

На правах рукописи

ГУСЕЛЬНИКОВА Татьяна Яковлевна

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

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Цыганкова Альфия Рафаэльевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник,
Лосев Владимир Николаевич
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

доктор технических наук, главный научный сотрудник
Васильева Ирина Евгеньевна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Иркутск

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Липецкий государственный технический университет»,
г. Липецк

Защита состоится «15» сентября 2021г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на
сайте института
http://niic.nsc.ru/phocadownload/dissertacionnyj_sovet

Автореферат разослан «22» июня 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Применением предварительного концентрирования можно достигнуть низких пределов обнаружения на оборудовании предыдущего поколения.

Высокочистый германий является одним из основных полупроводниковых материалов. Высокая степень чистоты материалов на основе германия обуславливает их применение для изготовления различных детекторов ионизирующих излучений.

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. 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. В ранее созданных методиках 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 индуктивно связанной плазмой (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 позволит применить традиционный метод АЭС с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (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 (**РЗМ**), металлов платиновой группы (**МПГ**), 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 каждой разработанной методики.

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 в 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 спектроскопии (ААС), масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии. 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 РЗМ (кроме Pm), МПГ (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 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 конференциях: Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «ПРФН» (Томск, 2018, 2021), XVI Международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 2018), II Всероссийской Байкальской школе-конференции по химии (Иркутск, 2018), Всероссийских симпозиумах «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018, 2021), Конкурсе-конференции-2018 молодых учёных (Новосибирск, 2018), XIX конкурсе-конференции имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2019), Международной научной конференции «ПХМиТ-2019» (Томск, 2019), XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «ХХТ-2019» (Томск, 2019), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019), III Всероссийской научной конференции «МИС-СФМ-2020» (Новосибирск, 2020), XI Всероссийской научной конференции «АСиДВ-2021» (Новосибирск, 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.

Структура и объем работы. Работа изложена на 155 страницах, содержит 32 таблицы и 12 рисунков. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Список литературы содержит 169 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы исследования, определены цель и научная новизна работы, представлены ее практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлены краткие сведения о соединениях германия, рассмотрены способы получения высокочистых материалов на его основе и области их применения, а также методики КХА германия и его оксида. Отдельно рассмотрены методики с предварительным концентрированием примесей (комбинированные) и без него (инструментальные). Наиболее информативными, по количеству определяемых примесей, инструментальными методиками с низкими пределами обнаружения (**ПО**) являются методики, выполненные методами АЭС и МС. Отмечено, что разрабатывать инструментальные методики затруднительно, из-за матричного влияния германия. В этой связи изучены приемы по снижению матричного влияния и улучшению метрологических характеристик анализа – адекватные образцы сравнения, метод внутреннего стандарта, реакционно-столкновительная ячейка, буферирование, отгонка матрицы. Указывается, что для достижения наилучшего результата целесообразно применять одновременно несколько перечисленных выше способов. Более подробно изучена реакционная отгонка германия в виде летучего тетрагалогенида, т.к. при этом можно провести концентрирование примесей, и таким образом снизить их ПО. По этой причине рассмотрены комбинированные методики КХА. Наиболее простым способом отгонки матрицы является упаривание после кислотного растворения. Для снижения ПО распротраненных примесей проводят отгонку в среде газообразного реагента в условиях автоклава или проточном реакторе. Продолжительность отгонки в условиях автоклава может быть сокращена использованием для нагрева микроволновой энергии. Самые низкие ПО обеспечивает метод МС ИСП. Однако, разработка способов концентрирования примесей, оптимизация инструментальных параметров оборудования и применение различных способов учета матричного влияния позволяет использовать более простой метод анализа – АЭС, сохраняя при этом количество определяемых элементов и уровень их ПО.

В **главе 2** охарактеризованы материалы и оборудование, используемые в настоящей работе. Образцы германия и оксида германия (GeO_2) растворяли в твердотельном термостате Dry Block Heater 2 (Ika, Германия). Отгонку

матрицы проводили в термостате, в микроволновой системе пробоподготовки Mars 5 (СЕМ, США), в самостоятельно собранной установке, включающей электролизер для получения Cl_2 и проточный реактор.

Регистрацию спектров образцов проводили на АЭС ИСП спектрометре iCap-6500 Duo (Thermo Scientific, США); МС ИСП спектрометре iCap-Qc (Thermo Fisher Scientific, США); АЭС ДПТ установке, включающей спектрограф PGS-2 (Carl Zeiss Jena, Германия), электрический генератор «Fireball FB-25» (ВМК «Оптоэлектроника», Россия) и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС, ВМК «Оптоэлектроника», Россия). Регистрацию на АЭС ИСП и МС ИСП спектрометрах проводили при рекомендованных производителем параметрах, на АЭС ДПТ установке при ранее оптимизированных параметрах [2].

Глава 3 посвящена разработке инструментальных АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа германия и его оксида.

Инструментальную АЭС ИСП методику (**раздел 3.1.**) разрабатывали для определения в германии и его оксиде нераспространенных примесей – РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl, U. Список примесей обусловлен отсутствием в литературе инструментальной методики АЭС ИСП анализа, позволяющей одновременно определять широкий круг нераспространенных примесей.

В работе градуировочную зависимость строили по адекватным образцам сравнения. Исходя из литературных данных, использовали растворы с концентрацией германия 30 г/л. Для каждого определяемого элемента была выбрана аналитическая линия (**АЛ**) с учетом влияния германия на интенсивности сигналов и спектральных наложений на линии элементов (см. табл. 1).

Для учета изменений интенсивностей АЛ элементов, вызванных неспектральным влиянием германия, и снижения погрешности анализа использован метод внутреннего стандарта (**ВС**). Элемент ВС выбран с учетом близости

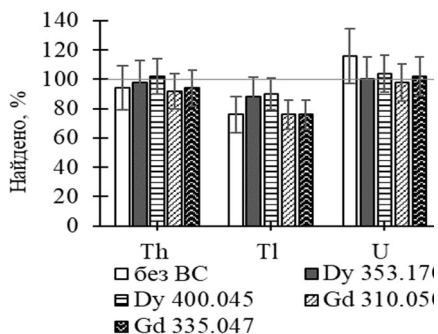


Рис. 1. Сравнение найденных концентраций Th, Tl и U, рассчитанных с использованием ВС и без них.

длин волн, энергий возбуждения аналита и потенциального ВС, а также на основании проведенных экспериментов. Основываясь на списке определяемых элементов, ВС для РЗЭ, МПГ и I выбирали из линий Be (313,107, 234,861 нм), для Th, Tl и U из линий Dy (340,780, 353,170, 353,602, 364,540, 400,045 нм) и Gd (336,223, 342,247, 310,050, 335,047 нм). Установлено, что линии Be 313,107, Dy 340,780, Dy 353,602, Dy 364,540, Gd 336,223 и Gd 342,247 нм не пригодны для

использования в качестве ВС из-за спектральных наложений на них от линий других элементов, находящихся в анализируемом растворе. Эффективность использования линий, не имеющих спектральных наложений, оценена экспериментом «введено-найдено». Сравнением полученных значений концентраций аналитов с коррекцией по потенциальным линиям ВС и без нее показано, что $\lambda = 234,861$ нм является подходящим ВС для Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, а $\lambda = 353,170$ нм для Th, Tl и U (см. рис. 1). Определение S проводили без использования метода ВС, для исключения случайных загрязнений, при этом эксперимент «введено-найдено» показал, что найденные концентрации близки к введенным и составляют 93-115 %.

ПО этой методики и всех следующих оценивали по 3s-критерию: $ПО = 3 \cdot S_{\phi}$, где S_{ϕ} – стандартное квадратичное отклонение концентрации аналита в контрольном опыте, полученные значения представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Пределы обнаружения инструментальной АЭС ИСП методики анализа, % мас.

Эл-т	λ , нм	ПО	Эл-т	λ , нм	ПО	Эл-т	λ , нм	ПО
Ce	404,076 (II)	$5 \cdot 10^{-6}$	Lu	261,542 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$	Sm	360,949 (II)	$9 \cdot 10^{-6}$
Dy	353,170 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Nd	406,109 (II)	$5 \cdot 10^{-6}$	Tb	350,917 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$
Er	337,272 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$	Pd	340,458 (I)	$6 \cdot 10^{-6}$	Th	283,730 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$
Eu	381,967 (II)	$2 \cdot 10^{-6}$	Pr	417,939 (II)	$7 \cdot 10^{-6}$	Tl	351,924 (I)	$3 \cdot 10^{-5}$
Gd	342,274 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$	Pt	224,552 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$	Tm	384,802 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$
Ho	345,600 (II)	$1 \cdot 10^{-5}$	Rh	343,489 (I)	$8 \cdot 10^{-6}$	U	385,958 (II)	$2 \cdot 10^{-5}$
I	183,038 (I)	$1 \cdot 10^{-5}$	Ru	240,272 (II)	$3 \cdot 10^{-6}$	Y	377,433 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$
Ir	212,681 (II)	$5 \cdot 10^{-6}$	S	182,034 (I)	$2 \cdot 10^{-5}$	Yb	328,937 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$
La	379,478 (II)	$6 \cdot 10^{-6}$	Sc	361,384 (II)	$1 \cdot 10^{-6}$			

Правильность разработанной методики и всех следующих методик проверена экспериментом «введено-найдено», сравнением экспериментальных значений критериев Фишера (f_s) и Стьюдента (t_s) с табличными (f_m, t_m). Установлено, что для 25 аналитов результат «найдено» удовлетворительно согласуется со значением «введено», f - и t -критерии не имеют значимых расхождений. В результате проверки обнаружено, что для Gd экспериментальное значение коэффициента Стьюдента превышает табличное, 4,35 и 2,31, соответственно, поэтому Gd исключили из списка определяемых элементов. Внутрилабораторная прецизионность (s_r) остальных аналитов составляет 3-21 %

Следует отметить, что настоящая методика обеспечивает максимальную информативность по количеству определяемых нераспространённых примесей в сравнении с представленными в литературе АЭС методиками, например, ранее методом АЭС ИСП определяли только 4 аналита.

Инструментальную МС ИСП методику анализа разрабатывали для определения в германии и его оксиде широкого круга элементов (**раздел 3.2**).

Известно, что МС ИСП анализ затрудняется спектральными наложениями со стороны молекулярных ионов, масс-спектры которых перекрывают спектры аналитов. Поэтому для КХА выбрали изотопы 54 элементов, свободные от спектральных интерференций, однако из-за высокого фонового сигнала не

удалось выбрать изотопы для распространенных примесей Ca, K, P и Si.

Исследовано влияние германия на аналитические сигналы элементов оценкой их ПО и коэффициентов чувствительности (k) при различной концентрации (0-2100 мг/л) германия в анализируемом растворе. Обнаружено, что с увеличением концентрации германия до 700 мг/л ПО аналитов ожидаемо снижаются, далее снижение незначительное. Аналогично уменьшался k с увеличением концентрации германия, что указывает на его матричное влияние. Таким образом, 700 мг/л германия обеспечивает наиболее низкие ПО и достаточную чувствительность для определения большинства аналитов. При выбранной концентрации германия в растворе возможно охарактеризовать материалы чистотой до 5N5 по 48 аналитам (см. табл. 2).

Установлено, что из-за спектральных интерференций от полиатомных ионов, образующихся из компонентов газа, растворов и матрицы невозможно оценить ПО для Fe и V, добиться воспроизводимых результатов в эксперименте «введено-найдено» для As, Ga, Y и Zr. В качестве примеров полиатомных ионов можно привести: $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ и $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ для ^{75}As ; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ – ^{56}Fe ; Ge^{70}H^+ , $^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ – ^{71}Ga ; $^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ – ^{89}Y ; $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ – ^{90}Zr и др. Для их устранения исследовали возможность применения реакционно-столкновительной ячейки с He, в режиме дискриминации по кинетической энергии (KED).

Инструментальные параметры ячейки влияют на эффективность снижения полиатомных интерференций. Так оптимальная скорость потока He создает различия между скоростями ионов при прохождении ими ячейки, при этом фокусировка под действием ионной оптики и фильтрация по массам в квадруполе становится более результативной. Потенциалом ячейки устанавливается величина энергетического барьера, который в режиме KED различает по энергиям одноатомные и полиатомные ионы и не допускает последние в масс-фильтр. При выборе значений варьировали скорость потока He от 0 до 4 мл/мин и потенциал ячейки от -35 до -17 В. При каждом значении регистрировали спектры растворов германия и германия с аналитами, концентрация германия в растворах составляла 700 мг/л. Установлено, что с увеличением скорости потока газа ПО аналитов снижаются, а отношение аналитического сигнала к фону возрастает (I_{AC}/I_{Φ}); с увеличением потенциала ячейки ПО аналитов и отношение I_{AC}/I_{Φ} снижаются. Выбраны оптимально-компромиссные значения: скорость потока He 3 мл/мин, потенциал ячейки -21 В. Данные значения позволяют определять большинство аналитов – As, Fe, Ga, Y и Zr.

Т а б л и ц а 2

Сравнение ПО разработанной МС ИСП методики с литературной, % мас.

Эл-т	PM	[3]	Эл-т	PM	[3]	Эл-т	PM	[3]
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Gd	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	Re	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Hg	$2 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Sb	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As*	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Hf	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Sc*	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Au	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Ho	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	Se	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	In	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Sm	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	La	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Sn	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Продолжение Таблицы 2

Be	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Li	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Sr*	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Lu	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	Ta	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
Cd	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Tb	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ce	$9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Mn	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Te	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Ti	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Cr	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Na	$5 \cdot 10^{-5}$	-	Tm	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	V*	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Dy	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Nd	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	W	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Er	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	Ni*	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Y*	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Eu	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
Fe*	$5 \cdot 10^{-5}$	-	Pr	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Zn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga*	$1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	Rb	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Zr*	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Примечание: *Оценены с использованием реакционно-столкновительной ячейки с He.

PM – разработанная методика.

Оцененные ПО аналитов и сравнение с известной из литературы МС ИСП методикой приведены в табл. 2. В методике [3] дополнительно определяют Cs, Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl, U. Отсутствие их в разработанной методике объясняется техническими причинами и инструментальными характеристиками используемого оборудования. Тем не менее, в список определяемых элементов по разработанной методике входят Fe, In и Na, у 20 аналитов ПО ниже в 2-1000 раз, в том числе для технологически важных примесей: Al, B, Co, Cr, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni и Pb.

Разработанная МС ИСП методика, с использованием возможностей квадрупольного масс-спектрометра позволяет одновременно определять 48 аналитов. Применение реакционно-столкновительной ячейки с He в режиме KED позволило снизить ПО у Ni, Sc и Sr в 2-10 раз по сравнению с разработанной инструментальной методикой МС ИСП анализа; расширить список до 54 аналитов, в том числе технологически важные примеси Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, V и Zn. Особо отметим присутствие Fe в данном списке, определение которого методом МС ИСП часто затруднено. Таким образом, МС ИСП методика с использованием реакционно-столкновительной ячейки позволяет контролировать материал чистотой до 5N4 по 54 аналитам, s_r составляет 2-24 %.

Глава 4 посвящена разработке спектральных методик анализа с предварительным концентрированием примесей.

Увеличение степени чистоты германия и его оксида требует развития методов анализа и создания новых методик КХА с низкими ПО аналитов. Перспективным направлением является создание методик, сочетающих в себе отделение матрицы и многоэлементные высокочувствительные методы анализа – АЭС и МС. Наиболее эффективным и доступным способом концентрирования примесей является отгонка германия в виде легколетучего тетрахлорида. В диссертационной работе такой подход реализован 3 способами.

Первый способ – концентрирование примесей отгонкой германия упариванием после кислотного растворения образца (**раздел 4.1**). После полного

растворения навесок образцов, полученные растворы нагревают, при этом тетрахлорид германия улетучивается, а в малом объеме раствора концентрируются примеси. Отгонку матрицы выполняли с использованием коммерчески доступного твердотельного термостата с алюминиевыми термоблоками. Термостат характеризуется компактностью, простотой использования, точностью регулировки температуры и позволяет проводить одновременную пробоподготовку 10 навесок образцов. В настоящей работе такой способ отгонки комбинировали с АЭС ИСП методом для определения МПГ, I, S, Th, Tl и U.

Показано, что с увеличением температуры нагревания длительность отгонки ожидаемо уменьшается: со 180 мин при 80 °С до 120 мин при 100 °С, в интервале 90-100 °С сокращение продолжительности отгонки незначительно. Потери аналитов при 90 и 100 °С оценены экспериментом «введено-найдено», который показал, что независимо от температуры значительных потерь большинства аналитов не происходит. Далее отгонку проводили при температуре 95 °С. Германий при этом удаляется более чем на 99,98 %.

Матричное влияние оставшегося германия (не более 1 мг/мл) на условия возбуждения в ИСП оценили с помощью «показателя жесткости» по отношению интенсивностей линий (ионной к атомной) одного и того же элемента. Для этого использовали линии Mg: ионную 280,270 нм и атомную 285,213 нм, с $E_{возб.} = 4,42$ эВ и $E_{возб.} = 4,34$ эВ, соответственно. При введении растворов без германия «показатель жесткости» имеет значение $7,59 \pm 0,25$, 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 градуировочных растворах и анализируемых растворах с матрицей.

Благодаря устранению матричного влияния германия выбрали более интенсивные АЛ.

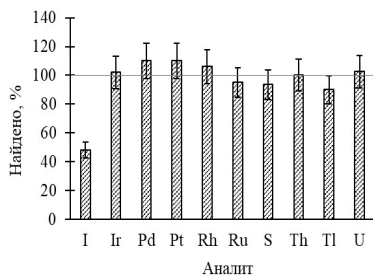


Рис. 2. Найденные концентрации МПГ, Th, Tl, U и I после отгонки матрицы при 95 °С

интенсивные АЛ. Перед оценкой метрологических характеристик при оптимизированных параметрах отгонки матрицы по выбранным АЛ оценили полноту концентрирования примесей. Из рис. 2 видно, что найденная концентрация большинства примесей составляет более 87 %. Однако, происходят неконтролируемые потери йода, которые носят невоспроизводимый характер (от 1 % до 52 %) вследствие образования GeI_4 .

По сравнению с инструментальной АЭС ИСП методикой (раздел 3.1.) ПО Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U снижены в 2-15 раз, s_r составляет 3-10 %. Методик анализа с одновременным определением интересующих элементов после предварительной отгонки матрицы в доступных источниках найти не удалось.

Концентрирование примесей выполнено и другим способом, а именно, отгонкой германия в среде газообразного реагента при микроволновом нагреве (раздел 4.2.). В этом случае проводили одновременное растворение образца и отгонку матрицы в закрытой двухкамерной системе, это исключает случайные загрязнения из реактивов и воздуха рабочей зоны. Образец разлагается под действием очищенных паров HCl, а тетрахлорид германия при нагревании переносится на дно реакционной емкости. Микроволновое нагревание реакционной емкости позволяет сократить продолжительность отгонки.

Германий из образцов диоксида германия отгоняли в стандартных автоклавах HP-500 системы пробоподготовки Mars 5, в них помещали фторопластовые вставки, которые имели 4 лунки. В лунках размещали навески образца и контрольный опыт, а на дно автоклава конц. HCl (ос. ч.).

Установлено, что при нагреве в 2 стадии (до 80 °С за 5 мин и выдерживание 10 мин; до 180 °С за 10 мин и выдерживание 50 мин) германий удаляется более чем на 99 % и процесс имеет воспроизводимый характер.

Примеси в концентратах определяли методом АЭС с ИСП и ДПТ. При АЭС ИСП анализе их разбавляли деионизованной водой до концентрации германия ~1,0 мг/мл. Как показано в разделе 4.1. такое количество германия не влияет на условия возбуждения в ИСП, поэтому использовали слабокислые образцы сравнения. Влияние германия (не более 2 % мас.) на условия возбуждения в ДПТ оценивали сравнением температур плазмы и электронной плотности, рассчитанных по данным, полученным в присутствии германия и без него.

Для оценки температуры плазмы использовали уравнение распределения Больцмана вида (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; λ_i – длина волны атомной (ионной) линии элемента; g_i – статистический вес; A_i – вероятность перехода; k_B – постоянная Больцмана, эВ.

На основе зарегистрированных значений интенсивностей атомных (или ионных) линий Fe строили графики зависимости логарифма отношения (1) от энергии возбуждения. На рис. 3 приведен такой график, полученный с использованием 48 ионных линий в присутствии германия.

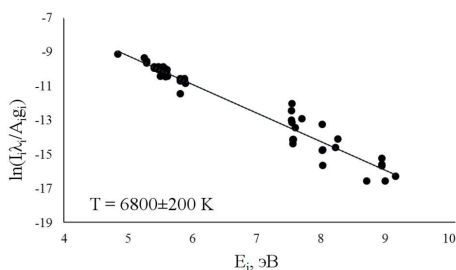


Рис. 3. График зависимости Больцмана для оценки температуры плазмы ДПТ по ионным линиям Fe в присутствии германия.

Тангенс угла наклона линейной регрессии равен $1/kT$, откуда далее

получали значение температуры плазмы: в присутствии германия по ионным линиям 6800 ± 200 К, атомным – 6500 ± 200 К; без германия по ионным линиям – 6800 ± 200 К, атомным – 6400 ± 200 К.

Электронную плотность рассчитали по интенсивностям атомных и ионных линий Fe (табл. 3) по уравнению Больцмана-Саха (2):

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

где индексы a и i обозначают атомную и ионную линию соответственно.

Полученные данные демонстрируют, что при использованных параметрах регистрации присутствие германия не оказывает значимого влияния на температуру плазмы и электронную плотность.

Т а б л и ц а 3

Fe II/Fe I, нм	n_e (СБ) $\cdot 10^{15}$ см ⁻³	S_r , %	n_e (СБ+Ge) $\cdot 10^{15}$ см ⁻³	S_r , %
233,8006/325,759	3,7 \pm 0,8	18	3,0 \pm 1,3	37
233,8006/316,066	1,7 \pm 0,5	22	1,3 \pm 0,5	31
236,686/325,759	1,9 \pm 0,4	18	1,5 \pm 0,6	38
256,348/325,759	2,1 \pm 0,5	18	1,7 \pm 0,8	39

Примечание: СБ – графитовый порошок с 4 % мас. NaCl; СБ+Ge – СБ с добавлением ~2 % мас. германия.

Методика АЭС ИСП анализа позволяет определять 50 аналитов с ПО от $6 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ % мас. и $s_r = 3-21$ %. В АЭС ДПТ методике определяют 46 аналитов с пределами обнаружения от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и $s_r = 2-28$ %.

В табл. 4 проведено сравнение по набору аналитов и их ПО разработанных комбинированных АЭС методик анализа.

Т а б л и ц а 4

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

В каждой из методик есть аналиты, которые не определяются другой методикой. К этому перечню относятся технологически важные примеси – В, Вi и Р. ПО методик сопоставимы 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 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, так как использовали более интенсивные спектральные линии.

При сравнении с известными из литературы методиками, выполненные аналогичными методами, у разработанных методик ПО аналитов сопоставимы, а их количество существенно увеличено.

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. При совместном использовании АЭС ИСП и АЭС ДПТ методик можно охарактеризовать диоксид германия чистотой 6N по 54 примесям.

Третьим способом концентрирования примесей была отгонка германия в среде газообразного реагента в проточном реакторе (раздел 4.3). Матрицу отгоняли следующим образом: кварцевые чашки с металлическим германием устанавливали в кварцевый реактор, который нагревали в трубчатой печи. В реактор подавали Cl_2 полученный электролизом конц. HCl. При этом реакция происходит на поверхности образца под воздействием Cl_2 , тетрахлорид германия удаляется вместе с потоком газа.

Температуру отгонки матрицы 230 °С выбрали оценкой потерь аналитов, чтобы при этом отгонка занимала не более 3 ч. В концентратах, в выбранных условиях, сохраняется максимальное количество примесей: Ag, Al, 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, Y, Yb, Zn и Zr. Установлено, что из-за образования летучих хлоридов и оксохлоридов улетучиваются аналиты: As, Au, В, Вi, Fe, Ga, Hg, In, Mo, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, V и W.

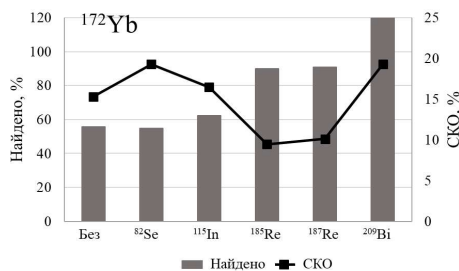


Рис. 4. Найденные значения концентраций и s_r Yb с использованием ВС и без него.

Для учета дрейфа сигнала и неспектральных интерференций применен ВС, который выбирали из элементов, теряющихся в процессе отгонки – Se, In, Re и Вi. Для каждого аналита изотоп ВС выбран по результатам экспериментов «введено-найдено» с учетом значений СКО (s_r), полученных с коррекцией по каждому из предложенных изотопов

в качестве ВС (^{82}Se , ^{115}In , ^{185}Re , ^{187}Re и ^{209}Bi) и без нее. Выбор ВС для аналита Yb показан на рис. 4, видно, что найденное значение концентрации ближе к 100 %, а СКО минимально при использовании изотопов Re 185 и 187 как ВС.

При оценке правильности разработанной методики экспериментом «введено-найденно» обнаружено, что найденная концентрация Ig меньше введенной даже с учетом доверительных интервалов, а также t_0 превышает t_m , 4,37 и 2,23 соответственно; существует значительное влияние на Y от присутствующего германия. Поэтому Ig, и Y исключены из списка определяемых примесей.

В табл. 5 приведены ПО разработанной методики и сравнение ее с опубликованной МС ИСП методикой, в которой отгонку проводили похожим способом. В методике [4] дополнительно определяют Au, Bi, In, Ir, Mo, Os, Re, Ta, Te, V, W и Y, несмотря на то, что в обеих методиках температура отгонки одинакова. Это можно объяснить тем, что в работе [4] транспортировали Cl_2 и удаляли продукты реакции потоком Ar, в использованной нами установке такой прием не применяли. При этом в разработанной методике есть аналиты отсутствующие в [4]: Ag, Hf, Na, Pr, Rh, Sr, Th и U. Сравнивая ПО аналитов стоит учесть, что навеска образца высокочистого германия в настоящей методике была в 10 раз меньше, однако для 18 аналитов ПО ниже или равны, у остальных выше не более чем на порядок величины.

Т а б л и ц а 5

Сравнение ПО разработанной МС ИСП методики с литературной, % мас.

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

Таким образом, разработанная комбинированная МС ИСП методика позволяет охарактеризовать германий чистотой 8N по содержанию 43 примесных элементов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Изучено матричное влияние германия на АС определяемых элементов при выполнении АЭС ИСП анализа. С учетом полученных результатов выработки АЛ, свободные от спектральных наложений. Показано, что учета

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., внутрिलाбораторная 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., внутрिलाбораторная 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). Внутрिलाбораторная 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.

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. Разработанные методики позволяют совокупно определять 68 примесных элементов в материалах степень чистоты 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 используется в заводских лабораториях. Эффективно реализован аналитический потенциал методов АЭС ИСП и МС ИСП 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. 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 распространённых элементов-примесей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. – Т. 85. – № 1. – С. 50-55.
2. 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.
3. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. Определение редких примесей в высокочистом германии и его оксиде атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой // Неорганические Материалы. – 2021. – Т. 57. – № 4. – С. 429-436.
4. Гусельникова Т.Я., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р. Анализ высокочистого оксида германия методом ИСП-АЭС и ДПТ-АЭС с концентрированием примесей в микроволновой печи // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ПРФН». 24-27 апреля 2018 г. – Томск, 2018. С. 93.
5. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методов ИСП и ДПТ-АЭС с различными системами регистрации спектров на примере анализа высокочистого диоксида германия // XVI Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 14-16 августа 2018 г. – Новосибирск, 2018. С. 116.
6. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. Анализ высокочистого диоксида германия методом ДПТ-АЭС с концентрированием примесей в системе микроволнового разложения // II Всероссийская «Байкальская школа-конференция по химии». 24-28 сентября 2018 г. – Иркутск, 2018. С. 76.
7. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистого оксида германия методом ДПТ-АЭС с концентрированием примесей в микроволновой печи // V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». 7-13 октября 2018 г. – Краснодар, 2018. С. 244.
8. Гусельникова Т.Я. АЭС ИСП анализ высокочистого оксида германия (IV) с предварительным отделением основы пробы в микроволновой системе // Конкурс-конференция молодых ученых имени проф. В.М. Шульмана., 24-25 декабря 2018 г. – Новосибирск, 2018. С. 17.
9. Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сайко А.В., Лундовская О.В., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И. Новые эффективные способы концентрирования и введения концентратов микропримесей в спектральном анализе // XIX конкурс-конференция научных работ им. академика А.В. Николаева. 14-15 марта 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 33.
10. Гусельникова Т.Я. Оценка характеристик ДПТ разряда при введении германийсодержащих проб. XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «ХХТ -

2019». 20-23 мая 2019 г. – Томск, 2019. С. 241.

11. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей методов АЭС ДПТ и АЭС ИСП при анализе высококочистого германия // Международная научная конференция «ПХМиТ». 22-25 мая 2019 г. – Томск, 2019. С. 149.

12. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Оценка пределов обнаружения аналитов при анализе высококочистого германия и его оксида методами АЭС // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. 29 сентября – 05 октября 2019 г. – Краснодар, 2019. С. 23.

13. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. Определение элементного состава высококочистого GeO₂ методом АЭС с предварительным концентрированием примесей в микроволновой системе // 3-й Всероссийская научная конференция «МИССФМ». 1-4 сентября 2020 г. – Новосибирск, 2020. С. 269.

14. Гусельникова Т.Я., Медведев Н.С. Определение примесей в высококочистом германии и его оксиде методом МС ИСП с реакционно-столкновительной ячейкой // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ПРФН». 27-30 апреля 2021 г. – Томск, 2021. С. 93.

15. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. Комплекс АЭС ИСП методик для определения редких примесей в высококочистом германии и его оксиде // XI Всероссийская научная конференция и школа «АСиДВ». 16-20 августа 2021 г. – Новосибирск, 2021.

16. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Концентрирование микропримесей реакционной отгонкой германия в проточном реакторе // VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». 26 сентября – 2 октября 2021 г. – Краснодар, 2021.

17. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Анализ высококочистого германия и его оксида методом МС ИСП с реакционно-столкновительной ячейкой. // Сборник работ химиков-аналитиков «К 100-летию юбилею И.Г. Юделевича». – 2020. Новосибирск: ИНХ СО РАН. С. 28.

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. Чаньшева Т.А., Шелпакова И.Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 3. С. 298-306.

3. 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.

4. 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.

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.

ГУСЕЛЬНИКОВА Татьяна Яковлевна

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

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 15.06.2021

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 127

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090