

УДК 543.42.062

## АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ С РЕАКЦИОННОЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2020 г. Т. Я. Гусельникова<sup>а,\*</sup>, А. Р. Цыганкова<sup>а,б</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 06.05.2019 г.

Принята к публикации 04.12.2019 г.

Разработана комбинированная методика атомно-эмиссионного анализа высокочистого диоксида германия с предварительным отделением основы и концентрированием микропримесей. Основу отделяли в автоклаве микроволновой системы MARS 5 без контакта проб с раствором кислоты. Методика позволяет определять 50 аналитов: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr с пределами обнаружения  $10^{-8}$ – $10^{-5}$  мас. %.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, индуктивно связанная плазма, высокочистый диоксид германия, многоэлементный анализ, отделение основы, пределы обнаружения.

DOI: 10.31857/S0044450220050059

В настоящее время германий является одним из наиболее чистых получаемых простых веществ. В образце высокочистого германия (представлен на выставке-коллекции веществ особой чистоты) контролировали присутствие 30 примесей. Установлено содержание Al, B, Na, P. Для других примесей оценены пределы обнаружения (ПО), лежащие в интервале  $10^{-12}$ – $10^{-5}$  ат. %. В связи с расширением перечня областей практического применения германия (оптика, материаловедение, медицина и др.) растут требования к его чистоте. Следует отметить, что тщательный аналитический контроль веществ высокой степени чистоты необходим для решения научных и прикладных задач, в том числе и для изучения влияния отдельных примесей на целевые свойства наукоемких материалов. Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию примесей в германии, используемом в производстве детекторов ядерных излучений  $\sim 10^{-11}$ – $10^{-10}$  ат. % [1].

Критериями выбора метода контроля являются многоэлементность и низкие ПО примесей. К многоэлементным методам с низкими ПО аналитов ( $10^{-9}$ – $10^{-6}$ % и ниже) относятся атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и масс-спектрометрия (МС) с различными источниками возбуждения и ионизации атомов. Комбинированные

методики количественного химического анализа, включающие предварительное концентрирование примесей в сочетании с указанными выше методами, дают возможность снизить ПО и исключить матричный эффект.

Один из наиболее распространенных способов отгонки германия – упаривание солянокислого раствора после предварительного растворения образца диоксида германия. Германий отгоняют в виде летучего тетрахлорида ( $\text{GeCl}_4$ ) с  $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$  [2]. Необходимо отметить, что для перевода пробы  $\text{GeO}_2$  в раствор необходим значительный объем растворителя, что нивелирует даже большие коэффициенты концентрирования и не позволяет достигать требуемых ПО, особенно для распространенных примесей. Примером могут служить методики [3–5], в которых образец оксида германия растворяли в соляной кислоте и отгоняли основу в виде  $\text{GeCl}_4$  при нагревании до  $80^\circ\text{C}$  под ИК-лампой. После такого способа концентрирования определяли до 31 элемента-примеси методом АЭС с возбуждением спектров в индуктивно связанной плазме (АЭС-ИСП) или в дуге постоянного тока (АЭС-ДПТ) и атомно-абсорбционной спектрометрией с электротермической атомизацией (ЭТААС). Оригинальное решение для отгонки германия использовали в работе [6]: гер-

**Таблица 1.** Рабочие параметры спектрометра

Параметр	Значение
Тип распылителя	Conical Nebulizer
Обзор плазмы	Аксиальный
Внутренний диаметр инжектора	2 мм
Мощность*	1150 Вт
Вспомогательный поток*	0.5 л/мин
Распылительный поток*	0.7 л/мин
Охлаждающий поток*	12 л/мин

\* Использовали значения параметров для аналогичного оборудования из работ [11, 12].

маний отгоняли в виде  $\text{GeCl}_4$  в потоке газообразного хлора. В этом случае не происходит прямого контакта с реагентом. Авторы показали, что при таком способе пробоподготовки можно определять до 56 примесей методами МС-ИСП и ЭТААС. Следует отметить, что эти способы пробоподготовки основы характеризуется продолжительным по времени этапом процедуры концентрирования.

Эффективным способом подготовки проб высокочистых веществ к анализу является применение аналитических автоклавов. В работе [7] германий отгоняли после реакционного превращения в условиях автоклава. По методике [7] авторы определяли до 32 примесей методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Использование способа реакционной отгонки основы германия в автоклавах микроволновой системы MARS 5 [8] позволило сократить продолжительность пробоподготовки по сравнению с термическим нагревом. Подобный способ применен для отгонки основы образцов кремния [9] с последующим определением 30 аналитов методом АЭС-ИСП.

Ранее нами показана возможность концентрирования и определения до 46 примесей в высокочистом диоксиде германия. Матрицу отгоняли в автоклавах микроволновой системы MARS 5 после реакционного превращения. Концентраты анализировали методом АЭС-ДПТ [10].

Таким образом, наиболее перспективным способом отгонки основы диоксида германия является реакционная отгонка в микроволновой системе MARS 5.

В настоящей работе предложено сочетание процедуры отгонки основы диоксида германия с использованием микроволновой системы пробоподготовки MARS 5 с инструментальными возможностями метода АЭС-ИСП. Пробоподготовка основана на отделении матричного компонента после взаимодействия диоксида германия с парами соляной кислоты, которые образуются в автоклаве под воздействием микроволнового излучения. Использование автоклава значительно сокращает продолжительность пробоподготовки,

количество необходимых реактивов, позволяет использовать коммерчески доступные реактивы. Оценены метрологические характеристики разработанной АЭС-ИСП-методики, и подтверждена правильность результатов анализа способом введено—найдено.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование и реактивы.** Для разложения проб и отгонки основы использовали микроволновую систему пробоподготовки MARS 5 (СЕМ, Matthews, США) и стандартные автоклавы XP-1500 Plus и/или HP-500. Процессы, происходящие внутри автоклава, контролировали с помощью датчика давления. Для автоклавов были изготовлены специальные вкладыши. Подобную конструкцию применяли в работе [9], и она показала свою эффективность. В углубления вкладыша помещали навески образца и одновременно проводили контрольный опыт. Вкладыш, как и автоклав, изготовлен из фторопласта, способен выдерживать температуры до  $\sim 220^\circ\text{C}$ , устойчив в используемой реакционной среде. Вкладыш очищали кипячением в смеси  $\text{HCl-HNO}_3$  (10 : 1).

Для отгонки основы пробы использовали  $\text{HCl}$  ос. ч. 20-4 без дополнительной очистки. Для приготовления растворов сравнения и анализируемых растворов использовали 14 М  $\text{HNO}_3$  ос. ч. 27-5, предварительно очищенную суббойлерной дистилляцией на установку DuoPUR (Milestone). Стандартные растворы готовили последовательным разбавлением 0.5 М  $\text{HNO}_3$  многоэлементных растворов (МЭС) производства “Скат” (Новосибирск). Для разбавления всех растворов использовали деионированную воду (Direct-Q3, Millipore). Удельное сопротивление воды  $> 18$  мОм/см.

Для возбуждения и регистрации спектров использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) с распылительной камерой циклонного типа и пневматическим распылителем типа Conical. Во время измерений применяли аксиальный обзор плазмы для обеспечения высоких аналитических сигналов и достижения низких пределов обнаружений примесей. Рабочие параметры спектрометра приведены в табл. 1.

**Отделение основы после реакционного превращения в закрытом сосуде при микроволновом нагреве.** В автоклавы XP-1500 (HP-500) вводили 20 мл  $\text{HCl}$ . Навески пробы массой  $\sim 400$  мг помещали в три углубления вкладыша. Контрольный опыт проводили через все стадии процесса для учета загрязнений, вносимых реактивами и посудой. Вкладыш с пробами помещали в автоклав, закрывали согласно инструкции по использованию автоклавов и подвергали микроволновому воздей-

**Таблица 2.** Пределы обнаружения (мас. %) примесей в диоксиде германия по разработанной методике с отгонкой основы после реакционного превращения в автоклавах микроволновой системы MARS 5 (АЭС-ИСП) и по методикам [8] и [3] в пересчете на навеску пробы ( $P = 0.95$ )

Элемент	АЭС-ИСП	Методика [8]	Методика [3]	Элемент	АЭС-ИСП	Методика [8]	Методика [3]
Ag	$5 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	Mo	—	—	$2 \times 10^{-6}$
Al*	$8 \times 10^{-6}$	—	$7 \times 10^{-7}$	Na	$4 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-6}$
As	$8 \times 10^{-6}$	—	$9 \times 10^{-7}$	Nb	$4 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-7}$
Au	$8 \times 10^{-7}$	—	—	Nd	$2 \times 10^{-6}$	—	—
B	$4 \times 10^{-6}$	—	$5 \times 10^{-6}$	Ni*	$5 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-7}$
Ba	$3 \times 10^{-6}$	$7.2 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-8}$	P	$5 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-6}$
Be	$2 \times 10^{-7}$	—	$1 \times 10^{-8}$	Pb	$5 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-6}$
Bi	—	—	$8 \times 10^{-6}$	Pd	—	—	$9 \times 10^{-8}$
Ca	—	—	$6 \times 10^{-6}$	Pr	$2 \times 10^{-6}$	—	—
Cd	$8 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-8}$	Pt	—	—	$3 \times 10^{-7}$
Ce	$2 \times 10^{-6}$	—	—	Rb	—	—	$2 \times 10^{-6}$
Co*	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$	Re	$1 \times 10^{-5}$	—	$7 \times 10^{-7}$
Cr*	$2 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	Sb	$1 \times 10^{-5}$	—	$1 \times 10^{-6}$
Cu*	$4 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	Sc	$3 \times 10^{-7}$	—	—
Dy	$1 \times 10^{-6}$	—	—	Se	—	—	$5 \times 10^{-7}$
Er	$3 \times 10^{-6}$	—	—	Sm	$3 \times 10^{-6}$	—	—
Eu	$7 \times 10^{-7}$	—	—	Sn	$3 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-7}$
Fe*	$2 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	Sr	$2 \times 10^{-7}$	—	$7 \times 10^{-8}$
Ga*	$3 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-7}$	Ta	$2 \times 10^{-6}$	—	$1 \times 10^{-6}$
Gd	$7 \times 10^{-6}$	—	—	Tb	$6 \times 10^{-6}$	—	—
Hf	$7 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-7}$	Te	$3 \times 10^{-5}$	—	$6 \times 10^{-7}$
Hg	$1 \times 10^{-6}$	—	—	Ti	$3 \times 10^{-6}$	—	$5 \times 10^{-6}$
Ho	$4 \times 10^{-6}$	—	—	Tl	—	—	$3 \times 10^{-7}$
In	$5 \times 10^{-6}$	—	$8 \times 10^{-7}$	Tm	$3 \times 10^{-6}$	—	—
K	—	—	$2 \times 10^{-6}$	V*	—	—	$1 \times 10^{-7}$
La	$3 \times 10^{-6}$	—	$2 \times 10^{-7}$	W	$3 \times 10^{-6}$	—	$6 \times 10^{-7}$
Li	$3 \times 10^{-7}$	—	$4 \times 10^{-8}$	Y	$4 \times 10^{-7}$	—	$3 \times 10^{-8}$
Lu	$4 \times 10^{-7}$	—	—	Yb	$4 \times 10^{-7}$	—	—
Mg*	$6 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-8}$	Zn	$2 \times 10^{-6}$	—	$9 \times 10^{-7}$
Mn*	$5 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	Zr	$1 \times 10^{-6}$	—	$1 \times 10^{-7}$

\* Технологически важные примеси согласно [13].

ствию. При такой обработке реагенты, находящиеся на дне автоклава, напрямую не контактируют с пробами в углублениях вкладыша. Под воздействием микроволнового излучения происходит нагрев кислоты и образуются ее пары, которые взаимодействуют с диоксидом германия. Реакционное превращение происходит на границе раздела фаз  $\text{GeO}_{2\text{тв}}-\text{HCl}_{\text{г}}$  и, как следствие, в пробы не вносятся загрязнения из реактивов. В результате реакционного превращения образуется летучий  $\text{GeCl}_4$ , поэтому одновременно с хлорированием проб происходит отгонка основы пробы. Обработку проб в микроволновой печи проводили при мощности 800 Вт в две стадии: 1 стадия — нагревание до

0.34 МПа в течение 5 мин и выдерживание 15 мин, 2 стадия — нагревание до 1.7 МПа в течение 10 мин и выдерживание 50 мин. При таком режиме работы микроволновой печи максимальная температура, развивающаяся в автоклаве, достигала  $180^\circ\text{C}$ .

**Анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.** После завершения цикла отгонки автоклава охлаждали и вскрывали, в углублениях вкладыша находились прозрачные растворы объемом до 1 мл. Полученные растворы с помощью микропипетки переносили в чистые полипропиленовые пробирки и разбавляли до 2 мл 0.5 М перегнанной суббюллер-

**Таблица 3.** Результаты (мас. %) определения микропримесей способом введено–найдено ( $P = 0.95$ )

Элемент	Введено	Найдено	Элемент	Введено	Найдено
Ag	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-6}$	Mg	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
Al	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	Mn	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.7 \pm 1.4) \times 10^{-6}$
As	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.0 \pm 2.2) \times 10^{-6}$	Na	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
Au	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	Nb	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
B	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(4.4 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	Nd	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.3 \pm 1.8) \times 10^{-6}$
Ba	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(4.1 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	Ni	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.7 \pm 1.3) \times 10^{-6}$
Be	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.9 \pm 1.1) \times 10^{-6}$	P	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(6.4 \pm 1.4) \times 10^{-5}$
Cd	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	Pb	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.5 \pm 1.3) \times 10^{-6}$
Ce	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.5 \pm 2.1) \times 10^{-6}$	Pr	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
Co	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.8 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	Re	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(4.2 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
Cr	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	Sb	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
Cu	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(3.9 \pm 1.4) \times 10^{-5}$	Sc	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.6 \pm 1.8) \times 10^{-6}$
Dy	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.1 \pm 1.6) \times 10^{-6}$	Sm	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
Er	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.7 \pm 1.6) \times 10^{-6}$	Sn	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(4.3 \pm 0.8) \times 10^{-5}$
Eu	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.4 \pm 1.9) \times 10^{-6}$	Sr	$(4.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	$(4.0 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
Fe	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(5.5 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	Ta	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
Ga	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.5 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	Tb	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.7 \pm 1.4) \times 10^{-6}$
Gd	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.6 \pm 1.8) \times 10^{-6}$	Te	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$(4.6 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
Hf	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	Ti	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
Hg	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(3.9 \pm 1.1) \times 10^{-6}$	Tm	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.4 \pm 2.1) \times 10^{-6}$
Ho	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(8.6 \pm 1.4) \times 10^{-6}$	W	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
In	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	Y	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.0 \pm 2.1) \times 10^{-6}$
La	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.1 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	Yb	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(4.4 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
Li	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	Zn	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
Lu	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.0 \pm 1.7) \times 10^{-6}$	Zr	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.7 \pm 1.8) \times 10^{-6}$

ной дистилляцией азотной кислотой. Спектрометр градуировали по разбавленным растворам МЭС. Остаточное содержание германия в полученных растворах не превышало 1 мас. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Оценка пределов обнаружения.** Оценку пределов обнаружения примесей проводили по  $3s$ -критерию, где  $s$  – стандартное отклонение концентрации примеси в контрольном опыте. В табл. 2 приведены пределы обнаружения примесей по разработанной методике (в расчете на навеску образца 400 мг,  $n = 10$ ) и по опубликованным ранее методикам [3] (масса навески 250 мг) и [8] (масса навески 100 мг). Видно, что по сравнению с МС-ИСП-методикой [8], в которой основу отгоняли в условиях автоклава, расширен список определяемых элементов-примесей. В сравнении с методикой [3], в которой основу отгоняли упариванием под ИК-лампой, разработанная методика позво-

ляет дополнительно определять 16 примесей. Важно, что в список определяемых примесей входят 9 технологически важных [12]: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni. Вместе с тем имеются 10 аналитов, которые не удалось определить по предложенной методике: Ca, Bi, K, Mo, Pd, Pt, Rb, Se, V, Tl. Причинами могут быть повышенная температура отделения основы пробы ( $180^\circ\text{C}$  по сравнению с упариванием при  $80^\circ\text{C}$ ) и другие особенности регистрации аналитического сигнала. Как видно из табл. 2, методика позволяет определять до 50 элементов с пределами обнаружения (мас. %)  $6 \times 10^{-8}$  (Mg);  $2 \times 10^{-7}$ – $1 \times 10^{-6}$  (Ag, Au, Be, Cd, Dy, Eu, Hg, Li, Lu, Mn, Sc, Sr, Y, Yb, Zr);  $2 \times 10^{-6}$ – $9 \times 10^{-6}$  (Al, As, B, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Sm, Sn, Ta, Tb, Ti, Tm, W, Zn);  $1 \times 10^{-5}$ – $3 \times 10^{-5}$  (Re, Sb, Te).

**Проверка правильности.** Полноту концентрирования элементов-примесей в процессе отгонки ос-

новы пробы и правильность разработанной методики проверяли способом введено—найдено. Для этого добавки аналитов вводили из растворов МЭС на порошок диоксида германия, высушивали под ИК-лампой и перемешивали. Далее проводили микроволновую пробоподготовку и АЭС-ИСП-анализ. Полученные результаты (табл. 3) согласуются с концентрациями введенных аналитов в пределах доверительного интервала. Эксперимент показал, что при выбранных условиях 50 микропримесей (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Du, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr) количественно переходят в раствор. Данные табл. 3 получены из 3–6 независимых опытов (число определений в каждом опыте  $n = 2–3$ ). Внутривлабораторная прецизионность в условиях повторяемости зависит от определяемой примеси и лежит в интервале от 2 до 22%.

Разработанный способ отгонки основы после реакционного превращения в условиях автоклава позволяет использовать коммерчески доступные реактивы марки ос. ч. и в 2–3 раза сократить продолжительность подготовки образца к анализу.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН по проекту V.45.1.4. № госрегистрации 0300-2016-0020.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. С. 236.
2. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. С. 264.
3. *Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-OCP-AES with preliminary concentration of trace elements // *Talanta*. 2016. № 155. P. 358.
4. *Петрова Н.И., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Анализ высокочистого диоксида германия методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51. № 1. С. 64. (*Petrova N.I., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Analysis of high-purity germanium dioxide by atomic absorption spectrometry // *Inorg. mater.* 2015. V. 51. № 1. P. 57.)
5. *Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И.* Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 1. С. 7.
6. *Meruva A.R., Raparathi S., Kumar S.J.* Modified matrix volatilization setup for characterization of high purity germanium // *Talanta*. 2016. № 146. P. 259.
7. *Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Носенко С.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В.* Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 3. С. 274. (*Karandashev V.K., Bezrukov L.B., Kornoukhov V.N., Noshenko S.V., Glavin G.G., Ovchinnikov S.V.* Analysis of germanium and germanium dioxide samples by mass-spectrometry and atomic emission spectrometry // *J. Analyt. Chem.* 2009. V. 64. № 3. P. 259.)
8. *Ueng R.L., Sahayam A.C., Jiang S.J., Wan C.C.* 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. № 19. P. 681.
9. *Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 1. С. 26. (*Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* A procedure of ICP-AES analysis of silicon using microwave digestion and preconcentration // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70. № 1. P. 28.)
10. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 50.
11. *Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И.* Анализ триоксида молибдена методом ИСП-АЭС // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 2. С. 182.
12. *Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И.* Эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме // *Заводск. лаборатория. Диагностика материалов*. 2013. Т. 79. № 3. С. 12.
13. ТУ 48-4-545-90. Приложение 4. Германия двуокись. М.: Гиредмет, 1990.