

УДК 543.423.1+546.289

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ГЕРМАНИИ И ЕГО ОКСИДЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИЕЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2021 г. Т. Я. Гусельникова^{1,2, *}, А. Р. Цыганкова^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Предложен комплекс методик количественного химического анализа высокочистого германия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Комплекс разработан для определения редкоземельных элементов (РЗЭ, кроме Pm), металлов платиновой группы (МПГ, кроме Os), I, S, Th, Tl и U. Инструментальная методика – после кислотного растворения образца, комбинированная – после отделения основы пробы в виде легколетучего соединения. По инструментальной методике определяются все перечисленные элементы. Для учета влияния германия на аналитические сигналы аналитов выбрали внутренний стандарт (ВС) из Be, Dy, Gd. Лучшие результаты в эксперименте “введено–найденно” получены для РЗЭ, МПГ и I по линии Be 234.861 нм; для Th, Tl, U – Dy 353.170 нм, для S без ВС. Пределы обнаружения (ПО) аналитов лежат в интервале значений $n \times 10^{-6}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. %. Комбинированная методика разработана для снижения ПО Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Германий из навесок образцов металлического германия и диоксида германия удаляли в виде GeCl_4 более чем на 99.9%. В этом случае ПО аналитов составляют от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-6}$ мас. %.

Ключевые слова: полупроводниковый германий, внутренний стандарт, концентрирование примесей**DOI:** 10.31857/S0002337X21040059

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид германия используют для производства оптического волокна, монокристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) и германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO). Сцинтилляционные кристаллы BGO используются в качестве детекторов рентгеновского излучения в компьютерной томографии, гамма-излучения в позитронно-эмиссионной томографии [1, 2]. Сегнетоэлектрические кристаллы PGO перспективно применять в записи голографической информации и в качестве носителя для электронного хранения информации [3, 4].

Область применения германия и его оксида ограничивается примесным составом. Например, на радиационную стойкость BGO влияют примеси Fe, Cr, Mn и Pb [5], ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) ухудшают проводимость кристаллов [6]. Примеси Ba, Fe, Ni изменяют фотопроводимость кристаллов PGO, а Rh снижает энергию активации [7]. Влияние других примесей и уровня их концентраций на свойства материалов мало изучено. Поэтому разработка многоэлемент-

ных методик количественного химического анализа (КХА) с низкими пределами обнаружения (ПО) примесей является важной задачей при производстве и изучении свойств функциональных материалов.

В большинстве случаев методики КХА направлены на определение распространенных примесей: Co, Cu, Fe, Ni и т.д. [8–14]. В работах [9, 10] по комбинированным методикам, сочетающим растворение и отгонку основы пробы, определяли РЗЭ (кроме Pm). Контролировать содержание РЗЭ, Ir, Pd, Pt и Ru можно по комбинированной методике масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) [11]. Комплекс методик, предложенных в [12], позволяет определять РЗЭ, металлы платиновой группы (МПГ), I, S, Th, Tl и U труднодоступным методом искровой масс-спектрометрии (ИМС); методом МС ИСП с разными процедурами разложения образца – РЗЭ, Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl и U. В этом случае при пробоподготовке в процессе разложения и одновременной отгонки основы образца в

аналитическом автоклаве происходят потери в виде летучих соединений аналитов (As, В, Ga и т.д.), в том числе Тl. Рассмотренные методики характеризуются низкими ПО аналитов: в методиках [12] ПО примесей Th и U достигают $n \times 10^{-10}$ мас. %, для примесей РЗЭ в [11, 12] ПО составляют $n \times 10^{-9}$ мас. %. Тем не менее для них есть и ряд ограничений, связанных с недостаточным числом определяемых примесей [9] или трудоемкими способами растворения образцов германия и его оксида [12]. По этой причине актуальной является необходимость разработки методик для одновременного определения редких примесей (РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U) в германии и его оксиде.

В настоящее время атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) является одним из наиболее востребованных многоэлементных методов в аналитической практике, позволяющих достигать ПО аналитов $\approx n \times 10^{-6}$ мас. %, не прибегая к предварительному отделению основы пробы – матрицы. В этом случае в анализируемых растворах присутствует значительное количество матричного компонента (>10 мг/мл), который оказывает влияние на процессы возбуждения аналитов в ИСП и величину их аналитических сигналов (АС). Для учета изменений интенсивности аналитических линий (АЛ) примесей и снижения погрешности анализа применяют метод внутреннего стандарта (ВС).

Цель настоящей работы – создание комплекса методик АЭС ИСП для анализа высокочистого германия и его оксида: инструментальная методика – для одновременного определения редких примесей без трудоемкой процедуры их предварительного концентрирования; комбинированная – с отделением основы пробы для снижения ПО аналитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. В работе использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см, полученную на установке Direct-Q3 (Millipore, США). Кислоты HCl, HNO₃ дополнительно очищали дистилляцией без кипения на установке DuoPUR (Milistone, Италия).

Растворы градуировочных образцов готовили из одноэлементных растворов: Pd (ГСО 8432-2003), Pt (ГСО 8431-2003), Rh (ГСО 8793-2006), Ru (ГСО 8856-2007), I (ГСО 7104-94), Ir (ICP Standard) и SO₄²⁻ (ГСО 7253-96); многоэлементных стандартных (МЭС) растворов: МЭС-раствор РЗЭ (“Скат”, Россия): Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y – 50 мкг/мл, Yb – 25 мкг/мл; раствор 7500 Series PA Tuning 1 (Inorganic Ventures, США): As, Be, Cd, Zn – 20 мкг/мл; Mg, Ni, Pb – 10 мкг/мл; Al, Ba, Bi, Co, Cr,

Cu, In, Li, Lu, Mn, Na, Sc, Sr, Th, Tl, U, V – 5 мкг/мл; Y, Yb – 2.5 мкг/мл.

Растворы Be (ГСО 7759-2000), Dy (ГСО 8391-2003), Gd (ГСО 8390-2003) использовали как ВС; Mg (ГСО 7681-99) – для оценки показателя жесткости ИСП.

Пробоподготовку проводили в термоблоке Dry Block Heater 2 (ИКА, Германия).

Содержание аналитов в полученных растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения с ИСП – iCAP 6500 DUO (Thermo, США) с распылительной камерой циклонного типа и пневматическим распылителем SeaSpray (Glass Expansion, Австралия) производительностью 2 мл/мин, кварцевым инжектором с внутренним диаметром 2 мм. Использовали аксиальный обзор плазмы для обеспечения высоких АС и достижения низких ПО аналитов. Сигналы регистрировали при рекомендованных производителем параметрах: мощность высокочастотного генератора 1150 Вт; распылительный поток Ar 0.7 л/мин; вспомогательный поток Ar 0.5 л/мин; охлаждающий поток Ar 12 л/мин. Растворы с C_{Ge} = 30 мг/мл подавали с увлажнением Ar для предотвращения отложения солей в системе ввода спектрометра. Скорость перистальтического насоса – 50 об./мин; при анализе концентратов скорость составляла 25 об./мин для сокращения используемого объема растворов, снижения коэффициента разбавления концентратов примесей и, как следствие, снижения ПО.

Процедура пробоподготовки. Диоксид германия (≈ 250 мг) помещали в фторопластовые стаканы с крышками, добавляли 3 мл очищенной HCl с концентрацией 10 моль/л и выдерживали в термоблоке, установленном в боксе с принудительной вентиляцией, при температуре $81 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 ч (одновременно проводили пробоподготовку 10 образцов). Германий (≈ 250 мг) растворяли в полипропиленовых кюветках и смеси кислот: 3 мл HCl (10 моль/л) и 1.5 мл HNO₃ (16 моль/л).

Инструментальная методика. Растворы переливали в полипропиленовые пробирки, разбавляли деионизированной водой так, чтобы концентрация германия была ≈ 30 мг/мл, т.к. в процессе растворения часть германия улетучивается в виде тетрахлорида.

Комбинированная методика. После полного растворения навесок образцов проводили отгонку основы в виде GeCl₄ ($t_{\text{кип}} = 83.4^\circ\text{C}$) [15]. Для этого с фторопластовых стаканов или полипропиленовых кювет снимали крышки и упаривали до ≈ 50 мкл при 95°C в течение 2 ч. Концентраты охлаждали, переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем до 2 мл раствором HNO₃ (0.5 моль/л). Отгонка основы происходила более чем на 99.9%.

Таблица 1. АЛ и ПО (мас. %) аналитов для инструментальной методики (I – атомная линия, II – ионная линия)

Элемент	АЛ, нм	ПО	Элемент	АЛ, нм	ПО
Ce	404.076 (II)	5×10^{-6}	Pt	224.552 (II)	3×10^{-6}
Dy	353.170 (II)	2×10^{-6}	Rh	343.489 (I)	8×10^{-6}
Er	337.272 (II)	6×10^{-6}	Ru	240.272 (II)	3×10^{-6}
Eu	381.967 (II)	2×10^{-6}	S	182.034 (I)	2×10^{-5}
Gd	342.274 (II)	1×10^{-5}	Sc	361.384 (II)	1×10^{-6}
Ho	345.600 (II)	1×10^{-5}	Sm	360.949 (II)	9×10^{-6}
I	183.038 (I)	1×10^{-5}	Tb	350.917 (II)	1×10^{-5}
Ir	212.681 (II)	5×10^{-6}	Th	283.730 (II)	6×10^{-6}
La	379.478 (II)	6×10^{-6}	Tl	351.924 (I)	3×10^{-5}
Lu	261.542 (II)	1×10^{-6}	Tm	384.802 (II)	1×10^{-5}
Nd	406.109 (II)	5×10^{-6}	U	385.958 (II)	2×10^{-5}
Pd	340.458 (I)	6×10^{-6}	Y	377.433 (II)	1×10^{-6}
Pr	417.939 (II)	7×10^{-6}	Yb	328.937 (II)	1×10^{-6}

Величину загрязнений, вносимых реактивами и посудой, оценивали проведением контрольного опыта (КО) через все стадии пробоподготовки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Инструментальная методика. Инструментальную методику анализа высокочистого германия и его оксида разрабатывали для определения РЗЭ (кроме Рm), МПГ (кроме Os), I, S, Th, Tl и U. Концентрация германия в анализируемых растворах, аналогично работе [8], была 30 мг/мл.

Первым этапом был выбор АЛ примесей с высокой интенсивностью, свободных от спектральных наложений, и низким уровнем фона. Было выбрано 26 линий для 26 элементов (табл. 1). Для выбранных АЛ оценили ПО аналитов согласно рекомендации ИЮПАК по 3 σ -критерию.

Градуировочные зависимости строили по образцам сравнения (ОС), являющимся слабокислыми водными растворами, содержащими аналиты в диапазоне концентраций 1×10^{-5} – 5×10^{-4} мас. %. Для создания кислотного фона, идентичного анализируемым образцам (рН \approx 1), добавляли 10 моль/л HCl.

На следующем этапе разработки методики выбирали линии ВС с физико-химическими свойствами, схожими с аналитами, учитывая вероятность присутствия в анализируемых образцах и спектральных наложений на линиях ВС. Часто в качестве ВС используют РЗЭ, например скандий или иттрий [16, 17], как удовлетворяющие вышеперечисленным критериям. Так как в настоящей работе РЗЭ являются определяемыми примеся-

ми, то в качестве ВС для корректировки найденных концентраций РЗЭ, МПГ и I рассматривали линии Be (313.107 и 234.861 нм). Для примесей Th, Tl, U выбор ВС осложнялся используемым в работе раствором Tuning I, который кроме интересующих аналитов содержит ряд других элементов. Поэтому для них ВС выбирали из линий Dy (340.780, 353.170, 353.602, 364.540, 400.045 нм) и Gd (310.050, 335.047, 336.223, 342.247 нм).

На рис. 1а видно, что участок спектра на линии Be 313.107 нм имеет мешающую линию с длиной волны 313.126 нм. Согласно данным программы iTeva, входящей в состав компьютерного обеспечения спектрометра, мешающая линия принадлежит Tm. Линия Be 234.861 нм (рис. 1б) не имеет подобных спектральных наложений, поэтому ее использовали как ВС при расчете концентраций РЗЭ, МПГ и I. По аналогичным причинам для корректировки значений Th, Tl и U оказались неподходящими линии Dy (340.780, 353.602, 364.540 нм) и Gd (336.223, 342.247 нм).

Эффективность применения линий Be 234.861, Dy 353.170, Dy 400.045, Gd 310.050 и Gd 335.047 нм в качестве ВС оценивали по экспериментам введение–найденно. В анализируемые растворы вводили аналиты (5×10^{-5} мас. %) и растворы Be, Dy, Gd. На рис. 2а показано сравнение найденных концентраций РЗЭ (процент от значения введенных добавок), рассчитанных без и с корректировкой по линии Be 234.861 нм. Из диаграммы видно, что найденная концентрация аналитов ближе к 100% при расчете с использованием ВС. Исключая Gd, в ходе экспериментов определили не более 80% от введенных добавок, вероятно, из-за депрессиру-

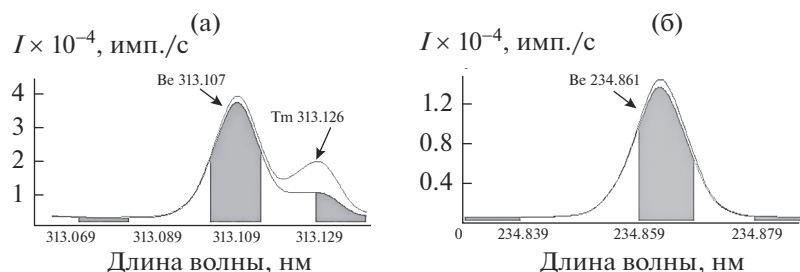


Рис. 1. Участки спектра вблизи линий Be 313.107 (а) и 234.861 нм (б).

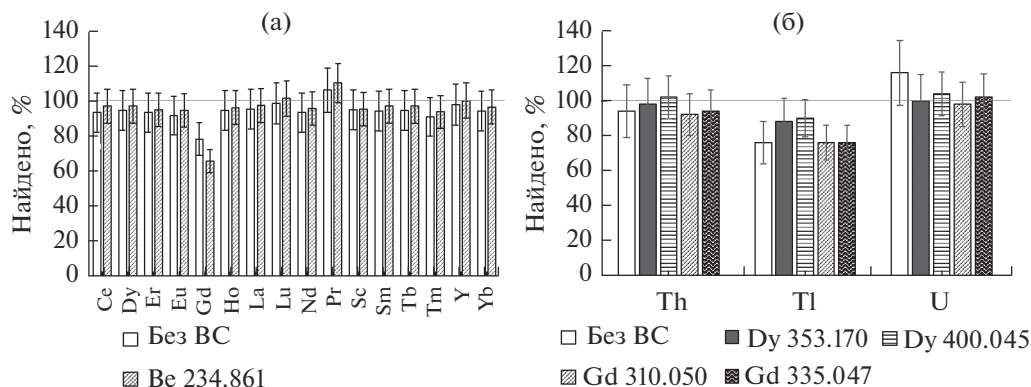


Рис. 2. Диаграммы сравнения найденных концентраций, рассчитанных без и с применением ВС: для РЗЭ (а), Th, Tl, U (б).

ющего влияния германия. При использовании Be — не более 66%, что можно объяснить природой линии ВС. Таким образом, для корректировки концентрации Gd использование Be 234.861 нм нецелесообразно.

Сравнение полученных значений концентраций Th, Tl и U при расчете без ВС и по четырем потенциальным линиям ВС приведены на рис. 2б. Из диаграммы видно, что найденные концентрации Th, Tl ближе к введенным с корректировкой по линиям Dy 353.170 и Dy 400.045 нм, U — по линиям Dy (353.170 и 400.045 нм) и Gd (310.050 и 335.047 нм). Для одновременного определения Th, Tl и U целесообразно использовать линии Dy. В работе корректировку найденных концентраций аналитов осуществляли по линии Dy 353.170 нм.

Содержание S определяли отдельно от остальных примесей по слабокислым растворам ОС, содержащим определяемый элемент в диапазоне концентраций 5×10^{-5} – 5×10^{-4} мас. %. Кислотный фон ОС, подобный анализируемому раствору, моделировали 10 М HCl (pH \approx 1). Найденные концентрации S не корректировали, чтобы избежать случайного загрязнения при внесении ВС. Кроме того, опыт введено—найденно показал, что найденные концентрации близки к введенным (93–115%).

Комбинированная методика АЭС ИСП-анализа с отгонкой основы пробы. Для снижения ПО аналитов и устранения мешающего влияния германия осуществили отгонку матрицы в виде GeCl_4 . В концентратах содержание германия не превышало 0.1 мас. % от исходной навески. Влияние такого количества германия на условия возбуждения оценили с помощью комплексного параметра — показателя жесткости ИСП (R), который отражает эффективность передачи энергии от высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий [18]. Значения R оценивали по отношению интенсивностей ионной линии к атомной. Из-за близости энергий возбуждения использовали линии Mg: 280.270 нм ($E = 4.42$ эВ) (II) и 285.213 нм ($E = 4.34$ эВ) (I). Для оценки жесткости в концентраты исследуемой пробы и КО вводили раствор ионов Mg. Интенсивности линий Mg регистрировали при описанных ранее рабочих параметрах спектрометра. При введении растворов без германия R имеет значение 7.59 ± 0.25 , тогда как с германием — 7.56 ± 0.12 . Близкие значения R демонстрируют отсутствие значимого влияния германия на условия возбуждения ИСП при регистрации АС примесей в слабых водных растворах ОС и анализируемых растворах, содержащих матрицу. Поэтому в комбинированной методике ВС не применяли.

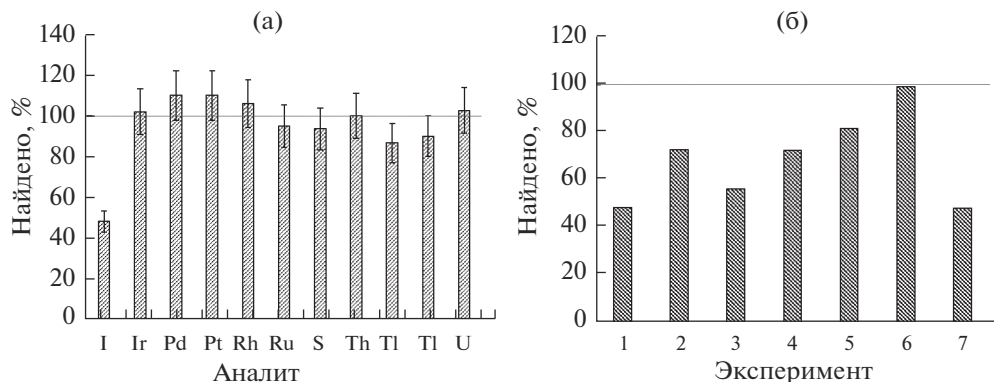


Рис. 3. Диаграммы найденных концентраций аналитов: а – для МПГ, Th, Tl, U и I; б – дополнительные эксперименты для I.

Методику с предварительным отделением матрицы разрабатывали для определения МПГ, I, S, Tl, Th и U. Методики КХА с отделением основы пробы для определения РЗЭ методом АЭС с дугой постоянного тока [9] и с ИСП [10] разработаны ранее.

Выбор АЛ проводили по растворам концентратов. Для 10 аналитов были выбраны 11 АЛ (табл. 2). В табл. 2 приведены ПО аналитов по разработанной методике. Из табл. 1 и 2 видно, что отделением основы пробы ПО аналитов снижены в 2–15 раз. Снижение ПО Tl в 15 раз достигнуто выбором более интенсивной АЛ после устранения влияния германия.

Для оценки потерь аналитов в солянокислые растворы германия перед отгонкой основы ввели примеси (мас. %): I – 1×10^{-4} , S – 5×10^{-5} , Th, Tl, U – 3×10^{-5} , МПГ – 1×10^{-5} . Провели отгонку основы и АЭС ИСП-анализ полученных концентратов.

Результаты эксперимента – значения найденных концентраций как проценты от введенных значений – приведены на рис. 3а. Видно, что на стадии отгонки основы значимых потерь аналитов не происходит, найденная концентрация большинства примесей составляет более 87%. Исключением является I, найденное значение концентрации которого составляет не более 50%. Результаты дополнительных экспериментов приведены на рис. 3б и указывают на неконтролируемые потери во время отгонки основы (от 1% в эксперименте 6 до 52% – в 1 и 7) из-за образования летучего GeI₄. Поэтому I исключили из списка аналитов.

Методику с предварительным отделением матрицы разрабатывали для определения МПГ, I, S, Tl, Th и U. Методики КХА с отделением основы пробы для определения РЗЭ методом АЭС с дугой постоянного тока [9] и с ИСП [10] разработаны ранее.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка правильности разработанных методик. Правильность разработанных методик проверяли экспериментом введено–найдено: перед растворением к пробам добавляли растворы аналитов. Эксперимент показал (табл. 3), что по инструментальной методике возможно количественное определение Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb; по комбинированной методике Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Tl, Th и U.

Сравнение дисперсий найденных и введенных концентраций (табл. 3) демонстрирует отсутствие значимых расхождений ($F_s < F_T$), что указывает на их принадлежность к одной генеральной совокупности. С помощью критерия Стьюдента ($t_s < t_T$) подтвердили, что средние значения найденных

Таблица 2. АЛ и ПО (мас. %) аналитов для комбинированной методики АЭС ИСП

Элемент	АЛ, нм	ПО	Элемент	АЛ, нм	ПО
I	178.276 (I)	8×10^{-6}	S	182.034 (I)	8×10^{-6}
Ir	212.681 (II)	2×10^{-6}	Th	283.730 (II)	2×10^{-6}
Pd	340.458 (I)	3×10^{-6}	Tl	190.856 (II)	2×10^{-6}
Pt	224.552 (II)	1×10^{-6}	Tl	276.787 (I)	5×10^{-6}
Rh	343.489 (I)	2×10^{-6}	U	385.958 (II)	8×10^{-6}
Ru	240.272 (II)	7×10^{-7}			

Примечание. m (GeO₂) = 250 мг.

Таблица 3. Результаты экспериментов “введено–найдено” ($N = 5-9$, $P = 0.95$) для разработанных методик

Элемент	$(n \pm \Delta) \times 10^{-6}$ мас. %		$F_{\text{э}}$	$F_{\text{т}}$	$t_{\text{э}}$	$t_{\text{т}}$
	введено	найдено				
Инструментальная методика АЭС ИСП						
Ce	50 ± 6	49 ± 3	4.0	6.4	0.55	2.31
Dy	5.0 ± 0.5	4.6 ± 0.3	4.2	4.3	1.70	2.15
Er	50 ± 6	48 ± 3	5.3	6.4	0.97	2.31
Eu	5.0 ± 0.5	4.8 ± 0.4	1.9	3.6	0.81	2.13
Gd	50 ± 6	39 ± 7	1.9	6.4	4.35	2.31
Ho	50 ± 6	48 ± 3	5.4	6.4	0.72	2.31
I	500 ± 50	430 ± 60	1.7	5.1	1.14	2.23
Ir	50 ± 6	56 ± 3	3.0	4.3	2.01	2.15
La	50 ± 6	49 ± 4	2.4	6.4	0.44	2.31
Lu	5.0 ± 0.5	5.0 ± 0.3	3.7	4.3	0.10	2.15
Nd	50 ± 6	48 ± 4	3.4	6.4	0.77	2.31
Pd	50 ± 6	53 ± 3	5.8	4.3	1.11	2.15
Pr	50 ± 6	55 ± 6	1.2	6.4	1.67	2.31
Pt	50 ± 6	47 ± 3	3.3	4.3	1.30	2.15
Rh	50 ± 6	54 ± 3	3.3	4.3	1.60	2.15
Ru	50 ± 6	50 ± 3	3.8	4.3	0.15	2.15
S	100 ± 10	130 ± 30	4.7	6.4	2.29	2.31
Sc	5.0 ± 0.5	4.6 ± 0.3	3.9	4.3	1.79	2.15
Sm	50 ± 6	49 ± 4	3.1	6.4	0.53	2.31
Tb	50 ± 6	49 ± 4	2.6	6.4	0.52	2.13
Tl	50 ± 6	49 ± 3	3.5	3.6	0.48	2.13
Th	50 ± 6	50 ± 1	3.2	3.6	0.13	2.13
Tm	50 ± 6	47 ± 5	1.9	6.4	1.07	2.31
U	50 ± 6	49 ± 3	3.3	3.6	0.85	2.13
Y	5.0 ± 0.5	5.2 ± 0.3	3.4	3.6	0.74	2.13
Y	50 ± 6	50 ± 3	4.2	6.4	0.10	2.31
Yb	5.0 ± 0.5	2.3 ± 0.2	2.6	4.3	1.33	2.15
Комбинированная методика АЭС ИСП						
Ir	10 ± 1	11 ± 1	1.1	4.3	1.30	2.18
Pd	10 ± 1	10 ± 1	2.3	6.4	0.36	2.31
Pt	10 ± 1	11 ± 1	1.0	6.4	2.00	2.31
Rh	10 ± 1	10 ± 2	4.9	6.4	0.52	2.31
Ru	10 ± 1	10 ± 1	1.5	6.4	0.10	2.31
S	50 ± 3	46 ± 2	2.6	4.3	2.15	2.18
Tl	30 ± 2	27 ± 3	4.9	6.4	2.29	2.31
Th	30 ± 2	29 ± 1	1.2	6.4	1.35	2.31
U	30 ± 2	32 ± 1	1.1	6.4	2.22	2.31

Примечание. $F_{\text{э}}, F_{\text{т}}$ – экспериментальные и табличные значения критических точек распределения Фишера; $t_{\text{э}}, t_{\text{т}}$ – экспериментальные и табличные значения распределения Стьюдента.

Таблица 4. Сравнение ПО аналитов по разработанной инструментальной методике с данными [12]

Элемент	ПО, мас. %			Элемент	ПО, мас. %		
	НР	МС ИСП [12]	ИМС [12]		НР	МС ИСП [12]	ИМС [12]
Ce	5×10^{-6}	3×10^{-8}	5×10^{-6}	Rh	8×10^{-6}	2×10^{-7}	5×10^{-6}
Dy	2×10^{-6}	8×10^{-8}	1×10^{-5}	Ru	3×10^{-6}	—	1×10^{-6}
Er	6×10^{-6}	6×10^{-9}	5×10^{-6}	S	2×10^{-5}	—	1×10^{-6}
Eu	2×10^{-6}	1×10^{-8}	5×10^{-6}	Sc	1×10^{-6}	5×10^{-5}	1×10^{-6}
Ho	1×10^{-5}	4×10^{-9}	5×10^{-6}	Sm	9×10^{-6}	1×10^{-8}	1×10^{-5}
I	1×10^{-5}	—	5×10^{-6}	Tb	1×10^{-5}	1×10^{-8}	5×10^{-6}
Ir	5×10^{-6}	9×10^{-9}	1×10^{-5}	Th	6×10^{-6}	6×10^{-8}	5×10^{-6}
La	6×10^{-6}	1×10^{-7}	5×10^{-6}	Tl	3×10^{-5}	5×10^{-9}	1×10^{-5}
Lu	1×10^{-6}	4×10^{-9}	5×10^{-6}	Tm	1×10^{-5}	2×10^{-9}	5×10^{-6}
Nd	5×10^{-6}	5×10^{-8}	5×10^{-6}	U	2×10^{-5}	5×10^{-9}	5×10^{-6}
Pd	6×10^{-6}	9×10^{-7}	5×10^{-6}	Y	1×10^{-6}	2.8×10^{-5}	5×10^{-6}
Pr	7×10^{-6}	5×10^{-8}	5×10^{-6}	Yb	1×10^{-6}	9×10^{-9}	1×10^{-5}
Pt	3×10^{-6}	2×10^{-8}	1×10^{-5}				

Примечание. НР – настоящая работа.

концентраций равны введенным в пределах доверительного интервала, кроме Gd, экспериментальный критерий Стьюдента которого больше табличного, поэтому Gd был исключен из списка определяемых примесей.

Внутрилабораторная прецизионность в условиях повторяемости инструментальной методики 2–20%, комбинированной 3–17%.

Сравнение разработанных методик с литературными данными. Инструментальную методику определения РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде сравнили с данными работы [12], где интересующие примеси определяли методом МС ИСП после разложения образца в смеси кислот в аналитическом автоклаве либо методом ИМС без предварительного растворения образца. Как видно из табл. 4, разработанная методика позволяет определять тот же набор примесей и их ПО сопоставимы с методикой ИМС. По сравнению с МС ИСП разработанная методика позволяет определять в растворе дополнительно 3 микропримеси (I, Ru, S). В других опубликованных инструментальных методиках определяют только некоторые интересующие примеси: в [8] – La, Pd, Pt, Y; в [13] – Dy, Eu, Gd, Sm, Tl.

Методик анализа с одновременным определением Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U после предварительной отгонки основы в доступных источниках найти не удалось. Так, в работе [14] методом АЭС ИСП определяют S. В других работах ис-

пользуют метод МС ИСП для определения Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl, U [12]; Ir, Pd, Pt, Tl [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определению редких примесей – Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb – в высокочистом германии и его оксиде уделяется недостаточно внимания. Расширение списка определяемых аналитов и снижение их ПО позволяет открывать новые возможности для контроля качества высокочистого материала, способствуя совершенствованию методов очистки вещества. Для определения вышеперечисленных примесей разработаны методики АЭС ИСП-анализа.

Инструментальная методика направлена на определение 25 элементов с ПО аналитов в интервале $n \times 10^{-6}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. %.

Мешающее влияние основы образцов на АС аналитов минимизировали с использованием метода ВС. Эффективная коррекция результатов осуществляется для РЗЭ, МПГ и I по линии Be 234.861 нм; для Th, Tl, U по линии Dy 353.170 нм. Определение S проводили без применения метода ВС.

Комбинированная методика АЭС ИСП нацелена на определение Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Матричное влияние германия эффективно устранено предварительной отгонкой основы в виде

GeCl₄ в открытых сосудах при нагревании в термоблоке.

Таким образом, ПО примесей были снижены в 2–15 раз и находятся в интервале $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-6}$ мас. %. Внутрिलाбораторная прецизионность в условиях повторяемости инструментальной и комбинированной методик не превышает 20%.

Следует отметить, что в сочетании с ранее опубликованными методиками [9, 10] список определяемых элементов может быть расширен до 63, что существенно сокращает время общего анализа и позволяет контролировать примесный состав германия и его оксида чистотой до 5N8 (99.9998%).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН, № госрегистрации 0236-2021-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gervino G., Monticone E.* Characterization and Performance of BGO Crystals for Positron Emission Tomography // *Sens. Actuators, A*. 1994. V. 42. № 1–3. P. 487–490. [https://doi.org/10.1016/0924-4247\(94\)80039-1](https://doi.org/10.1016/0924-4247(94)80039-1)
2. *Ishii M., Kobayashi M.* Single Crystals for Radiation Detectors // *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.* 1992. V. 23. P. 245–311. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(92\)90025-L](https://doi.org/10.1016/0960-8974(92)90025-L)
3. *Gorelik V.S., Pyatyshev A.Y.* Raman Scattering from the Effective Soft Mode in Lead Germanate Crystal // *J. Raman Spectrosc.* 2020. V. 51. № 6. P. 969–977. <https://doi.org/10.1002/jrs.5854>
4. *Bachulska U., Jankowska-Sumara J., Majchrowski A., Chrunik M., Zasada D., Soszynski A.* Thermal and Dielectric Properties of Ferroelectric Lead Germanate Single Crystals Doped with Chromium Ions (Pb₅Ge₃O₁₁:Cr³⁺) // *Phase Trans.* 2018. V. 91. № 9–10. P. 923–931. <https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1507032>
5. *Zhu R.Y., Stone H., Newman H., Zhou T.Q., Tan H.R., He C.F.* A Study on Radiation Damage in Doped BGO Crystals // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. 1991. V. 302. № 1. P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(91\)90493-A](https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90493-A)
6. *Trnovcová V., Furár I., Schultze D.* Electrical Properties of Bismuth Phosphate and Bismuth Germanate Single Crystals // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. № 1–6. P. 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.095>
7. *Mendrieks S., Yue X., Pankrath R., Hesse H., Kip D.* Dynamic Properties of Multiple Grating Formation in Doped and Thermally Treated Lead Germanate // *Appl. Phys. B*. 1999. V. 68. № 5. P. 887–891. <https://doi.org/10.1007/s003400050719>
8. *Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 6. С. 10–15.
9. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. С. 50–55. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-50-55>
10. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Анализ диоксида германия с реакционной отгонкой основы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 5. С. 408–412. <https://doi.org/10.31857/S0044450220050059>
11. *Meruva A.R., Raparathi S., Kumar S.J.* Modified Matrix Volatilization Setup for Characterization of High Purity Germanium // *Talanta*. 2015. V. 146. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.045>
12. *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. 274–282.
13. *Заксас Н.П.* Прямой атомно-эмиссионный анализ оксидов висмута, германия и кристаллов ортогерманата висмута с использованием двухструйной дуговой плазмы // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 5. С. 529–534. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1405008X>
14. *Niemelä M., Kola H., Perämäki P.* Determination of Trace Impurities in Germanium Dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after Matrix Volatilization: A Long-Run Performance of the Method // *Anal. Sci.* 2014. V. 30. № 7. P. 735–738. <https://doi.org/10.2116/analsci.30.735>
15. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.
16. *Chiweshe T.T., Purcell W., Venter J.A.* Evaluation of Different Internal Standards for Precious Metals Quantification // *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*. 2016. V. 30. № 1. P. 55–70. <https://doi.org/10.4314/bcse.v30i1.5>
17. *Grotti M., Magi E., Leardi R.* Selection of Internal Standards in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry by Principal Component Analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. № 3. P. 274–281. <https://doi.org/10.1039/b212653b>
18. *Пуньшев А.А., Данилова Д.А.* Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 2. С. 112–136.