

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-I-10-13

УДК (UDC) 543.4,546.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ, ЦИНКА И КОБАЛЬТА
В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ СОСТАВА $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ И $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$
МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ
ПЛАЗМОЙ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА¹**

© Алина Александровна Кротова, Ксения Ярославовна Приходько,
Светлана Александровна Владимирова, Дарья Геннадиевна Филатова

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

Статья поступила 26 сентября 2017 г.

Предложен подход к анализу новых сенсорных материалов на основе оксида кобальта, модифицированных оксидами цинка или никеля, с применением методов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Показано, что определение Ni, Zn и Co в новых материалах на основе оксида кобальта возможно методом ИСП-МС в растворах со стандартным отклонением 0,06, 0,06 и 0,05 соответственно. Результаты определения элементов методом ИСП-МС в растворах использованы для аттестации результатов, полученных методом РФА без пробоподготовки. Установлено, что метод РФА позволяет правильно анализировать образцы состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ без разложения. Результаты определения согласуются с теоретически рассчитанными количествами при анализе образцов, полученных как из нитратов, так и из оксалатов никеля и кобальта. Для анализа образцов состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ методом РФА необходимо применять градуировку на основе результатов определения, полученных методом ИСП-МС. Показано, что доля цинка в образцах выше теоретической на 10 – 30 %, что связано с неполным осаждением кобальта из раствора в условиях синтеза.

Ключевые слова: новые сенсорные материалы; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; рентгенофлуоресцентный анализ; цинк; кобальт; никель.

**DETERMINATION OF NICKEL, ZINC AND COBALT IN ADVANCED MATERIALS
BASED ON $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ AND $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
MASS SPECTROMETRY (ICP-MS) AND X-RAY FLUORESCENCE**

© Alina A. Krotova, Kseniya Ya. Prikhodko,
Svetlana A. Vladimirova, and Darya G. Filatova

M. V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia; e-mail: gak1.analyt@gmail.com

Submitted September 26, 2017.

An approach to analysis of advanced sensor materials based on cobalt oxide modified with zinc or nickel oxides is developed using X-ray fluorescence analysis (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). It is shown that determination of Ni, Zn and Co in novel materials based on cobalt oxide using ICP-MS in solutions is possible, standard deviation being 0.06, 0.06, and 0.05, respectively. The results of the ICP-MS determination of the elements in solutions are used to certify the results obtained by XRF method without sample preparation. It is shown that $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ samples can be correctly analyzed without decomposition using X-ray fluorescence analysis. The results of the determination match theoretically calculated values both for the samples obtained from nitrates and from nickel and cobalt oxalates as well. However, calibration based on the ICP-MS results is necessary for X-ray fluorescence analysis of $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ samples. It is shown that zinc content in the samples exceeds the theoretical determined value by 10 – 30% due to incomplete precipitation of cobalt from the solution upon synthesis.

Keywords: advanced sensory materials; inductively coupled plasma- mass spectrometry; X-ray fluorescence analysis; zinc; cobalt; nickel.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по проекту № 16-03-00428.

Полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа находят широкое применение для контроля качества атмосферного воздуха на предприятиях и в жилых зонах. В качестве чувствительного материала наиболее часто используют полупроводниковые оксиды *n*-типа, такие как ZnO, In₂O₃, SnO₂, WO₃, TiO₂ и др., но до сих пор существует проблема неблагоприятного влияния влажного воздуха на работу этих материалов. Однако оксиды *p*-типа, например Co₃O₄, обладают рядом преимуществ — меньшие времена отклика и восстановления, более низкие рабочие температуры и высокая каталитическая активность, поэтому являются перспективными для создания сенсоров на их основе. Кроме того, такие материалы обладают другим строением поверхности и поэтому могут быть использованы для детектирования газов во влажном воздухе, а введение добавок цинка или никеля позволяет уменьшить электрическое сопротивление материала [1], которое зависит от соотношения содержаний кобальта и добавок. Содержание и распределение компонентов в конечном продукте часто отличаются от вводимых при синтезе, поэтому определение состава материалов представляет важность для установления взаимосвязи «состав – функциональные свойства». Для решения этой задачи предпочтительнее использовать методы анализа твердых образцов, так как разложение проб, синтезированных при высоких температурах, может быть затруднено. Поэтому разработка подхода к анализу новых материалов без разложения является важной задачей. В качестве отдельной проблемы стоит отметить отсутствие стандартных образцов состава для синтезированных образцов и необходимость разработки методики аттестации результатов определения. В литературных источниках отсутствуют сведения о совместном определении данных элементов в новых материалах. Для определения добавок цинка и никеля в порошковых материалах на основе оксида кобальта мы предложили использовать метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Применение РФА для решения поставленной задачи представляется целесообразным, поскольку метод позволяет анализировать твердые образцы, является неразрушающим, доступным и экспрессным. Однако существенным недостатком являются высокие относительные стандартные отклонения, которые наблюдаются в отсутствие специальной калибровки. Для аттестации результатов определения кобальта и цинка в пробах малой абсолютной массы в отсутствие стандартных образцов состава выбран метод ИСП-МС. Обработку экспериментальных данных РФА проводят разными способами с использованием математи-

ческих зависимостей и статистики [2 – 4]. Совместное определение Co, Ni, Zn в природных водах методом РФА описано в работе [5], при этом для калибровки применяли многоэлементный стандартный раствор. При определении цинка и никеля методом РФА с родиевым анодом показано, что присутствие нитратов и хлоридов не влияет на результаты анализа, при этом правильность подтвердили методом ИСП-АЭС в растворах [6]. Согласно данным работы [7], получены правильные результаты рентгенофлуоресцентного определения Co, Ni и Zn в твердых сорбатах, однако следует отметить, что металлы присутствовали в пробе в сопоставимых количествах, не превышающих 10 %.

Рентгенофлуоресцентный анализ. В работе использовали микрорентгеновский спектрометр M1 Mistral производства Bruker. Источником возбуждающего излучения служила рентгеновская трубка с циркониевым анодом, параметры измерения: напряжение на трубке — 50 кВ; диаметр анализируемой области — 1,5 мм; время накопления сигнала — 5 мин. Порошковые образцы насыпали в пластиковые емкости диаметром 0,5 мм и высотой 0,4 мм. При расчете количественного состава использовали метод фундаментальных параметров. Для определения методом ЭДРФА использовали следующие аналитические линии Co, Ni, Zn (кэВ): Kα 6,930, 7,477, 8,638; Kβ 7,649, 8,264, 9,571 соответственно. Результаты получены как массовые отношения никеля или цинка к сумме добавки и кобальта в пробе.

Анализ методом ИСП-МС. В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Япония). Управление прибором осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation (version G1834B) software package (Agilent Technologies). Параметры работы прибора приведены ниже:

Параметры	Настройки
Мощность генератора, Вт	1450
Скорость потока плазмообразующего газа, л/мин	15
Скорость подачи пробы, л/мин	1 – 1,2
Разрешение, масс	0,7
Время измерения на точке, с	0,1
Количество точек на массовом пике	3

Элементы определяли по изотопам ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁵⁸Ni, ⁶⁴Zn и ⁶⁶Zn, 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 (Ленпипет), одноразовые наконеч-

ники (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 никеля и кобальта проводили в ультразвуковой ванне SONOREX RK (BANDELIN, Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «р.а.» (Merck, Германия), деионизованную воду Millipore Simplicity (Millipore, Франция) (18,2 МОм/см). Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный многоэлементный раствор ICP-MS-68, содержащий 10 мг/л каждого компонента (производство High-Purity Standards, США).

Приготовление растворов для ИСП-МС. Навески образцов ($\sim 0,0020$ г) растворяли в царской водке при нагревании в ультразвуковой бане. Полученные после разложения проб растворы разбавляли 1 %-ной HNO_3 . Градуировочные растворы готовили последовательным разбавлением стандартного раствора ICP-MS-68 с содержанием определяемых элементов 10 мг/л 1 %-ной HNO_3 . Рассчитывали массовые отношения никеля или цинка к сумме металлов в образце.

Анализ материалов состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$. При анализе материалов, полученных упариванием и прокаливанием при высоких температурах растворов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и образцов,

синтезированных из оксалатов металлов, получены сходящиеся результаты: показано, что анион прекурсора не влияет на состав материала. Результаты определения никеля и кобальта в новых материалах методами ИСП-МС и РФА представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, правильность определения никеля и кобальта методом РФА подтверждена результатами, полученными методом ИСП-МС при анализе растворов проб после разложения. Следует отметить, что средние значения для отношения $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co})$, полученные методом РФА, ниже, чем результаты, полученные методом ИСП-МС. Это может быть связано с наложением края поглощения линии кобальта на $K\alpha$ -линию никеля.

Анализ материалов состава $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Согласно результатам определения методами РФА и ИСП-МС получены отношения $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Co})$ во всех образцах (табл. 2).

Методом ИСП-МС при анализе растворов после разложения образцов получены завышенные результаты по сравнению с теоретическими. Для проверки правильности определения Zn и Co в растворах синтезировали 0,1 г образца $\text{Zn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$ для титриметрического анализа. Кобальт определяли потенциометрическим титрованием 0,0250 М стандартным раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Суммарное содержание кобальта и цинка рассчитано по результатам комплексонометрического титрования с индикатором мурексидом. Согласно полученным данным, отношение $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Co})$ составило $(45 \pm 1) \%$, что совпа-

Таблица 1. Результаты определения никеля и кобальта методами ИСП-МС ($n = 3$; $P = 0,95$) и РФА

Предполагаемый состав образца	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (теор.), %	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (ИСП-МС), %	$\frac{m(\text{Ni})}{m(\text{Ni}) + m(\text{Co})}$ (РФА), %
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{2,9}\text{O}_4$	3,32	$3,3 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$
$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4$	6,64	$6,1 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$
$\text{Ni}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$	8,30	$9,0 \pm 0,5$	$8,3 \pm 0,3$
$\text{Ni}_{0,75}\text{Co}_{2,25}\text{O}_4$	24,92	$23,0 \pm 1,5$	$23,0 \pm 1,0$

Таблица 2. Результаты определения цинка и кобальта методами ИСП-МС ($n = 3$; $P = 0,95$) и РФА

Предполагаемый состав образца	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (теор.), %	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (ИСП-МС), %	$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{Co}) + m(\text{Zn})}$ (РФА), %
Co_3O_4	—	—	—
$\text{Zn}_{0,1}\text{Co}_{2,9}\text{O}_4$	3,68	$5,1 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{2,8}\text{O}_4$	7,34	$8,0 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,3$
$\text{Zn}_{0,25}\text{Co}_{2,75}\text{O}_4$	9,16	$12,1 \pm 0,6$	$8,4 \pm 0,4$
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{2,4}\text{O}_4$	21,71	23 ± 1	22 ± 1
$\text{Zn}_{0,65}\text{Co}_{2,35}\text{O}_4$	23,48	28 ± 1	24 ± 1
ZnCo_2O_4	35,68	39 ± 2	37 ± 2
$\text{Zn}_{1,1}\text{Co}_{1,9}\text{O}_4$	39,11	46 ± 2	39 ± 2

дает со значением, полученным методом ИСП-МС: показано, что доля цинка в образцах выше теоретически закладываемой на 10 – 30 %, что, скорее всего, связано с неполным осаждением кобальта из раствора в условиях синтеза.

Методом РФА получены заниженные значения отношения $Zn/(Zn + Co)$ в образцах состава $Zn_xCo_{3-x}O_4$ по сравнению с результатами ИСП-МС.

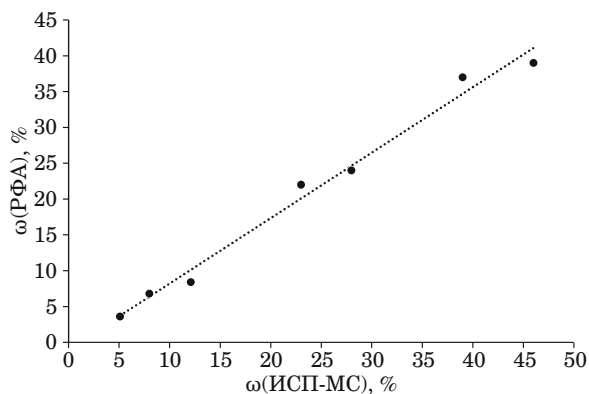
На рисунке приведена корреляция между результатами, найденными методами РФА и ИСП-МС, полученная линейной регрессией экспериментальных данных при помощи метода наименьших квадратов ($P = 0,95$).

Регрессионный анализ имеющихся данных свидетельствует о наличии постоянной систематической погрешности. Поскольку правильность результатов ИСП-МС подтверждена и все мешающие влияния учтены, можно сделать вывод, что в результатах РФА присутствует постоянная систематическая погрешность, связанная с применением теоретической модели фундаментальных параметров. Интенсивность рентгеновской флуоресценции может уменьшаться из-за избирательного поглощения первичного и флуоресцентного излучения, а также морфологии образцов.

Показано, что в новых материалах на основе оксида кобальта можно определять Ni, Zn и Co методом ИСП-МС в растворах со стандартным отклонением 0,06, 0,06 и 0,05 соответственно. Образцы на основе оксида кобальта, модифицированные оксидом никеля, можно анализировать без разложения методом РФА. Результаты определения согласуются с теоретически рассчитанными количествами при анализе образцов, полученных как из нитратов, так и из оксалатов никеля и кобальта. Для анализа образцов состава $Zn_xCo_{3-x}O_4$ методом РФА необходимо применять градуировку на основе результатов, полученных методом ИСП-МС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румянцева М. Н., Макеева Е. А., Гаськов А. М. Влияние микроstructures полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности / Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. 52. С. 122 – 129.
2. Kolbe M., Beckhoff B., Krumrey M., Ulm G. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: comparison of completely reference-free fundamental parameter-based x-ray fluorescence analysis and x-ray reflectometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 505 – 510.
3. Beckhoff B., Fliegau R., Kolbe M., et al. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 7873 – 7882.



Корреляция результатов, найденных методами РФА и ИСП-МС

4. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г. М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 2. — М.: Мир, 2004. С. 88.
5. Kocot K., Zawisza B., Sitko R. Dispersive liquid-liquid micro-extraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 73. P. 79 – 83.
6. Leonardo Sena Gomes Teixeira, Elenir Souza Santos, Luana Sena Nunesa. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive x-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 722. P. 29 – 33.
7. Zawisza B., Sitko R., Malicka E., Talik E. Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. P. 6425 – 6430. DOI: 10.1039/C3AY41451E.

REFERENCES

1. Rumyantseva M. N., Makeeva E. A., Gas'kov A. M. Influence of the microstructure of semiconductor sensor materials on oxygen chemisorption on their surface / Russ. J. Chem. (Russian Federation). 2008. Vol. 78. No. 12. P. 2556 – 2565.
2. Kolbe M., Beckhoff B., Krumrey M., Ulm G. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: comparison of completely reference-free fundamental parameter-based x-ray fluorescence analysis and x-ray reflectometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2005. Vol. 60. P. 505 – 510.
3. Beckhoff B., Fliegau R., Kolbe M., et al. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation / Anal. Chem. 2007. Vol. 79. P. 7873 – 7882.
4. Kelner R., Merme J.-M., Otto M., Vidmer G. M. Analytical chemistry. Problems and approaches. Vol. 2. — Moscow: Mir, 2004. P. 88 [Russian translation].
5. Kocot K., Zawisza B., Sitko R. Dispersive liquid-liquid micro-extraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2012. Vol. 73. P. 79 – 83.
6. Leonardo Sena Gomes Teixeira, Elenir Souza Santos, Luana Sena Nunesa. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by energy dispersive x-ray fluorescence after pre-concentration on chromatography paper / Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 722. P. 29 – 33.
7. Zawisza B., Sitko R., Malicka E., Talik E. Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry / Anal. Methods. 2013. Vol. 5. P. 6425 – 6430. DOI: 10.1039/C3AY41451E.