

- library HP G1039A (pmw\_tox2.lib), HP pesticide library HP G1038A].
30. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. -М.: Химия, 1986.
  31. Разников В.В., Разникова М.О. Информационно-ана-

- литическая масс-спектрометрия. -М.: Наука, 1992.
32. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. -М.: Академкнига, 2002.
  33. Сакобинский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др. Аналитическая хроматография. -М.: Химия, 1993.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, Киев

Поступила 06.06.2005

УДК 543.42:543.51

А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Представлены сравнительные данные аналитических возможностей масс-спектрометрических и атомно-эмиссионных спектральных методов с различными плазменными источниками возбуждения и ионизации (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ДПТ-АЭС и ДДП-АЭС) для многоэлементного анализа высокочастотных веществ с предварительным концентрированием микропримесей.

Проблема определения примесного состава высокочистых веществ всегда была актуальной, так как именно на основе чистых веществ создаются новые функциональные материалы, то есть материалы с особыми электрофизическими и оптическими свойствами [1]. Поскольку влияние на функциональные характеристики материалов каждой отдельной примеси и ее концентрации, тем более в присутствии других примесей, чаще всего неизвестно, технологи стремятся как можно полнее очистить вещество, при этом необходим аналитический контроль процесса очистки. Многоэлементность и пределы обнаружения аналитов — важнейшие характеристики методов, используемых для этого контроля.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН развиваются комбинированные методы определения примесного состава чистых веществ [2], предусматривающие концентрирование примесей и атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) или масс-спектральный (МС) анализ концентрата. Для определения отдельных примесей используется атомно-абсорбционный анализ.

Цель настоящей статьи — познакомить читателя с методологией анализа высокочистых веществ, разработанной в лаборатории.

Сразу заметим, что способы концентрирования, для которых необходимо взаимодействие пробы со значительными объемами реактивов (в частности, с растворителями, твердыми и жид-

кими экстрагентами и т.д.), даже при больших коэффициентах концентрирования не обеспечивают низкие пределы обнаружения для распространенных примесей, от которых часто трудно очистить вещество. Поэтому наиболее эффективны безреагентные способы концентрирования. Наш опыт показал, что для целого ряда объектов (высокочистые кадмий, селен, цинк, ртуть, теллур, оксид теллура, кремний, германий, олово, галлий и др.) наиболее действенный метод концентрирования примесей — отгонка основы пробы, требующая минимального расхода реактивов. К достоинствам метода относятся также относительная простота процедуры, возможность использования большой навески пробы, сравнительная простота термодинамического моделирования процесса. В данной работе мы представляем методики анализа с использованием именно этого метода концентрирования примесей.

Что касается анализа концентрата, то мы используем многоэлементные методы атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрального анализа с разными источниками возбуждения и ионизации атомов: дуга постоянного тока (ДПТ), двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), индуктивно связанная плазма (ИСП). При анализе высокочистых веществ предварительное концентрирование примесей дает возможность не только снизить пределы их обнаружения, но и освободиться от матричного эффек-

та и таким образом унифицировать инструментальную часть метода, то есть использовать единые для всех подготовленных концентратов условия анализа и единый набор образцов сравнения (ОС). Важно, что при разработке комбинированного метода оптимальный результат достигается только тогда, когда скрупулезно учтены все особенности как метода концентрирования, так и инструментального окончания.

Все операции по подготовке проб к анализу проводятся в помещениях, специально оборудованных для работы с чистыми веществами, в том числе полиэтиленовой палаткой и настольными боксами из оргстекла, с использованием специально изготовленного оборудования и одноразовой посуды. На рис. 1 и 2 показаны установки для концентрирования примесей отгонкой основы пробы в вакууме или после химического превращения в форму с высокой упругостью паров. Эти установки изготовлены из кварца и фторопласта, просты и удобны в работе, легко моются.

Эмиссионный спектральный анализ концентратов выполняется на спектрографе PGS-2 (Karl Zeiss Jena, Германия) с регистрацией и обработкой спектров многоэлементным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ООО "ВМК Оптоэлектроника", Россия), который является современным средством измерения интенсивностей спектральных линий и последующего количественного определения элементного состава вещества. В настоящее время анализаторы МАЭС сертифицированы Госстандартом России как средство измерения интенсивностей спектральных линий и широко применяются в атомно-эмиссионном спектральном анализе [3].

Для возбуждения спектров используется дуга постоянного тока или двухструйный дуговой плазмотрон [4]. Этот плазмотрон представляет собой две расположенные под углом друг к другу плазменные горелки, обеспечивающие поджиг и формирование плазменных струй. Мощность плазмотрона 10—15 кВт. Мелкодисперсные пробы, приготовленные на основе графитового порошка, вводят в направлении места слияния струй, минуя электродные узлы, транспортирующим газом (Ar). Для обеспечения равномерной подачи порошки взмучиваются при помощи специального электроразрядного устройства. В отличие от большинства опубликованных работ, в которых в качестве аналитической используется зона после слия-

ния плазменных струй, мы регистрируем спектр зоны до слияния и добавляем к ОС и пробам NaCl в количестве 15%. С одной стороны, легкоионизируемая добавка в такой концентрации обеспечивает максимальное отношение  $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$  для аналитических спектральных линий, с другой — способствует подавлению матричных влияний. Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке методом ДДП-АЭС соизмеримы с пределами обнаружения в ДПТ-АЭС и составляют  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  % мас. К сожалению, в отличие от ДПТ и ИСП источников возбуждения спектров, ДДП имеется лишь в единичных экземплярах. Имея в виду перспективность этого источника возбуждения для анализа порошковых проб, в настоящее время аналитические лаборатории ИНХ и ОИГТМ СО РАН совместно с ООО "ВМК Оптоэлектроника" работают над созданием современного автоматизированного ДДП-АЭС спектрометра. В состав прибора входит осна-

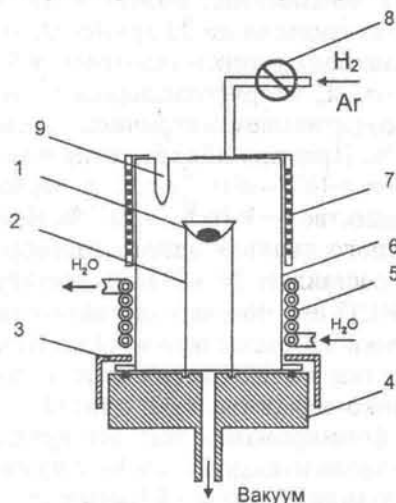


Рис. 1. Схема камеры для вакуумной отгонки основы: 1 — кварцевая чашка с пробкой; 2 — кварцевая труба-подставка; 3 — накидная гайка; 4 — фторопластовое основание с уплотняющей резиновой прокладкой; 5 — холодильник; 6 — корпус камеры (кварц); 7 — нагреватель; 8 — вакуумный кран для напуска газа; 9 — шахта для термопары.

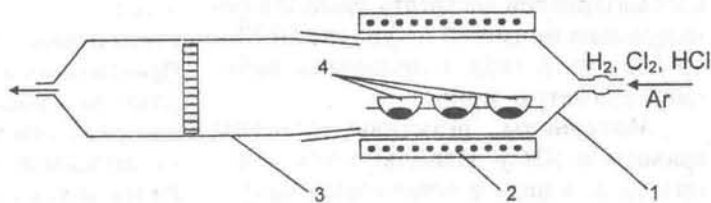


Рис. 2. Схема реактора для реакционной отгонки основы: 1 — корпус реактора (кварц); 2 — нагреватель; 3 — затвор (кварц); 4 — кварцевые чашки с пробкой.

щенный анализатором МАЭС спектрометр на основе оптической схемы Пашена–Рунге с неклассической дифракционной решеткой, обеспечивающей повышенные разрешающую способность и светосилу.

В набор оборудования для инструментальных методов с использованием ИСП входят эмиссионный спектрометр IRIS ADVANTAGE (Thermo Jarrel Ash, США) и масс-спектрометр ELEMENT (Finnigan MAT, Германия). ИСП-АЭС IRIS ADVANTAGE предназначен для определения элементного состава растворов с концентрацией основного вещества до 1–5 %. Обычно методом ИСП-АЭС одновременно определяют до 50 элементов, кроме O, H, C, N, инертных газов и галогенов. Пределы обнаружения в растворах  $n \cdot 10^{-4}$  —  $n \cdot 10^{-2}$  мг/л, в пересчете на твердое вещество —  $n \cdot 10^{-6}$  —  $n \cdot 10^{-4}$  % в зависимости от определяемого элемента. ИСП-МС высокого разрешения ELEMENT обеспечивает возможность одновременного определения до 70 примесей, за исключением газообразующих и галогенов, в 1 М растворах азотной, хлористоводородной и серной кислот с содержанием матричного элемента до 0.1–0.05 %. Пределы обнаружения в растворах составляют  $n \cdot 10^{-6}$  —  $n \cdot 10^{-4}$  мг/л, в пересчете на твердое вещество —  $n \cdot 10^{-8}$  —  $n \cdot 10^{-5}$  %. Время многоэлементного анализа одного раствора ИСП-методами составляет 20–30 мин. Растворы проб вводят в ИСП при помощи ультразвукового или пневматического распылителя. Подготовка прибора к анализу высокочистых материалов включает химико-механическую очистку системы отбора и формирования ионного пучка (ИСП-МС) и продолжительную (до 1–2 ч) промывку системы подачи пробы 2–5 %-ми растворами высокочистых азотной, соляной, а иногда и серной кислот. Методы с ИСП хорошо сочетаются с разрабатываемыми в аналитической лаборатории ИНХ способами предварительного концентрирования микропримесей, что позволяет для ряда исследуемых материалов достигать пределов обнаружения примесей на уровне  $10^{-10}$  —  $10^{-7}$  % мас. В табл. 1 приведены рабочие параметры приборов.

**Материалы, реактивы, образцы сравнения (ОС).** Используются деионизованная вода с остаточным сопротивлением ~ 18 МОм, азотная кислота, трижды перегнанная в кварцевом аппарате, фтористо- и хлористоводород-

ные кислоты двойной перегонки. Данные о содержании примесей в этих реактивах приведены в работе [5].

Для ДПТ-АЭС используются электроды графитовые диаметром 6 мм с кратером глубиной 2.5 мм и диаметром 4 мм, выточенные из графитовых стержней ос.ч. 7–4 (нижний электрод, анод) и электроды графитовые диаметром 6 мм, марки ос.ч. 7–4, заточенные на конус (катод). Каждую пару электродов непосредственно перед анализом подвергают очистке обжигом. В качестве коллектора примесей используется графитовый порошок марки ос.ч., в качестве усиливающей добавки — NaCl (ос.ч.).

Проблема образцов сравнения (ОС) является одной из главных при АЭС анализе твердых проб. Приготовление ОС на основе, имитирующей основной состав концентратов, сложно из-за отсутствия чистой по определяемым примесям основы. Опыт нашей работы показывает, что при АЭС анализе объектов разной природы наиболее удобно пользоваться ОС на основе высокочистого графитового порошка (ГП), который имеется в продаже. Кроме того, Уральским государственным техническим университетом выпускаются Государственные стандартные образцы на основе ГП [6]. При использовании в качестве источника возбуждения спектров ДПТ сильные матричные влияния позволяют использовать ОС на основе ГП только при небольших содержаниях остатков основы пробы в концентрате. Условия возбуждения спектров в ДДП, обеспечивающие слабые матричные влияния, создают возможность использования ОС на основе ГП при существенно больших (до 50 % по

Т а б л и ц а 1  
Рабочие параметры ИСП-АЭС и ИСП-МС

Параметры	IRIS ADVANTAGE	ELEMENT
Мощность ВЧ генератора, Вт	1150	1250
Плазмообразующий поток, л/мин	15	13
Вспомогательный поток, л/мин	0.5	0.7
Пробоподающий поток, л/мин	—	0.9
Давление в распылителе, Па	23	—
Тип распылителя	Пневматический	Ультразвуковой
Наблюдение плазмы	Аксиальное	Аксиальное
Время экспозиции, с:	—	100
длина волн от 177 до 270 нм	50	
свыше 270 нм	20	

отношению к ГП) остатках основы.

Для определения микроэлементов методом ИСП-АЭС и ИСП-МС используются стандартные образцы растворов типа ICP Multi Element Standard (Merck).

**Концентрирование микропримесей.** Для концентрирования примесей использовали дистилляцию в вакууме или отгонку в виде синтезированного летучего соединения. Как правило, для АЭС анализа целесообразно использовать коэффициент концентрирования 20 (навеска пробы 1 г, масса концентрата 0.05 г), однако когда необходимо получить более низкие по сравнению с ординаром  $C_{\min}$  используются большие навески пробы (до 3—5 г). Для ИСП-АЭС анализа требуется обычно 3—10 мл раствора и фактически мы имеем дело не с абсолютным, а с относительным концентрированием. При разработке комбинированных методик важный этап — тщательное изучение поведения примесей в процессе их концентрирования. С этой целью проводятся эксперименты "введено—найдено", сопоставление данных независимых методов анализа, теоретическая оценка возможных потерь примесей. Методики концентрирования в некоторых объектах описаны ниже.

**Подготовка концентратов и условия их анализа.** Важным достоинством разработанных нами комбинированных методик является унификация инструментальной стадии анализа — анализ концентратов выбранным методом (АЭС, МС) в единых условиях по единому набору образцов сравнения. Очевидно, что выбор метода и источника возбуждения или ионизации атомов определяют требования к составу концентрата и, следовательно, к его подготовке. В концентрате для АЭС с дуговым возбуждением спектров содержание остатков основы пробы обычно не должно превышать долей процента по отношению к графитовому коллектору примесей (особенно, если основа легкоионизируемая), тогда как для АЭС с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне выполнение этого требования не обязательно. Поэтому ДДП особенно эффективен, когда основа пробы отделяется от примесей не полностью. Во всех случаях разработка конкретной методики анализа включает стадию изучения влияния остатков основы пробы на величину аналитического сигнала.

Подготовка концентрата к ДПТ-АЭС анализу заключается в растворении остатков после отгонки матрицы в небольших объемах концентрированных кислот, добавлении графитового порошка (обычно так, чтобы масса концентрата

составляла 50 мг), высушивании с последующей обработкой HCl и добавлении водного раствора NaCl так, чтобы содержание NaCl в концентрате составляло 4 %. Условия анализа концентрата: сила тока дуги — 13.3 А, полное время регистрации спектров — 17–22 с (до выгорания NaCl), экспозиция — 50 мс.

В случае ДДП-АЭС анализа остатки основы пробы механически (в ступе из оргстекла или кварцевой чашке) смешиваются в выбранном соотношении с графитовым порошком, содержащим NaCl (содержание NaCl в графитовом порошке должно быть таким, чтобы его содержание в концентрате составляло 15 %). Анализ концентрата проводится при следующих условиях: напряжение между электродами 100—140 В, сила тока — 85 А, расходы плазмообразующего и транспортирующего газов (аргон) 4 и 0.7 л/мин, соответственно, зона регистрации — 4–5 мм ниже места слияния струй. Полное время регистрации спектров составляет 6 с, экспозиция — 50 мс.

Для выполнения многоэлементного анализа растворов методами ИСП-МС и МСП-АЭС достаточно 5—10 мл, скорость подачи раствора перистальтическим насосом составляет 100—150 мкл/мин.

Одной из проблем при использовании ИСП-МС является необходимость высокой ( $10^3$ — $10^4$ ) степени разбавления твердого вещества для снижения матричных влияний, обусловленных, с одной стороны, изменением параметров ИСП и степени ионизации аналитов, с другой, эффектами, связанными с осаждением основы на конусах интерфейса масс-спектрометра. Оптимальным для ИСП-МС является 1М раствор азотной кислоты. Использование растворов фтористо- и хлористоводородной кислот в качестве растворителей концентратов нежелательно, поскольку в этом случае быстрее изнашиваются системы ввода и формирования ионного пучка (самплер, скиммер). Низкие содержания основы концентрата в растворе, кроме того, снижают проблему матричных влияний. Тем не менее благодаря низким абсолютным пределам обнаружения (до  $10^{-14}$  г) метод обеспечивает рекордно низкие пределы обнаружения для элементов, не содержащихся в контрольном опыте. В то же время определение распространенных элементов, таких, как Na, K, Ca, Si, Fe и др., ограничено уровнем их содержания в используемых реактивах.

В методе ИСП-АЭС допускается использование растворов с концентрацией основного вещества до 1—5 %, что позволяет для некоторых

объектов получать по ряду примесей пределы обнаружения, не уступающие методу ИСП-МС.

**Термодинамическое описание процесса концентрирования.** Одно из достоинств метода концентрирования примесей отгонкой основы пробы — сравнительная простота термодинамического описания процесса, его термодинамического моделирования. Цель моделирования — объяснение и прогноз поведения тех примесей в сложных системах, для которых это трудно сделать на основании известных данных о давлениях паров основы, аналита и их возможных соединений. Наши процессы реализуются при атмосферном давлении или в условиях невысокого вакуума при температуре в несколько сотен градусов Цельсия. Это медленная так называемая квазиравновесная (или Релеевская) отгонка. Предложенные нами модели предполагают, что конденсированные фазы системы однородны по составу и находятся друг с другом и с газовой фазой в термодинамическом равновесии. Основой моделей является уравнение материального баланса для примеси [7].

Примером может служить модель поведения примеси при отгонке вещества в вакууме в присутствии его нелетучего оксида. С помощью этой модели изучено, например, поведение As в кадмии при отгонке кадмия в вакууме в присутствии CdO [8]. Установлено, что в конце процесса As переходит в газовую фазу как в виде элемента, так и в виде оксида и сохранить его в концентрате можно, используя неполную отгонку кадмия. Тот же эффект имеет место при отгонке галлия в виде летучего моноаммиаката трихлорида ( $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ ): неполная отгонка основы пробы позволяет сохранить в галлии при отгонке его в виде  $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  примеси Sn, Tl, Fe и Au [9]. Для АЭС анализа таких концентратов мы используем ДДП.

**Объекты и методики их анализа.** В настоящее время в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН [10] разработаны и аттестованы комбинированные методики анализа приведенных ниже объектов.

**Кремний и оксид кремния.** Пробу растворяли в 10 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и 7 мл деионизованной воды. Растворение проводили в закрытом фторопластовом стакане в термостате при  $70\text{--}75^\circ\text{C}$  в течение  $3\text{--}3.5$  ч. Полученный раствор упаривали под ИК-лампой до объема  $\sim 50$  мкл, при этом летучий фторид кремния отгонялся. К остатку добавляли 1 М азотную кислоту и выпол-

няли анализ ИСП-МС методом.

**Германий.** Пробу германия растворяли в смеси, состоящей из 15 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и 7 мл азотной кислоты (14.5 М). Растворение проводили в закрытом фторопластовом стакане в термостате при  $70\text{--}75^\circ\text{C}$  в течение  $3\text{--}3.5$  ч. Полученный раствор упаривали под ИК-лампой до объема  $\sim 50$  мкл, при этом летучий хлорид германия отгонялся. Остаток растворяли в 1 М азотной кислоте и выполняли анализ ИСП-МС методом.

**Кадмий.** Навеску кадмия (1—3 г) помещали в камеру для отгонки (рис. 1) и расплавляли в атмосфере аргона при температуре  $340\text{--}360^\circ\text{C}$ . Затем камеру вакуумировали до 2 Па и отгоняли кадмий при той же температуре. Время отгонки составляло  $1.5\text{--}2$  ч. Остаток после отгонки растворяли в смеси концентрированных азотной и хлористоводородной кислот и выполняли анализ ДПТ-АЭС и ИСП-МС методами.

**Теллур.** Пробу теллура (1—3 г) помещали в камеру для отгонки. После расплавления пробы в атмосфере аргона при температуре  $480\text{--}500^\circ\text{C}$  кратковременным напуском воздуха оксидировали поверхность расплава. Отгонку проводили при той же температуре в атмосфере аргона (давление 100 Па). Время отгонки теллура составляло  $40\text{--}80$  мин. Остаток растворяли в смеси концентрированных азотной и хлористоводородной кислот и выполняли анализ ИСП-МС и ДПТ-АЭС методами.

**Цинк.** Навески цинка помещали в кварцевые чашки на 40 мг графитового коллектора. Чашки помещали в камеру для отгонки, вакуумировали ( $P=2\text{--}5$  Па) и нагревали до температуры  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для удаления влаги. Через вентиль-натекатель реактор заполняли аргоном и нагревали до температуры  $\sim 450^\circ\text{C}$ . После расплавления цинка реактор откачивали до 2 Па и отсекали от вакуумного насоса. Отгонку вели в статическом вакууме при  $450^\circ\text{C}$ . Время отгонки 2 г цинка не превышало 4 ч. Анализ концентрата примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

**Селен.** Отгонку селена выполняли в камере для вакуумной отгонки (рис. 1) при давлении  $5\text{--}10$  Па и температуре  $310\text{--}320^\circ\text{C}$  на графитовом коллекторе. Навески селена массой  $\sim 1$  г отгонялись за  $40\text{--}50$  мин. Анализ концентрата примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

**Мышьяк.** Навеску мышьяка в кварцевой чашке помещали в реактор, в который подавали очищенный сжатый воздух. Отгонку мышьяка в виде триоксида проводили при температуре

230 °С. По окончании отгонки в чашку приливали 0,05 мл 6 М соляной кислоты, переносили на графитовый коллектор и высушивали. Анализ концентрата выполняли ДПТ-АЭС методом.

**Олово.** Навески олова помещали в кварцевые чашки на 20 мг графитового коллектора, чашки — в кварцевый реактор, нагретый до 150 °С. В реактор подавали поток хлора, получаемый электролизом HCl, со скоростью 2—3 л/ч. Проба плавилась и оставалась в расплавленном состоянии в процессе отгонки. Образующийся хлорид олова уносился с потоком хлора. Время хлорирования и отгонки 1 г олова — 2,5—3 ч. Анализ графитового порошка с концентратом примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

**Галлий.** В кварцевую чашку, содержащую NH<sub>4</sub>Cl, помещали пробу галлия и устанавливали в реактор. Нагревали реактор до 230 °С и продували гелием. Галлий взаимодействовал с хлоридом аммония с образованием летучего комплекса GaCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>. Для сохранения в концентрате ряда примесей проводили неполную отгонку галлия. По окончании отгонки концентрат растворяли смесью концентрированных азотной и соляной кислот, добавляли графитовый коллектор и высушивали. Содержание NaCl в концентрате — 15 %. Анализ концентрата выполняли ДДП-АЭС и ИСП-МС методами.

**Оксид теллура.** Для концентрирования примесей использовалось предварительное восстановление TeO<sub>2</sub> водородом, который получали электролизом 15 %-го раствора NaOH или брали из баллона. Восстановление TeO<sub>2</sub> можно проводить в реакторе (рис. 2) или непосредственно в установке для отгонки теллура. После восстановления теллур отгоняли в условиях, выбранных для элементарного теллура. Не всегда удается достаточно полно восстановить оксид теллура, поэтому в качестве источника возбуждения для АЭС анализа целесообразно использовать ДДП. Показано [11], что при этом содержание до 50 % TeO<sub>2</sub> в графитовом порошке не влияет на интенсивности аналитических линий. Концентрат смешивали с графитовым порошком, содержащим 30 % NaCl, в соотношении 1:1. При анализе концентрата методом ИСП-МС использовали 1 М раствор HNO<sub>3</sub>, разбавленный до содержания в нем теллура 0,1—0,05 %. Очевидно, что наиболее низкие пределы обнаружения в этом методом достигались при полном отделении теллура.

**Оксид висмута.** Отгонка оксида висмута основана на синтезе летучего трихлорида висмута ( $t_{\text{кип}} = 439$  °С), который образуется при взаимо-

действии Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с парами концентрированной соляной кислоты в реакторе. Основа пробы отгонялась полностью, остаток после отгонки смывали смесью концентрированных азотной и соляной кислот и выпаривали на графитовом порошке. Анализ графитового порошка с концентратом примесей выполняли ДПТ-АЭС методом.

Отметим, что неперенным условием получения правильного результата анализа любым методом является корректная постановка контрольного опыта.

**Сопоставление метрологических характеристик разработанных методик.** В табл. 2, 3 в качестве примера приведено сопоставление пределов обнаружения элементов-примесей в высокочистом теллуре и диоксиде теллура по результатам анализа контрольных проб с учетом спектральных наложений и загрязнений, вносимых с реактивами в процессе пробоподготовки. Видно, что наиболее низкие пределы обнаружения и максимальное количество определяемых элементов обеспечивают методы с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС (44 элемента с  $C_{\text{min}} = n \cdot 10^{-7} — n \cdot 10^{-10}$  % мас.) и ИСП-АЭС (33 элемента с  $C_{\text{min}} = n \cdot 10^{-7} — n \cdot 10^{-9}$  % мас.). Именно эти методы наиболее активно внедряются в практику работы аналитических лабораторий в последнее десятилетие. Их дальнейшее развитие и дополнение способами химической пробоподготовки, включающей стадию предварительного концентрирования микропримесей отгонкой основы пробы, представляется сегодня наиболее перспективным для аналитического обеспечения технологий глубокой очистки веществ и получения функциональных материалов на их основе.

В табл. 4 сопоставлены результаты анализа одной и той же пробы диоксида теллура всеми представленными здесь методами. Учитывая отсутствие стандартных образцов высокочистых материалов и случайную погрешность методов, которая на уровне концентраций  $n \cdot 10^{-6} — n \cdot 10^{-7}$  % мас. достигает 20—30 %, можно уверенно констатировать хорошее совпадение результатов, подтверждающее их правильность.

Таким образом, предварительное концентрирование примесей в анализе чистых веществ позволяет существенно снизить пределы их обнаружения, особенно в сочетании с ИСП-МС. Несмотря на низкие абсолютные пределы обнаружения в этом методе ( $10^{-12} — 10^{-13}$  г), для получения в многоэлементном анализе пределов обнаружения на уровне  $10^{-8} — 10^{-9}$  % мас. необходимо предварительное концентрирование примесей.

Т а б л и ц а 2

Пределы обнаружения примесей в теллуре ( $m_{\text{пробы}} = 1-2 \text{ г}$ )\*

$C_{\text{min}}$ , % мас.	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС	ДПТ-АЭС
$10^{-6}$	<b>Si, Ca</b> <b>Mg,</b> <b>Fe</b>		<b>Ir</b> <b>Hf, Ta, W</b> <b>Ca, Nb, Sb, La</b>	<b>Ta, W, Ir</b> <b>Hf</b> <b>Ba, Ca, Nb, Pt, Sb</b> <b>Au, Mo, La</b>
$10^{-7}$	<b>Al, Zn, Sn, Ti</b> <b>Cr, Ni, Ge</b>	<b>Ca, Na</b>  <b>Mo, P</b> <b>Al</b>	<b>Au, Sn</b> <b>Ba, Fe, Pb, Pt</b> <b>In, Al,</b> <b>Co, Zn, Sc, Cr, Cd.</b> <b>Ga, In</b> <b>Ti, Pd, Bi, Cd, V</b> <b>Ga, Mg, Mo, Ni</b>	<b>Fe, Ti, Pd</b> <b>Al, Bi, Co, Cr, Sc</b> <b>Pb, Mg, Sn, Ni, V</b>
$10^{-8}$	<b>Mn, Bi</b> <b>V, Pt, Pb</b>	<b>Bi</b> <b>Cr, Pb, Zn, Ag</b> <b>Cu, Fe, K, Mg, Ni,</b> <b>B, Au</b>	<b>Mn, Be, Cu</b>	<b>Ag, Mn, Be, Cu, Zn</b>
$10^{-9}$	<b>Ba, Cd, Co</b> <b>W, Sb, Nb</b> <b>La, Tl</b> <b>РЗЭ</b>	<b>Co, Ga, In, Nb,</b> <b>Pd, Pt, Sb, Zr, As,</b> <b>Cd, Ti, V, Sr,</b> <b>Mn,</b> <b>Ba, Be, Li</b>		
$10^{-10}$	<b>Ga, Mo, Ag, Hf, Th</b> <b>Pd, Ir, Au</b> <b>Ta, U</b>			

\* Здесь и в табл. 2 жирным шрифтом выделены элементы, пределы обнаружения которых ограничены внесенными загрязнениями (по данным контрольного опыта) и спектральными наложениями.

Т а б л и ц а 3

Пределы обнаружения примесей в диоксиде теллура ( $m_{\text{пробы}} = 1-2 \text{ г}$ )\*

$C_{\text{min}}$ , % мас.	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС
$10^{-6}$	<b>Si, Ca,</b> <b>Mg,</b> <b>Fe</b>		<b>Si, Ca, La, Ta, W</b> <b>Nb, Sb, Au, Ba, In Hf, Pb</b> <b>Pt, Al, Fe</b> <b>Sn, Zn, Sc</b> <b>Bi, Cr, Mo, Ni, V</b> <b>B, Cd, Co, Ti, Ge</b> <b>Be, Cu, Ga</b> <b>Mg</b> <b>Ag, Mn</b> <b>Y</b>
$10^{-7}$	<b>Al, Zn, Sn, Ti</b> <b>Cr, Ni, Ge</b>	<b>Ca</b> <b>Na</b>	
$10^{-8}$	<b>Mn, Bi, Cu</b> <b>V, Pt, Pb</b>	<b>Mo, P, Al</b> <b>Bi</b> <b>Cr, Pb</b> <b>Fe, Mn</b>	
$10^{-9}$	<b>Ba, Cd, Co, W, Sb, PЗЭ</b> <b>Nb, La, Tl Ga, Mo, Ag</b> <b>Hf, Th, Pd, Ir Au, U, Ta</b>	<b>Cu, Mg, Ni, B</b> <b>Au</b> <b>Cd, Co, V, Zn Ti, K</b> <b>Ag, Nb, Pd, Pt Sb</b> <b>As, Ga, In Li, Zr</b> <b>Ba, Be</b>	

Т а б л и ц а 4

Содержание элементов-примесей в пробе диоксида теллура по результатам анализа, полученным разными методами (% мас.)

Элемент	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС	Элемент	ИСП-МС	ИСП-АЭС	ДДП-АЭС
Ag	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mg	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Al	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Au	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mo	$6 \cdot 10^{-6}$	—	$8 \cdot 10^{-6}$
Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ca	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Pb	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Cd	$8 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Pt	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
Co	$4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Sn	$4 \cdot 10^{-5}$	—	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	—	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Tl	$2 \cdot 10^{-8}$	—	—
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	W	$2 \cdot 10^{-7}$	—	—
Ga	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Zn	$8 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
In	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$				

При практически полном отделении основы пробы для нераспространенных примесей этим методом удается достигнуть пределов обнаружения, сопоставимых с пределами обнаружения в чистой воде — на уровне  $10^{-11}$ — $10^{-10}$  % мас. и ниже. На несколько порядков величины более высокие пределы обнаружения ( $10^{-6}$ — $10^{-5}$  %) получаются для элементов в диапазоне масс 24—80 а.е.м. Важно, что концентрирование позволяет освободиться от матричного эффекта, снизить опасность отложения материала пробы на входных конусах масс-спектрометра и "эффект памяти", а также опасность наложения молекулярных ионов матричных элементов на линии аналитов.

Методы АЭС и МС дополняют друг друга и их параллельное использование для характеристики высокочистых веществ позволяет контролировать правильность анализа и определять элементы, аналитические линии которых в одном из методов испытывают спектральные наложения. Иначе говоря, благодаря многоэлементности и низким пределам обнаружения комбинация этих методов позволяет реализовать характеристику высокочистого вещества по примесному составу практически на все элементы таблицы Менделеева, кроме газообразующих и галогенов.

В работе принимали участие сотрудники Аналитической лаборатории Института неорганической химии СО РАН Л.Н. Комиссарова, Т.А. Чанышева, Н.П. Заксас, Е.В. Полякова, И.В. Николаева и Г.Л. Бухбиндер (Intertech Corporation).

РЕЗЮМЕ. Подано порівняльні дані аналітичних можливостей мас-спектрометричних і атомно-емісійних спектральних методів з різними плазменними джерелами збудження та йонізації (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ДДП-АЭС і ДДП-АЭС) для багатоеlementного аналізу високоочищених речовин з попереднім концентруванням мікродомішок.

SUMMARY. The analytical figures of merit of atomic emission and mass spectrometric methods (ICP-AES and ICP-MS, DC-Arc AES and Two Jet Arc Plasmotron AES) in combination with pre-concentration of microelements employed for ultra trace analysis of high purity substances were compared and contrasted.

1. Девятым Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. -М.: Наука, 2003.
2. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. -М.: Наука, 1992.
3. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В. и др. // Аналитика и контроль. -2005.
4. Энгельшт В.С., Урманбетов К.У., Жеенбаев Ж.Ж. // Заводск. лаборатория. -1976. -42, № 2. -С. 174—176.
5. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Заксас Н.П. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 3. -С. 273—279.
6. ГСО 7751-2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-24. УГТУ-УПИ. -Екатеринбург, 2000.
7. Шелпакова И.Р., Косяков В.И. // Аналитика и контроль. -1998. -№ 3-4. -С. 26—39.
8. Шелпакова И.Р., Бейзель Н.Ф., Косяков В.И. и др. // Высокоочищенные вещества. -1994. -№ 5. -С. 125—128.
9. Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V. // J. Anal. At. Spectrom. -2002. -17, № 3. -P. 270—273.



Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, Новосибирск

Поступила 24.05.2005

УДК 541.183

В.И. Герда, Н.Г. Кобылинская, В.Н. Зайцев, В.Г. Ильин

## СИНТЕЗ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ ТИПА МСМ-41, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛАМИНАМИ

Методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ цетилтриметиламмоний бромидом получены периодически упорядоченные мезопористые органокремнеземы (ПУМО) типа МСМ-41 с различным содержанием алкил-аминных функциональных групп на внутренней поверхности мезопор и высокой степенью упорядоченности. Методами РФА, ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, сорбционных измерений по азоту, а также рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования изучены их состав, структурно-сорбционные характеристики и протолитические свойства.

Однородномезопористые упорядоченные кремнеземы различного типа (МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, SBA-16 и др.) как мезопористые молекулярные сита (ММС) представляют новое поколение материалов с уникальными свойствами, прежде всего это — большая удельная площадь поверхности (до 1600 м<sup>2</sup>/г) и размер пор, диаметр которых может составлять от 2 до 50 нм [1, 2]. Подобные материалы стали основой для создания новых катализаторов, сорбентов, датчиков и носителей для других молекул. Одним из важных путей варьирования их физических и химических свойств стало включение органических и неорганических компонентов на поверхности и внутри каналов мезопор, вследствие чего резко возрос интерес исследователей к синтезу и изучению свойств ММС. Между тем, изучены они недостаточно, хотя находят все большее применение [3, 4]. Поэтому необходим сравнительный анализ свойств этих материалов и ранее изученных, например, химически модифицированных кремнеземов (ХМК) [5—7]. В отличие от ММС и ХМК органофункционализованные ММС изучены крайне недостаточно [8], несмотря на то, что практически по всем физико-химическим параметрам они превосходят ХМК и в будущем смогут заменить их во многих областях практического использования [5].

В связи с этим мы попытались найти наиболее оптимальные условия синтеза периодически упорядоченных мезопористых органокремнеземов (ПУМО) типа МСМ-41, которые харак-

теризуются высокой степенью упорядоченности пространственной структуры и содержат на внутренней поверхности мезопор алкиламинные функциональные группы  $-(\text{CH}_2)_3\text{X}$  (где  $\text{X} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ), а также изучить их сорбционные характеристики и протолитические свойства в зависимости от природы и содержания функциональных групп. Кроме того, предполагалось провести сравнительный анализ протолитических свойств полученных ПУМО и ХМК, содержащих аналогичные ковалентно закрепленные алкиламинные группы.

ПУМО с различным содержанием алкил-аминных групп получали методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ (одностадийного "one pot" синтеза, который позволяет достаточно гибко управлять составом и режимом обработки реакционной смеси (РС)). Варьируя условия синтеза (природу и соотношение реагентов, режим гелеобразования и обработки), относительно легко можно влиять на состав, строение и свойства конечных продуктов. Синтез проводили по усовершенствованной нами методике [9, 10] следующим образом. К раствору 2 г NaOH в 235 мл дистиллированной воды при перемешивании добавляли 4.4 г (или 7.35 г) цетилтриметиламмония бромидом (СТМАВr, Aldrich). После полного растворения СТМАВr к полученному раствору при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке одновременно добавляли необходимые количества тетраэтилортосиликата (TEOS, Aldrich) и  $\gamma$ -амино-