

УДК 543.423.1

СНИЖЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© Н. С. Медведев², А. Н. Путьмаков³, А. В. Шаверина²,
А. Р. Цыганкова^{2,4}, А. И. Сапрыкин^{2,4}

Статья поступила 5 декабря 2014 г.

Для снижения пределов обнаружения (ПО) примесей при анализе высокочистых веществ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовано устройство электротермического испарения (ЭТИ) проб производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Изучены временные зависимости поступления аналитов в ИСП, выбраны операционные параметры ЭТИ. На примере анализа высокочистого диоксида германия показана эффективность применения устройства ЭТИ, оценены преимущества и недостатки данного способа ввода концентрата примесей в ИСП.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой; электротермическое испарение проб; концентрирование примесей; пределы обнаружения аналитов.

Атомно-эмиссионная спектроскопия в настоящее время широко используется для многоэлементного анализа объектов различной природы, в том числе высокочистых веществ. Эффективным приемом улучшения

метрологических характеристик количественного химического анализа (КХА) является предварительное концентрирование микропримесей. При анализе твердых образцов высокочистых веществ, как правило, проводят отгонку основы пробы в виде летучих соединений, а при анализе растворов обычно используют выпаривание [1, 2]. При этом концентрат примесей представляет собой твердое вещество, масса которого не превышает 1 мг, или раствор объемом не более 50 мкл. Концентрат примесей переводят в ту форму, которая определяется источником возбуждения спектров (ИВС). При использовании в качестве ИВС дуги

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31364 мол_а.

² ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ ФГБУН Институт автоматизации и электротермии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

⁴ ФГБУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: saprykin@niic.nsc.ru

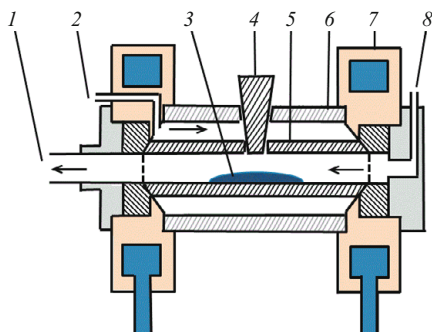


Схема устройства для электротермического испарения проб («ВМК-Оптоэлектроника»): 1 — трубка для транспорта пробы в ИСП; 2 — защитный поток аргона; 3 — проба; 4 — графитовый стержень; 5 — графитовая кювета; 6 — кварцевая трубка; 7 — держатели; 8 — транспортирующий поток аргона

постоянного тока (ДПТ) концентрат перемешивают со спектральным буфером и сжигают в кратере электрода. В настоящее время все большее распространение в аналитической практике в качестве ИВС получает индуктивно-связанная плазма. Для анализа методом ИСП-АЭС концентраты примесей переводят в раствор и доводят до объема в несколько мл, что обусловлено низкой эффективностью пневматического распыления растворов, используемого в приборах с ИСП. В результате процесс пробоподготовки приводит к повышению пределов обнаружения и увеличению значения контрольного опыта. Электротермическое испарение — это альтернативный высокоэффективный способ ввода малых объемов проб в ИСП, для анализа методом ЭТИ-ИСП-АЭС требуется всего несколько микролитров раствора [3–5]. Следует ожидать, что предварительное концентрирование микропримесей и электротермическое испарение концентратов в сочетании с ИСП-АЭС анализом позволят существенно снизить ПО примесей. Целью настоящей работы была оценка аналитических возможностей метода ИСП-АЭС с использованием устройства электротермического испарения проб применительно к анализу высокочистых веществ с предварительным концентрированием примесей на примере диоксида германия.

В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр с ИСП и устройство электротермического испарения проб производства «ВМК-Оптоэлектроника» [6], схема которого показана на рисунке. Устройство ЭТИ представляет собой электротермический атомизатор для атомно-абсорбционной спектроскопии, в котором с целью обеспечения возможности транспортировки испаренных проб в ИСП одно из кварцевых стекол было заменено на переходник для соединения с транспортирующей линией (трубка 1 из фторопласта длиной 50 мм и внутренним диаметром 4 мм) и изменено направление движения потока транспортирующего газа (аргона). Скорость газовых потоков (транспортирующего и защитного) регулировали вручную при помощи расходомеров (ротаметров).

Испарение проб осуществляли со стандартной резистивно-нагреваемой графитовой кюветы для атомно-абсорбционного спектрального анализа с электротермической атомизацией. Графитовая кювета 5 (см. рисунок), установленная в медных держателях с водяным охлаждением и подведенными к ним силовыми проводами, расположена в кварцевой трубке, продуваемой аргоном для создания защитной атмосферы. Скорость защитного потока аргона составляла 0,6 л/мин. При анализе через вход для ввода проб в кювету микродозатором помещали 50 мкл раствора. Для предотвращения потерь аналитов при нагреве вход для загрузки пробы закрывали графитовым стержнем 4 (см. рисунок).

Нагрев кюветы осуществляли от генератора «Везувий-3» («ВМК-Оптоэлектроника») с компьютерным управлением. Экспериментально выбранная для работы температурная программа приведена в табл. 1.

Температура кюветы на стадии высушивания должна обеспечивать эффективное испарение растворителя с минимальными потерями аналитов. Высокая температура нагрева кюветы при испарении растворителя может приводить к разбрызгиванию раствора и потерям аналитов [7]. По этой причине температура нагрева кюветы на стадии высушивания не превышала 100 °С. Стадию пиролиза не применяли, поскольку работали с растворами минеральных кислот. Процесс испарения аналитов должен обеспечивать одновременное (неселективное) испарение наибольшего количества определяемых элементов и их поступление в ИСП. Для этого кювету нагревали до температуры ~2400 °С (близкое к максимально возможному значению для устройства ЭТИ). Скорость транспортирующего потока была подобрана экспериментально для обеспечения максимального отношения аналитического сигнала к сигналу фона определяемых элементов ($I/I_{\text{фона}}$) и составляла 1,4 л/мин.

Возбуждение, регистрацию и обработку спектров эмиссии аналитов проводили с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo, основные параметры которого наряду с условиями проведения измерений приведены ниже:

Мощность высокочастотного генератора, Вт	1250
Рабочий диапазон длин волн спектральных линий, нм	166 – 847
Детектор регистрации спектра	Полупроводниковый, CID
Давление аргона в линии продувки спектрометра, МПа	0,65
Поток аргона, л/мин: вспомогательный	0,5
охлаждающий	12
Наблюдение плазмы	Аксиальное
Продолжительность регистрации сигнала, с	10

Для работы была выбрана мощность ИСП 1250 Вт, обеспечивающая максимальное отношение $I/I_{\text{фона}}$ [8].

На пределы обнаружения примесных элементов при анализе высокочистых веществ существенное влияние оказывает значение контрольного опыта. Поэтому для работы использовали реактивы квалификации не ниже осч и проводили их дополнительную очистку. Соляную кислоту (HCl) осч 20-4 и азотную кислоту (HNO₃) осч 27-5 дополнительно очищали перегонкой без кипения (с использованием системы DuoPUR, Milestone), воду деионизованную с удельным сопротивлением более 18 МОм · см получали с использованием Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore. Для градуировки использовали стандартные растворы МЭС (фирма «Скат»), содержащие: МЭС 1 — Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Zn (по 50 мкг/г), Li (10 мкг/г), K (37,5 мкг/г), P (67,4 мкг/г); МЭС 2 — B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Si, Ti, V (по 50 мкг/г), Na (81,9 мкг/г); МЭС 3 — As, Pb, Sb, Se, Sn, Te (по 50 мкг/г), Ag, Ba, Be, Sr (по 20 мкг/г); МЭС 4 — Hf, W, Mo, Nb, Re, Ta, Zr (по 50 мкг/г).

Предварительное концентрирование примесей, содержащихся в диоксиде германия, проводили по методике, приведенной в работе [9]: навеску пробы массой ~250 мг растворяли в 3 мл перегнанной HCl (~7 М). Растворение проводили в термостате при 80 °С (6–8 ч) либо в микроволновой системе MARS-5 (1–2 ч), после растворы упаривали досуха (без введения коллектора примесей). Затем сухой остаток дважды обрабатывали 50 мкл перегнанной HNO₃ (~10 М) и переводили концентрат примесей в 50 мкл раствора HNO₃ (~0,5 М). Градуировочные зависимости строили по многоэлементным растворам, приготовленным на основе стандартных растворов МЭС в HNO₃ (~0,5 М). Контрольный опыт проводили через все стадии пробоподготовки.

При электротермическом испарении многоэлементных растворов было установлено, что в случае нагрева по выбранной программе в ИСП количественно поступают: Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn. В число определяемых элементов не вошли Hf, Mo, Nb, Si, Ta, W, Zr по причине их тугоплавкости и/или склонности к образованию в графитовой кювете карбидов с температурами испарения, превышающими максимально возможную температуру нагрева кюветы (2400 °С). Для В наблюдали потери на стадии сушки. В число определяемых элементов также не вошли легколетучие As и Te. Особенностью работы спектрометра iCAP 6500 является проведение предварительного экспонирования для оценки значения аналитического

Таблица 1. Температурная программа при электротермическом испарении проб

Стадия	Сила тока, подводимого к кювете, А	Температура кюветы, °С	Продолжительность, с
Высушивание	14	100	70
Испарение аналитов	119	2400	10

сигнала (АС) и исключения его выхода за рабочий диапазон детектора. Поскольку при ЭТИ поступление аналитов в ИСП происходит за короткий промежуток времени, провести предварительное экспонирование для оценки АС невозможно. Поэтому из-за высокой интенсивности спектральных линий Ca, K, Li, Na в исследуемом диапазоне концентраций АС превышал максимально допустимое значение рабочего диапазона детектора. Для Cu и Ti наблюдали высокое невозпроизводимое значение контрольного опыта.

Для оценки ПО проводили процедуру, аналогичную пробоподготовке без добавления GeO₂. Результаты оценки пределов обнаружения по 3σ-критерию при анализе диоксида германия методом ЭТИ-ИСП-АЭС приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены ПО предложенной методики и ранее опубликованной методики ДПТ-АЭС [9]. Как видно, пределы обнаружения основной массы аналитов для методики ДПТ-АЭС находятся на уровне 10⁻⁷–10⁻⁶ % масс., в то время как для ЭТИ-ИСП-АЭС — на уровне 10⁻⁸–10⁻⁷ % масс. Ряд примесей, таких как P, Se, Sr, Re, не определяется по ДПТ-АЭС методике, что связано с низкой интенсивностью аналитического сигнала этих элементов в рабочем диапазоне спектрометра. Примеси As, В, Са,

Таблица 2. Пределы обнаружения при анализе диоксида германия методом ЭТИ-ИСП-АЭС с предварительным концентрированием примесей

Элемент	ПО, % масс.	Элемент	ПО, % масс.
Ag	1 · 10 ⁻⁸	Mn	1 · 10 ⁻⁸
Al	5 · 10 ⁻⁷	Ni	2 · 10 ⁻⁷
Ba	8 · 10 ⁻⁸	P	4 · 10 ⁻⁷
Be	5 · 10 ⁻⁹	Pb	2 · 10 ⁻⁷
Bi	3 · 10 ⁻⁷	Re	5 · 10 ⁻⁷
Cd	3 · 10 ⁻⁸	Sb	2 · 10 ⁻⁷
Co	7 · 10 ⁻⁸	Se	2 · 10 ⁻⁶
Cr	1 · 10 ⁻⁷	Sn	2 · 10 ⁻⁷
Fe	3 · 10 ⁻⁷	Sr	3 · 10 ⁻⁸
Ga	4 · 10 ⁻⁸	V	2 · 10 ⁻⁷
In	1 · 10 ⁻⁷	Zn	1 · 10 ⁻⁷
Mg*	1 · 10 ⁻⁶		

* Предел обнаружения ограничен значением контрольного опыта.

Таблица 3. Сопоставление пределов обнаружения ДПТ-АЭС и ЭТИ-ИСП-АЭС методик анализа диоксида германия

ДПТ-АЭС [9]	ПО, % масс.	ЭТИ-ИСП-АЭС
—	n · 10 ⁻⁹	Be
Ag, Mn	n · 10 ⁻⁸	Ag, Ba, Cd, Co, Ga, Mn, Sr
Al, Be, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Mg	n · 10 ⁻⁷	Al, Bi, Cr, Fe, In, Ni, P, Pb, Re, Sb, Sn, V, Zn
Au, Ba, Ca, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Ti, Tl, V, Zn, Zr	n · 10 ⁻⁶	Mg, Se
As, B, Te	n · 10 ⁻⁵	—

Cu, Mo, Si, Te, Ti, Zr не входят в список определяемых для ЭТИ-ИСП-АЭС методики анализа диоксида германия, что связано с особенностью ввода проб в ИСП. Удалось снизить ПО на 1 – 2 порядка величины для таких примесей, как Be, Ba, Cd, Co, Ga, Cr, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn. Поскольку Au, Pt и Tl не входят в состав МЭС, их поведение при электротермическом вводе проб не изучали. Таким образом, использование ЭТИ-ИСП-АЭС эффективно в том случае, если необходимо провести определение примесей на низком уровне и возможно подобрать условия, обеспечивающие количественное поступление этих примесей в ИСП с помощью ЭТИ. Список определяемых элементов можно расширить, используя химические модификаторы, однако это увеличивает вероятность загрязнений и значение контрольного опыта. Формы аналитов могут различаться в зависимости от используемых при пробоподготовке кислот, что может приводить к изменению списка определяемых элементов для различных объектов. В заключение отметим, что представляет интерес сочетание ЭТИ-ИСП-АЭС с предварительным концентрированием путем парофазного вскрытия проб [10]. В этом случае возможно полностью исключить контрольный опыт, связанный с реактивами, поскольку на стадии концентрирования пробы напрямую не контактируют с раствором реак-

тивов, а использование ЭТИ-ИСП-АЭС требует малых объемов пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И., Чанышева Т. А., Юделевич И. Г. / Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 4. С. 581.
2. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И., Янковская Л. М., Юделевич И. Г. / Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 6. С. 979.
3. Gunn A. M., Millard D. L., Kirkbright G. F. / Analyst. 1978. Vol. 103. P. 1066 – 1073.
4. Millard D. L., Shan H. C., Kirkbright G. F. / Analyst. 1980. Vol. 105. P. 502 – 508.
5. Schmertmann S. M., Longt S. E., Browner R. F. / J. Anal. Atom. Spectrom. 1987. Vol. 2. P. 687 – 693.
6. Курилко С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О. / Материалы XIV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности». Новосибирск. 2013. С. 40 – 50.
7. Маньшина И. В., Молодых А. Д., Потепалов В. П. / Высококичистые вещества. 1990. № 1. С. 154 – 157.
8. Медведев Н. С., Цыганкова А. Р., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 6. С. 652 – 659.
9. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 7 – 10.
10. Карандашев В. К., Безруков Л. Б., Корноухов В. Н., Носенко С. В., Главин Г. Г., Овчинников С. В. / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 274 – 282.