

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-11-5-8

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ
В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА
МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ***

© **Дарья Геннадьевна Филатова, Павел Сергеевич Кутуков,
Марина Николаевна Румянцева, Александр Михайлович Гаськов**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Статья поступила 23 июля 2018 г.

Предложена методика раздельного определения платины и палладия на поверхности и в объеме нанокompозитов на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Синтез матриц SnO_2 проводили двумя методами: осаждением из раствора и распылительным пиролизом в пламени. Модификаторы вводили методом пропитки путем диспергирования порошков матрицы в растворах прекурсоров в легколетучих растворителях и последующего испарения растворителя. Установлено, что палладий находится на поверхности нанокompозитов независимо от методики синтеза. При этом отмечены потери модификатора после пропитки SnO_2 , синтезированного методом пиролиза в пламени. Сделан вывод о различии свойств поверхности SnO_2 в зависимости от способа получения матрицы. Показано, что для материалов, полученных методом осаждения из растворов, 30 – 50 % Pt распределено на поверхности, а остальные 50 – 70 % — в объеме SnO_2 . Применение для синтеза матрицы метода пиролиза в пламени позволяет увеличить содержание Pt на поверхности до 80 %. Потери Pt отмечены в обоих случаях, что связано с различиями микроструктуры SnO_2 и, как следствие, образованием в процессе модификации тонких слоев фаз сложного состава, что влияет на процессы поверхностной диффузии и испарения. На основании воспроизводимости результатов определения Pt и Pd установлена высокая степень неоднородности исследуемых материалов.

Ключевые слова: новые сенсорные материалы; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; диоксид олова; платина; палладий.

**STUDY OF PLATINUM AND PALLADIUM DISTRIBUTION
IN ADVANCED MATERIALS BASED ON TIN DIOXIDE
USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)**

© **Dariya G. Filatova, Pavel S. Kutukov, Marina N. Rumyantseva,
Aleksandr M. Gas'kov**

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Submitted July 23, 2018.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is used for separate determination of platinum and palladium on the surface and in the bulk of tin dioxide based nanocomposites. Synthesis of SnO_2 matrices was conducted using deposition from the solution and flame spray pyrolysis (FSP). The modifiers were injected by impregnation via the dispersion of the matrix powders in the solutions of precursors in volatile solvents and subsequent evaporation of the solvent. It is shown that palladium is present on the surface of the nanocomposites regardless of the synthesis procedure. As the losses of the modifier after impregnation of SnO_2 synthesized by FSP method were observed, we concluded that the properties of the SnO_2 surface depend on the method of obtaining matrix. It was also shown

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0075, RFMEFI61317X0075).

that for the materials obtained by the method of deposition from the solutions 30 – 50% Pt are present on the surface and other 50 – 70% are distributed in the bulk of SnO_2 . The use of pyrolysis in the flames makes it possible to increase the content of Pt on the surface up to 80%. The loss of Pt observed in both cases and attributed to the differences in the microstructure of SnO_2 results in the etherification of thin layers of phases of complex composition which affect the processes of superficial diffusion and evaporation. Reproducibility of the results of Pt and Pd determination indicates to a high degree of heterogeneity of the studied materials.

Keywords: advanced sensory materials; inductively coupled plasma mass spectrometry; tin dioxide, Pt, Pd.

Введение. Диоксид олова (IV) — уникальный и чувствительный материал, который используют в различных технологических областях [1], в том числе, в целях изготовления датчиков токсичных и опасных газов. Основным недостатком диоксида олова как сенсорного материала является его низкая селективность. Один из способов селективного увеличения чувствительности SnO_2 по отношению к целевому газу — направленное модифицирование поверхности оксида соответствующими каталитическими добавками. Датчики на основе химически модифицированного SnO_2 обладают улучшенными характеристиками по сравнению с чистым SnO_2 в отношении чувствительности, времени отклика и предела обнаружения для мониторинга NO_2 , H_2S , CO и других опасных газов [2 – 4]. Следует отметить, что химические способы получения модифицированного нанокристаллического SnO_2 , включая наиболее часто используемую пропитку, не могут гарантировать количественный и воспроизводимый перенос модификатора на матрицу. Таким образом, содержание модификатора в конечном продукте может значительно отличаться от заданного при синтезе. В этом случае обоснование концепции связи состава и функциональных свойств материала может быть затруднено. Постоянство распределения модификаторов между поверхностью и объемом кристаллических зерен основной фазы также важно для формирования функциональных свойств нанокompозитов [5]. Поэтому подходы к определению состава синтезируемых сенсорных нанокompозитов важны для исследований в данной области. Ранее нами предложены способы определения Sb^{III} , V , Pd^0 , II , Ru^{IV} , Au^0 в материалах на основе диоксида олова методами ИСП-МС и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) [6, 7]. К недостаткам предложенных методик следует отнести отсутствие данных о распределении добавок между поверхностью и объемом матрицы. Подход к определению концентрации модификаторов отдельно на поверхности и в объеме нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с применением метода ИСП-МС предложен нами ранее для Au^0 и Co^{II} , III [8]. Отметим, что способ растворения труднорастворимого

SnO_2 выбирают в зависимости от температуры синтеза материалов, типа и формы модификатора. Для полного перевода в раствор SnO_2 используют автоклавное разложение в смеси кислот HCl , HF , HNO_3 [7]. Настоящая работа посвящена разработке методики совместного определения платины и палладия в нанокompозитах на основе SnO_2 , синтезированных в различных условиях, и изучению распределения этих модификаторов в объеме и на поверхности сенсорного материала методом ИСП-МС.

Синтез матриц и введение модификаторов Pt^0 , II и Pd^0 , II . Наиболее значимыми из условий синтеза являются количество, температура и продолжительность отжига образцов [9]. Это обусловлено тем, что параметры отжига напрямую влияют на такие свойства материала, как размер частиц и удельная площадь поверхности, которые, в свою очередь, являются факторами, ограничивающими скорость протекания гетерофазных процессов перевода материала в раствор. Матрицы для серий нанокompозитов синтезировали двумя методами: осаждением из раствора и распылительным пиролизом в пламени. В обоих случаях проводили финальный отжиг образцов: при осаждении из раствора это необходимо для кристаллизации оловянной кислоты, а при пиролизе в пламени — для удаления примесей органических веществ. В обоих методах используют сходные температуры и продолжительности финального отжига (от 300 до 500 °C, 24 ч), однако несмотря на одинаковые условия его проведения, свойства полученных матриц различны в контексте химической инертности. Объяснением этому служит сущность метода пиролиза в пламени: в нем органические прекурсоры олова подают в пламя метан-кислородной горелки специальной конструкции, которое может разогреваться до температур порядка 3000 °C. При использовании данного метода синтезируемый материал проходит два отжига, причем параметры первого сложно зависят от режима работы горелки, который определяет время пребывания частиц в пламени и его температуру [10]. Можно предположить, что образцы, синтезированные методом пиролиза в пламени, будут более инертны в процессе растворения, чем синтезированные осаждением

из раствора. Для введения модификаторов в полученные двумя способами матрицы применяли распространенный метод пропитки, который заключается в диспергировании порошков матрицы в растворах прекурсоров в легколетучих растворителях и последующем испарении растворителя. Для разложения нанесенных на поверхность прекурсоров применяли отжиг [11]. В случае платины и палладия в качестве прекурсоров использовали их ацетилацетонаты. Согласно данным термического анализа для полного разложения прекурсоров достаточно отжечь пропитанный материал при 300 °С. Использование рассматриваемых методов может приводить к потерям модификаторов на этапах синтеза или к неоднородному распределению модификаторов в образцах.

Аппаратура. Измерения методом ИСП-МС проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония). Управление осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation (version G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры прибора, которые были использованы, указаны в работе [12]. Определение элементов проводили по изотопам $^{105,108}\text{Pd}$, $^{194,195}\text{Pt}$, свободным от полиатомных и изобарных наложений в выбранных условиях.

При определении элементов использовали дозатор объемом 100 – 1000 мкл производства LabMate (Польша), дозаторы объемом 1 – 5 мл и 20 – 200 мкл Thermo Scientific (Ленпипет), одноразовые наконечники (VWR, США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл (Greiner Bio — One GmbH, Германия), микропробирки (Eppendorf) объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг. Обработку образцов смесью кислот для определения палладия и платины на поверхности проводили в

ультразвуковой ванне Sonorex RK (Bandelin, Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную HCl марки «р.а.» (Merck, Германия), деионизованную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция) (18,2 МΩ/см). Градуировочные растворы готовили с использованием стандартного многоэлементного раствора ICP-MS-68(C), содержащего 10 мг/л каждого компонента (High-Purity Standards, США).

Определение платины и палладия на поверхности материалов. Анализировали материалы, полученные методом осаждения из раствора (группа «G») и пиролизом в пламени (группа «F»). Образцы содержали Pt или Pd, а также совместно Pt и Pd (биметаллические образцы). Перед отбором проб каждый образец механически перемешивали. Навески образцов ($\sim 0,0020$ г) обрабатывали раствором царской водки при нагревании в ультразвуковой бане в течение 1 ч. После осаждения матрицы из полученного раствора отбирали аликвоту 100 мкл, разбавляли 1 %-ной HCl и анализировали методом ИСП-МС.

Определение общего содержания платины и палладия в образцах. К навескам образцов ($\sim 0,0020$ г) в тефлоновых стаканах добавляли смесь кислот: 0,5 мл HNO_3 , 1,5 мл HCl и 0,8 мл HF. Для разложения проб использовали микроволновую систему закрытого типа MARS-5 с 12 сосудами высокого давления XP-1500 Plus (CEM, США), разложение проводили 1 ч при температуре 200 °С. Охлажденные растворы разбавляли 1 %-ной HCl и анализировали методом ИСП-МС. Содержание модификаторов в объеме рассчитывали по разности результатов определения на поверхности и в пробах после разложения.

Результаты определения Pt и Pd в растворах проб после обработки поверхности и после разложения приведены в таблице. Определение модификаторов проводили в диапазоне концентраций

Результаты определения Pt и Pd в растворах методом ИСП-МС ($n = 5$; $P = 0,95$)

Серия образцов	Модификатор	Содержание модификатора, % масс.					
		Теоретическое		Найдено на поверхности		Найдено после разложения	
		Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
G*	Pd	1,00	0	$1,0 \pm 0,4$	0	$0,9 \pm 0,4$	0
	Pt	0	1,00	0	$0,16 \pm 0,02$	0	$0,57 \pm 0,06$
	Pd и Pt	0,50	0,50	$0,40 \pm 0,18$	$0,12 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,18$	$0,23 \pm 0,02$
F**	Pd	1,00	0	$0,52 \pm 0,09$	0	$0,55 \pm 0,09$	0
	Pt	0	1,00	$0,09 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,17$	$0,1 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,17$
	Pd и Pt	0,50	0,50	$0,6 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,3$	$0,14 \pm 0,03$

* — матрица синтезирована методом осаждения из растворов.

** — матрица синтезирована методом пиролиза в пламени.

20 – 200 мкг/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составил 0,2 мкг/л для Pd и 0,02 мкг/л для Pt.

Большой разброс результатов для разных проб одного образца свидетельствует о высокой степени неоднородности исследуемых материалов. С помощью полученных результатов установлен средний характер распределения модификаторов между поверхностью и объемом образцов. Как видно из представленных данных, палладий содержится на поверхности нанокompозитов независимо от методики синтеза матрицы. При этом отмечены потери модификатора после пропитки SnO₂, синтезированного методом пиролиза в пламени. Вероятно, свойства поверхности SnO₂, например смачиваемость, меняются в зависимости от способа получения матрицы. Для матриц, полученных методом осаждения из растворов (группа «G»), только 30 – 50 % Pt найдено на поверхности, остальные 50 – 70 % распределены в объеме нанокристаллитов. Для образцов, синтезированных пиролизом в пламени (группа «F»), более 80 % Pt находится на поверхности, а 20 % — в объеме. Предполагается, что полученные результаты связаны с различиями микроstructures SnO₂ и, как следствие, образованием в процессе модификации тонких слоев сложного состава, что влияет на процессы поверхностной диффузии и испарения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva A. L. C., Ugucioni J. C., Correa S., et al. Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide / *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 216. P. 402 – 412.
2. Morrison S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors / *Sens. Actuat.* 1987. Vol. 12. P. 425 – 440.
3. Cheng J. P., Wang Jiao, Li Q. Q., et al. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. / *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 44. P. 1 – 22.
4. Choi U. S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Sensing properties of Au-loaded SnO₂ – Co₃O₄ composites to CO and H₂ / *Sens. Actuat. B.* 2005. Vol. 107. P. 397 – 401.
5. Mainak R., Tyagi A. K., Gupta S. K., Yakhmia J. V. Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers / *Sens. Actuat. B.* 2008. Vol. 133. P. 456 – 461.
6. Филатова Д. Г., Алов Н. В., Марикуца А. В., Серегина И. Ф. Определение рутения и палладия в новых материалах на основе диоксида олова методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / *Вестн. Моск. ун-та.* 2015. Серия 2: Химия. Т. 56. № 5. С. 292 – 295.
7. Филатова Д. Г., Алов Н. В., Шаранов П. Ю., Марикуца А. В. Определение золота в полупроводниковых наноматериалах на основе диоксида олова методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / *Вестн. Моск. ун-та.* 2015. Серия 2: Химия. Т. 56. № 2. С. 75 – 77.
8. Пат. РФ № 2649136. Способ определения легирующих добавок золота и кобальта в полупроводниковых материалах на основе диоксида олова / Филатова Д. Г., Румянцева М. Н., Гасков А. М. Оpubл. 29.03.2018.
9. Son H. H., Lee W. G. Annealing effects for calcination of tin oxide powder prepared via homogeneous precipitation / *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. P. 317 – 320.
10. Kemmler J. A., Pokhrel S., Madler L., et al. Flame spray pyrolysis for sensing at the nanoscale / *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. P. 1 – 14.
11. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Yashina L. V., Gaskov A. M. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂ / *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. N 10. P. 2389 – 2399.
12. Кротова А. А., Приходько К. Я., Владимиров С. А., Филатова Д. Г. Определение никеля, цинка и кобальта в новых материалах состава Ni_xCo_{3-x}O₄ и Zn_xCo_{3-x}O₄ методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2018. Т. 84. № 1. С. 10 – 13.

REFERENCES

1. Silva A. L. C., Ugucioni J. C., Correa S., et al. Synthesis and characterization of nanocomposites consisting of polyaniline, chitosan and tin dioxide / *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 216. P. 402 – 412.
2. Morrison S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors / *Sens. Actuat.* 1987. Vol. 12. P. 425 – 440.
3. Cheng J. P., Wang Jiao, Li Q. Q., et al. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. / *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 44. P. 1 – 22.
4. Choi U. S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. Sensing properties of Au-loaded SnO₂ – Co₃O₄ composites to CO and H₂ / *Sens. Actuat. B.* 2005. Vol. 107. P. 397 – 401.
5. Mainak R., Tyagi A. K., Gupta S. K., Yakhmia J. V. Room-temperature H₂S gas sensing at ppb level by single crystal In₂O₃ whiskers / *Sens. Actuat. B.* 2008. Vol. 133. P. 456 – 461.
6. Filatova D. G., Alov N. V., Marikutsa A. V., Seregina I. F. Ruthenium and palladium determination in advanced materials based on tin dioxide by mass spectrometry with inductively coupled plasma and total reflection X-ray fluorescence / *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 70. N 5. P. 234 – 236.
7. Filatova D. G., Alov N. V., Sharanov P. Yu., Marikutsa A. V. Detecting gold in semiconducting advanced nanomaterials based on tin oxide via total reflection X-ray fluorescence analysis / *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 70. N 2. P. 60 – 62.
8. RF Pat. N 2649136. Method of determination of Au and Co dopants in semiconducting materials based on SnO₂ / Filatova D. G., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M. / *Publ. March 29, 2018 [in Russian].*
9. Son H. H., Lee W. G. Annealing effects for calcination of tin oxide powder prepared via homogeneous precipitation / *J. Ind. Eng. Chem.* 2012. Vol. 18. P. 317 – 320.
10. Kemmler J. A., Pokhrel S., Madler L., et al. Flame spray pyrolysis for sensing at the nanoscale / *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24. P. 1 – 14.
11. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Yashina L. V., Gaskov A. M. Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂ / *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. N 10. P. 2389 – 2399.
12. Krotova A. A., Prikhodko K. Ya., Vladimirova S. A., Filatova D. G. Determination of nickel, zinc and cobalt in advanced materials based on Ni_xCo_{3-x}O₄ and Zn_xCo_{3-x}O₄ by inductively coupled plasma mass spectrometry and X-ray fluorescence / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 1. P. 10 – 13 [in Russian].