

УДК 543.42: 543.423.1:543.612

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ICP-AES

© 2003 К.Н. Беликов*, Л.И. Михайлова*, Н.И. Шевцов*, А.Б. Бланк*

На примере анализа монокристаллов дигидрофосфата калия и теллурида кадмия-цинка рассматриваются некоторые приемы оптимизации условий измерений, позволяющие снизить пределы обнаружения, повысить воспроизводимость и обеспечить правильность результатов определения микропримесей методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционной плазмой (ICP-AES). Обсуждены особенности применения метода стандартных добавок в ICP-AES.

Общие сведения об изученных объектах и методе

Благодаря особым структурным и оптическим свойствам, устойчивости к мощным потокам когерентного излучения, кристаллы дигидрофосфата калия (**KDP**) широко используются в лазерной технике как умножители частоты и электрооптические модуляторы. Монокристаллы теллурида кадмия-цинка (**CZT**) нашли применение в качестве наиболее перспективных полупроводниковых материалов для изготовления детекторов γ -излучения, работающих при комнатной температуре.

Катионные примеси, являясь дополнительными центрами поглощения при изоморфном вхождении в кристаллическую решетку, оказывают существенное влияние на полезные свойства указанных выше кристаллов, снижая их лазерную прочность и сцинтилляционную эффективность [1, 2]. При выращивании монокристаллов из раствора неконтролируемое присутствие примесей значительно изменяет скорость роста и морфологию кристаллов [3].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индукционной плазмой (**ICP-AES**) занимает важное место в ряду высокоэффективных и надежных методов анализа неорганических функциональных материалов благодаря низким значениям пределов обнаружения (10^{-9} – 10^{-4} г/л), высокой воспроизводимости ($s_r=0.001$ – 0.03) и широкому диапазону определяемых концентраций (10^{-8} – 10 г/л).

Как правило, микропримеси в неорганических материалах определяют из солевых растворов, что обуславливает высокий уровень спектральных помех и трудность выбора аналитических линий. Проблема спектральных мешающих влияний является общей для всех видов атомно-эмиссионного анализа и одной из самых сложных в **ICP-AES**. Правильность результатов анализа при условии корректной пробоподготовки во многом определяется способом получения градиуровочной зависимости. При малых значениях мультиплекативных помех использование для градиуровки водных растворов определяемых элементов позволяет проводить измерения с погрешностью порядка 10–20 %, что не всегда удовлетворяет требованиям к точности анализа. В случае значительного матричного эффекта и невозможности подбора соответствующей матрицы у аналитика не остается выбора, кроме применения метода стандартных добавок (**МСД**). Примером такой системы являются монокристаллы **CdZnTe**, содержание Zn в которых может изменяться в пределах 3–8 мас. %.

Метод стандартных добавок в анализе сложных матриц

Существенным недостатком **МСД** является то, что начальное содержание аналита оценивается в области больших доверительных интервалов (рис.1), который зависит от погрешности аппроксимации калибровочной кривой. Диапазон линейности градиуровочной зависимости в **ICP-AES** очень широк и зачастую охватывает 3–5 порядков концентраций. Эта особенность метода позволяет снизить погрешность определения начального содержания элемента при использовании **МСД**.

* Институт монокристаллов НАН Украины. Пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

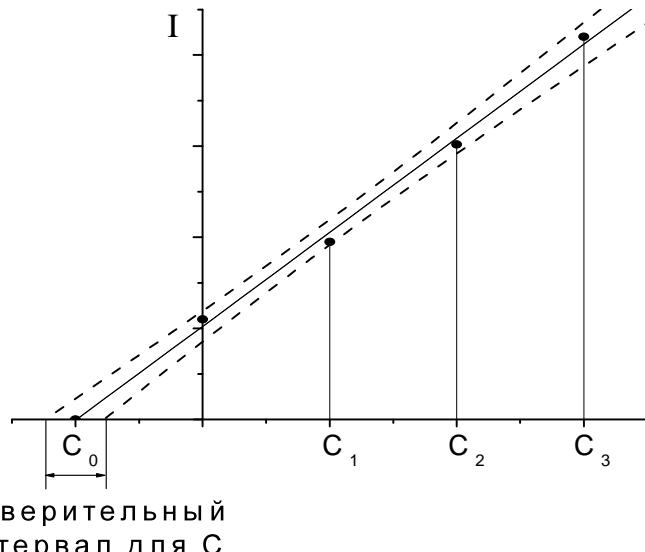


Рис.1. Графическое представление метода стандартных добавок.

Так, в случае использования линейной модели калибровки аналитический сигнал I связан с концентрацией определяемого элемента C линейной зависимостью:

$$I = a + bC, \quad (1)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты.

Дисперсия величины C вследствие вариаций в I выражается соотношением:

$$S_C^2 = S_I^2 / b^2, \quad (2)$$

т.е. аналитическая система тем чувствительнее, чем меньше значения погрешностей. При условии, что объемы добавок пренебрежимо малы по сравнению с объемом пробы, начальное содержание аналита рассчитывают по известной формуле:

$$C_0 = C_1 I_0 / (I_1 - I_0), \quad (3)$$

где C_1 – содержание добавки; I_1 – отклик после введения добавки. Дисперсия величины C_0 в соответствии с теорией погрешностей определяется соотношением [4]:

$$S_{C_0}^2 = C_0^2 \left(S_{I_0}^2 / I_0^2 + S_{I_1}^2 / I_1^2 \right) \left(1 + C_0 / C_1 \right)^2 \quad (4)$$

Предполагая, что измерения на данном диапазоне концентраций характеризуются постоянным значением относительного стандартного отклонения S_r , выражение (4) можно упростить:

$$S_{C_0}^2 = C_0^2 \left(1/N_0 + 1/N_1 \right) \left(1 + C_0 / C_1 \right)^2 S_r^2, \quad (5)$$

где N_0 и N_1 – число параллельных при измерении I_0 и I_1 .

Как следует из выражения (5), для минимизации погрешности определения содержания аналита, C_0 , следует вводить как можно большие добавки, C_1 , в пределах диапазона линейности градуировочной зависимости. При фиксированном значении общего числа определений ($N_0+N_1=\text{const}$) дисперсия величины C_0 минимальна при условии, что $N_0=N_1$. Возможность использования в ICP-AES добавок, в десятки раз превышающих начальное содержание, позволяет с большей надежностью оценить параметры градуировочной зависимости и получить более достоверные результаты анализа.

Оптимизация условий возбуждения и транспортировки пробы

Как правило, в ICP-AES критерием для выбора оптимальных условий измерений является отношение сигнала к фону. С одной стороны, при увеличении отношения сигнал/фон уменьшается случайная погрешность определений, а с другой – снижаются пределы обнаружения элементов. Известное выражение для предела обнаружения,

$$C_{\min} = \frac{3s}{b},$$

где \mathbf{s} – стандартное отклонение сигнала фона; b – коэффициент чувствительности, представим в виде

$$C_{\min} = \frac{3S_{r(b)} \cdot C_a}{I_a/I_b}, \quad (6)$$

где $S_{r(b)}$ – относительное стандартное отклонение сигнала фона; I_a – сигнал анализа при концентрации C_a ; I_b – сигнал фона.

Отсюда видно, что предел обнаружения обратно пропорционален отношению сигнал/фон. Согласно [5], основными компонентами шума фонового сигнала являются флюктуационный шум источника света (фликкер-шум), дробовой шум, обусловленный дискретностью процесса эмиссии фотоэлектронов, и собственный шум детектора:

$$S_{r(b)} = (\alpha^2 + g\beta/I_b + \gamma/I_b)^{1/2}, \quad (7)$$

где α – коэффициент фликкер-шума; β – коэффициент дробового шума; g – коэффициент усиления ФЭУ; γ – коэффициент собственного шума ФЭУ (как правило, он достаточно мал, и в первом приближении можно считать, что $\gamma=0$).

Таким образом, из выражений (6) и (7) следует, что для снижения пределов обнаружения необходимо уменьшать фликкер-шум, т.е. повышать стабильность источника возбуждения, повышать фон и отношение сигнал/фон. Последние два требования противоречат друг другу, однако, влияние отношения сигнал/фон на предел обнаружения часто оказывается более существенным, чем влияние фона.

Экспериментальная часть

В работе использовали сканирующий атомно-эмиссионный спектрометр с индукционной плазмой **TRACE SCAN Advantage**, производитель **Thermo Jarrell Ash**, США. Спектрометр имеет аксиальное расположение горелки, высокочастотный генератор (27 МГц) с максимальной рабочей мощностью 1350 Вт, монохроматор Эберта с двумя областями – 2400 штр/мм и 1200 штр/мм и два ФЭУ. Скорость подачи раствора была равна 1,85 мл/мин. Давление несущего потока газа варьировали в пределах 26–38 psi (1 psi=0.0014 кг/м²)[†] с шагом 2 psi, а мощность плазмы – в пределах 750–1350 Вт с шагом 200 Вт. Для измерений использовали распылитель Бюргенера, предназначенный для высокосолевых растворов.

Кристаллы KDP растворяли в дважды перегнанной воде. Для исследования влияния основы KDP на аналитические сигналы микропримесей использовали 3 серии модельных водных растворов: 1) растворы KCl, содержащие 1, 2, 5 и 6 мас. % K; 2) растворы H₃PO₄, содержащие 1, 2, 5 и 6 мас. % кислоты; 3) растворы K₂HPO₄, содержащие 1, 2, 5 и 6 мас. % соли. Все растворы содержали также по 10 мг/л Al, Ca, Cu, Ni, Pb.

5 %-ные растворы CZT готовили растворением кристаллов в концентрированной азотной кислоте до образования оксида теллура (IV), а затем добавляли концентрированную HCl до растворения осадка.

Результаты и обсуждение

Было исследовано влияние компонентов матрицы монокристаллов KDP на аналитические сигналы Al, Ca, Cu, Ni, Pb. Присутствующий в системе калий относится к так называемым легкоионизируемым элементам. В отличие от действия кислот, вызывающих депрессионное воздействие на аналитические сигналы [6], в присутствии легкоионизируемых элементов могут наблюдаться как подавляющие, так и усиливающие эффекты [7]. Ранее влияние легкоионизируемых элементов изучалось для спектрометров с радиальным расположением горелки, где эти эффекты проявляются довольно сильно.

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации K в растворе приводит к снижению сигналов Ni и повышению сигналов Ca, тогда как сигналы остальных элементов существенно не изменяются.

[†] Единицы американского стандарта, используемые на датчиках спектрометра и в программном обеспечении.

Аналогичный вид зависимости, хотя и менее ярко выраженный, наблюдается и для фосфат-ионов (рис.3). При изменении концентрации KDP (рис.4) от 1 до 2 мас. % сигналы Al, Ca, Cu и Pb падают, а при дальнейшем увеличении концентрации KDP практически не изменяются. Сигнал Ni снижается на ~ 20 %. Таким образом, в KDP наблюдается нивелирование усиливающего эффекта K на сигнал Ca.

По некоторым литературным данным такого рода эффекты могут иметь не только термическую природу [5]. Возможно, они связаны с изменением физических свойств растворов, а, следовательно, с процессами, происходящими на стадиях формирования и транспорта аэрозоля в плазму.

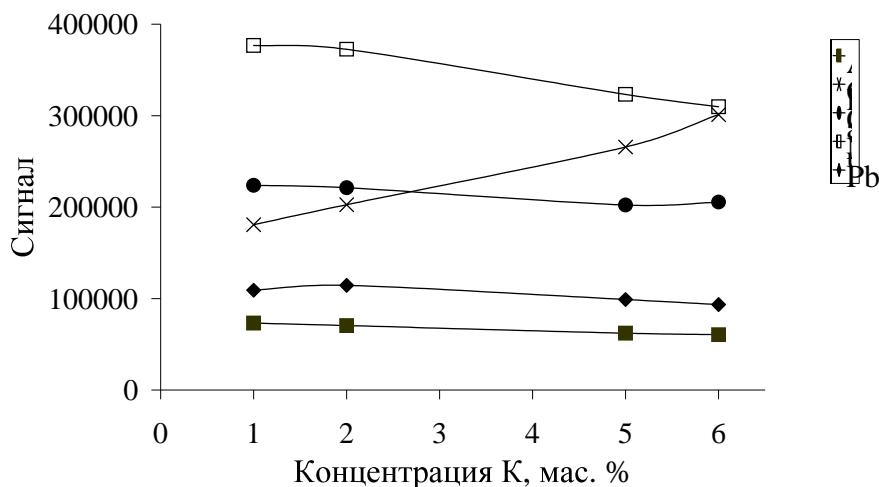


Рис.2. Влияние концентрации K^+ на аналитические сигналы Al, Ca, Cu, Ni и Pb.

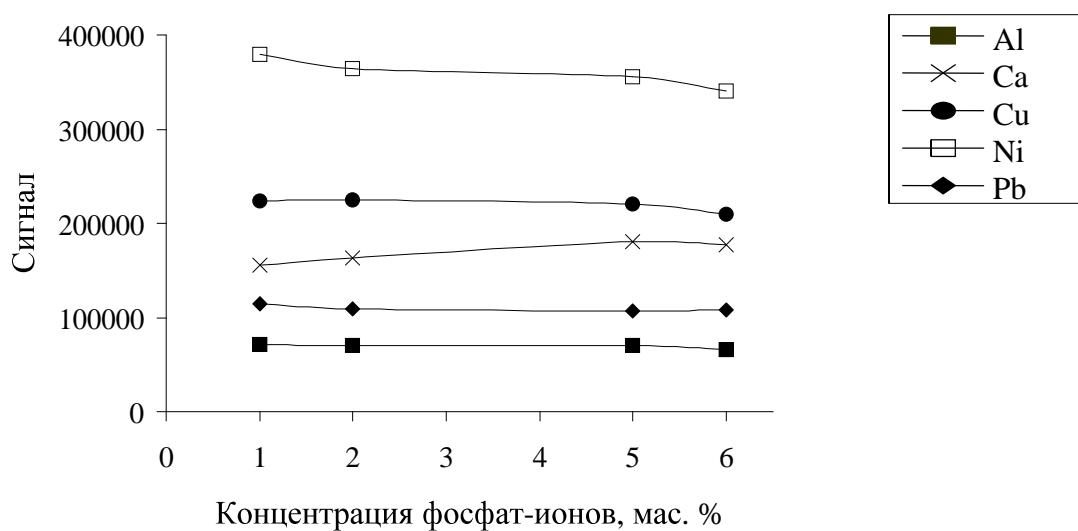


Рис.3. Влияние концентрации фосфат-ионов на аналитические сигналы Al, Ca, Cu, Ni и Pb.

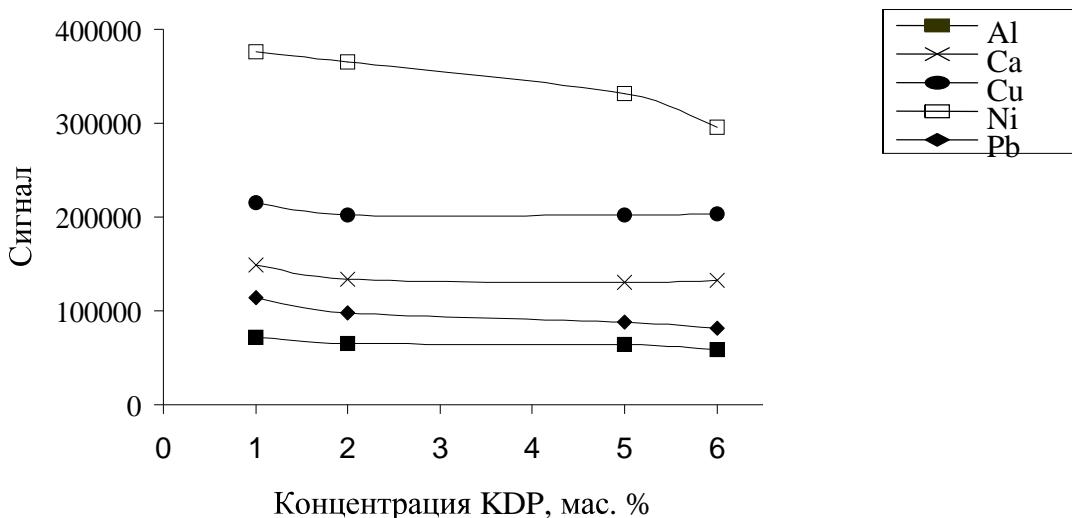


Рис.4. Влияние концентрации KDP на аналитические сигналы Al, Ca, Cu, Ni и Pb.

Несущественное падение сигналов **Ca**, **Al**, **Cu**, **Ni** и **Pb** при увеличении концентрации **KDP** приводит к естественному заключению: проводить определение микропримесей следует из растворов с максимально возможным содержанием основы. Экспериментально установлено, что оптимальным является раствор, содержащий 5 мас. % **KDP**, т.к. при более высоких концентрациях происходит быстрое блокирование инжекторной трубы горелки солями. Эта рекомендация справедлива и по отношению к **CZT**.

Основными параметрами, определяющими значение аналитических сигналов и сигналов фона, являются мощность плазмы, давление несущего потока газа и скорость подачи раствора в распылитель. Была изучена зависимость величины отношения сигнал/фон для микропримесей **Al**, **Ca**, **Cu**, **Ni**, **Pb**, **Fe**, **Si**, **Mg**, **Cr**, **Ba**, **Mn** от мощности плазмы и давления несущего потока газа при фиксированной скорости подачи раствора в распылитель. Найденные оптимальные условия измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия измерений и некоторые метрологические характеристики определения примесей в **KDP**

Эле- мент	Линия	Условия возбуждения		Нижняя гра- ница опре- деляемых содер- жаний, мас. %	s_r (содержа- ние элемента - $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %)
		Мощность плазмы, Вт	Давление не- сущего потока газа, psi		
Al	396.152	1150	32	$5 \cdot 10^{-5}$	0.04
Ca	393.366	1150	30	$1 \cdot 10^{-5}$	0.02
Cu	324.754	1350	32	$1 \cdot 10^{-5}$	0.03
Ni	231.604	1350	32	$1 \cdot 10^{-5}$	0.02
Pb	220.353	1150	30	$1 \cdot 10^{-4}$	0.1
Mg	279.553	1350	30	$5 \cdot 10^{-6}$	0.02
Ba	493.409	1150	30	$5 \cdot 10^{-6}$	0.01
Mn	257.610	1150	30	$1 \cdot 10^{-5}$	0.02
Fe	259.940	1350	30	$1 \cdot 10^{-5}$	0.03
Cr	283.258	1150	32	$5 \cdot 10^{-5}$	0.03
Si	212.412	950	30	$5 \cdot 10^{-5}$	0.04

Из таблицы видно, что, за исключением свинца, нижняя граница определяемых содержаний всех элементов находится на уровне 10^{-6} - 10^{-5} мас.%, а случайная погрешность определений не превышает 10 отн.%.

Зависимость случайной погрешности определения начального содержания аналита при использовании МСД от значений добавок изучали на примере монокристаллов CZT. Кристаллы CdZnTe, выращенные методом Бриджмена [2], содержат примеси металлов на уровне 10^{-5} - 10^{-4} мас. %, т.е. на уровне, близком к нижней границе определяемых содержаний при использовании ICP-AES. Исследованный объект содержал $5 \cdot 10^{-5}$ мас. % Mg, Ca и $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % Cu, Fe и Ti. Сравнение традиционного подхода, используемого в атомно-эмиссионной спектрометрии (когда добавка элемента сравнима с его начальным содержанием в пробе), и подхода с использованием «больших» добавок, подтвердило преимущество последнего (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения содержания микропримесей в системе CdZnTe с использованием МСД ($n=10$; $P=0,95$)

Элемент	Используемые добавки, мас. %	Найдено, мас. %
Mg	$5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$
Ca	$5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$	$(4.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$	$(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$	$(9.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$
	$2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
	$1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$	$(9.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$	$(9.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$
	$2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$	$(9.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
	$1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$	$(9.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
Ti	$1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$	$(1.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-4}$
	$2 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$
	$1 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$	$(9.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$

Как видно из табл. 2, при использовании второй серии добавок для Mg и Ca удалось в два раза снизить случайную погрешность определения этих элементов. Для Cu, Fe и Ti использование второй серии добавок также позволяет снизить случайную погрешность анализа. Следует обратить внимание на то, что при использовании третьей серии добавок, для этих элементов становится заметным вклад систематической погрешности в общую погрешность определения. Дело в том, что формула (5) справедлива только при постоянных параметрах работы системы регистрации. Измерение больших содержаний элементов проводят при пониженном напряжении питания ФЭУ. Это приводит к тому, что регистрация малых содержаний аналита (его начального содержания) производится с большой погрешностью, а в ряде случаев пик элемента вообще не обнаруживается. Таким образом, на практике оптимальное значение добавки должно определяться на условии компромисса между уравнением (5) и параметрами работы ФЭУ.

Выводы

1. Теоретически обоснованы условия оптимизации измерений и минимизации погрешности определения элементов методом стандартных добавок при помощи ICP-AES.
2. Изучено влияние концентраций элементов основы KDP: калия и фосфат-ионов на аналитические сигналы Al, Ca, Cu, Ni, Pb. Установлено, что с увеличением концентрации K аналитический сигнал Ca возрастает, но в присутствии KDP наблюдается нивелирование усиливающего эффекта K.
3. Показано, что благодаря широкому диапазону линейности градуировочной зависимости в ICP-AES, при использовании метода стандартных добавок можно минимизировать погрешность определения начального содержания элемента. На примере системы CdZnTe изучена зависимость случайной погрешности определения начальных содержаний элементов при использовании МСД от значений добавок.

Литература

1. Пахомов В.И., Сильницкая Г.Б. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1971. 7. 7. С.1196 – 1199.
2. Doty F.P., Butler J.F., Schetzina J.F., Bowers K.A.. J.Vac Sci.Technol. 1992. V.10. 4. P. 1418
3. Бредихин И.В., Ершов В.П., Королихин В.В., Лизякина В.Н. Влияние примесей на кинетику роста кристалла KDP. Кристаллография. 1987. 32. 1. С. 214-219.
4. Шараф М.А., Иллмэн Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989. 272 с.
5. Gunter W., Visser K., Zeeman P.B. Spectrochim. Acta. B. 1985.40. 4. P. 617-629.
6. Чудинов Э.Г., Варванина Г.В. Журн. аналит. химии. 1989. 44. 5. С. 814-826.
7. Kornblum G.R., De Galan L. Spectrochim. Acta. B. 1977. 32. 7. P. 455-478.

Поступила в редакцию 2 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). K.N. Belikov, L.I. Mikhailova, N.I. Shevtsov, A.B. Blank. Some peculiarities of trace elements determination in inorganic materials by ICP-AES.

Using potassium dihydrogen phosphate and cadmium-zinc telluride single crystals as examples, some ways of optimization of measurements which allow to decrease the detection limits, to improve the repeatability and accuracy in atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma are described. Some peculiarities of standard additions method applied to ICP-AES are discussed.