие в применении. Разработанные комбинированные АЭС ИСП и АЭС ДПТ методики максимально реализовывают потенциал способа концентрирования примесей отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве. Предложенные способы концентрирования в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве и в проточном реакторе обеспечивают снижение уровня загрязнений, вносимых из реактивов и окружающей среды, позволяя достигать более низких ПО распространенных элементов-примесей.

Разработанные методики внедрены в практику работы Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для контроля качества прекурсоров и готовых продуктов производства.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЛ	аналитическая линия
АС	аналитический сигнал
ААС	атомно-абсорбционная спектрометрия
ААС ЭТА	атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией
АЭС	атомно-эмиссионная спектрометрия
АЭС ИСП	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
АЭС ДПТ	атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока
ВС	внутренний стандарт
ИМС	искровая масс-спектрометрия
КХА	количественный химический анализ
МПГ	металлы платиновой группы
МС	масс-спектрометрия
МС ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ПО	предел обнаружения
РЗЭ	редкоземельные элементы
СБ	спектральный буфер
ФТИС	фототермоионизационная спектроскопия
ЭТИ	электротермическое испарение
ЭТИ АЭС ИСП	атомно-эмиссионная спектрометрия с электротермическим испарением
I_{AC}/I_{ϕ}	отношение интенсивности аналитического сигнала к интенсивности фонового сигнала, чистый сигнал
KED	дискриминация по кинетической энергии
s_r	относительное стандартное отклонение результатов анализа

В тексте диссертации оксид и диоксид германия использованы как синонимы, подразумевается химическое вещество GeO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девярых Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г.Г. Девярых, Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова; Отв. ред. Г.Г. Девярых. – М.: Наука, 2003. – 236 с.
2. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991-2010 гг) // Журнал аналитической химии. 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1135-1143.
3. Кульская О.А. Спектральное и спектрохимическое определение редких, малых и породообразующих элементов / О.А. Кульская, С.А. Козак – Киев: Наукова Думка. – 1972. – 204 с.
4. Финкельштейн Д.Н. Чистое вещество / Д.Н. Финкельштейн; Отв. ред. Д.И. Рябчиков. – М.: Наука, 1965. – 168 с.
5. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко; Отв. ред. В.П. Виноградов. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
6. Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Потапов А.М., Пименов В.Г., Липатова М.М., Чурбанов М.Ф., Корноухов В.Н., Безруков Л.Б. Состав и содержание примесей металлов в тетрафториде германия и получаемом из него диоксиде германия // Неорганические Материалы. – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 694-698.
7. Каландадзе Г.И., Карумидзе Г.С., Кервалишвили П.Д. К вопросу примесного фона в детекторном германии // Физика и техника полупроводников. – 1978. – Т. 12. – № 5. – С. 904-906.
8. Huang H.H., Fan X., Singh D.J., Zheng W.T. Thermoelectric properties of monolayer GeAsSe and SnSbTe // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – N. 28. – P. 9763-9774.
9. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F. Core-clad Pr(3+)-doped Ga(In)GeAsSe glass fibers for Mid-IR radiation sources // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – V. 537. – P. 120026.
10. Yuan L., Ni H., Ji Z., Chen J., Song G., Qi X., Li X., Sun S., Wang S. High light response uniformity in industrial growth of 600-mm-long BGO crystals for dark matter particle explorer // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2018. – V. 65. N. 7. – P. 1403-1407.
11. Ishikawa T., Fujimura H., Grigoriev D.N., Hashimoto R., Kaida S., Kitazawa R., Kuznetsov G.N., Nakamura A., Shimizu H., Suzuki K., Takahashi S., Tsuchikawa Y.,

- Vasiliev Ya.V., Yamazaki H. Testing a prototype BGO calorimeter with 100–800 MeV positron beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2016. – V. 837. – P. 109-122.
12. Kratochwil N., Auffray E., Gundacker S. Exploring Cherenkov emission of BGO for TOF-PET // *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*. – 2020. – P. 1-11.
 13. Fukuchi T., Okauchi T., Shigeta M., Yamamoto S., Watanabe Y., Enomoto S. Positron emission tomography with additional c-ray detectors for multipletracer imaging // *Medical Physics*. – 2017. – V. 44. – N. 6. – P. 2257-2266.
 14. Kobayashi M. Kondo K., Hirabayashi H., Kurokawa S., Taino M., Yamamoto A., Sugimoto S., Yoshida H., Wada T. Radiation damage of BGO crystals due to low energy γ rays, high energy protons and fast neutrons // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1983. V. 206. – N. 1-2. – P. 107-117.
 15. Zhu R.Y. Stone H., Newman H., Zhou T.Q., Tan H.R. He C.F. A study on radiation damage in doped BGO crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1991. – V. 302 – N. 1. – P. 69-75.
 16. Петрова Н.И., Иванникова Н.В., Шлегель В.Н., Сапрыкин А.И. Распределения примеси хрома в кристаллах ортогерманата висмута и ее влияние на сцинтилляционные характеристики // *Аналитика и контроль*. – 2006. – Т. 10. – № 2. С. 184-188.
 17. Takagi K. Oi T., Fukazawa T., Ishii M., Akiyama S. Improvement in the scintillation conversion efficiency of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. V. 52. – P. 584-587.
 18. Trnovcová V., Furár I., Schultze D. Electrical properties of bismuth phosphate and bismuth germanate single crystals // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 131-134.
 19. Vinnik D.A., Zhivulin V.E., Gudkova S.A. Lead germanate $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ crystal growth // *Solid State Phenomena*. – 2018. – V. 284. – P. 194-197.
 20. Li T. Hsu S.T., Ulrich B., Ying H., Stecker L., Evans D., Ono Y., Maa J., Lee J.J. Fabrication and characterization of a $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ one-transistor-memory device // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – N. 11. – P. 1661-1663.
 21. Mendrieks S. Yue. X., Pankrath R., Hesse H., Kip D. Dynamic properties of multiple grating formation in doped and thermally treated lead germanate // *Applied Physics B Lasers Optics*. – 1999. – V. 68. – N. 5. – P. 887-891.

22. Ermakov A.S., Duda V.M. Nonstoichiometry and conductivity anisotropy of lead germanate single crystals // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2010. – V. 55. – N. 2. – P. 218-221.
23. Goswami M.L.N., Choudhary R.N.P., Mahapatra P.K. Structural , dielectric and pyroelectric properties of La-doped $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ferroelectric // *Indian Journal of Physics*. – 1999. – V. 73A. – N. 4. – P. 445-452.
24. Chung C.H., Lee H.S., Kim J.S. Preparation, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ and $\text{Pb}_5\text{Ge}_{2.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_{11}$ thin films fabricated by sol-gel process // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – N. 22. P. 6399-6402.
25. Bachulska U. Jankowska-Sumara J., Majchrowski A., Chrunik M., Zasada D., Soszynski A. Thermal and dielectric properties of ferroelectric lead germanate single crystals doped with chromium ions ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Cr}^{3+}$) // *Phase Transitions*. – 2018. – V. 91. – N. 9-10. – P. 923-931.
26. ГОСТ 16153-80. Германий монокристаллический. Технические условия. Введен – 01.01.1981. – М.: Изд. стандартов, 1989. С. 1-34.
27. ТУ 48-4-545-90. Германия двуокись. Технические условия. Введен – 01.01.1991. М.: Гиредмет, 1990.
28. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Козлов Е.Б., Шмагин В.Б., Соловьев Ю.А., Мокрушин А.В., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю. Бесконтактный метод определения компенсирующих примесей в высокочистом германии // *Высокочистые вещества*. – 1989. – № 6. – С. 138-143.
29. Haller E.E., Hansen W.L., Goulding F.S. Physics of ultra-pure germanium // *Advances in Physics*. – 1981. – V. 30. N. 1. – P. 93-138.
30. Darken L.S. Photothermal ionization spectroscopy of donors in high-purity germanium // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – V. 65. – N. 3. – P. 11181125.
31. Девярых, Г.Г., Андреев Б.А., Балабанов В.В., Гавва В.А., Гусев А.В., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Нечунеев Ю.А., Пятов М.Ю., Шмагин В.Б. Примеси в высокочистом германии, полученном гидридным методом // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. – 1986. – Т. 22. – № 12. – С. 1957-1961.
32. Андреев Б.А., Иконников В.Б., Максимов Г.А., Шмагин В.Б. Определение примесей в высокочистых кремнии и германии методом бесконтактной фотоэлектрической спектроскопии высокого разрешения // *Высокочистые вещества*. – 1987. – № 1. – С. 138-143.

33. Быкова Е.М., Гончаров Л.А., Лифшиц Т.М., Сидоров В.И., Холл Р.Н. Германий высокой чистоты. I. Остаточные электрически активные примеси // Физика и техника полупроводников. – 1975. – Т. 7. – № 10. – С. 1853-1860.
34. Халлер Е.Е. Фотоэлектрическая спектроскопия остаточных примесей в сверхчистом германии и кремнии // Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1978. – Т. 42. – № 6. – С. 1131-1141.
35. Аверьянов В.П., Гинзбург М.И., Миленин Э.С., Сидоров В.И., Селин В.В., Петрик А.Г. Влияние материала контейнера на природу остаточных примесей в монокристаллах высокочистого германия // Научные труды Гиредмета. – 1974. – № 55. – С. 75-78.
36. Блинова, Э.С., Гузеев И.Д., Недлер В.В., Хохрин В.М. Атомно-абсорбционный анализ объектов редкометаллической промышленности с электротермической атомизацией // Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47. – № 9. – С. 31-35.
37. Блинова Э.С., Мискарьянц В.Г. Атомно-абсорбционное определение натрия, калия, лития и ртути в германии высокой чистоты // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 1998. – Т. 64. – № 9. – С. 21-23.
38. Шишов В.Н., Прончатов А.Н., Мишина Е.И., Пименов В.Г., Максимов Г.А., Краснова С.Г. Определение примеси кремния в высокочистом германии методом эмиссионной спектроскопии // Межвузовский сборник. Физико-химические методы анализа. Горький. 1984. – С. 26-28.
39. Haller E.E., Joós B., Falicov L.M. Acceptor complexes in germanium: Systems with tunneling hydrogen // Physical Review B. – 1980. – V. 21. – N. 10. – P. 4729-4739.
40. Рудневский Н.К. Максимов Д.Е., Туманова А.Н., Шабанова Т.М. Спектральный анализ полупроводниковых кремния и германия с применением разряда в полом катоде // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т. 37. – № 5. – С. 722-724.
41. Заксас Н.П. Прямой атомно-эмиссионный анализ оксидов висмута, германия и кристаллов ортогерманата висмута с использованием двухструйной дуговой плазмы // Неорганические Материалы. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 529-534.
42. Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2015. – Т. 81. – № 6. – С. 10–15.
43. Карандашев В.К. Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Носенко С.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-

- спектрометрии и атомной эмиссии // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 274-282.
44. Сапрыкин А. И., Шелпакова И.Р., Юделевич И.Г., Кантер Ю.О. Послойный анализ эпитаксиальных слоев германия на масс-спектрометре с искровым ионным источником // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. – 1979. – Т. 9. – № 4. – С. 100-104.
45. Crocker I.H., Wray L.W. The analysis of Ge (Li) semiconductor radiation detectors using a spark source mass spectrometer // Canadian Spectroscopy – 1971. – V. 16. – N. 3. – P. 77-80.
46. Todolí J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2002. – V. 17. – N. 2. – P. 142-169.
47. Thompson M., Ramsey M.H. Matrix effects due to calcium in inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: Their nature, source and remedy // Analyst. – 1985. – V. 110. – N. 12. – P. 1413-1422.
48. González A.G. Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: A tutorial digest illustrated by case studies // Analytica Chimica Acta. – 1998. – V. 360. – № 1-3. – P. 227-241.
49. Novaes C.G. Bezerra M.A., Paranhos da Silva E.G., Pinto dos Santos A.M., da Silvo Romao I.L., Neto J.H.S. A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) // Microchemical Journal. – 2016. – V. 128. – P. 331-346.
50. I Inductively coupled plasma spectrometry and its applications / Ed. S.J. Hill. – USA: Blackwell Publishing Ltd. – 2006. – 427 p.
51. Kaveh F., Beauchemin D. Improvement of the capabilities of solid sampling ETV-ICP-OES by coupling ETV to a nebulisation/pre-evaporation system // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2014. – V. 29. – N. 8. – P. 1371-1377.
52. Caruso F. Manatellato S., Palacios M., Flatt R.J. ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers // Cement and Concrete Research. – 2017. – V. 91. – P. 52-60.
53. Palmer C.D. Lewis M.E., Geraghty C.M., Barbosa F., Parsons P.J. Determination of lead, cadmium and mercury in blood for assessment of environmental exposure: A comparison between inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2006. – V. 61. – №

8. – P. 980-990.
54. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1. – С. 22-29.
55. Студенок В.В., Кремлева О.Н. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения количественного анализа // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1. – С. 130-134.
56. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 3. – С. 285-294.
57. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. / Э.Г. Чудинов; Отв. ред. В.В. Бондарь. М.: Итоги науки и техники ВИНТИ. – 1990. – 251 с.
58. Barnett W.B., Fassel V.A., Kniseley R.N. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1968. – V. 23. – N. 10. – P. 643-664.
59. Belchamber R.M., Horlick G. Correlation study of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1982. – V. 37. – N. 12. – P. 1037-1046.
60. Harmse M.J., McCrindle R.I. The determination of antimony in lead-antimony alloys using ICP-OES and internal standardisation // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2002. – V. 17. – N. 10. – P. 1411-1414.
61. Chiweshe T.T., Purcell W., Venter J.A. Evaluation of different internal standards for precious metals quantification // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. – 2016. – V. 30. – N. 1. – P. 55-70.
62. Machado R.C., Silva A.B.S., Amaral C., Virgilio A., Noguera A.R. Internal standardization as a strategy to overcome non-spectral interferences in the determination of As, Cd and Pb in mineral fertilizers by synchronous vertical dual view (SVDV) ICP OES // Analytical Methods. – 2019. – V. 12. – N. 1. – P. 39-45.
63. Scheffler G.L., Pozebon D. Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation // Analytical Methods. – 2013. – V. 5. – N. 17. – P. 4371-4377.

64. Sun Y.C., Wu S.H., Lee C.C. Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2003. – V. 18. – N. 9. – P. 1163-1170.
65. Grotti M., Magi E., Leardi R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2003. V. 18. –N. 3. – P. 274-281.
66. Niemelä M., Kola H., Peramaki P., Piispanen J., Poikolainen J. Comparison of microwave-assisted digestion methods and selection of internal standards for the determination of Rh, Pd and Pt in dust samples by ICP-MS // *Microchimica Acta*. – 2005. – V. 150. – N. 3-4. – P. 211-217.
67. Pearce N.J.G., Westgate J.A., Perkins W.T. Developments in the analysis of volcanic glass shards by laser ablation ICP-MS: Quantitative and single internal standard-multi-element methods // *Quaternary International*. – 1996. – V. 34-36. – N. 95. – P. 213-227.
68. Castiñeira M.M. Brandt R., von Bohlen A., Jakubowski N. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 370. – N. 5. – P. 553-558.
69. Николаева И.В. Палесский С.В., Чирко О.С., Черноножкин С.М. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO_2 // *Аналитика и контроль*. – 2012. – Т. 16. – № 2. – С. 134-142.
70. Chen X., Houk R.S. Polyatomic ions as internal standards for matrix corrections in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1995. – Т. 10. – № 10. – P. 837-841.
71. Vasilyeva I.E. Shabanova E.V., Sokolnikova Y.V., Proydakova O.A., Lozhkin V.I. Selection of internal standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1999. – V. 14. – N. 9. – P. 1515-1518.
72. Yamada N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* – 2015. – V. 110. – P. 31-44.
73. Döker S. Exploiting aerosol dilution for the determination of ultra-trace elements in honey by collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (CRC-

- ICP-MS) without thermal digestion // *Analytical Methods*. – 2017. – V. 9, – N. 11. – P. 1710-1717.
74. Patočka J., Husáková L. Multi-element analysis of urine using octopole collision cell ICP-Q-MS. // *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*. – 2020. – V. 26. – P. 87-96.
75. Barros A.I. Pinheiro F.C., Amaral C.D.B., Lorencatto R., Nobrega J.A. Aerosol dilution as a simple strategy for analysis of complex samples by ICP-MS // *Talanta*. – 2018. – V. 178. – P. 805-810.
76. Trommter G., Dumoulin D., Billon G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2020. – V. 171. – P. 105922.
77. Gong Z.S. Jiang X.H., Sun C.Q., Tian Y.P., Guo G.H., Zhang Y.Z., Zhao X.H., Wang Y. Determination of 21 elements in human serum using ICP-MS with collision/reaction cell // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2017. – V. 423. – P. 20-26.
78. McCurdy E., Woods G. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2004. – V. 19. – N. 5. – P. 607-615.
79. Iglesias M., Gilon N., Poussel E., Mermet J.M. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered elements using the same gas conditions // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2002. – V. 17. – N. 10. – P. 1240-1247.
80. Sugiyama N. Attenuation of doubly charged ion interferences on arsenic and selenium by ICP-MS under low kinetic energy collision cell conditions with hydrogen cell gas // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2021. – P. 294-302.
81. Henn A.S. Ronadan F.S., Mesko M.F., Mello P.A., Perez M., Armstrong J., Bullock L.A., Parnell J., Feldmann J., Flores E.M.M. Determination of Se at low concentration in coal by collision/reaction cell technology inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2018. – V. 143. – P. 48-54.
82. Chrástný V., Komárek M. Copper determination using ICP-MS with hexapole collision cell // *Chemical Papers*. – 2009. – V. 63. – N. 5. – P. 512-519.
83. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного

- спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 3. С. 298-306.
84. Boumans P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation / P.W.J.M. Boumans; – 1st ed. – London: Hilger and Watts Ltd. – 1966. – 383 p.
85. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1. – С. 77-81.
86. Кошель Е.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия // Заводская Лаборатория. Диагностика Материалов. – 2017. – Т. 83. – № 1. – С. 54-57.
87. Отмахов В.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ бакоровых огнеупоров // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 3. – С. 247-252.
88. Хамдеев М.И., Васильева О.Н., Чистяков В.М., Ерин Е.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1. – С. 65-68.
89. Юделевич И.Г. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты / И.Г. Юделевич, Л.М. Буянова, И.Р. Шелпакова; Отв. ред. Б.И. Пещевицкий. – Новосибирск: Наука, – 1980. – 224 с.
90. Yudelevich I.G., Shelpakova I.R., Zayakina S.B., Scherbakova O.I. On the determination of trace impurities in carbon concentrates used in the spectrochemical analysis of extra-pure substances // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 1974. – V. 29. – N. 11-12. – P. 353-360.
91. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2009. – Т. 1. – № 75. – С. 7-10.
92. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Шилова И.В., Батанина А.А., Кускова И.С., Рабцевич Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2015. – Т. 81. – № 1. – С. 145-148.
93. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик

- моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 931-935.
94. Комиссарова Л.Н., Моисеенко Е.П., Заксас Н.П., Сапрыкин А.И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 73-81.
95. Высокочистые вещества / Отв. ред. Чурбанов М.Ф. – М.: Научный мир, – 2018. – 996 с.
96. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, О.В.Родинков. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», – 2011. – 352 с.
97. Veleker T.J. Spectrographic analysis of germanium for traces of arsenic and bismuth // Analytical Chemistry. – 1962. – V. 34. – N. 1. – P. 87-89.
98. Карасева Э.Т., Карасев В.Е. Экстракционно-люминисцентное определение европия в полупроводниковом германии // Журнал Аналитической Химии. – 1982. – V. 37. – N. 7. – С. 1330-1332.
99. Reddy M.A., Meeravali N.N., Kumar S.J. Comparison of the cloud point extraction and matrix volatilization procedures for the determination of Cr, Cu, Fe, Ni, and Pb in a germanium matrix by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Atomic Spectroscopy. – 2009. – V. 30. – N. 3. – P. 92-97.
100. Петров П.Н., Карпов Ю.А., Кондакова К.В. Определение водорода в кремнии, германии, алюминии и других высокочистых веществах методом высокотемпературной экстракции // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 5. – № 2. – С. 204-213.
101. Реми Г. Курс неорганической химии. Том 1 / Г. Реми; Отв. ред. А.В. Новоселова. – М.: Издательство иностранной литературы. – 1963. – 920 с.
102. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Анализ высокочистого германия атомно-абсорбционным методом с использованием для концентрирования примесей парогазового автоклавного вскрытия пробы дифторидом ксенона // Высокочистые вещества. – 1988. – № 1. – С. 149-155.
103. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностиака материалов. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 4-11.

104. Юделевич, И.Г., Папина Т.С. Атомно-абсорбционные методы определения легирующих примесей в монокристаллах и пленках германия // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. – 1983. – Т. 7. – № 3. – С. 74-79.
105. Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистого диоксида германия методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Неорганические Материалы. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 64-68.
106. Sentimenti E., Mazzetto G., Milella E. Determination of impurities in germanium tetrachloride, germanium dioxide and high-purity germanium by Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1993. – V. 8. – P. 89-92.
107. Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements // Talanta. – 2016. – V. 155. – P. 358-362.
108. Василевская Л.В. Химико-спектральный метод определения примеси мышьяка в германии, его неорганических соединениях и кислотах / Л.В. Василевская, А.И. Кондрашина, Л.С. Власова, Г.П. Чибисова // Анализ полупроводниковых материалов: тр. комиссии по аналитической химии. / Наука. – М., 1968. – Т. 16. – С. 84-88.
109. Василевская Л.В., Ноткина М.А., Садофьева С.А., Кондрашина А.И. Химико-спектральный метод определения примесей в германии и двуокиси германия // Заводская лаборатория. – 1962. – Т. 28. – С. 678-680.
110. Пименов В.Г., Прончатов А.Н., Максимов Г.А., Шишов В.Н., Щеплягин Е.М., Краснова С.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого германия с концентрированием примесей путем парофазного автоклавного разложения пробы в электроде // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 9. – С. 1636-1640.
111. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого диоксида германия с предварительным парофазным автоклавным концентрированием примесей в электроде // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41. – № 7. – С. 1173-1176.
112. Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г. Атомно-эмиссионный анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей отгонкой основы пробы при фторировании в автоклаве // Журнал структурной химии. – 2010. – Т. 51. – С.

193-197.

113. Захария Н.Ф. О концентрировании и количественном определении ингредиентов некоторых материалов полупроводниковой промышленности / Н.Ф. Захария, Т.Ф. Назарова, С.В. Щегольков, В.П. Гречановский, О.Н. Турулина, А.Н. Гордеева // Анализ полупроводниковых материалов: тр. комиссии по аналитической химии. / Наука. – М., 1968. – Т. 16. – С. 94-98.
114. Захария, Н.Ф., Гречановский В.И. О иодировании металлического германия // Украинский химический журнал. – 1964. – Т. 30. – № 11. – С. 1141-1142.
115. Niemelä M., Kola H., Perämäki P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: A long-run performance of the method // Analytical Sciences. – 2014. – V. 30. – N. 7. – P. 735-738.
116. Ueng R.L., Sahayam A.C., Jiang S.J., Wan C.C. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2004. – V. 19. – N. 5. – P. 681-684.
117. Reddy M.A., Shekhar R., Kumar S.J. Determination of impurities in high purity germanium by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry (ICP-QMS) after matrix volatilization using Chlorine gas // Atomic Spectroscopy. – 2013. – V. 34. – N. 4. – P. 119-124.
118. Reddy M.A., Shekhar R., Kumar S.J. Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium // Talanta. – 2015. – V. 146. – P. 259-265.
119. Reddy M.A., Shekhar R., Kumar S.J. An improved matrix separation method for characterization of ultrapure germanium (8N) // Talanta. – 2016. – V. 159. – P. 14-22.
120. Reddy M.A., Shekhar R., Kumar S.J. Characterization of ultrapure germanium (9N) using a wet chemical method for ICP-QMS and HR-CS-GFAAS analysis // Atomic Spectroscopy. – 2019. – V. 40. – N. 1. – P. 1-10.
121. Гинзбург М.И., Марунина Н.И., Миленин Э.С. Исследование примесного состава высокочистого германия нейтроно-активационным методом // Цветные металлы. – 1977. – № 1. – С. 56-57.
122. Кисилева Т.Т., Рабинович Б.С., Фирсов В.И., Щулепников М.Н. Нейтронно-активационный анализ чистых веществ с использованием высокопоточного ядерного реактора // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 2. – С. 256-262.

123. Adams F., Maenhaut W., Hoste J. Instrumental neutron activation analysis of germanium // *Analytica Chimica Acta*. – 1972. – V. 61. – P. 127-131.
124. Усманова М.М., Янковский Т.А., Холявко Е.П., Ходжамбердыев, Л.Н. Азовцев Л.Н. К нейтронно-активационному определению микропримесного состава полупроводникового германия // *Заводская лаборатория*. – 1983. – Т. 49. – № 2. – С. 62.
125. Гильберт Э.Н., Гольдштейн М.М., Юделевич И.Г. Нейтронно-активационное определение галогенов в полупроводниковых материалах // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. – 1979. – Т. 12. – № 5. – С. 118-122.
126. Veriovkin G.V., Gilbert E.N., Mkhailov V.A., Yakhina V.A. Neutron activation determination of impurities in germanium // *Journal of Radioanalytical Chemistry*. – 1980. – V. 59. – N. 2. – P. 361-365.
127. Лабусов, В. А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // *Аналитика и контроль*. – 2005. – Т. 9. – № 2. – С. 110-115.
128. Gouveia S.T., Silva F.V., Costa L.M., Nogueira A.R., Nobrega J.A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 445. – N. 2. – P. 269-275.
129. de Souza R.M., Leocádio L.G., da Silveira C.L.P. ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Analytical Letters*. – 2008. – V. 41. – N. 9. – P. 1615-1622
130. 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. – P. 779-815.
131. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков; Отв. ред. Е.В. Поляков. – Екатеринбург, – 2006. – 276 с.
132. Nieftje G.M., Vickers G.H. Developments in plasma source/mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 1989. – V. 216. – P. 1-24.
133. Nelms S.M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook / S.M. Nelms

- Oxford: Blackwell Publishing Ltd, – 2005. – 485 p.
134. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Входная ионная оптика квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Системы цилиндрической симметрии с прямолинейной осью // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 3. – С. 256-280.
135. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 8. – С. 752-762.
136. 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. – P. 1361-1452.
137. Девярых Г.Г., Яньков С.В. О развитии химии высокочистых веществ // Высокочистые вещества. – 1993. – № 1. – С. 19-26.
138. 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. – № 11. – С. 1106-1117.
139. Stepan M., Musil P., Poussel E., Mermet J.M. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2001. – V. 56. – N. 4. – P. 443-453.
140. Winge R.K. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. An atlas of spectral information / Ed. R.K. Winge. – Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., – 1985. – 584 p.
141. Большова Т.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. / Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина, А.В. Гармаш, И.Ф. Долманова, Е.Н. Дорохова, Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.И. Фадеева, О.А. Шпигун; Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., – 2000. – 351 с.
142. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. Определение редких примесей в высокочистом германии и его оксиде атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой // Неорганические Материалы. – 2021. – Т. 57. – № 4. – С. 429-436.
143. 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.
144. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 706. – N. 1. P. 66-83.
145. Tan S.H., Horlick G. Matrix-effect Observations in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1987. – V. 2. – P. 745-763.
146. Olesik J.W., Jiao S. Matrix effects using an ICP-MS with a single positive ion lens and grounded stop: Analyte mass dependent? // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2017. – V. 32. – N. 5. – P. 951-966.
147. Becker J.S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2002. – V. 57. – N. 12. – P. 1805-1820.
148. Bandura D.R., Baranov V.I., Tanner S.D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Axial Field in a Quadrupole Reaction Cell // *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*. – 2002. – V. 13. – N. 10. – P. 1176-1185.
149. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом МС-ИСП // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2014. – Т. 80. – № 5. – С. 6-9.
150. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели терохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1. Матричные неспектральные помехи // *Аналитика и контроль*. – 2001. – Т. 5, – № 2. – С. 112-136.
151. Brenner I.B., Zischka M., Maichin B., Knapp G. Ca and Na interference effects in an axially viewed ICP using low and high aerosol loadings // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – V. 13. N. 11. – P. 1257-1264.
152. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // *Analytica Chimica Acta*. – 1991. – V. 250. – P. 85-94.
153. Brenner I.B., Zander A., Cole M., Wiseman A. Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasmas for multi-element analysis: Effect of sodium and

- calcium // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1997. – V. 12. – N. 9. – P. 897-906.
154. Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // *Журнал аналитической химии*. – 2015. – Т. 70. – № 1. – С. 26-29.
155. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ / Х.И. Зильберштейн, М.П. Семов, О.Н. Никитина, Ф.Г. Фраткин; Отв. ред. Х.И. Зильберштейн Л.: Химия, – 1971. – 416 с.
156. Zaksas N.P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2015. – V. 109. – P. 39-43.
157. Fernandez A., Murillo M., Carrion N., Mermet J.M. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1994. – V. 9. – P. 217-221.
158. Budič B. Interferences by mineral acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an ultrasonic nebuliser // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1997. – V. 44. – N. 3. – P. 261-271.
159. Kramida A., Ralchenko Y., Reader, J. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Electronic resource]. URL: <https://physics.nist.gov/asd>, дата обращения 09.02.2019.
160. Заякина С. Б. Исследование параметров плазмы и аналитических возможностей источников возбуждения спектров // *Аналитика и контроль*. – 2005. – Т. 9. – № 4. – С. 377-385.
161. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистого диоксида германия с реакционной отгонкой основы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. – 2020. – Т. 75. – № 5. – С. 408-412.
162. Шаверина А. В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Шаверина А.В. – Новосибирск, 2016. – 144 с.
163. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // *Заводская лаборатория. Диагностиака материалов*. 2019. – Т. 85. – № 1. С. 50-55.

164. Vanhaecke F., Vanhoe H., Dams R., Vandecasteele C. The use of internal standards in ICP-MS // *Talanta*. – 1992. – V. 39. – N. 7. – P. 737-742.
165. Garbarino J.R., Taylor H.E. Stable Isotope Dilution Analysis of Hydrologic Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Analytical Chemistry*. – 1987. – V. 59. – N. 11. – P. 1568-1575.
166. Doherty W. An internal standardization procedure for the determination of yttrium and the rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1989. – V. 44. – N. 3. – P. 263-280.
167. Thompson J.J., Houk R.S. Study of Internal Standardization in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. // *Applied Spectroscopy*. – 1987. – V. 41. – N. 5. – P. 801-806.
168. Gregoire D.C. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 1987. – V. 42. – N. 7. – P. 895-907.
169. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1977. – 798 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэльевне за постановку задачи, идейное вдохновение, помощь при оформлении работы и обсуждение полученных результатов. Автор благодарит к.х.н. Лундовскую Ольгу Владимировну, к.х.н. Полякову Евгению Валерьевну за обсуждение результатов и всестороннюю поддержку; к.х.н. Медведева Николая Сергеевича за помощь в планировании экспериментов и обсуждение результатов; Бейзель Нину Федоровну за ценные советы при написании и оформлении работы.

Автор выражает искреннюю признательность коллективу Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за поддержку и обсуждения результатов исследований.

**Длины волн, энергии возбуждения, первые потенциалы ионизации аналитов и
потенциальных внутренних стандартов [169]**

Эл-т	Тип	λ , нм (тип линии)	$E_{\text{возб.}}$, эВ	$E_{\text{ион.}}$, эВ	E_{Σ} , эВ
Ce	Аналит	404,076 (II)	3,86	5,47	8,97
Dy	Аналит/BC	353,170 (II)	3,5	5,93	9,43
Er	Аналит	337,276 (II)	3,67	6,1	9,77
Eu	Аналит	381,967 (II)	3,24	5,67	8,91
Gd	Аналит/BC	342,274 (II)	3,76	6,14	9,9
Ho	Аналит	345,600 (II)	3,59	6,02	9,61
I	Аналит	183,038 (I)	6,77	10,454	6,77
Ir	Аналит	212,681 (II)	5,83	9,0	14,83
La	Аналит	379,478 (II)	3,51	5,58	9,09
Lu	Аналит	261,542 (II)	4,74	5,42	10,16
Nd	Аналит	406,109 (II)	3,52	5,49	9,01
Pd	Аналит	340,458 (I)	4,46	8,33	4,46
Pr	Аналит	417,939 (II)	3,17	5,42	8,59
Pt	Аналит	224,552 (II)	6,68	9,0	15,68
Rh	Аналит	343,489 (I)	3,60	7,45	3,60
Ru	Аналит	240,272 (II)	6,29	7,364	13,654
Sc	Аналит	361,384 (II)	3,45	6,54	9,99
Sm	Аналит	360,949 (II)	3,71	5,6	9,31
Tb	Аналит	350,917 (II)	3,53	5,85	9,38
Th	Аналит	283,730 (II)	4,48	6,2	11,34
Tl	Аналит	351,924 (I)	4,49	6,106	4,49
Tm	Аналит	384,802 (II)	3,22	6,18	9,4
U	Аналит	385,958 (II)	3,4	6,2	9,44
Y	Аналит	377,433 (II)	3,41	6,51	9,92
Yb	Аналит	328,937 (II)	3,77	6,25	10,02
Be	BC	234,861 (I)	5,28	9,32	5,28
Be	BC	313,107 (II)	3,96	9,32	13,28
Dy	BC	340,780 (II)	3,63	5,93	9,56
Dy	BC	353,602 (II)	4,04	5,93	9,97
Dy	BC	364,540 (II)	3,50	5,93	9,43
Dy	BC	400,045 (II)	3,20	5,93	9,13
Gd	BC	310,050 (II)	4,24	6,14	10,38
Gd	BC	335,047 (II)	3,85	6,14	9,99
Gd	BC	336,223 (II)	3,77	6,14	9,91

Инструментальная АЭС ИСП методика анализа германия и его оксида

Навеску диоксида германия массой ≈ 250 мг помещают во фторопластовые стаканы с крышкой, добавляют 3 мл конц. HCl. Навески металлического германия массой ≈ 250 мг помещают в сцинтилляционные флаконы, добавляют конц. HCl (3 мл) и HNO₃ (1,5 мл). Для растворения образцов используют предварительно очищенные кислоты. Стаканы и флаконы с навесками помещают в твердотельный термостат с алюминиевым термоблоком и нагревают в течение 5 ч при температуре 81 ± 1 °С.

В процессе растворения образцов происходит уменьшение исходного объема из-за упаривания кислоты и улетучивания германия в виде GeCl₄. Поэтому объем растворов после растворения измеряют дозатором и оценивают примерную концентрацию германия в растворе. Разбавляя исходный раствор деионизованной водой, готовят раствор с содержанием германия 30 г/л. В качестве внутреннего стандарта вводят одноэлементные растворы Be и Dy (50-60 мкл) с концентрацией 10 мг/л. Через все стадии пробоподготовки проводят контрольный опыт.

Для построения градуировочной зависимости растворяют навески диоксида германия (степенью чистоты не менее 5N), разбавляют до концентрации германия ~ 30 г/л, добавляют стандартные растворы МЭС или ГСО.

Регистрацию спектров растворов для построения градуировочных графиков, раствора контрольного опыта и растворов проб проводят на АЭС ИСП спектрометре при параметрах указанных в табл. 2. Чтобы избежать отложения солей в системе ввода образцов, целесообразно использование увлажнителя Ar.

Аналитические изотопы для МС ИСП методики анализа [131]

Эл-т	Масса изотопа, а.е.м.	Распространенность, %	Эл-т	Масса изотопа, а.е.м.	Распространенность, %
Li	7	92,4	Cd	111	12,80
Be	9	100	In	115	95,71
B	11	80,1	Sb	121	57,21
Na	23	100	Sn	118	24,22
Mg	24	78,99	Te	125	7,07
Al	27	100	Cs	133	100
Sc	45	100	Ba	137	11,23
Ti	47	7,44	La	139	99,9
	48	73,7	Ce	140	88,45
V	51	99,8	Pr	141	100
Cr	52	83,8	Nd	146	17,2
Fe	54	5,84	Sm	147	14,99
	57	2,12	Eu	153	52,19
Mn	55	100	Gd	157	15,65
Ni	58	68,1	Tb	159	100
	60	26,2	Dy	163	24,90
	61	1,14	Ho	165	100
Co	59	100	Er	166	33,50
Cu	63	69,15	Tm	169	100
Zn	66	27,98	Yb	172	21,83
	68	19,02	Lu	175	97,41
Ga	71	60,11	Hf	178	27,28
As	75	100	Ta	181	99,99
Se	82	9,19	W	182	26,50
Rb	85	72,17	Re	185	37,40
Sr	88	82,58		187	62,60
Y	89	100	Ir	191	37,3
Zr	90	51,45		193	62,7
Nb	93	100	Pt	195	33,83
Mo	95	15,90	Au	197	100
Ru	99	12,8	Hg	202	29,86
	101	13,0	Tl	205	70,48
	102	31,3		203	29,52
Rh	103	100	Pb	208	52,4
Pd	105	22,33	Bi	209	100
	106	27,33	Th	232	100
Ag	107	51,84	U	238	99,27

Инструментальная МС ИСП методика анализа германия и его оксида

Подготовку образцов проводят аналогично инструментальной АЭС ИСП методике (Приложение 2).

Объем растворов после растворения измеряют дозатором и оценивают примерную концентрацию германия в растворе. Полученный раствор разбавляют 0,5 М HNO_3 , так чтобы концентрация германия в растворе была 700 мг/л. МС анализ образцов проводят методом добавок – к исследуемому раствору с концентрацией основного компонента 700 мг/л добавляют растворы МЭС с известной концентрацией

Регистрацию спектров полученных растворов проводят на МС ИСП спектрометре в режиме «STD», при рекомендованных производителем параметрах (табл. 3). При необходимости проводят регистрацию сигналов тех же анализируемых растворов в режиме «KED» с He, скорость потока He через ячейку 3 мл/мин, напряжение на выходе из ячейки -21 В.

АЭС ИСП методика анализа высокочистого германия и его оксида с предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы упариванием после кислотного растворения для определения Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U

После полного растворения навесок образцов (процедура растворения описана в Приложении 2) со стаканов/флаконов снимают крышки, поднимают температуру термостата до 95 °С и упаривают до ~50 мкл в течение ~2 ч. Полученные концентраты дозатором переносят в полипропиленовые пробирки, стенки и дно стаканов омывают 0,1 мл конц. HNO_3 , также собирают в пробирки. Разбавляют 0,5 М HNO_3 до 2-х мл. Аналогично поступают с контрольным опытом. Образцы сравнения готовят на основе 0,5 М HNO_3 . Проводят регистрацию спектров на АЭС спектрометре при рабочих параметрах, указанных в табл. 2. Скорость подачи раствора при анализе составляет 0,75 мл/мин.

Регистрируют спектры растворов для построения градуировочных графиков, раствора контрольного опыта и концентраты примесей.

Длины волн, энергии возбуждения (E_a), вероятности перехода (A_i), статистические веса (g_i) для атомных линий Fe [159]

λ , нм	$A_i \cdot g_i$, с ⁻¹	E_i , эВ	λ , нм	$A_i \cdot g_i$, с ⁻¹	E_a , эВ
315,7036	$1,39 \cdot 10^8$	6,35	322,2056	$9,52 \cdot 10^8$	6,246
316,0657	$1,74 \cdot 10^8$	6,347	322,5787	$1,53 \cdot 10^9$	6,242
317,1347	$1,30 \cdot 10^8$	6,96	323,3968	$1,87 \cdot 10^8$	6,258
317,5445	$1,58 \cdot 10^8$	6,303	323,4613	$8,05 \cdot 10^5$	3,884
317,636	$1,77 \cdot 10^7$	6,51	323,6222	$1,96 \cdot 10^6$	3,882
317,8013	$1,15 \cdot 10^8$	6,3	324,4188	$3,37 \cdot 10^8$	6,246
318,0224	$3,98 \cdot 10^8$	6,347	325,5985	$8,40 \cdot 10^5$	3,929
318,0756	$6,20 \cdot 10^5$	3,98	325,36	$1,46 \cdot 10^8$	7,061
318,2056	$2,91 \cdot 10^7$	6,32	325,7593	$4,47 \cdot 10^7$	5,981
318,4895	$1,65 \cdot 10^6$	3,94	325,999	$2,69 \cdot 10^7$	6,25
319,0649	$6,33 \cdot 10^7$	6,93	326,8233	$1,82 \cdot 10^7$	6,015
319,0817	$5,00 \cdot 10^7$	6,93	328,026	$4,63 \cdot 10^7$	7,08
319,1659	$1,66 \cdot 10^6$	3,883	328,2891	$1,71 \cdot 10^8$	7,05
319,2822	$2,51 \cdot 10^8$	6,36	328,6753	$4,19 \cdot 10^8$	5,947
319,3226	$3,99 \cdot 10^6$	3,881	330,5971	$2,84 \cdot 10^8$	5,947
319,4424	$3,24 \cdot 10^7$	6,35	330,7233	$2,56 \cdot 10^8$	6,985
319,6927	$6,57 \cdot 10^8$	6,303	331,4742	$5,08 \cdot 10^8$	7,04
320,2556	$4,33 \cdot 10^7$	6,92	332,3732	$1,40 \cdot 10^8$	6,561
320,5398	$2,93 \cdot 10^8$	6,349	333,7665	$5,45 \cdot 10^7$	6,406
321,0229	$1,27 \cdot 10^8$	6,29	335,5228	$2,33 \cdot 10^8$	6,996
321,1987	$4,18 \cdot 10^8$	6,258	336,955	$1,94 \cdot 10^8$	6,406
321,4396	$1,55 \cdot 10^6$	3,943	337,0783	$3,18 \cdot 10^8$	6,37
321,5938	$3,10 \cdot 10^8$	6,323	338,2402	$7,17 \cdot 10^6$	5,84
321,7377	$1,35 \cdot 10^8$	6,252	339,9333	$1,38 \cdot 10^8$	5,844

Длины волн, энергии возбуждения (E_a), вероятности перехода (A_i), статистические веса (g_i) для ионных линий Fe [159]

λ , нм	$A_i \cdot g_i$, с ⁻¹	E_i , эВ	λ , нм	$A_i \cdot g_i$, с ⁻¹	E_i , эВ
233,8006	$4,52 \cdot 10^8$	5,41	246,128	$1,87 \cdot 10^9$	8,27
234,396	$1,88 \cdot 10^8$	5,59	249,326	$4,86 \cdot 10^9$	7,61
234,428	$3,71 \cdot 10^8$	5,41	250,387	$2,23 \cdot 10^9$	8,72
235,489	$1,07 \cdot 10^8$	5,62	253,363	$2,30 \cdot 10^9$	7,55
236,000	$3,59 \cdot 10^8$	5,48	253,442	$1,46 \cdot 10^9$	7,58
236,0294	$3,74 \cdot 10^8$	5,55	253,82	$1,51 \cdot 10^9$	8,96
236,202	$1,13 \cdot 10^8$	5,55	253,8501	$3,54 \cdot 10^8$	7,57
236,483	$4,72 \cdot 10^8$	5,29	254,338	$8,04 \cdot 10^8$	7,55
236,659	$6,06 \cdot 10^7$	5,59	255,545	$1,49 \cdot 10^8$	7,71
236,86	$2,42 \cdot 10^8$	5,58	256,028	$7,08 \cdot 10^8$	8,04
237,05	$6,92 \cdot 10^7$	5,62	256,209	$3,24 \cdot 10^8$	8,03
237,519	$1,96 \cdot 10^8$	5,6	256,2536	$1,07 \cdot 10^9$	5,82
237,927	$2,18 \cdot 10^8$	5,61	256,348	$6,04 \cdot 10^8$	5,88
238,077	$2,48 \cdot 10^8$	5,29	256,691	$2,30 \cdot 10^8$	5,9
238,325	$2,15 \cdot 10^8$	5,55	258,258	$3,52 \cdot 10^8$	5,88
238,501	$2,88 \cdot 10^7$	5,55	259,154	$3,43 \cdot 10^8$	5,82
239,148	$3,77 \cdot 10^7$	5,48	261,107	$4,37 \cdot 10^7$	5,82
240,26	$2,00 \cdot 10^7$	5,51	262,041	$1,72 \cdot 10^7$	4,84
240,443	$1,29 \cdot 10^8$	5,26	262,0695	$2,74 \cdot 10^8$	7,56
242,836	$2,68 \cdot 10^9$	9,01	262,65	$2,09 \cdot 10^8$	7,57
243,287	$4,00 \cdot 10^9$	9,17	262,959	$5,76 \cdot 10^8$	7,56
244,58	$7,38 \cdot 10^8$	8,96	263,0071	$3,06 \cdot 10^8$	7,57
244,72	$6,90 \cdot 10^8$	8,96	263,764	$2,64 \cdot 10^8$	8,04
245,878	$2,77 \cdot 10^9$	8,24	263,956	$1,60 \cdot 10^8$	8,03

**Результаты эксперимента «введено-найдено» для АЭС ДПТ методики анализа
с отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве,
(n=3-10, P=0,95)**

Эл-т	λ , нм	Введено, % мас,	Найдено, % мас,	s_r	F_{α}	F_m	t_{α}	t_m
Cr	283,563	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	0,15	4,8	9,3	0,53	2,45
		$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,14	5,0	8,8	0,10	2,18
	286,510	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,11	5,2	8,9	0,10	2,26
Dy	338,502	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,10	1,6	8,9	0,43	2,26
Lu	290,030	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,14	1,1	4,4	2,02	2,23
	328,174	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,11	1,7	5,4	1,43	2,31
Mg	278,146	$(9,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,18	4,8	8,8	0,42	2,16
	277,983	$(9,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(9,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	0,18	4,8	8,8	0,11	2,16
Mn	293,931	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,17	4,5	6,0	1,23	2,18
	279,8269	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,11	3,3	8,8	1,64	2,18
	279,4817	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,11	3,3	8,8	1,63	2,18
Sc	256,319	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	0,15	3,1	6,0	1,17	2,13
		$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,09	4,0	6,4	1,86	2,31
	327,363	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	0,16	3,3	6,0	0,85	2,16
	353,3726	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,14	3,7	6,0	1,36	2,15
Ti	295,6147	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,13	5,1	6,0	2,04	2,13
		$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,16	5,2	6,3	0,33	2,26
	334,9032	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,10	3,3	8,8	0,82	2,18
	337,7576	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,15	5,8	6,0	0,55	2,15
		$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,09	2,9	9,6	1,04	2,57

АЭС методики анализа высокочистого диоксида германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве

Концентрирование примесей выполняют отгонкой матрицы под действием паров HCl при микроволновом нагреве.

Процедура отгонки основы

Навески диоксида германия (250-400 мг) помещают в лунки фторопластовой вставки, одну из лунок используют для оценки загрязнений из реактивов и посуды. На дно автоклава наливают 20 мл HCl марки ос. ч. Вставку с навесками помещают внутрь автоклава. Герметизируют автоклав согласно инструкции по эксплуатации. К контрольному автоклаву присоединяют датчики контроля, проводят микроволновую обработку, при мощности 800 Вт:

- 1 стадия – нагревание до 80 °С в течение 5 мин и выдерживание 10 мин;
- 2 стадия – нагревание до 180 °С в течение 10 мин и выдерживание 50 мин.

После окончания автоклавы охлаждают до комнатной температуры и открывают согласно инструкции по эксплуатации. Концентраты анализируют методом АЭС.

АЭС ИСП метод

Концентраты из лунок одноканальным дозатором переносят в полипропиленовые пробирки, объем растворов доводят деионизованной водой до 2-х мл. Образцы сравнения готовят на основе 0,5 М HNO₃. Регистрируют спектры градуировочных растворов, контрольного опыта, концентратов при параметрах из табл.2., скорость подачи растворов при анализе 0,75 мл/мин.

АЭС ДПТ метод

Концентраты примесей и контрольного опыта дозатором переносят во фторопластовые чашки с полусферическим дном объемом ~3 мл. Добавляют графитовый порошок с 4 % мас. NaCl и высушивают под ИК-лампой в боксе из оргстекла. Далее графитовую смесь перемешивают, помещают по 22 мг в кратеры анодов. Регистрируют спектры при параметрах указанных в табл. 1. Градуировочная зависимость строится по методу постоянного графика.

**Найденные концентрации аналитов при разных температурах отгонки матрицы в
среде газообразного реагента в проточном реакторе, %**

Эл-т	200 °С	220 °С	230 °С	250 °С	Эл-т	200 °С	220 °С	230 °С	250 °С
Ag	97	112	110	117	Nb	45	53	79	50
Al	91	112	71	90	Nd	92	89	100	90
As	26	103	96	98	Ni	120	84	93	95
Au	35	78	98	43	Pb	101	77	100	37
B	21	8	15	17	Pd	98	85	80	95
Ba	106	91	105	95	Pr	94	88	97	92
Be	130	90	138	88	Pt	87	98	85	71
Bi	5	1	2	4	Rb	99	87	88	93
Cd	116	101	109	100	Re	7	5	7	5
Ce	94	89	98	93	Rh	90	84	76	89
Co	120	77	86	88	Ru	90	83	77	96
Cr	110	91	95	97	Sb	12	2	5	9
Cu	110	83	120	104	Sc	121	86	91	93
Cs	96	87	87	96	Se	20	10	19	16
Dy	82	92	105	76	Sm	88	90	100	86
Er	80	94	106	73	Sn	18	1	1	2
Eu	86	89	102	84	Sr	94	135	124	105
Ga	46	29	37	32	Ta	2	35	53	42
Gd	86	88	101	83	Tb	84	80	103	79
Hf	75	73	90	64	Te	5	10	21	6
Hg	11	11	21	10	Th	106	135	111	57
Ho	84	92	104	78	Ti	47	59	71	59
In	91	31	50	48	Tl	79	44	45	29
Ir	105	102	92	72	Tm	81	95	103	75
La	80	89	100	93	U	106	139	113	57
Li	50	92	93	85	V	28	65	57	63
Lu	81	96	107	83	W	21	58	85	33
Mg	103	97	126	120	Y	102	117	110	116
Mn	120	84	88	96	Yb	78	94	107	70
Mo	7	2	6	14	Zn	110	109	77	85
Na	135	176	124	122	Zr	130	130	117	120

**МС ИСП методика анализа высокочистого германия с
предварительным концентрированием примесей отгонкой матрицы в
среде газообразного реагента в проточном реакторе**

Навески металлического германия помещают в кварцевые чашки, чашки размещают в кварцевом реакторе, который устанавливают в трубчатую печь. Печь нагревают до 230 ± 5 °С. В электролизер наливают 250 мл концентрированной HCl (ос. ч.), включают в электросеть, вырабатывающийся газ Cl₂ пропускают через две емкости с концентрированной H₂SO₄ (ос. ч.) для осушения. После осушения хлор подают в кварцевый реактор. Проводят отгонку германия в течение ~3 ч, так чтобы масса остатка в кварцевых чашках была около 3 мг. Концентраты охлаждают до комнатной температуры, переносят в полипропиленовые пробирки, добавляют предварительно очищенные конц. кислоты HCl и HNO₃ (0,3 мл и 0,1 мл, соответственно) и растворяют при нагревании. Раствор разбавляют до 1 мл деионизованной водой. Образцы сравнения готовят на основе 0,5 М HNO₃.

Для учета загрязнений, вносимых из посуды и во время отгонки, рядом с чашками с германием устанавливают пустую кварцевую чашку – контрольный опыт.

В качестве ВС в растворы концентратов и контрольного опыта добавляют 0,05 мл раствора, содержащего Bi, In, Re и Se с концентрацией 0,5 мг/л; в градуировочные растворы добавляют раствор ВС с концентрацией 5 мг/л.

Регистрируют сигналы градуировочных растворов, раствора контрольного опыта, растворов концентратов на масс-спектрометре при параметрах указанных в табл. 3.