

АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, Н.С. Медведев

Научный руководитель: д.т.н. А.И. Сапрыкин

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

Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: lundovskaya@niic.nsc.ru**THE ANALYSIS OF CADMIUM AND ITS OXIDE BY ATOMIC-EMISSION AND MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE COUPLED PLASMA**

O.V. Lundovskaya, A.R. Tsygankova, N.S. Medvedev

Scientific Supervisor: Dr. A.I. Saprykin

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: lundovskaya@niic.nsc.ru

Abstract. In present work, the multielemental methods for the cadmium and its oxide analysis by atomic-emission and mass-spectrometry with inductively coupled plasma (AES-ICP and MS-ICP) have been proposed. The influence of the matrix concentration and the power supplied to the plasma on the analytic signals of the impurities has been studied, analytical lines and isotopes of the determined elements have been chosen. We have made the accuracy estimation of the developed techniques, the ICP-AES technique allows to determine 41 analytes with detection limits in the range from $n \times 10^{-7}$ to $n \times 10^{-4}$ % wt, ICP-MS technique allows to determine 58 elements with detection limits on the level $n \times 10^{-8}$ - $n \times 10^{-3}$ % wt

Введение. Кадмий высокой чистоты является прекурсором для синтеза таких функциональных материалов, как CdTe, CdZnTe, CdHgTe, CdS, CdSe, которые обладают высокой чувствительностью и селективностью к разным видам электромагнитного излучения, индифферентностью к магнитному полю и др. Авторы [1, 2] описывают процессы получения и изучения свойств этих материалов, применяемых в оптоэлектронных модуляторах, детекторах ИК- и рентгеновского излучения. Высокочистый оксид кадмия используют в качестве прекурсора для получения высококачественных сцинтилляционных кристаллов CdWO₄ (CWO), выращиваемых низкоградиентным методом Чохральского [3]. На основе кристаллов CWO изготавливают оптическое волокно, фотокатализаторы, оптические устройства записи с изменением фазы. В настоящее время отсутствует информация о влиянии содержания отдельных элементов-примесей на функциональные свойства материалов на основе высокочистого кадмия и его оксида, поэтому приоритетной задачей является разработка многоэлементных методик количественного химического анализа, характеризующихся низкими пределами обнаружения (ПО), высокой прецизионностью и широким динамическим диапазоном.

Известны методики атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС) [ГОСТ 23116.4–78, ГОСТ 23116.1–78], позволяющие определять содержание 14 примесных элементов в кадмии высокой чистоты. В работе [4] для определения в

высокоочищеном кадмии 18 технологически важных примесей используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Авторы [5] для снижения ПО использовали предварительное концентрирование примесей путем вакуумной дистилляции кадмия, полученный концентрат анализировали методом ДПТ-АЭС. В работе [6] описана методика анализа высокоочищенного кадмия методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ИСП-МС). Использование вакуумной дистилляции [5] для отделения основы требует дополнительного оборудования, усложняет и увеличивает продолжительность процедуры анализа, кроме того в процессе отгонки основы возможны потери ряда определяемых элементов, масс-спектральная методика не позволяет определять весь перечень технологически важных примесей. Поэтому остается актуальной разработка экспрессных и информативных методик анализа высокоочищенного кадмия и его оксида, обеспечивающих определение максимально возможного числа элементов-примесей, прежде всего технологически важных.

Материалы и методы исследования. Для ИСП-АЭС анализа использовали спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 Thermo Scientific с аксиальным обзором плазмы, работающий в диапазоне длин волн 166-847 нм. Для ИСП-МС анализа применяли квадрупольный масс-спектрометр iCAP-Qc Thermo Scientific. *Реактивы и материалы.* В работе использовали ~14 М HNO₃, очищенную суббойлерной дистилляцией (DuoPUR, Milestone), и воду с сопротивлением не менее 18.2 МОм, полученную фильтрацией деионизованной воды (Direct-Q3, Millipore). Для приготовления образцов сравнения (ОС) использовали многоэлементные стандарты фирмы “Скат” (Новосибирск) на основе разбавленных растворов соляной и азотной кислот. ИСП-АЭС и ИСП-МС анализ выполняли с использованием аргона 99.996% чистоты.

Результаты и их обсуждение. ИСП-АЭС анализ. При разработке методики, первым делом, следует выбрать концентрацию матричного компонента, чтобы минимизировать спектральные влияния кадмия, оценить влияния концентрации матричного компонента на аналитический сигнал определяемых элементов. Для этого готовили растворы, содержащие добавки элементов примесей, в которые вводили кадмий от 1 до 100 г/л. Согласно полученным экспериментальным данным, в диапазоне концентраций кадмия от 1 до 20 г/л влияние основы незначительно. При концентрации Cd 30 г/л и более, наблюдается снижение величины отношения аналитического сигнала к среднеквадратичному отклонению (СКО) фона (I_{ac}/s_{ϕ}), при этом аналитический сигнал изменяется не более, чем на 15 %, поэтому влияние матричного компонента может быть учтено при помощи внутреннего стандарта. Концентрация кадмия 20 г/л была принята нами как оптимально-компромиссная. Влияние мощности на величину аналитического сигнала определяемых элементов изучали в интервале от 750 до 1350 Вт (с шагом 100 Вт) при потоке аргона через распылитель 0.7 л/мин. В ходе эксперимента регистрировали спектры растворов, содержащих 20 г/л кадмия и добавку элементов-примесей, принимали во внимание величину $E_{\Sigma} = E_{возб.} + E_{ион.}$ рассчитанную для каждой аналитической линии (АЛ). Полученные экспериментальные данные показали, что максимум отношения I_{ac}/s_{ϕ} наблюдается при мощности 850 Вт для АЛ с суммарной энергией менее 4.5 эВ. В то время, как для АЛ с суммарной энергией более 4.5 эВ максимальное значение I_{ac}/s_{ϕ} достигается при мощности плазмы 1050 Вт. Для оценки ПО измерения проводили с использованием двух мощностей 850 Вт – для атомных линий с суммарной энергией менее 4.5 эВ, 1050 Вт – для остальных АЛ.

ИСП-МС анализ. Для оценки влияния концентрации матричного компонента на сигнал аналитов готовили растворы, содержащие добавки примесей 50 нг/мл, в которые вводили кадмий от 0 до 3000 мкг/мл. Согласно экспериментальным данным, при концентрации кадмия 300 мг/л и более наблюдается значительное снижение чувствительности для всех аналитических изотопов. Сопоставлении ПО, оцененных при концентрации кадмия в растворе 700 мг/л и 1000 мг/л, показало, что, хотя степень разбавления уменьшается на 30 %, соответствующего снижения ПО не наблюдается и полученные ПО сопоставимы, что объясняется возрастающими влияниями основы. Можно сделать вывод, что использование концентрации кадмия более 700 мг/л нецелесообразно. Коэффициенты чувствительности по при концентрации кадмия 700 мг/л снижаются более, чем на 20%, поэтому необходимо использовать образцы сравнения на основе кадмия. Так же, как и для ИСП-АЭС анализа было изучено влияние мощности плазмы на интенсивность аналитического сигнала примесей. Влияние мощности на интенсивность аналитического сигнала изучали в интервале 700 – 1600 Вт (с шагом 150 Вт) при потоке аргона через распылитель 1.2 л/мин. По данным эксперимента, был выявлен максимум отношения интенсивности аналитического сигнала к СКО фона при мощности 1600 Вт. Оценку ПО и дальнейшие измерения проводили при мощности 1600 Вт.

Оценка пределов обнаружения. Полученные ПО для ИСП-АЭС, оцененные по $3s_{\phi}$ критерию (s_{ϕ} – это стандартное отклонение фона), для 41 примеси находятся в интервале от 10^{-7} до 10^{-4} % мас. ПО, полученные согласно ИСП-МС методике, для 58 элементов охватывают диапазон концентраций от 10^{-8} до 10^{-3} % мас. При сравнении с работой [5], ПО, полученные нами, проигрывают на 1-2 порядка. Сравнивая полученные данные с работой [6], следует отметить, что использование образцов сравнения на основе кадмия при ИСП-МС анализе способствовало достижению сопоставимых или на порядок ниже ПО. Основным преимуществом предложенных ИСП-АЭС и ИСП-МС методик анализа кадмия и его оксида является отсутствие трудоемких стадий концентрирования и приготовления твердых ОС по сравнению с [ГОСТ 23116.4–78, ГОСТ 23116.1–78, 5], что существенно повышает экспрессность анализа и расширяет круг определяемых элементов-примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Reddy M.R.P., Prakash T.L. Reduction of trace oxygen by hydrogen leaking during selective vaporization to produce ultra-pure cadmium for electronic application // Mater. Lett. – 2007. – Vol. 61. – P. 1512–1516.
2. Kuchar L., Drapala J., Lunacek J. Purification methods of Cd, Te and CdTe and periodicity of segregation coefficient of admixtures // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 161. – P. 94–103.
3. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y. Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N. Low thermal gradient Czochralski growth of large CdWO₄ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface // J. Solid State Chem. – 2016. – Vol. 236. – P. 24–31.
4. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Prakash T.L. Purification of cadmium by vacuum distillation and its analysis // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – P. 1638–1641.
5. Kovalevsky S.V., Shelpakova I.R. High-purity zinc, cadmium, tellurium, indium and gallium: preparation and analysis // Chem. for Sust. Dev. – 2000. – Vol. 8. – P. 85–87.
6. Hualin Xie, Xidu Nie. Determination of trace impurities in high-purity resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. // Analytical sciences. – 2006. – Vol. 22. – P. 1371–1374.