

Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме

И.Р.Шелпакова, А.И.Сапрыкин

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (3833) 309–489

Рассмотрены работы, посвященные методикам атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа высокочистых твердых веществ с использованием индуктивно связанной плазмы, которые опубликованы в последние 10 лет. Охарактеризованы аналитические возможности методов. Обсуждены особенности пробоподготовки, матричные эффекты и возможности снижения пределов обнаружения примесей путем их предварительного концентрирования.

Библиография — 95 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1106
II. Оборудование	1107
III. Пробоподготовка	1107
IV. Матричные эффекты	1108
V. Получение количественных данных	1109
VI. Конкретные методики анализа	1110
VII. Заключение	1115

I. Введение

Проблема чистоты веществ всегда была актуальной, т.к. на основе чистых веществ создают материалы с особыми свойствами, которые в свою очередь определяют параметры изготовленных из этих материалов приборов. В настоящее время роль каждой примеси и ее концентрации, тем более в присутствии других примесей, чаще всего неизвестна, поэтому в технологических процессах вещество стремятся как можно полнее очистить от всех возможных примесей, при этом необходим контроль процесса очистки аналитическими методами. Многоэлементность и пределы обнаружения

определяемых примесей (аналитов) — важнейшие характеристики этого контроля. До конца прошлого века для определения примесного состава высокочистых веществ широко использовали химико-спектральный метод с дуговым возбуждением излучения и масс-спектрометрический с искровой и лазерной ионизацией. В настоящее время эти методы практически вытеснены методами с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме (ИСП). Наибольшее распространение получили методы атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) и масс-спектрометрического (МС) анализа с использованием ИСП. Источником возбуждения и ионизации атомов в этих методах служит безэлектродный разряд, который создается в высокочастотном поле индуктора в атмосфере аргона. Как правило, для работы аналитических приборов с ИСП используют генераторы мощностью до 5 кВт, работающие на частоте 27.12 МГц. Мощность, реализуемая в ИСП, составляет 1–2 кВт, электронная температура достигает 6000–8000 К, а концентрация электронов — 10^{13} – 10^{16} см⁻³. В таких условиях происходит практически полная диссоциация молекул, обеспечиваются эффективное возбуждение и ионизация атомов (> 75% элементов периодической системы ионизуются на ~90%) при незначительной доле (~1%) многозарядных ионов. Этот тип разряда характеризуется стабильностью условий, благодаря чему достигается высокая (до десятых долей процента) повторяемость аналитического сигнала. Существует несколько способов ввода проб в ИСП. Наряду с традиционным распылением растворов (пневматическими или ультразвуко-

И.Р.Шелпакова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН. Телефон: (3833)306–965, e-mail: shelp@che.nsk.su

А.И.Сапрыкин. Доктор технических наук, заведующий аналитической лабораторией того же института. Телефон: (3833)306–965, e-mail: saprykin@che.nsk.su

Область научных интересов авторов: определение следовых концентраций элементов в веществах высокой чистоты и природных объектах методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа, методы аналитического обеспечения технологий получения высокочистых и функциональных материалов, анализ объектов окружающей среды.

Дата поступления 10 сентября 2004 г.

выми распылителями) можно вводить пары из электротермического атолизатора (ЭТА), а также применять лазерное и электроискровое распыление (абляцию). Низкая начальная энергия ионов (10–15 эВ) и высокая стабильность параметров плазмы позволяют использовать способ ионизации с помощью ИСП в сочетании с относительно простыми масс-анализаторами квадрупольного и времяпролетного типов.

II. Оборудование

Атомно-эмиссионные спектрометры и масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП и МС с ИСП соответственно) получили широкое распространение на рынке аналитического оборудования.

По количеству приборов для многоэлементного анализа, выпущенных в последние десятилетия приборостроительными фирмами, приборы для АЭС с ИСП занимают ведущее место. Широкое распространение этого оборудования можно объяснить слабыми матричными влияниями, хорошей воспроизводимостью результатов, низкими пределами обнаружения элементов (до 10^{-2} нг·мл⁻¹ или 10^{-7} мас.% в пересчете на твердое вещество), относительно невысокой стоимостью (от 60 до 100 тыс. долл. США). В современных АЭС с ИСП для регистрации спектров используют линейные (например, в спектрометрах по схеме Пашена–Рунге) или матричные (в спектрометрах с дифракционной эшеллешеткой) детекторы — приборы с зарядовой связью и приборы с инжекцией носителей зарядов. Такие детекторы обеспечивают одновременную фотоэлектрическую регистрацию всего рабочего диапазона длин волн и позволяют полностью автоматизировать обработку спектров с помощью персональных компьютеров. В последних моделях спектрометров с ИСП предусмотрена возможность наряду с радиальным проводить аксиальное наблюдение плазмы, что позволяет снизить пределы обнаружения ряда элементов в 2–5 раз благодаря увеличению отношения сигнал/шум.^{1,2}

В последние годы МС с ИСП получают все большее распространение благодаря превосходным аналитическим характеристикам: возможности одновременного определения в растворах минеральных кислот до 70 элементов-примесей, включая редкоземельные и трансурановые элементы, в широком (до 9 порядков величины) диапазоне концентраций с высокой (до 1%) воспроизводимостью. Авторы большинства публикаций, посвященных масс-спектрометрическому анализу высокочистых твердых веществ с применением ИСП, чаще всего использовали квадрупольные масс-спектрометры «Plasma Quad» фирмы «Vacuum Generator» (Великобритания), «ELAN» фирмы «Perkin Elmer» (США), а также секторный масс-спектрометр высокого разрешения «ELEMENT» фирмы «Finnigan MAT» (Германия). Отметим более высокую стоимость оборудования для такого анализа (от 80 до 300 тыс. долл. США) по сравнению с оборудованием для АЭС-анализа с ИСП.

Достоинством МС с ИСП является возможность проведения на них изотопного анализа.^{3–5}

Разрешающая способность масс-спектрометра — важнейший параметр, определяющий пределы обнаружения элементов. Как правило, наиболее низкие пределы обнаружения (на 1–2 порядка величины ниже по сравнению с пределами обнаружения на квадрупольных масс-спектрометрах) обеспечиваются на приборах с двойной фокусировкой, выпускаемых фирмой «Finnigan MAT», благодаря большей чувствительности, меньшим шумам детектора и возможности преодоления проблем, связанных с наложением в аналитическом сигнале на линии аналитов линий молекулярных ионов, образующихся в ИСП.^{3,6,7}

Одной из проблем при использовании МС с ИСП является эффект «памяти», обусловленный осаждением мате-

риала пробы в системе ввода и на деталях устройств отбора и формирования ионного пучка масс-спектрометра. Снижение этого эффекта достигается за счет многократного (в 10^3 раз и выше) разбавления раствора пробы, предварительной очистки входных конусов (самплера и скиммера), продолжительной (до 2–3 ч) промывки системы подачи пробы 2–5%-ными растворами высокочистых азотной или соляной (а иногда и серной) кислот.

Система ввода раствора в ИСП состоит из перистальтического насоса, распылителя и распылительной камеры. Перистальтический насос регулирует скорость подачи раствора. С помощью распылителя и распылительной камеры получают капли аэрозоля размером 1–2 мкм, которые обеспечивают равномерную загрузку плазмы и препятствуют ее значительному охлаждению. Распылительные камеры разной конструкции обеспечивают однородность размеров капель аэрозоля и частиц пробы при лазерной абляции; это способствует снижению пределов обнаружения элементов и случайных погрешностей анализа.^{8–10} При использовании пневматических распылителей только ~1% анализируемого раствора переносится в плазму, что снижает эффективность использования пробы. Ультразвуковые распылители примерно на порядок эффективнее.

III. Пробоподготовка

Подготовка пробы к анализу определяется, с одной стороны, исследуемым материалом, с другой — методом анализа и способом введения пробы в ИСП. Одним из основных этапов анализа высокочистых твердых веществ методами АЭС и МС с ИСП является растворение пробы. При растворении снимаются проблемы, связанные с неоднородностью пробы, однако происходит ее загрязнение примесями, содержащимися в растворителе. Преимущество отдается способам растворения, обеспечивающим минимальный расход реактивов (например, при анализе индия использовали автоклавное растворение,¹¹ при анализе чистого угля — микроволновое растворение⁹). Для обеспечения полноты растворения определяемых веществ в ряде случаев приходится прибегать к предварительному сплавлению пробы с солями щелочных металлов. Так, авторы статьи⁹ сплавливали пробы золы угля с метабора́том лития. При выборе растворителя необходимо иметь в виду, что возможно его негативное влияние на детали прибора, в частности, под действием фтористоводородной, хлористоводородной и серной кислот, даже разбавленных до концентрации ~1%, возможна коррозия металлических деталей системы формирования ионного пучка масс-спектрометра.

Для АЭС с ИСП допустимо содержание матричного элемента в растворе 1–5%. При использовании МС с ИСП для предохранения входных конусов прибора от осаждения материала пробы необходимо растворение твердой пробы (лучше всего в 1М растворе HNO₃) до концентрации 0.1–0.05%.¹² При таком разбавлении снижается влияние матрицы. Благодаря рекордно низким пределам обнаружения аналитов в растворе (до нескольких фемтограммов на 1 мл) на приборах с двойной фокусировкой пределы обнаружения нераспространенных примесей в твердом веществе могут составлять 10^{-9} – 10^{-7} мас.%.⁹

Авторы работ^{13–16} при анализе высокочистых веществ с применением методов АЭС с ИСП и МС с ИСП подавали пробу в ИСП в виде паров из электротермического атолизатора. При таком способе также необходимо предварительное растворение пробы, однако нет нужды в сильно разбавленных растворах. Путем оптимизации температуры пиролиза и испарения, а также за счет использования модификаторов матрицы можно выбрать условия отделения аналитов от матрицы. Авторами работы¹³ при определении примесей

в высокочистых фосфоре, мышьяке, сурьме, сере, теллуре и иоде использован метод МС с ИСП и ЭТА с предварительным термическим отделением (на 80–97%) основы пробы. При одновременном определении 45 примесей получены пределы обнаружения на уровне 10^{-7} мас.%, а при оптимизации условий анализа отдельно для каждого элемента — до 10^{-8} мас. %.

В ряде работ в электротермический анализатор вводили не раствор анализируемого вещества, а гомогенизированную (например, ультразвуком) водную суспензию мелкодисперсной пробы (slurry).^{17–19} Этот способ, с одной стороны, снижает риск внесения загрязнений и потерь аналитов в процессе пробоподготовки, с другой — осложняет этот процесс требованием предельно тонкого измельчения пробы ($< 5–45$ мкм). Такая дисперсность достигается путем многочасовой обработки пробы в специальных аппаратах. Авторы статьи²⁰ при анализе оксида алюминия вводили в графитовый атомизатор сухую пробу в смеси с модификатором матрицы. При определении примесей в углях методами АЭС и МС с ИСП Эбдон с соавт.^{21,22} вводил пробы непосредственно в ИСП в виде водной суспензии с помощью фторопластового распылителя для высоконцентрированных растворов.²³ Очевидно, что при этом основными требованиями к пробоподготовке были обеспечение высокой дисперсности пробы, однородности и стабильности суспензии. Содержание пробы в суспензии составляло 0.2–0.002% (МС с ИСП) и 0.5% (АЭС с ИСП). Такая же методика использована в работе²⁴ при анализе нитрида кремния.

В настоящее время продолжается поиск способов введения порошковых проб в ИСП без их растворения. Для непосредственного введения порошков в АЭС с ИСП Букаръ²⁵ использовал специальное устройство. Отметим, что при этом неизбежны трудности, обусловленные малой мощностью ИСП, и усиливаются проблемы, связанные с градуировкой из-за отсутствия стандартных образцов, адекватных анализируемым пробам. На наш взгляд, для прямого анализа порошковых проб перспективнее использовать более мощную (10–15 кВт) плазму двухструйного дугового плазмотрона.²⁶

Непосредственный анализ твердого монолитного вещества методами АЭС и МС с ИСП возможен с использованием лазерной абляции (ЛА). Испарение материала пробы происходит под воздействием сфокусированного на поверхности образца излучения УФ-лазера ($\lambda = 266$ нм) в пятно диаметром 10–100 мкм. При плотностях мощности плазмы $10^8–10^9$ Вт·см⁻² происходит неселективное испарение пробы. Аэрозоль транспортируется в плазму аргоном. Метод особенно эффективен в тех случаях, когда сложен перевод аналитов в раствор без потерь и загрязнений, а также для быстрого полуколичественного анализа. Трудоемкие и длительные стадии растворения пробы или ее измельчения до мелкодисперсного состояния здесь исключены; кроме того, существует возможность локального анализа. Вместе с тем неоднородность пробы и особенно ее поверхность могут внести заметный вклад в погрешность анализа. Методом МС с ИСП и ЛА проведен анализ чистых угля и графита,^{9,27} алюминия и меди,²⁸ кварцевого стекла.^{29,30} К сожалению, пределы обнаружения примесей этим методом обычно не ниже $10^{-7}–10^{-5}$ мас.%,^{27,31} более низкие значения ($10^{-10}–10^{-7}$ мас.%) получены только в работе²⁹ при анализе кварцевого стекла с использованием мощного ИК-лазера, работающего на длине волны 1064 нм. В этом случае (в отличие от действия УФ-лазера) образец разрушается плазмой, формирующейся из окружающего газа — аргона, и нет необходимости в фокусировке лазерного луча.³²

В сочетании с АЭС с ИСП используют как лазерную, так и искровую абляцию. На примере атомно-эмиссионного спектрального анализа с ИСП ряда металлов и сплавов показано,³³ что пределы обнаружения аналитов при искровой и лазерной абляции соизмеримы и составляют

$10^{-6}–10^{-4}$ %. Эти пределы зависят от матрицы и природы определяемого элемента. В данном методе допустим существенно больший по сравнению с масс-спектрометрическим методом с ИСП и ЛА расход материала пробы без риска его осаждения на деталях прибора.

Существенно снизить пределы обнаружения примесей в высокочистых твердых веществах можно за счет их предварительного концентрирования. Особенно это относится к масс-спектрометрическому методу. При коэффициенте концентрирования $K > 10^3$, т.е. при практически полном отделении основы пробы, для нераспространенных примесей этим методом удастся достичь пределов обнаружения, сопоставимых с пределами обнаружения в чистой воде, а именно на уровне $10^{-11}–10^{-10}$ мас. % (и ниже). Важно, что предварительное концентрирование позволяет нивелировать матричный эффект, устранить отложение материала пробы на входных конусах масс-спектрометра и «эффект памяти»,³⁴ а также снизить вероятность наложения в выходном сигнале линий молекулярных ионов матричных элементов на линии аналитов. В литературе описаны методы концентрирования — сорбционные, хроматографические, экстракционные, отгонка основы пробы (в том числе в виде летучего соединения) и ее осаждение, — которые используют в сочетании с АЭС и МС с ИСП. В работе¹⁰ анионообменная колонка для отделения основы (тантал) от примесей была непосредственно встроена в систему подачи пробы в ИСП. Авторы исследования³⁵ для определения масс-спектрометрическим методом примесей в кремнии и германии провели их предварительное концентрирование путем галогенирования и отгонки основы пробы из растворов. Был использован ИСП-спектрометр «ELEMENT». Пределы обнаружения примесей составили $10^{-11}–10^{-6}$ мас.%. На таком же масс-спектрометре с предварительным отделением основы от примесей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии достигнуты пределы обнаружения $10^{-10}–10^{-8}$ % четырнадцати редкоземельных элементов в оксиде лантана.³⁶ Тот же порядок пределов обнаружения пятнадцати примесей в кадмии получен при использовании масс-спектрометра «Plasma Quad3» и сорбционного отделения примесей от основы.³⁷

Авторы исследований^{14,15} для анализа оксидов лантана и церия применили хроматографическое отделение примесей от основы пробы в сочетании с АЭС с ИСП и ЭТА. Для достижения возможно более низких пределов обнаружения распространенных примесей они использовали минимальные объемы специально очищенных реагентов, «чистые комнаты», одноразовую посуду и специальные процедуры, предотвращающие загрязнение пробы в процессе пробоподготовки. Примеси, внесенные в процессе пробоподготовки, учитывались в контрольном опыте. Следует отметить, что наиболее эффективны безреагентные методы концентрирования: при их использовании вносится минимальное количество загрязнений. Один из таких методов — вакуумная отгонка основы пробы. Методы концентрирования, в которых требуются растворение пробы и ее взаимодействие с другими веществами (в частности, с твердыми и жидкими экстрагентами), даже при больших коэффициентах концентрирования не обеспечивают низких пределов обнаружения распространенных примесей.³⁵

IV. Матричные эффекты

Матричные эффекты при использовании АЭС и МС с ИСП проявляются через влияние на размер капель аэрозоля и его транспорт в плазму, через термические свойства плазмы, а также через спектральные наложения.³⁸ Эффективный способ компенсации неспектрального влияния матрицы заключается в использовании внутреннего стандарта.³⁹ Обычно в качестве внутреннего стандарта в раствор пробы вводят

химический элемент, не требующий определения и не содержащийся в пробе и в контрольном опыте (часто для этой цели используют индий, родий и моноизотопные РЗЭ). При применении МС с ИСП и ЛА используют компоненты рабочего газа (криптона, ксенона) и молекулярные ионы основы (Mg^+ , MO^+ , M — элемент основы). При анализе кварцевого стекла этим методом за счет компенсации нестабильности сигнала внутренним стандартом Si^+ удалось снизить случайную погрешность анализа в 4–5 раз.³⁰

Спектральные наложения на линии аналитов, в основном со стороны молекулярных ионов, — одно из основных ограничений масс-спектрометрического метода. Большие градиенты плотности и температуры плазмы в области формирования плазменного пучка масс-спектрометра способствуют образованию разнообразных молекулярных ионов, масс-спектры которых перекрывают спектры аналитов. В частности, поставщиком молекулярных ионов могут быть компоненты растворителя (H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl),^{9, 40} которые соединяются с элементом основы пробы и с аргоном: MCl^+ , MO^+ , MN^+ , $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, а также аргиды (Mg^+), оксиды (MO^+), гидриды (MH^+) и другие соединения матричных элементов с компонентами плазмы. В составе молекулярных ионов могут быть и элементы, входящие в состав модификаторов матрицы.¹⁸ Введение пробы в спектрометр с ИСП с помощью лазерной абляции дает возможность устранить эти источники интерференций (кроме Mg^+). Проблема наложения линий молекулярных ионов особенно остро стоит для легких элементов с атомной массой < 80 а.е.м. Возможные наложения сигналов молекулярных ионов на атомные от $^{24}\text{Mg}^+$ до $^{76}\text{Ge}^+$ перечислены в статье⁴¹, в которой обсуждены в связи с этим проблемы определения элементов в разных матрицах с использованием масс-спектрометра с двойной фокусировкой при разрешении до 10 000.

Систематические исследования формирования молекулярных ионов описаны в работах^{42–45}. Вопрос о наложениях спектров молекулярных ионов при масс-спектрометрическом анализе растворенной пробы угля с применением ИСП и ЛА подробно обсужден в работе⁹. Рассмотрены также способы, позволяющие избежать этих наложений. Очевидно, что возможность решить проблему наложений зависит от разрешающей способности прибора: многих наложений можно избежать, если использовать масс-спектрометры с двойной фокусировкой при среднем (3000–4000) и высоком (10000) разрешении. Однако использование высокого разрешения на таких приборах приводит к повышению пределов обнаружения элементов (из-за снижения эффективности переноса ионов).³ Интенсивность линий молекулярных ионов может быть снижена путем «десольватации» последних в специальных «столкновительных ячейках» (collision cells). В таких ячейках ионы распадаются при столкновении с газом-наполнителем. Так, столкновительная ячейка использована⁴⁶ при анализе чистого графита методом МС с ИСП и ЛА (квадрупольный масс-спектрометр). На примере снижения интенсивности линий $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, ограничивающих определение железа в графите, показана эффективность применения столкновительной ячейки с водородом и гелием в качестве газов-наполнителей. Фундаментальные аспекты и применение столкновительных ячеек в практике масс-спектрометрического анализа изложены в работе⁴⁷. Отметим нерешенную проблему с так называемыми изобарными интерференциями — наложениями линий оксидов матричных элементов на линии изотопов аналитов, близких по массе. Особенно остро эта проблема стоит при определении примесей РЗЭ в РЗЭ-содержащих основах, например ^{159}Tb в оксиде неодима ($^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$).

При использовании метода АЭС с ИСП, как правило, удается найти аналитические линии, свободные от наложений. В противном случае используют хемометрические

методы их учета, а также вычитание спектра, полученного в контрольном опыте, из спектра пробы.⁴⁸ При анализе оксида алюминия методом АЭС с ИСП для подавления несpectральных матричных влияний использовано фракционное испарение фторидов примесей и основы из графитового атомизатора.⁴⁸

V. Получение количественных данных

Достоинствами ИСП как источника возбуждения и ионизации атомов при анализе растворов высокочистых твердых веществ являются возможность использования в качестве образцов сравнения водных растворов аналитов, простота применения методов добавок и изотопного разбавления. Так, метод добавок в атомно-эмиссионном спектральном анализе успешно использован при определении примесей в оксиде алюминия, галлии и оксиде скандия.^{20, 49, 50} Влияние матрицы на величину аналитического сигнала нивелируется за счет использования внутреннего стандарта.^{8, 9, 51–56} При масс-спектрометрическом анализе с введением в ИСП суспензий хорошие результаты получены с использованием метода изотопного разбавления¹⁹ и метода добавок с водными растворами аналитов.^{18, 20, 31}

Существенно труднее получить количественные данные в методе МС с ИСП и ЛА, так как сертифицированные образцы сравнения чаще всего отсутствуют. Некоторые исследователи используют градуировку растворами аналитов, предварительно определив коэффициенты относительной чувствительности при помощи образцов сравнения на соответствующей основе.²⁷ При помощи внутреннего стандарта возможна также корректировка разности в чувствительности масс-спектрометрических методов с применением только ИСП или ИСП и ЛА.^{31, 57} Применяют и специально синтезированные образцы сравнения на основе анализируемого материала. Например, авторы работы⁵⁸ использовали такие образцы при анализе GaAs масс-спектрометрическим методом с применением ИСП и ЛА. Оригинальный способ градуировки при анализе графита этим же методом предложен Беккер.⁴⁶ Водный раствор аналитов после распылителя смешивают с распыленным в результате лазерной абляции высокочистым графитом, а распыленную таким же методом пробу графита смешивают с чистым растворителем. По мнению автора, это позволяет не только получать правильные результаты анализа, но и заметно снизить пределы обнаружения ряда элементов благодаря снижению уровня фона и увеличению коэффициента чувствительности.

Для проверки правильности результатов анализа часто используют метод «введено — найдено»,^{59–61} а также сравнение с результатами, полученными независимыми методами анализа,^{18, 20, 62} и с лабораторными синтетическими образцами сравнения. Наиболее надежные результаты получают при сопоставлении с аттестованными стандартными образцами, перечень которых для высокочистых веществ, к сожалению, невелик. Так, при использовании метода МС с ИСП для анализа угля и золы берут образцы сравнения серий SARM, BCR и NIST (SRM 1635, SRM 1630a, SRM 1632b, SRM 1633b),^{9, 17, 19} для анализа серебра — NIST (SRM 8171),⁶³ платины — NIST (SRM 681),^{31, 46} оксида алюминия — NIST (SRM 699),^{18, 20} золота — ГСО 7287-96,⁶⁴ Si_3N_4 — JCRM (R004) и JCRM (R005),²⁴ железа — CRM (JSS 003-2),⁶⁵ для анализа кристаллов оксидов — силикатные стекла NIST (SRM 610-615).^{66–68} По данным межлабораторных измерений в этих стеклах установлено содержание ~50 элементов-примесей в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Как правило, во всех вариантах атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического методов с применением ИСП случайная погрешность определений не превышает 10%, иногда она существенно ниже.

VI. Конкретные методики анализа

Свойства материалов, используемых в полупроводниковой и ядерной технике, а также микро- и оптоэлектронике, чрезвычайно чувствительны к содержанию примесей, поэтому важен аналитический контроль всех стадий технологии очистки этих материалов. В настоящее время рассмотренные выше методы занимают лидирующее положение в этом контроле.

Обращает на себя внимание большое количество методик определения примесного состава оксидов РЗЭ, в основном

выполненных и опубликованных в Китае. Трудности атомно-эмиссионного спектрального анализа РЗЭ связаны с многолинейчатостью их спектра эмиссии. Авторы работы⁶⁰ предложили общий подход к созданию методик определения примесей в чистых РЗЭ и их оксидах этим методом, основанный на предварительном количественном определении влияния матрицы на аналитический сигнал.

Основные данные о конкретных методиках атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического методов анализа чистых веществ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Методики анализа некоторых чистых металлов, полупроводников и соединений методами АЭС и МС с ИСП.

Основа	Метод	Прибор		Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
		название	фирма-производитель				
Кадмий, медь, галлий, цинк	МС	ELEMENT	Finnigan MAT	Растворение в $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	34 элемента	$10 - 16 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$ $(5 - 8) \cdot 10^{-7} \text{ мас.}\%$	12
Кадмий	МС	Plasma Quad 3	VG Elemental	Растворение в $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, сорбция примесей на Dowex 50W-X 8, растворение сорбированных примесей в HNO_3	Ti, V, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Zn, Sr, Cs, Ba, La, Gd, Lu, Pb	$(0.3 - 5) \cdot 10^{-8} \text{ мас.}\%$	37
	МС	—	—	Ионообменное концентрирование	Cu, Zn, Pb, Fe	—	69
Теллур	МС	POEMS	Thermo Jarrell Ash	Растворение в HNO_3 , соосаждение примесей с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, растворение осадка в HNO_3 , разбавление водой	Bi, Sn, Pb, In, Tl, Cd, Cu, Co, Ni, Zn, Ti, Be, Zr	$n \cdot 10^{-5} \text{ мас.}\%$ и ниже, кроме Pb и Zn	34
Фосфор, сера, мышьяк, селен, сурьма, теллур, иод	МС	Plasma Quad 2+, ETV Mk II	VG Elemental	Растворение в H_2O_2 (навеска 1 г, 10%-ный раствор пробы) Испарение из графитового атомизатора. Термическое отделение основной части матрицы от примесей в этом процессе	57 элементов	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$	13
Кремний, германий	МС	ELEMENT	Finnigan MAT	Растворение 1 г пробы в закрытом стакане в смеси кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3$ для кремния и $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ для германия) при $70 - 75^\circ\text{C}$, упаривание раствора до ~ 50 мкл, растворение остатка в 5 мл 1 М раствора HNO_3	64 элемента	$n \cdot 10^{-11} - n \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$	35
Кварцевое стекло	МС	Elan 6000 Лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $W = 10^9 - 10^{10} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$	Perkin Elmer	Лазерная абляция	Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Cu, Zr, Ba, Pb	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5} \text{ мас.}\%$	29
	МС	HP 4500 Лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $W = 10^9 - 10^{10} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$	Agilent Technologies	То же	Na, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Zr, Ba, Pb	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \text{ мас.}\%$	30
Кварц	АЭС	JY 2000	Jobin Yvon	Одновременное автоклавное растворение 17 проб (навеска 1 г) в парах HF, отгонка основы пробы в виде SiF_4 , растворение остатка в 2%-ной HNO_3	Na, K, Ca, Fe, Ti	$n \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$	70
	МС	VG Plasma Quad PQ 3	VG Element	То же	Li, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-7} \text{ мас.}\%$	70

Таблица 1 (продолжение).

Основа	Метод	Прибор название	фирма-производитель	Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
Нитрид кремния	АЭС	Монохроматор JY138	Jobin Yvon	Автоклавное растворение в смеси HF, H ₂ SO ₄ и HNO ₃ или приготовление 1%-ной суспензии	Ca, W, Co, Al, Fe, Mg, Na	—	24
Галлий	МС	Plasma Quad 3	VG Elemental	Неполное растворение 2 г галлия в HCl + HNO ₃ (более благородные по сравнению с галлием примеси концентрируются в остатке). Примеси, оставшиеся в растворе (Al, Cd, Mn), концентрируются экстракцией метилизобутилкетона	Ag, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Al, Cd	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-8}$ мас.%	71
	МС	—	—	Экстракция основы пробы изопропиловым эфиром	—	0.006–0.082 мг·л ⁻¹	39
	АЭС	JY-2000	Jobin Yvon	Растворение в HNO ₃ , обработка HF для отделения основы пробы осаждением GaF ₃ . Электротермическая атомизация	Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb, Pd, Pt, Rh, Tl, Zn	$10^{-7} - 10^{-6}$ мас.%	49
Мышьяк	МС	Plasma Quad 3	VG Elemental	Растворение 250 мг пробы в пара́х царской водки. Отделение основы пробы отгонкой бромида из растворов в H ₂ SO ₄ + HBr или сорбцией на Dowex 50W-X 8	Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Ga, Sr, Zr, Mo, Cd, In, Ba, Cs, Tl, Pb, Bi, La, Ce, Gd, Lu	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-7}$ мас.%	40
Арсенид галлия	МС	ELEMENT	Finnigan-MAT	Хлорирование GaAs газообразным Cl ₂ при 280°C с одновременной отгонкой галлия и мышьяка в виде хлоридов, растворение остатка в 1 М HNO ₃ Лазерная абляция	B, Mg, Al, Si, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Sn Tc, I, Th, U	$3 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ ат. % $< 1 \cdot 10^{-7}$ мас.%	58 58
Индий	АЭС	ICAP 61	Thermo Jarrell Ash	Автоклавное растворение в HCl, 1%-ный раствор индия. Осаждение индия в виде оксихлорида	21 элемент	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$ мас. % Снижение в 5–100 раз	11
	МС	Plasma Quad	VG Elemental	Автоклавное растворение в HCl, 0.1%-ный раствор индия	40 элементов	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3}$ мас.%	11
Графит	АЭС	Nippon, модель ICAP-55	Thermo Jarrell Ash	Разложение 0.5 г графита в смеси HNO ₃ + H ₂ SO ₄ в микроволновой печи	Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Al, Fe, Ni, Cr, Ti, V	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$ мас. % (в условиях, оптимальных для каждого элемента)	72
	АЭС	ICPS 2000	Shimadzu	Разложение навески 0.5 г в смеси H ₂ SO ₄ , HClO ₄ и HNO ₃ (5 : 3 : 1) при 200°C, удаление избытка HClO ₄ и HNO ₃ при 150°C, разбавление водой до 100 мл	Ca, Fe, Ni, Sr, Ti, V	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$ мас.%	73
	МС	Elan 6000, CETAC LSX-200	Perkin Elmer, Cetac Technologies	Лазерная абляция	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, Lu, U	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6}$ мас.%	27
Уголь	МС	HR-ICP-MS	Finnigan MAT	Сплавление с метаборатом лития, растворение в смеси H ₂ O ₂ , HNO ₃ и HF в микроволновой печи	70 элементов	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-4}$ мас.%	9
	МС	UV Laser Probe	Finnigan MAT	Смешивание с угольным порошком, содержащим внутренний стандарт (In), прессование в таблетки	—	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$ мас.%	
	АЭС	ARL 3580	ARL	Сплавление с метаборатом лития, растворение в смеси H ₂ O ₂ , HNO ₃ и HF в микроволновой печи	—	—	9

Таблица 1 (продолжение).

Основа	Метод	Прибор		Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
		название	фирма-производитель				
Уголь	МС	ELAN 6000	Perkin Elmer	Приготовление суспензии ($1.3 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в 5%-ной азотной кислоте	As Mn	0.06 пг 0.06 пг	17
	МС	HGA 600 MS	Perkin Elmer	Электротермическая атомизация в присутствии NaCl (физический носитель) и модификатора матрицы (Pd)	Pb Se	0.12 пг 0.36 пг	17
Уголь, зола угля	МС	ELAN 6000, HGA 600 MS	Perkin Elmer	Приготовление однородной суспензии, электротермическая атомизация в присутствии модификаторов матрицы. Изотопное разбавление	Cd Hg Tl Pb	$6 \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$ $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ мас.}\%$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$ $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$	19
Алюминий	МС	—	—	Сорбционное отделение основы от примесей	Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Ga, In	$n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-7} \text{ мас.}\%$	74
	АЭС	Philips PV 8210	Philips	Растворение в HCl (1:1) в присутствии катализатора (Pd) с добавлением HNO ₃ при температуре 45–55°C	21 элемент	$10^{-6} - 10^{-4} \text{ мас.}\%$	75
				Экстракция аналитов ди-2-этилгексилдифосфорной и ди-2-этилгексилфосфорной кислотой после растворения 1 г пробы при 45–55°C в HCl (1:1) в присутствии катализатора (Pd) с добавлением HNO ₃	Ti, Ga, Ni, Se, Te, Cd, Co, Bi, Pb, Cu	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-6} \text{ мас.}\%$	75
	АЭС	IRIS Advantage, SSEA	Thermo Jarrell Ash	Искровая абляция	26 элементов	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$	76
Оксид алюминия	МС	ELAN 5000, HGA 600	Perkin Elmer	Приготовление однородной суспензии, электротермическая атомизация в присутствии модификатора матрицы (PdCl ₂)	Na, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Ga	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$	18
	АЭС	Spectroflame, ETY 4000	Spectro, Spectral System	Смешивание пробы с модификатором матрицы (AgCl) в соотношении 1:1, электротермическая атомизация	Fe, Ga, Mg, Mn, V, Zn	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$	20
	АЭС	Монохроматор WDG 500-1A, ICP HGA 500	BSO BBE Factory	1%-ная эмульсия Al ₂ O ₃ в водном растворе тритона X-100, HNO ₃ и политетрафторэтилена. Фторирование основы и примесей в графитовом атомизаторе	Cr, Cu, Fe, V	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \text{ мас.}\%$	48
Оксид ниобия, оксид тантала	АЭС	ICAP 61	Thermo Jarrell Ash	Автоклавное (4 атм) разложение в микроволновой печи в смеси HF и HNO ₃ (6:1), добавка H ₂ SO ₄ , упаривание, растворение остатка в 1–4%-ных растворах оксалата аммония. Сорбционное концентрирование на ПОЛИОРГС VII	22 элемента	Без концентрирования $n \cdot 10^{-4}\%$	77
Тантал, Ta ₂ O ₅ , Ta(OC ₂ H ₅) ₅	МС	SPQ 8000	Seiko Instruments Company	Растворение в смеси HF и HNO ₃ , оксид тантала — в автоклаве, разбавление H ₂ O. Отделение основы пробы на ионообменной колонке (Dowex 1-X 8)	Be, Al, Ti, Cr, Ni, Nb, Mo, Sn, W, Th, U	$0.003 - 0.02 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$	10
Платина	АЭС	ICPQ-1015	—	Растворение в царской водке, выпаривание с HCl, растворение сухого остатка в 10%-ной HCl	Mg, Mn, Cu Ag, Fe, Zn, Au Ir, Ni, Pb, Rh, Al Pd	$1 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$ $3 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$ $5 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$ $8 \cdot 10^{-4} \text{ мас.}\%$	8

Таблица 1 (окончание).

Основа	Метод	Прибор		Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
		название	фирма-производитель				
Платина	МС	ELAN 6000, CETAC LSX-200	Perkin Elmer, Cetac Technologies	Лазерная абляция	Rh, Ag, Pd, Hf, Ir, Pb, U Co, Ni, Cu, Zr, Ru, In Sn	$n \cdot 10^{-7}$ мас. % $n \cdot 10^{-6}$ мас. % $n \cdot 10^{-5}$ мас. %	31
Серебро	МС	ELAN 5000	Perkin Elmer	Растворение 1 г пробы в 7 М HNO_3 , осаждение матрицы в виде AgCl	Al, Co, Pb Mg, Mn, Ni, Cu, Cd, Sn, Au Fe	$n \cdot 10^{-10}$ мас. % $n \cdot 10^{-9}$ мас. % $n \cdot 10^{-8}$ мас. %	63
	МС	ELAN 6000, Laser Sampler Model 320	Perkin Elmer	Лазерная абляция	Zn, Cd, Sn, Sb, Au, Pb, Bi	$n \cdot 10^{-4}$ мас. %	57
Золото	МС	ELAN 5000	Perkin Elmer	Растворение в царской водке, электрохимическое осаждение основы пробы	Be, Mg, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ag, Pd, Sn, Pb	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$ мас. %	78
	АЭС	JY385	Jobin Jvon	Растворение в царской водке, выпаривание, растворение остатка в 6 М HCl	Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Bi, Co, Pb, Pd, Sb	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$ мас. %	62
	МС	—	—	—	44 примеси	0.0006–0.21 мг·л ⁻¹	51
	МС	Модель 7500	Agilent Technologies	Растворение в царской водке. Разбавление до 0.1%-ного раствора золота	29 примесей	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-5}$ мас. %	64
Цинк	АЭС	—	—	Микроколоночное концентрирование с DCS-арсеназо в проточной системе	PЗЭ	n , нг·мл ⁻¹	79
	АЭС	—	—	Растворение 1 г пробы в смеси H_2SO_4 и HNO_3 , экстракция аналитов ксиленом, рекстракция HNO_3	Cu, Ag, Cd	$7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ мас. %	80
Уран	МС	ELAN 6000	Perkin Elmer	Навеска 0.5 г. Отделение урана на экстракционно-хроматографической колонке с использованием трибутилфосфата	26 примесей	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-5}$ мас. %	81
Железо	АЭС	Монохроматор P-5200	Hitachi	Растворение 2 г пробы в HCl , соосаждение аналитов с купферроном, растворение осадка в смеси H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4 , добавление HF , выпаривание, растворение солей в винной кислоте	V, Hf, Mo, Nb, Ga, Zr, Ti	$3 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-5}$ мас. %	56
	АЭС	—	—	Растворение в смеси H_2O_2 и HF , ионообменное концентрирование	Mo, W, Nb, Ta	—	82
	АЭС	—	—	Растворение 1 г пробы в смеси HNO_3 и HCl с добавлением уксусной кислоты. Сорбция примесей на DDTC. Элюирование смесью HNO_3 и H_2O_2	Bi, Pb, Ni, Co	$3 \cdot 10^{-8} - 9 \cdot 10^{-7}$ мас. %	83
	АЭС	UOP-2 MARK II, ультра-звуковой распылитель	Kyoto Koken Precision Instruments Incorporation	Растворение 1 г пробы при нагревании в HCl (1 : 4). Соосаждение аналитов с купферроном, отделение осадка, растворение его в 100 мл HNO_3	Ti, V, Zr, Nb, Mo, Ta	$3 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ мас. %	65

Примечание. Здесь и в табл. 2 работы, опубликованные на китайском и японском языках, цитируются по рефератам в *Chemical Abstracts*. Прочерк означает отсутствие данных в реферате.

Таблица 2. Методики анализа оксидов РЗЭ методами АЭС и МС с ИСП.

Основа	Метод	Прибор		Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
		название	фирма-производитель				
Оксид иттрия	АЭС	LABTEST	Labtest Equipment Company и другие	Растворение в HNO_3 . Экстракционно-хроматографическое разделение основы и аналитов, концентрирование упариванием раствора	До 30 примесей, включая РЗЭ	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-1}$ мас.%	16, 60, 84, 85
				Фторирование пробы политетрафторэтиленом в ЭТА	То же	$n \cdot 10^{-2} - n$ нг	16
Оксид лантана	АЭС	Спектрограф	Beijing Instruments Factory	Растворение в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Хроматографическое разделение основы и аналитов введение элюата в ЭТА	РЗЭ	$0.8 - 48$ нг · мл $^{-1}$	14
	АЭС	Хроматограф	Shimadzu	Концентрирование примесей на $\text{C} - \text{Si}$ -геле в проточной микроколоночной системе	Примеси не РЗЭ	$n \cdot 10^{-1}$ мас.%	86
	МС	POEMS II, ELEMENT, хроматографы	Thermo Jarrell Ash, Finnigan MAT, Shimadzu	Растворение в HNO_3 . Отделение примесей от основы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	РЗЭ	$n \cdot 10^{-10} - n \cdot 10^{-8}$ мас.%	36, 87
Оксид церия	АЭС	Спектрограф PGS-2, система HPLC	Karl Zeiss Jena, Shimadzu	Растворение 0.1 г пробы в $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Хроматографическое разделение основы и аналитов, введение элюата в графитовый ЭТА	РЗЭ	$0.8 - 36$ нг · мл $^{-1}$	15
	АЭС	LABTEST	Labtest Equipment Company	Экстракционно-хроматографическое разделение основы и аналитов	РЗЭ	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ мас.%	61
	МС	—	—	Растворение в HNO_3	Gd, Tb, La, Pr	Сумма 0.008%	88
Оксид неодима	МС	HP 4500	Agilent Technologies	0.01%-ный раствор оксида неодима в 0.1%-ной HNO_3	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$ мас.%	59
Оксид самария	АЭС	—	—	Растворение в HNO_3 . Концентрация Sm_2O_3 в растворе 5 мг · мл $^{-1}$	Cu, Fe, Ca, Ni	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ мас.%	89
Оксид европия	АЭС	—	—	Микроколоночное концентрирование в проточной системе	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Zn	n , нг · мл $^{-1}$	90
	АЭС	—	—	Концентрирование на активном $\text{Si} - \text{C}$ -геле в проточном режиме	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Zn	—	91
	АЭС	—	—	Экстракция примесей	РЗЭ, Cu, Pb, Co, Ni	$7 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-2}$ мас.%	92
Европий, оксид европия	МС	—	—	Растворение в HNO_3 .	Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	$0.12 - 0.3$ мг · л $^{-1}$	53
	МС	—	—	—	РЗЭ	$0.005 - 0.02$ мл · л $^{-1}$	55
	МС	—	—	Хроматографическое разделение	РЗЭ	$0.001 - 0.015$ мас.%	93
Оксид гадолиния	МС	VG Plasma Quad	VG Elemental	Растворение в 50%-ной HCl . Выпаривание. Растворение остатка в 1%-ной HCl . Хроматографическое отделение La, Ce, Pr, Nd, Sn, Eu и основной части Gd	Tb, Tm, Yb, Lu	$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$ мас.%	54
Оксид тербия	АЭС	—	—	Отделение примесей от основы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Si, La, Ce, Pr, Nd, Sn, Eu, Gd	$0.04 - 0.4$ мас.%	94

Таблица 2 (окончание).

Основа	Метод	Прибор		Пробоподготовка	Определяемые примеси	$C_{\min}$	Ссылки
		название	фирма-производитель				
Оксид диспрозия	МС	—	—	Растворение в HNO_3	РЗЭ	$0.01 - 0.09 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	52
Оксиды РЗЭ	АЭС	Спектрограф PGS-2	Karl Zeiss Jena	Растворение. Концентрирование примесей на активном C—Si-геле в проточной микроколоночной системе	Al, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Zn	$1 - 10 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$	95

VII. Заключение

К основным достоинствам ИСП как источника ионов в масс-спектрометрическом и источника излучения в атомно-эмиссионном спектральном методах анализа высокочистых твердых веществ относятся:

- сравнительная простота сочетания с разными системами ввода проб (распылителями растворов, графитовым атомизатором, лазерной и искровой абляцией);
- многоэлементность и низкие пределы обнаружения элементов;
- стабильность плазмы, обеспечивающая повторяемость аналитического сигнала;
- простота градуировки (при анализе растворов);
- слабые несектральные матричные влияния.

Перечислим также недостатки ИСП:

- необходимость растворения пробы, приводящая к неконтролируемому внесению примесей, особенно распространённых, и к опасности потерь аналитов;
- небольшая мощность, обычно не больше 2 кВт; следствием этого является неустойчивость плазмы при непосредственном введении в нее порошков и суспензий;
- образование большого количества молекулярных ионов, приводящее к повышению пределов обнаружения элементов при анализе методом МС с ИСП, особенно в диапазоне масс от 25 до 80 а.е.м, за счет интерференций;
- высокая стоимость оборудования, особенно для масс-спектрометрического анализа.

Рекордно низкие абсолютные пределы обнаружения (до 10^{-14} г), которые может обеспечить многоэлементный масс-спектрометрический метод с ИСП на приборе с двойной фокусировкой при введении в плазму 0.05–0.2%-ного раствора пробы (или концентрата), дают возможность получить пределы обнаружения для нераспространённых примесей, аналитические линии которых свободны от наложения молекулярных ионов, на уровне 10^{-9} – $10^{-7}\%$ без концентрирования и до 10^{-11} – $10^{-9}\%$ — с практически полным отделением основы пробы. На несколько порядков величины более высокие пределы обнаружения (10^{-6} – $10^{-3}\%$) получают для элементов в диапазоне масс от 24 до 80 а.е.м. и для ряда РЗЭ в некоторых редкоземельных основах (неодим, европий, церий). Пределы обнаружения примесей при прямом анализе твердых веществ методом МС с ИСП и ЛА, как правило, на уровне 10^{-7} – $10^{-5}\%$, а при использовании мощного ИК-лазера — 10^{-10} – $10^{-7}\%$. Отметим большой диапазон пределов обнаружения аналитов в методе МС с ИСП.

В большинстве опубликованных работ пределы обнаружения аналитов, полученные методом АЭС с ИСП на эшелле-спектрометрах с введением в плазму 1%-ных растворов пробы, при прямом анализе не ниже 10^{-6} – $10^{-4}\%$, с предварительным концентрированием — 10^{-8} – $10^{-5}\%$. Очевидно, что для обеспечения низких пределов обнаружения примесей у основ с многолинейчатыми спектрами (d- и f-

элементы) необходимо отделение основы пробы. Снижению пределов обнаружения способствует также использование ультразвукового распылителя, приборов с аксиальным наблюдением плазмы⁶⁵ и ЭТА.

Что касается многоэлементности, то оба метода дают возможность определять в чистом веществе одновременно несколько десятков примесей, однако в опубликованных работах обычно определяли не более 10 элементов. Исключение составляют работы^{9, 11–13, 35} авторы которых методом МС с ИСП одновременно определяли несколько десятков примесей на уровне 10^{-7} – 10^{-6} мас.%, а примеси ряда нераспространённых элементов — с пределами обнаружения до 10^{-11} мас.% (см.³⁵). Ограниченное число определяемых примесей часто объясняют целями исследования (например, в реакторном графите определяли только РЗЭ, поглощающие нейтроны),²⁷ а также возможностями метода концентрирования.

Атомно-эмиссионный спектральный и масс-спектрометрический методы с ИСП дополняют друг друга и их параллельное использование для характеристики высокочистых веществ позволяет контролировать правильность анализа принципиально разными методами и определять элементы, аналитические линии которых в одном из методов испытывают спектральные наложения.^{9, 11, 70} Иначе говоря, благодаря многоэлементности и низким пределам обнаружения, комбинируя эти методы, можно получить полную характеристику высокочистого вещества по примесному составу практически на все элементы таблицы Менделеева, кроме газообразующих.

Информацию об анализе некоторых высокочистых веществ методом МС с ИСП читатель найдет также в работах^{3, 6, 7, 46}.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа фундаментальных исследований «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов») и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-05-33018).

Литература

1. C.Dubuisson, E.Poussel, J.M.Mermet. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 63 (1998)
2. I.B.Brenner, A.T.Zander. *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 1195 (2000)
3. J.S.Becker, H.-J.Dietze. *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 881 (1997)
4. J.S.Becker, C.Pickardt, H.-J.Dietze. *Int. J. Mass. Spectrom.*, **202**, 283 (2000)
5. J.S.Becker. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1172 (2002)
6. J.S.Becker, H.-J.Dietze. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 1475 (1998)
7. J.S.Becker, H.-J.Dietze. *Int. J. Mass Spectrom.*, **228**, 127 (2003)
8. X.Zhang, H.Li, Y.Yang. *Talanta*, **42**, 1959 (1995)
9. I.Rodushkin, M.D.Axelsson, E.Burman. *Talanta*, **51**, 743 (2000)

10. S.Kozono, R.Takashi, H.Haragushi. *Anal. Sci.*, **16**, 69 (2000)
11. S.Grazhulene, V.Karandashev, L.Zadnepruk, V.Orlova. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 297 (1996)
12. R.Matschat, M.Czerwensky, M.Hamster, S.Pattberg. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **359**, 418 (1997)
13. H.Wildner, G.Wuensh. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 520 (1998)
14. Q.Shuai, Y.Qin, B.Hu, H.Xiong, Z.Jiang. *Anal. Sci.*, **16**, 957 (2000)
15. S.Qin, H.Bin, Q.Yongchao, R.Wanjau. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1413 (2000)
16. B.Cai, B.Hu, Z.Jiang. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367**, 259 (2000)
17. M.M.Sandra, B.B.S.Jose, J.C.Adilson, W.Bernhard. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 1081 (2000)
18. M.C.Wende, J.A.C.Broekaert. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 513 (2001)
19. M.M.Sandra, P.Dirce, J.C.Adilson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 330 (2003)
20. M.C.Wende, J.A.C.Broekaert. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1897 (2002)
21. L.Ebdon, J.R.Wilkinson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 39 (1987)
22. L.Ebdon, M.E.Foulkes, H.G.M.Parry, C.T.Tue. *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 753 (1988)
23. L.Ebdon, J.R.Wilkinson. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 325 (1987)
24. K.H.Kim, H.Y.Kim, H.B.Lim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 159 (2001)
25. В.П.Букаръ. В кн. *Второй Международный сибирский геоаналитический семинар. Тезисы докладов*. Иркутск, 2001. С. 155
26. Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, В.Герасимов. *Журн. аналит. химии*, **59**, 254 (2004)
27. C.Pickhardt, J.S.Becker. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 534 (2001)
28. A.Kehden, J.Flock, W.Vogel, J.A.C.Broekaert. *Appl. Spectrosc.*, **55**, 1291 (2001)
29. J.S.Becker, D.Tenzler. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 637 (2001)
30. M.Tibi, K.G.Heumann. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 521 (2001)
31. J.S.Becker, J.S.C.Pickhardt, H.-J.Dietze. *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 603 (2001)
32. M.Hemmerlin, D.Somas, C.Dubuisson, F.Loisy, E.Poussel, J.-M.Mermet. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368**, 31 (2000)
33. M.Gagean, J.M.Mermet. *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 189 (1997)
34. T.Duan, J.Kang, H. Chen, X. Zeng. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1679 (2003)
35. А.И.Сапрыкин, И.Р.Шелпакова, Т.А.Чанышева, Н.П.Заксас. *Журн. аналит. химии*, **58**, 273 (2003)
36. W.R.Pedreira, J.E.S.Sarkis, C.Rodrigues. I.A.Tomiyoshi, C.A.da Silva Queiroz, A.Abrao. *J. Alloys Comp.*, **344**, 17 (2002)
37. J.Arunachalam, M.V.Balarama Krishna, R.Shekar, D.Karunasagar. *Anal. Chim. Acta*, **408**, 199 (2000)
38. J.L.Todoli, L.Gras, V.Hernandis, J.Mora. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 142 (2002)
39. X.Hue, S.Cai, R.Shao, Y.Liu, Y.Lu. *Fenxi Huaxue*, **29**, 1307 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 47645 (2002)
40. K.M.V.Balarama, J.Arunachalam. *Talanta*, **59**, 485 (2003)
41. N.M.Reed, R.O.Cairns, R.C.Hutton, Y.Takaku. *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 881 (1994)
42. Y.Shao, G.Horlick. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 143 (1991)
43. N.S.Nonose, N.Matsuda, N.Fudagawa, M.Kubota. *Spectrochim. Acta, Part B*, **49**, 955 (1994)
44. H.Niu, R.S.Houk. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 779 (1996)
45. J.S.Becker, G.Seifert, A.I.Saprykin, H.-J.Dietze. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 643 (1996)
46. J.S.Becker. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1805 (2002)
47. S.D.Tanner, V.I.Baranov, D.R.Bandura. *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 1361 (2002)
48. T.Peng, G.Chang, L.Wang, Z.Jiang, B.Hu. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 461 (2001)
49. A.C.Sahayam, S.Thangavel, S.C.Chaurasia. *At. Spectrosc.*, **24**, 11 (2003)
50. W.Lu. *Shanghai Jiaotong Daxue Xuebao*, **29**, 142 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 134162 (1996)
51. X.Liu, A.Zhang, Y.Lu, Y.Lu. *Fenxi Huaxue*, **28**, 322 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 245549h (2000)
52. X.Liu, S.Cai, F.Liu, Y.Lu, N.Zhang. *Fenxi Ceshi Xuebao*, **6**, 37 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 212306r (1998)
53. X.Liu, W.Zhang, J.Chen. *Fenxi Shiyanshi*, **16**, 74 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 9853z (1998)
54. X.Cao, M.Yin, B.Li. *Talanta*, **48**, 517(1999)
55. M.Yin, B.Li, Y.Zhang. *Fenxi Shiyanshi*, **18**, 1 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 150392 (1999)
56. Y.Danzaki. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356**, 143 (1996)
57. W.Devos, Ch.Moor, P.Lienemann. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 621 (1999)
58. J.S.Becker, R.S.Soman, T.Becker, V.K.Panday, H.-J.Dietze. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 983 (1998)
59. П.С.Харитонов, А.И.Степанов, Г.И.Рамендик, В.П.Карманников. *Завод. лаборатория*, **67** (8), 18 (2001)
60. Г.И.Шманенкова, А.Э.Теселкина, Ю.А.Карпов, Л.В.Колесова, В.В.Недлер, В.П.Щелкова. *Завод. лаборатория*, **63** (4), 26 (1997)
61. Г.И.Шманенкова, А.Э.Теселкина, Ю.А.Карпов, Л.В.Колесова, В.В.Недлер, В.П.Щелкова. *Завод. лаборатория*, **63** (8), 24 (1997)
62. I.Karadjova, S.Arpadjan, L.Jordanova. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367**, 146 (2000)
63. Y.-C.Sun, J.Mierzwa, C.-F.Lin, T.L.Yeh, M.-H.Yang. *Analyst*, **122**, 437 (1997)
64. О.А.Избаш, В.Г.Баклыков. *Аналитика и контроль*, **7**, 256 (2003)
65. K.Ide, Y.Nakamura. *Mater. Trans.*, **43**, 1409 (2002)
66. A.B.E.Rocholl, K.Simon, K.P.Jochum, F.Bruhn, R.Gehann, U.Kramar, W.Luecke, M.Molzahn, E.Pernichka, M.Seufert, B.Spettel, J.Stummeier. *Geostand. Newslett.*, **21**, 101 (2002)
67. N.J.G.Pearce, T.W.Perkins, J.A.Westgate, M.Gorton, S.E.Jackson, C.R.Neal, S.P.Chenery. *Geostand. Newslett.*, **21**, 115 (1997)
68. M.Kurosawa, S.E.Jackson, S.Sueno. *Geostand. Newslett.*, **26**, 75 (2002)
69. X.Jiang, C.Zhou, K.Tang. *Fenxi Shiyanshi*, **22**, 61 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 16735 (2003)
70. K.Dash, S.Thangavel, S.M.Dhavi, K.Chandrasekaran, S.C.Chaurasia. *At. Spectrosc.*, **24**, 143 (2003)
71. S.J.Kumar, N.N.Meeravali, J.Arunachalam. *Anal. Chim. Acta*, **371**, 305 (1998)
72. M.Watanabe, A.Narukawa. *Analyst*, **125**, 1189 (2000)
73. K.Watanabe, J.Inagawa. *Analyst*, **121**, 623 (1996)
74. S.-I.Hasegawa, H.Yamaguchi, S.Itoh, K.Ide, T.Kobayashi. *Bunseki Kagaku*, **52**, 533 (2003)
75. Л.Н.Шабанова, Э.Н.Гильберт, Г.Л.Бухбиндер, О.В.Рожина. *Высокочистые вещества*, (5), 51 (1990)
76. Н.Н.Гаврилюков, В.Н.Самоплас, Г.Л.Бухбиндер, В.В.Мандрыгин. *Завод. лаборатория*, **71** (9), 3 (2005)
77. О.Н.Гребнева, Н.И.Щербинина, И.В.Кубракова, Т.Ф.Кудинова, Г.В.Мясоедова, Н.В.Кузьмин. *Журн. аналит. химии*, **53**, 89 (1998)
78. Y.C.Sun, C.H.Hsieh, T.S.Lin, J.C.Wen. *Spectrochim. Acta*, **55**, 148 (2000)
79. Z.Liao, H.Ji, L.Li, Z.Jiang. *Fenxi Huaxue*, **23**, 1319 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 104958p (1996)
80. H.Ono, N.Kanke, N.Uehara, T.Shimizu, Y.Shijo. *Bunseki Kagaku*, **46**, 153 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 232818w (1997)
81. А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, Т.А.Кисель, С.А.Трепачев. *Аналитика и контроль*, **7**, 340 (2003)
82. F.Sakamoto, K.Takada. *Gijutsubu Gijutsu Kenkyu Hokoku (Tohoku Daigaku Kinzoku Zairyo Kenkyusho)*, **20**, 101 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 16670 (2003)
83. S.-I.Hasegawa, K.Sato, K.Ide, T.Kobayashi, S.Igaras-Hi, U.Naito. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **64**, 1212 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 211262k (2001)
84. B.Lu, L.Qiu. *Gaoxiao Dizhi Xuebao*, **3**, 106 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 103622z (1997)
85. X.Liu, D.Wang, J.Fang. *Yankuang Ceshi*, **19**, 292 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 289622 (2001)
86. H.Ji, L.Liu, Z.Liao, Z.Jiang. *Fenxi Kexue Xuebao*, **12**, 198 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 315614 (1996)
87. S.Qin, Z.Jiang, B.Hu, Y.Qin, S.Hu. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367**, 250 (2000)

88. X.Zhang, Y.Tong, J.Liu. *Fenxi Ceshi Xuebao*, **17**, 68 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 310076 (1998)
89. J.Wang, L.Mo, Z.Zhou. *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **18**, 70 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 238647 (1998)
90. H.Ji, Z.Liao, Z.Jiang, J.Xie. *Zhongguo Xitu Xuebao*, **13**, 263 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 192673 (1996)
91. H.Ji, Z.Jiang. *Wuxi Qinggong Daxue Xuebao*, **18**, 74 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 346485 (1999)
92. J.Wang, Z.Zhou. *Yejin Fenxi*, **18**, 20 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 75462 (1999)
93. J.Li, W.Xing, Y. Zheng, *Fenxi Shiyanshi*, **21**, 4 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 103089 (2002)
94. R.Wanjau, Z.Jiang, B.Hu, Y.Qin, Y.Wu, X.Zhu. *Wuhan Univ. J. Natural Sci.*, **7**, 212 (2002)
95. H.-N.Ji, Z.-H.Liao, J.-M.Sun, Z.-C.Jiang. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **360**, 721 (1998)

ANALYSIS OF HIGH-PURITY SOLIDS BY ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRIC AND MASS-SPECTROMETRIC ANALYSES WITH ATOM EXCITATION AND IONISATION IN INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

I.R.Shelpakova, A.I.Saprykin

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(3833)309-489*

The studies devoted to procedures of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and mass spectrometry for analysis of high-purity solids published during the last 10 years are considered. The analytical scope of the methods is characterised. The specific features of sample preparation, matrix effects and possibilities of decreasing the detection limits of impurities due to preconcentration are discussed.

Bibliography — 95 references.

Received 10th September 2004