

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-50-55

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

© Татьяна Яковлевна Гусельникова<sup>1</sup>, Альфия Рафаэльевна Цыганкова<sup>1,2</sup>, Анатолий Ильич Сапрыкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 3 октября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Разработана методика концентрирования примесей в высокочистом диоксиде германия ( $\text{GeO}_2$ ) с применением микроволновой системы пробоподготовки MARS 5. Основу пробы удаляли путем парофазной отгонки германия в виде летучего тетрахлорида ( $\text{GeCl}_4$ ). Выбраны параметры работы микроволновой системы, галогенирующий реагент и условия отделения основы пробы более чем на 99 %. Разработана комбинированная методика количественного химического анализа (КХА)  $\text{GeO}_2$  методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС) с многоканальным анализатором спектров МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника». Определено остаточное содержание германия в растворах, полученных после парофазной отгонки основы пробы. Показано, что пределы обнаружения (ПО) 46 элементов при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей находятся в диапазоне  $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-4}$  % масс. Правильность комбинированной ДПТ-АЭС методики подтверждена экспериментом «введено – найдено».

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия с дугой постоянного тока; предварительное концентрирование примесей; пределы обнаружения; высокочистый диоксид германия.

## ANALYSIS OF GERMANIUM DIOXIDE USING DIRECT CURRENT ARC ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH PRECONCENTRATION OF TRACE ELEMENTS

© Tatiana Ya. Guselnikova<sup>1</sup>, Alphiya R. Tsygankova<sup>1,2</sup>, Anatoliy I. Saprykin<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia; e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

*Received October 3, 2018. Revised October 3, 2018. Accepted November 25, 2018.*

A method for trace element concentration in the microwave accelerated reaction system MARS 5 is developed. The vapor-phase distillation was used to remove high-purity germanium dioxide matrix as volatile germanium tetrachloride ( $\text{GeCl}_4$ ). We specified operating conditions of the microwave system and chose a halogenating agent and its volume. The method of quantitative chemical analysis of germanium dioxide by direct current arc atomic emission spectrometry (DCA AES) was developed. The unit for analysis is equipped with a multichannel spectrum analyzer MAES produced by "VMK-Optoelektronika". We also determined the residual content of germanium in the resulting solutions after vapor-phase distillation. The limits for detection of 46 trace elements in DCA AES analysis of germanium dioxide with preconcentration of trace elements ranged from 0.5 ng/g to 1 µg/g. We carried out validation of the combined procedure using "spike test".

**Keywords:** direct current arc atomic emission spectrometry; preconcentration of trace elements; high purity germanium dioxide.

Высокочистый  $\text{GeO}_2$  применяется в рентгеновской спектроскопии, электронной промышленности и медицине. Электронная промышленность использует полупроводниковый материал на ос-

нове германия для изготовления транзисторов, высокоскоростных интегральных схем и т.п. Высокочистый  $\text{GeO}_2$  выступает прекурсором для производства функциональных материалов, на-

**Таблица 1.** Литературный обзор ранее опубликованных методик анализа  $\text{GeO}_2$  с предварительным концентрированием примесей

Источник	Пробоподготовка	Число определяемых элементов	Метод анализа	ПО, % масс.
[2]	Отгонка Ge с газообразным хлором и аргоном в качестве газа-носителя после обезвоживания при температуре 84 °С	56	ИСП-МС, ААС-ЭТА	$3,3 \cdot 10^{-9} - 1,8 \cdot 10^{-6}$
[8]	Растворение $\text{GeO}_2$ в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде $\text{GeCl}_4$	25 24	ИСП-АЭС ЭТИ-ИСП-АЭС	$5 \cdot 10^{-9} - 2,0 \cdot 10^{-6}$
[9]	Растворение $\text{GeO}_2$ в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде $\text{GeCl}_4$	7	ААС-ЭТА	$1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7}$
[10]	Растворение $\text{GeO}_2$ в предварительно очищенной HCl при нагревании в термостате при 80 °С, отгонка в виде $\text{GeCl}_4$	31	ДПТ-АЭС	$5 \cdot 10^{-8} - 4 \cdot 10^{-5}$
[11]	Растворение $\text{GeO}_2$ в смеси кислот $\text{HNO}_3$ и HCl (1:1) в автоклаве, упаривание досуха, растворение $\text{GeO}_2$ и парофазная отгонка $\text{GeCl}_4$ в автоклаве	63 39	ИСП-АЭС, ИСП-МС ИСП-АЭС, ИСП-МС	$4 \cdot 10^{-9} - 7 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-10} - 7,5 \cdot 10^{-6}$
[12]	Парофазная отгонка Ge в микроволновой системе, в смеси кислот $\text{HNO}_3$ : HCl (1:3)	12	ИСП-МС	$4 \cdot 10^{-8} - 3,4 \cdot 10^{-6}$
[13]	Растворение $\text{GeO}_2$ в смеси $\text{HNO}_3$ и HCl (1:5) в кварцевых сосудах при нагревании. Упаривание досуха, растворение полученных солей	16	ИСП-АЭС, ИСП-МС, ААС-ЭТА	$2 \cdot 10^{-7} - 1,4 \cdot 10^{-3}$

пример, при выращивании кристаллов ортогерманата висмута — детекторов  $\gamma$ -излучения [1]; при производстве люминофоров для люминисцентных ламп и как катализатор при производстве полиэтилентерефталевой смолы [2, 3].

Качество функциональных материалов на основе германия определяется примесным составом, однако влияние отдельных элементов на целевые свойства до конца не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе прекурсоров. Технические условия 48-4-545-90, принятые в «Гиредмет», регламентируют определение в  $\text{GeO}_2$  11 примесей методом ДПТ-АЭС с пределами обнаружения  $10^{-7} - 10^{-6}$  % масс. [4].

Разработка комбинированных методик КХА, сочетающих предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, использовать представительные навески проб и достичь ПО аналитов на уровне  $10^{-6} - 10^{-10}$  % масс. [5], а также устранить мешающие влияния матричных компонентов.

Германий имеет несколько летучих галогенидов [6], в аналитической практике чаще всего применяют отгонку основы пробы германия в виде тетрахлорида  $\text{GeCl}_4$ , температура кипения которого — +83,4 °С [7].

В табл. 1 представлены ранее опубликованные работы по анализу оксида германия. Во всех работах, кроме [2], [11, способ 3] и [12], использовали подготовку образцов в две стадии: растворение навески и удаление германия в виде тетра-

хлорида. Процедура растворения навески  $\text{GeO}_2$ , описанная в работах [8 – 10], занимает 5 – 6 ч, а отгонка германия в работе [2] — 5,5 ч.

Целью настоящей работы была разработка комбинированной методики анализа высокочистого  $\text{GeO}_2$  методом ДПТ-АЭС с анализатором МАЭС, включающей предварительное концентрирование примесей с использованием микроволновой системы. Для концентрирования примесей применяли парофазную отгонку германия в виде летучего  $\text{GeCl}_4$  в стандартных автоклавах для микроволновой системы пробоподготовки MARS 5 (СЕМ, Matthews, США). Парофазная отгонка основы пробы происходит без контакта реагента с образцом, что позволяет использовать реактивы без дополнительной очистки. Для этого был изготовлен вкладыш специальной конструкции для стандартных контрольного и рабочего автоклавов (см. рисунок). В углубления 4 фторопластового вкладыша помещали навеску  $\text{GeO}_2$  (по 250 мг в трех ячейках), в автоклав вносили 20 мл HCl (осч).

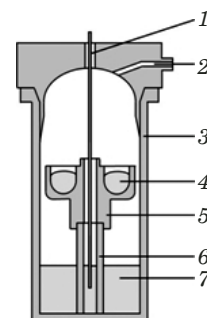


Схема автоклава со вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб: 1 — датчик температуры; 2 — крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 — автоклав для датчика давления; 4 — углубление с пробой или контрольным опытом; 5 — фторопластовый вкладыш; 6 — подставка для вкладыша; 7 — реагенты

В ходе работы были выбраны: время работы микроволновой печи 75 мин, максимальная температура нагрева 180 °С и максимальное давление 17 атм. После процедуры отгонки в трех углублениях фторпластового вкладыша получили растворы, которые представляли собой бесцветную жидкость объемом 200 – 300 мкл. В полученных растворах определили основной компонент методами ИСП-АЭС (iCap 6500 Thermo Scientific, США) и МП-АЭС (4100 MP-AES Agilent Technologies, США): содержание Ge не превышало 1 % от исходного. Определение германия проводили с использованием образцов сравнения на водной основе, приготовленных из одноэлементного раствора ( $C_{\text{Ge}}^0 = 1000$  мг/л), в стандартных условиях, рекомендованных производителем.

Растворы после отгонки переносили во фторпластовые чашки и упаривали под ИК-лампой в боксе с принудительной вентиляцией на графитовом порошке (ГП) осч 8 – 4, содержащем 4 % масс. NaCl. Полученные графитовые концентраты помещали в электроды и регистрировали спектры с использованием спектральной уста-

новки с ДПТ в качестве источника возбуждения. В установку входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенный 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС, и генератор «Шаровая Молния» производства «ВМК-Оптоэлектроника» [14]. Спектры регистрировали при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205 – 344 нм. Образцы для построения градуировочных графиков готовили на основе ГП, содержащего 4 % масс. NaCl и примеси в диапазоне  $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  % масс. Примеси вводили из многоэлементных стандартных растворов МЭС 1 – 5 («Скат», г. Новосибирск). Обработку спектров проводили с использованием программы «Атом».

*Оценка метрологических характеристик методики ДПТ-АЭС анализа  $\text{GeO}_2$  с предварительным концентрированием примесей в микроволновой системе.* Парофазная отгонка позволяет отделять германий более чем на 99 %, его влияние на интенсивность аналитических линий элементов-примесей незначительно, поэтому ПО разработанной методики оценивали по ГП, со-

**Таблица 2.** Пределы обнаружения при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей

Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.	Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.
Ag I 328,068	$5 \cdot 10^{-8}$	La II 333,749	$2 \cdot 10^{-6}$
Al I 308,215	$2 \cdot 10^{-6}$ ( $5 \cdot 10^{-7}$ )*	Li I 256,231	$1 \cdot 10^{-5}$
As I 234,984	$1 \cdot 10^{-4}$	Lu II 261,542	$5 \cdot 10^{-7}$
Au I 267,595	$5 \cdot 10^{-7}$	Mg II 280,270	$1 \cdot 10^{-6}$ ( $5 \cdot 10^{-7}$ )
Ba II 233,527	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn I 280,108	$1 \cdot 10^{-7}$ ( $1 \cdot 10^{-7}$ )
Be I 234,861	$1 \cdot 10^{-7}$	Mo I 317,034	$4 \cdot 10^{-6}$
Bi I 306,772	$1 \cdot 10^{-6}$	Nb II 316,340	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca II 317,933	$2 \cdot 10^{-5}$	Ni I 305,082	$2 \cdot 10^{-6}$ ( $2 \cdot 10^{-6}$ )
Cd I 228,802	$2 \cdot 10^{-7}$	Pb I 283,305	$1 \cdot 10^{-6}$
Ce II 321,894	$4 \cdot 10^{-5}$	Sb I 259,807	$4 \cdot 10^{-6}$
Co I 242,493	$2 \cdot 10^{-6}$ ( $2 \cdot 10^{-6}$ )	Sc II 255,235	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr II 284,324	$2 \cdot 10^{-6}$ ( $1 \cdot 10^{-6}$ )	Si I 288,158	— ( $2 \cdot 10^{-6}$ )
Cu I 324,753	$4 \cdot 10^{-7}$ ( $5 \cdot 10^{-7}$ )	Sm II 338,466	$4 \cdot 10^{-5}$
Dy II 315,652	$2 \cdot 10^{-5}$	Sn I 283,999	$1 \cdot 10^{-6}$
Er II 326,478	$6 \cdot 10^{-6}$	Ta I 296,332	$1 \cdot 10^{-5}$
Eu II 272,778	$6 \cdot 10^{-6}$	Tb II 328,504	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe I 302,064	$5 \cdot 10^{-6}$ ( $5 \cdot 10^{-6}$ )	Te I 317,513	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga I 294,3637	$2 \cdot 10^{-7}$ ( $5 \cdot 10^{-7}$ )	Ti II 308,804	$3 \cdot 10^{-6}$
Gd II 303,406	$2 \cdot 10^{-6}$	Tm II 313,126	$5 \cdot 10^{-6}$
Hf I 286,637	$5 \cdot 10^{-6}$	Y II 321,668	$1 \cdot 10^{-6}$
Hg I 253,652	$7 \cdot 10^{-5}$	Yb II 289,138	$1 \cdot 10^{-6}$
Ho II 339,898	$7 \cdot 10^{-6}$	Zn I 213,857	$2 \cdot 10^{-6}$
In I 325,608	$4 \cdot 10^{-7}$	Zr II 327,305	$2 \cdot 10^{-6}$
K I 321,702	$5 \cdot 10^{-6}$		

\* В скобках приведены пределы обнаружения элементов согласно ТУ 48-4-545-90.

Таблица 3. Результаты эксперимента «введено – найдено» ( $P = 0,95$ )

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.		Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Введено ( $n = 3 - 4$ )	Найдено ( $n = 3 - 12$ )		Введено ( $n = 3 - 4$ )	Найдено ( $n = 3 - 12$ )
Ag I 328,068	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	Hf I 286,637	$(7,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(8,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$		$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,0 \pm 2,3) \cdot 10^{-4}$	$(8,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$
	$(8,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(7,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$		Hg I 253,652	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Al I 308,215	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Ho I 339,898	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(5,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$		$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
As I 234,984	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(7,2 \pm 2,5) \cdot 10^{-3}$	In I 325,608	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(7,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$
Au I 267,595	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(8,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$		$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	K I 321,702	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
Ba II 233,527	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	La II 333,749	$(4,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$
Be I 234,861	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,8 \pm 2,9) \cdot 10^{-7}$		$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$		$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
	$(8,0 \pm 2,9) \cdot 10^{-6}$	$(6,6 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$	Li I 256,231	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Bi I 306,772	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	Lu II 261,542	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
	$(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(3,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$		$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
Ca II 317,933	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	Mg II 280,270	$(4,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(6,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
Cd I 228,802	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 3,8) \cdot 10^{-6}$		$(9,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	Mn I 280,108	$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
	$(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
Ce II 321,894	$(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$		$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Co I 242,493	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	Mo I 317,034	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(8,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(8,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Nb II 316,340	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$
Cr I 284,324	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	Ni I 305,082	$(4,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(5,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$
	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$		$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$		$(3,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Cu I 324,753	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Pb I 283,305	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
Dy II 315,652	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$		$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
Er II 326,478	$(9,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(9,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$		$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
Eu II 272,778	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	Sb I 259,807	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(9,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$		$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
	$(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	Sc II 255,235	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
	$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(8,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$		$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
Fe I 302,064	$(4,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$		$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Sm II 338,466	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$		$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(7,7 \pm 3,8) \cdot 10^{-4}$
Ga I 294,3637	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	Sn I 283,999	$(9,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$		$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$
Gd II 303,406	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Ta I 296,332	$(7,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(9,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(9,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$		$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	Tb II 328,504	$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
			Te I 317,513	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$



Таблица 3 (окончание)

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Введено ( $n = 3 - 4$ )	Найдено ( $n = 3 - 12$ )
Ti II 308,804	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$
	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
Tm II 313,126	$(9,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Y II 321,668	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$
	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Yb II 289,138	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(5,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Zn I 213,857	$(5,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Zr II 327,305	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(6,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
	$(9,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(9,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
	$(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-5}$

держателю 4 % масс. NaCl. Значения ПО примесей по разработанной методике, рассчитанные по 3 $\sigma$ -критерию вариации фонового сигнала графитового порошка на длине волны элемента ( $n = 10$ ) приведены в табл. 2 и находятся в диапазоне от  $n \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-4}$  % масс.

Правильность ДПТ-АЭС анализа GeO<sub>2</sub> с предварительным концентрированием примесей оценили методом «введено – найдено». На навески высокочистого GeO<sub>2</sub> наносили примеси из многоэлементных растворов МЭС, высушивали под ИК-лампой и проводили парофазную отгонку и регистрацию спектров, как было описано выше. Эксперимент «введено – найдено» проводили для разных уровней концентраций (табл. 3).

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что найденные содержания аналитов удовлетворительно согласуются с введенными в пределах доверительного интервала, что подтверждает правильность ДПТ-АЭС анализа диоксида германия с предварительным концентрированием примесей.

Таким образом, разработан способ концентрирования примесей в микроволновой системе MARS 5, позволяющий сократить время подготовки образца. Доказано, что парофазная отгонка основы пробы позволяет использовать реактивы без предварительной очистки. Выбраны условия работы микроволновой системы, галогенирующий агент и его объем. Показано, что пределы обнаружения 46 элементов, в том

числе, 10 технологически важных примесей, при ДПТ-АЭС анализе диоксида германия с предварительным концентрированием примесей находятся в диапазоне  $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-4}$  % масс. С помощью эксперимента «введено – найдено» подтверждена правильность разработанной методики: найденные содержания аналитов согласуются с введенными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2300784, G01T 3/06, G01T 1/202. Способ детектирования источника потока нейтронов и гамма-излучения / Шаховский В. В., Чумаков А. И., Еремин Н. В. и др. Опубл. 10.06.2007.
2. Meruva A. R., Raparathi S., Kumar S. J. Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium / Talanta. 2016. Vol. 146. P. 259 – 265.
3. Наумов А. В. Мировой рынок германия и его перспективы / Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 4. С. 32 – 40.
4. ТУ 48-4-545-90. Приложение 4. Германия двуокись. — М.: Гиредмет, 1990.
5. Миклин Д. Г., Карпов Ю. А., Орлова В. А. Методы аналитического контроля высокочистого вольфрама / Высокочистые вещества. 1993. № 2. С. 13 – 20.
6. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия — М.: Наука, 1973. — 264 с.
7. Курс неорганической химии. Т. 1 / Под ред. А. В. Новоселовой. — М.: ИИЛ, 1963. — 922 с.
8. Medvedev N. S., Shaverina A. V., Tsygankova A. R., et al. Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements / Talanta. 2016. Vol. 155. P. 358 – 362.
9. Petrova N. I., Tsygankova A. R., Saprykin A. I. Analysis of high-purity germanium dioxide by atomic absorption spectrometry / Inorg. Mater. 2015. Vol. 51. N 1. P. 57 – 61.
10. Чаньшева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 7 – 10.
11. Karandashev V. K., Bezrukov L. B., Kornoukhov V. N., et al. Analysis of germanium and germanium dioxide samples by mass-spectrometry and atomic emission spectroscopy / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 3. P. 259 – 267.
12. Ueng R. L., Sahayam A. C., Jiang S. J., et al. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS / J. Anal. At. Spectrom. 2004. Vol. 19. N 5. P. 681 – 684.
13. Niemelä M., Kola H., Perämäki P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance of the method / Anal. Sci. 2014. Vol. 30. P. 735 – 738.
14. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.

## REFERNCES

1. RF Pat. N 2300784, G01T 3/06, G01T 1/202. The method for detecting the neutron flux source and gamma radiation / Shakhovskiy V. V., et al. Publ. 2007 [in Russian].
2. Meruva A. R., Raparathi S., Kumar S. J. Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium / Talanta. 2016. Vol. 146. P. 259 – 265.
3. Naumov A. V. World market of germanium and its prospects / Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2007. Vol. 48. N 4. P. 265 – 272.
4. Technical Regulations. 48-4-545-90. Attachment 4. Germanium dioxide. — Moscow: Giredmet, 1990 [in Russian].

5. **Miklin D. G., Karpov Yu. A., Orlova V. A.** Method of analytical control of high-purity tungsten / *Vysokochist. veshch.* 1993. N 2. P. 13 – 20 [in Russian].
6. **Nazarenko A. V.** Analytical chemistry of germanium. — Moscow: Nauka, 1973. — 264 p. [in Russian].
7. The course of inorganic chemistry. Part 1 / A. V. Novoselova (Ed.). — Moscow: IIL, 1963. — 922 p. [in Russian].
8. **Medvedev N. S., Shaverina A. V., Tsygankova A. R., et al.** Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements / *Talanta.* 2016. Vol. 155. P. 358 – 362.
9. **Petrova N. I., Tsygankova A. R., Saprykin A. I.** Analysis of high-purity germanium dioxide by atomic absorption spectrometry / *Inorg. Mater.* 2015. Vol. 51. N 1. P. 57 – 61.
10. **Chanysheva T. A., Shelpakova I. R., Saprykin A. I.** Determination of impurities in high-purity germanium dioxide by atomic-emission spectral method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 1. P. 7 – 10 [in Russian].
11. **Karandashev V. K., Bezrukov L. B., Kornoukhov V. N., et al.** Analysis of germanium and germanium dioxide samples by mass-spectrometry and atomic emission spectroscopy / *J. Anal. Chem.* 2009. Vol. 64. N 3. P. 259 – 267.
12. **Ueng R. L., Sahayam A. C., Jiang S. J., et al.** Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. N 5. P. 681 – 684.
13. **Niemelä M., Kola H., Perämäki P.** Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance of the method / *Anal. Sci.* 2014. Vol. 30. P. 735 – 738.
14. **Labusov V. A.** Devices and systems for atomic emission spectroscopy produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-art / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].