

# КИСЛОТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**В.Т. Суриков**

*Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620041, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 2 декабря 2008 г.

Рассмотрены химия и технология кислотного растворения кремния и некоторых его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а также способ устранения матричных спектральных помех путем удаления кремния из растворов.

Показано устройство наиболее известных современных и предшествующих (разработанных для других аналитических методов) нагреваемых аппаратов для кислотного парофазного разложения образцов под давлением или с выпуском летучих продуктов наружу, выявлены их достоинства и недостатки.

**Ключевые слова:** метод ИСП-МС, кремний и его соединения, кислотное разложение, помехи, автоклав

**Суриков Владимир Трофимович** – старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

**Область научных интересов:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

**Автор и соавтор 230 научных публикаций, 1 монографии, 4 изобретений.**

## Предисловие

Определение чистоты кремния и некоторых его соединений (кварц, карбид кремния, нитрид кремния, силикагель и др.) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ИСП-МС) с пневматическим аэрозольно-жидкостным питанием источника ионов [1] начинается с нахождения условий растворения проб, обеспечивающих минимальный уровень осложнения аналитической процедуры «холостым» загрязнением, а также матричными спектральными и прочими помехами. В ИСП-МС это связано с высокой чувствительностью метода, ограничением пропускной способности плазменно-экстрагирующего интерфейса и солевой концентрации растворов, образованием и составом мешающих ионов. Исходя из этого, предпочтение было отдано кислотному растворению образцов (вместо традиционного щелочного). Для его практического применения необходимо и полезно предварительное рассмотрение и использование соответствующих литературных данных, краткая сводка которых приведена ниже.

## Спектральные помехи

Применение указанного метода анализа для установления чистоты обсуждаемых объектов сопряжено с возможными спектральными помехами, производными от изотопов кремния, молекул окружающей среды и используемых растворителей. Эти помехи, совпадающие с аналитами по массе, установленные для обычного (природного) трех-изотопного кремния, свободного от изобаров, рассмотрены в [2-7].

Кроме того, возможно наложение уширенного матричного пика  $^{28}\text{Si}^+$  на  $^{27}\text{Al}^+$ . Опасность

перечисленных наложений наиболее вероятно при использовании квадрупольных (наиболее распространенных) масс-спектрометров.

В случае анализа соединений кремния с другими элементами (сиалон, борид, различные стекла, силициды, соли мета- и ортосиликатной, а также кремнефтористоводородной кислот), как и при использовании щелочных плавленей для вскрытия образцов, необходимо дополнительное рассмотрение возможности появления новых мешающих полиатомных и других ионов, имеющих одинаковые массы с аналитами.

Еще одним источником спектральных помех на основе кремния могут быть распылитель, аэрозольная камера и плазменная горелка, изготовленные из кремний-содержащих материалов и используемые при анализе растворов, содержащих фтористоводородную кислоту. Контактное взаимодействие этой кислоты с данными изделиями постепенно разрушает их внутреннюю поверхность (особенно у деталей раскаленной горелки) и обогащает анализируемый аэрозоль кремнием. Для минимизации этой проблемы указанные изделия должны быть выполнены из материалов, стойких к агрессивному действию HF.

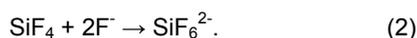
## Кислотное растворение образцов

Условия кислотного (жидкостного или парофазного) вскрытия и растворения обсуждаемых образцов, представляющие интерес и отвечающие требованиям ИСП-МС и родственных методов, исследованы и описаны для кремния [8-19], его оксида (кварца) [4, 9, 10-14, 20-31], нитрида [4, 32-34] и карбида [5-7, 33, 35-37]. Там же приведены типичные значения концентраций примесей в проанализированных объектах различного происхождения и чистоты.

Вскрытие (разложение) образцов, выполняемое в минимальном количестве кислотного (простого или смешанного) растворителя, при определенных условиях обеспечивает перевод образцов в состояние, пригодное для их последующего легкого растворения и разбавления до требуемого объема в слабокислой очищенной воде. Главным компонентом разлагающих смесей здесь является фтороводородная (плавиковая) кислота. Химическую инертность элементарного кремния к этой кислоте преодолевают его одновременным поверхностным окислением азотной кислотой. При этом, согласно [8], происходит следующая реакция:



Это обычная реакция, выполняемая между твердофазным образцом и избытком жидкой смеси HF + HNO<sub>3</sub> в открытом, химически стойком сосуде (изготовленном из стеклоглерида, тефлона или платины), сохраняет значительное количество кремния в получаемом растворе в форме H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [8, 38]. Вероятно этому способствует и свойство воды жадно поглощать SiF<sub>4</sub> (265 объемов этого газа в 1 объеме воды) [39], а также способность тетрафторида кремния присоединять дополнительные ионы фтора с образованием комплексных фторосиликатных ионов, устойчивых в водном растворе, например [40]:



Утверждают также об отсутствии потерь кремния при растворении Si-содержащих образцов данной смесью в закрытом нагреваемом однокамерном автоклаве при повышенном внутреннем давлении [41].

Жидкостное открытое разложение кварца в HF происходит медленно (до 6 ч на 100 мг при комнатной температуре) и не обеспечивает полного освобождения получаемых растворов от кремния, поэтому применяется редко [24, 27, 31]. Скорость процесса при этом зависит от температуры, степени измельчения и происхождения образцов. Ультразвуковое воздействие на реакционную среду [24] существенно ускоряет разрушающее действие этой кислоты, даже при ее разбавлении.

Описано жидкостное «полузакрытое» растворение кварца (2 г) в разбавленной смеси HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (20 + 0,05 + 1 + 10 мл, соответственно) в тефлоновых колбах с одновременным принудительным откачиванием (мембранным насосом) и поглощением летучих выделений содовым раствором. Образцы перемешивали в этой смеси 20 ч при комнатной температуре и 1 ч при 75 °С. Донные остатки из колб высушивали при 200 °С с использованием слабого вакуумирования и растворяли в 4 мл смеси (1:1) азотной и хлороводородной кислот. Эти растворы снова высушивали с последующим окончательным растворением остатков для анализа. Данная процедура обеспечивала практически полное удаление кремния из анализируемых растворов [20].

Эффективное открытое вскрытие оксида кремния в конденсированной ортофосфорной кислоте с образованием водорастворимой, способной к полимеризации кремнефосфорной кислоты H<sub>2</sub>SiP<sub>2</sub>O<sub>8</sub> по реакции



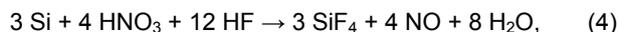
описано в [15, 25]. Однако применение ортофосфорной, а также серной кислоты в ИСП-МС характеризуется их неполной деструкцией в электроразрядной плазме источника ионов, что чревато постепенным химическим разрушением поверхности конусов плазмо-вакуумного интерфейса и линз ионной оптики [9].

Невозможным является открытое кислотное растворение (даже с применением смеси HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) карбида кремния и сиалона (оксинитрида кремния-алюминия) из-за их очень высокой химической прочности [33].

Сведений о жидкостном кислотном растворении открытым способом других, менее стойких соединений кремния мало. В любом случае масс-спектральный анализ их растворов без предварительного удаления кремния не свободен от наличия и влияния матричных неспектральных (например, осаждения SiO<sub>2</sub> в отверстиях плазмо-экстрагирующего интерфейса [26]) и спектральных помех, а также требует высокой чистоты растворителей. Особенности других способов кислотного разложения кремния и некоторых его соединений рассмотрены ниже.

## Закрытое парофазное разложение образцов

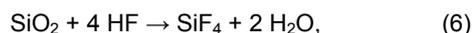
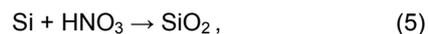
Более прогрессивным является способ разложения кремния с избавлением анализируемых растворов от его присутствия и, следовательно, от соответствующих помех при выполнении измерений. Для этого используют реакцию



осуществляемую в закрытых двухкамерных автоклавах (рис. 1 и 2) под давлением при микроволновым нагревании с отдельным размещением образцов и главных растворяющих компонентов. При этом анализируемые порции кремния предварительно смачивают азотной кислотой в большей [8] или меньшей степени [9, 32], а затем нагревают и обрабатывают паром фтористоводородной кислоты.

Второй автоклав отличается от предыдущего использованием в качестве главного реагента пара смеси азотной и фтористоводородной кислот (размещаемой на дне наружного стакана), формой внутреннего стакана и наличием подставки для него. Уменьшение количества азотной кислоты для предварительного смачивания образцов во втором способе [9] соответственно снижает их «холостое» загрязнение.

Последовательность промежуточных реакций, происходящих в каждом из этих устройств, такова [9]:



Реакция (5) идет на дне внутреннего стакана автоклава. Там же происходит взаимодействие пара фтористоводородной кислоты (поступающего из наружного стакана) с окисленным кремнием (реакция 6). Образование газообразного тетрафорида кремния, согласно реакциям (4) и (6), происходит благодаря дефициту HF в реакционной среде внутреннего стакана по сравнению с открытым (реакция (1)) способом.

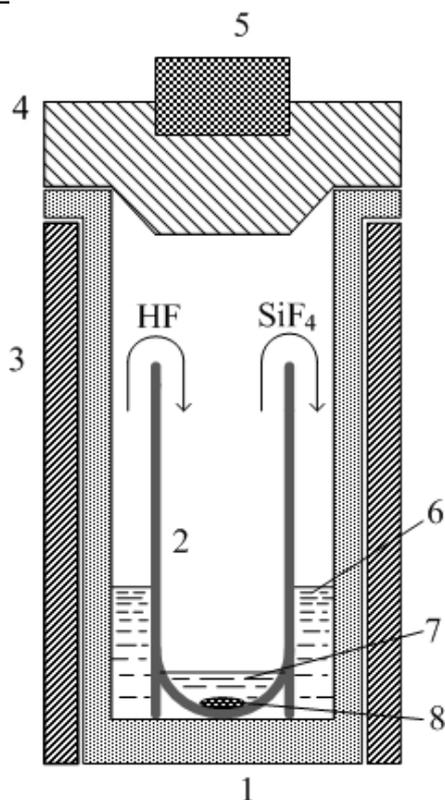


Рис. 1. Схема двухкамерного автоклава для разложения образцов паром HF при температуре до 240 °С [8]: 1 - наружный тefлоновый стакан; 2 - внутренний тefлоновый стакан (контейнер); 3 - защитный корпус; 4 - крышка; 5 - аварийный клапан избыточного давления; 6 - концентрированная фтороводородная кислота (10 мл); 7 - концентрированная азотная кислота высокой чистоты (5 мл); 8 - измельченный образец. Стрелками показаны направления движения пара HF и газа SiF<sub>4</sub> в нагретом автоклаве. Расход времени для образца массой 0,5 г составлял немного более 60 мин.

Вылетающий из внутреннего стакана автоклава газообразный тетрафторид кремния поглощается водным [8] или азотнокислым [9] раствором фтористоводородной кислоты на дне наружного стакана с образованием нелетучей кремнефтористоводородной кислоты, согласно реакции (7).

Для анализа используют содержимое внутреннего стакана (упаренное, при необходимости, для понижения кислотности до приемлемого уровня), разбавленное очищенной водой до заданного объема. Двухкамерный автоклав оказался пригодным также для успешного парофазного разложения кварца [9] и нитрида кремния [32]. Случай кварца отличался повышенной долей HF в испаряемой смеси кислот и отсутствием необходимости предварительного смачивания измельченного образца азотной кислотой [9]. Однако нитрид кремния в этих условиях не поддавался полному разложению даже при его смачивании (до 5 мл) азотной кислотой.

Проблема была решена предварительным смачиванием измельченного образца менее летучей серной кислотой (0,5 мл). При этом испаряемая смесь

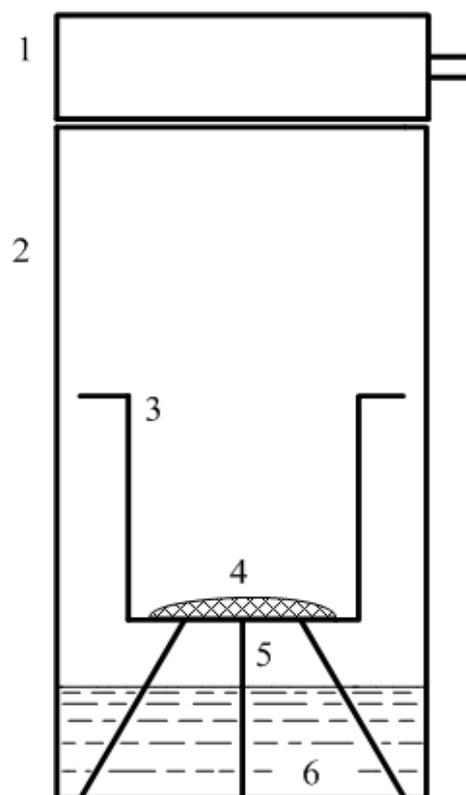


Рис. 2. Схема двухкамерного автоклава для разложения образцов паром смеси HF и HNO<sub>3</sub> (2:1 для Si и 5:1 для SiO<sub>2</sub>) [9]: 1 - крышка; 2 - наружный тefлоновый стакан; 3 - внутренний тefлоновый стакан; 4 - измельченный образец, смоченный азотной кислотой (2 мл); 5 - тefлоновая подставка (тренога); 6 - смесь азотной и фтороводородной кислот. Использовали микроволновую систему СЕМ (США) с мощностью нагревателя 600 Вт, обеспечивающей внутреннее давление 413 кПа. Расход времени составлял 2 часа на образец массой 0,2-0,5 г.

кислот имела состав HF + HNO<sub>3</sub> (2:1) [32]. Окисление образца происходило по реакции



Завершение процесса соответствовало реакции (6).

Историческим предшественником автоклавов [8, 9] можно считать аппарат, разработанный в 1975 г. (рис. 3) [42].

Закрытое разложение кварцевых образцов массой 1 г (предварительно измельченных и смоченных 0,2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) паром HF с их нагреванием на водяной бане (90 °С), т.е. в «мягком» режиме, описано в [21, 22]. Для повышения производительности этого длительного (7-8 час) процесса предложен простой аппарат (рис. 4) с увеличенным до 21 количеством внутренних контейнеров (пробирок емкостью 22 мл).

После разложения образцов открытые пробирки нагревали до 100 °С для испарения остатков SiF<sub>4</sub> из содержимого с последующим его растворением для анализа.

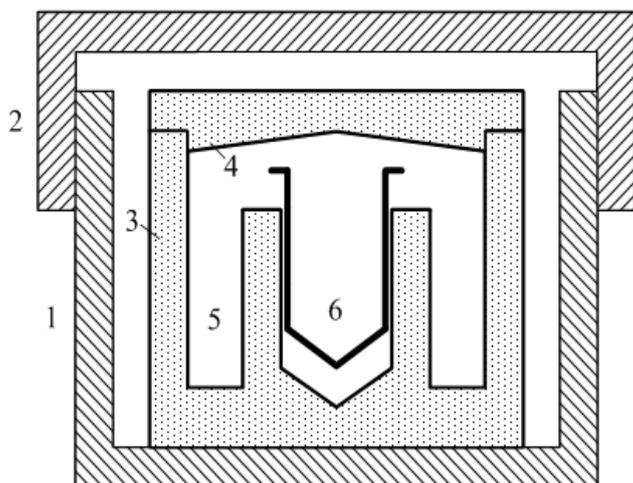


Рис. 3. Схема автоклава для парофазного разложения образцов при температуре до 250 °С [42]: 1- защитный стальной корпус; 2 – съемная стальная крышка корпуса; 3 - тefлоновая камера; 4 – тefлоновая крышка камеры, 5 – кольцевая полость для размещения испаряемого реагента (HF или HF + HNO<sub>3</sub>); 6 – тefлоновая пробирка для образца.

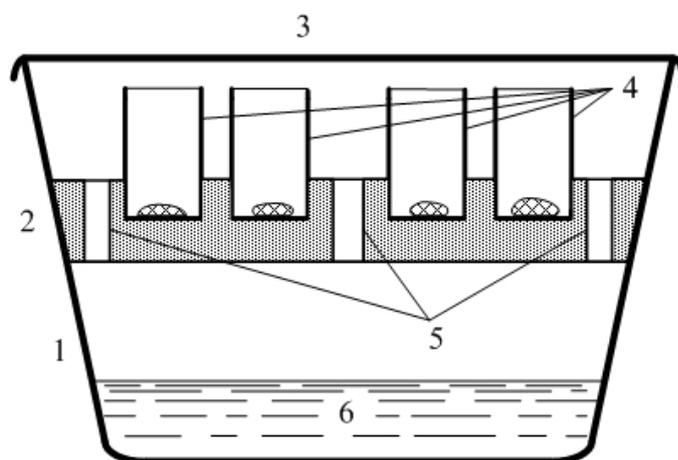


Рис. 4. Схема аппарата для разложения кварца паром HF с использованием нагрева водяной баней [21, 22]: 1 – полипропиленовый сосуд емкостью 5 л; 2 – полипропиленовый держатель пробирок; 3 – крышка; 4 – фторопластовые пробирки (виалы) с образцами на дне; 5 – отверстия в держателе 2 для прохода кислотного пара; 6 – фтороводородная кислота.

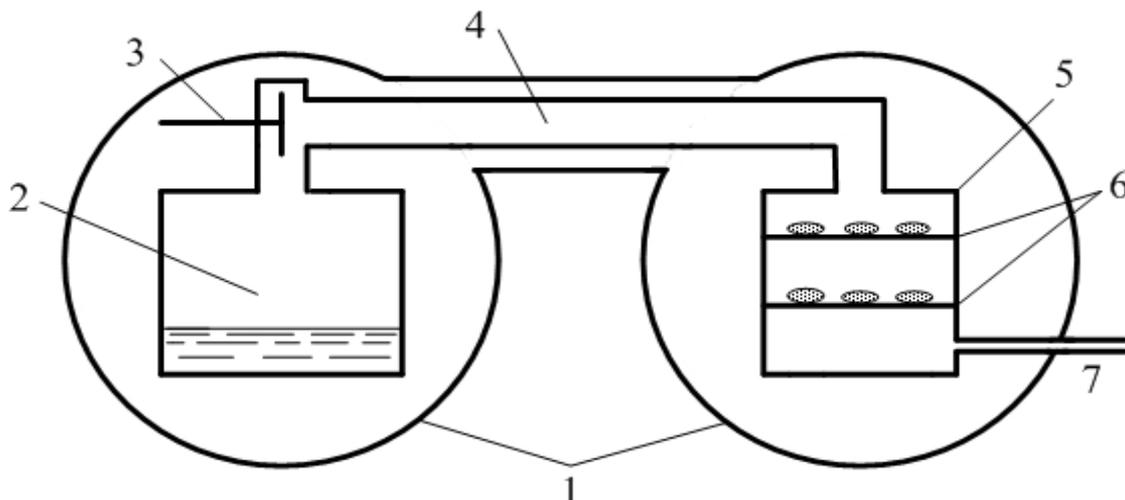


Рис. 5. Схема двухсекционного аппарата для парофазного потокового разложения образцов с выходом наружу летучих продуктов [16, 38]: 1 - нагреватели; 2 – камера, заполненная внизу смесь фтороводородной и азотной кислот; 3 – подвижная внутренняя пробка; 4 - паропровод; 5 – камера для образцов; 6 – съемные решетки с образцами; 7 – канал для выхода летучих продуктов. Все внутренние компоненты аппарата изготовлены из тefлона и являются разборными. Индивидуальными подложками для образцов могут служить отрезки тонкой тefлоновой пленки.

### Разложение образцов потоком кислотного пара в аппаратах с выпуском летучих продуктов наружу

Другая технология парофазного разложения кремниевых образцов в полузакрытой камере, снабженной каналом для естественного выпуска летучих продуктов наружу, получила известность задолго до появления метода ИСП-МС. Соответствующая аппаратура, представляющая сегодня исторический интерес, была разработана в 1961-63 [16, 17, 28] и 1973 [29] гг. (рис. 5, 6 и 7).

Процесс в двухсекционном аппарате (рис. 5) проводят при температурах 105-110 °С в кислотной камере и 160-200 °С в камере образцов. Пропускаемость системы для кислотного пара к образцам, а также для летучих продуктов к выходному каналу 7, обеспечивают паропровод 4 и отверстия в решетках 6. Скорость выхода

SiF<sub>4</sub> и испаряющихся кислот из аппарата регулируют изменением внутреннего диаметра канала 7. После прекращения выделения оттуда визуально наблюдаемого белого газа SiF<sub>4</sub> прекращают нагрев кислотной камеры и отключают ее от паропровода пробкой 3. Нагрев камеры образцов и паропровода продолжают для удаления остатков кислотных паров и белых внутренних налетов. Затем охлаждают аппарат, извлекают остатки образцов и растворяют их для анализа. Показана возможность удаления тefлоновых пленочных подложек термическим разрушением при 550 °С [18]. Расход времени для образца кремния массой 0,5 г составляет 5-7 час. Принципиальным отличием этого способа от предыдущих является отсутствие высокого давления в реакционной зоне и потоковое воздействие разлагающего пара на образец.

Следующая модель подобного аппарата с тремя секциями описана в [28] (рис. 6).

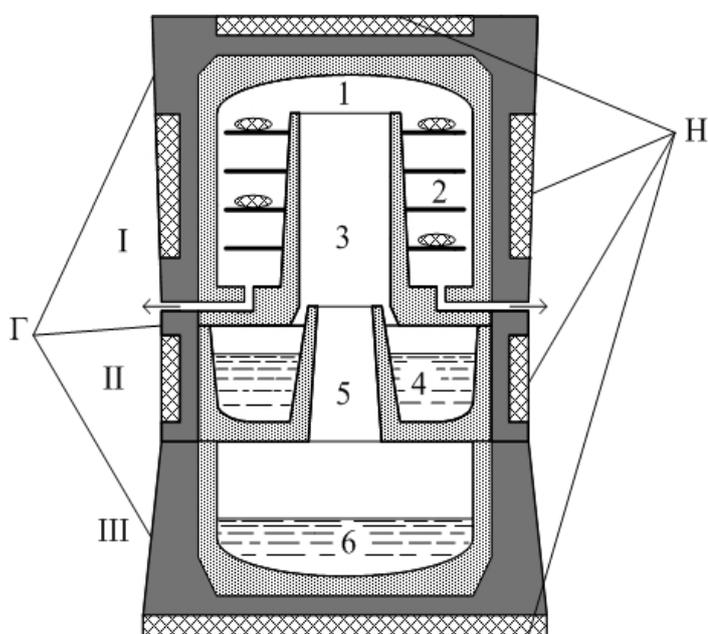


Рис. 6. Схема трехсекционного разборного аппарата для парофазного потокового разложения образцов с выходом наружу летучих продуктов и отдельными камерами для испаряемых кислот [28]: I – секция разложения образцов; II – секция испарения азотной кислоты; III – секция испарения фтористоводородной кислоты; Г – корпусные графитовые детали; Н – нагреватели; 1 – тefлоновая цилиндрическая камера со съёмными дисковыми полиарусными решетками 2 для размещения образцов, центральным каналом 3 для пропускания кислотного пара и нижними каналами (показаны стрелками) для выхода летучих продуктов; 4 – тefлоновая цилиндрическая емкость для азотной кислоты с центральным каналом 5 для пропускания пара из нижележащей секции; 6 – тefлоновая емкость для фтороводородной кислоты. Образцы размещают на решетках с использованием подложек из тонкой тefлоновой пленки. Каждая секция снабжена термопарой (на рисунке не показано).

Рабочие температуры этого аппарата составляют: 105-110 °С в кислотных емкостях и 160-180 °С в камере образцов. Секцию II используют только при разложении кремния. При разложении кварца ее убирают.

Закрытое травление потоком пара HF с одновременным удалением образующихся летучих продуктов в более простом аппарате применяли для смывания пленок SiO<sub>2</sub> (150 °С) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (180 °С) с поверхности кремниевых пластин для последующего анализа [4]. В скобках указаны температуры нагрева соответствующих образцов.

Важными достоинствами парофазного способа вскрытия (как закрытого, так и с выпуском наружу летучих продуктов) является эффективное освобождение анализируемых объектов от кремния перед анализом, существенное обогащение определяемых примесей за счет увеличения разлагаемой массы образцов, а также снижение требований к степени чистоты испаряемых кислот, благодаря отсутствию их прямого контакта с образцами. Напротив, чистота кислот, смачивающих образцы перед вскрытием, должна быть высокой. Недостатком данного способа вскрытия является длительность его осуществления.

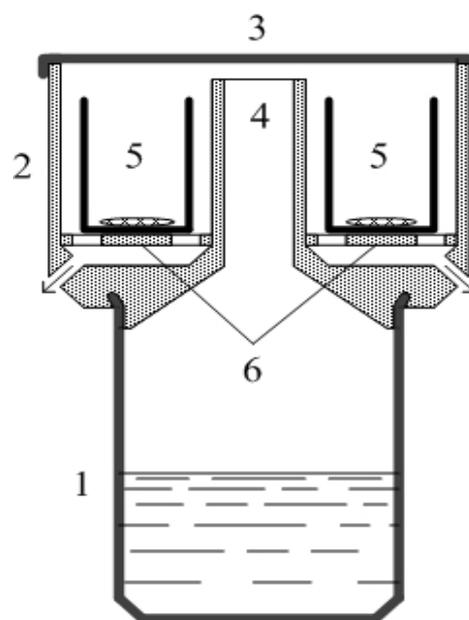


Рис. 7. Схема тefлонового аппарата для парофазного потокового разложения образцов с выпуском наружу летучих продуктов [29]: 1 – резервуар для испаряемого реагента (HF); 2 – цилиндрическая реакционная камера; 3 – герметизирующая крышка; 4 – центральный канал для пропускания кислотных паров в камеру 2; 5 – 50-мл контейнеры с образцами на дне, расположенные по окружности; 6 – съемная дисковая решетка с отверстиями, предназначенная для размещения контейнеров и прохода летучих продуктов. Стрелками показаны каналы для выхода летучих продуктов.

### Кислотное автоклавное вскрытие образцов с повышенной химической стойкостью

Жидкостное разложение кварца и нитрида кремния успешно осуществляют в однокамерном автоклаве в смеси кислот HF + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Иногда для этого используют смеси кислот HF + HCl [33, 38] или HF + HClO<sub>4</sub> [38].

Ситуация осложняется при анализе самых прочных соединений кремния. Согласно [33], карбид кремния и силон не поддаются разложению, даже при использовании автоклава с микроволновым нагреванием. Однако в других источниках показано, что жидкостное автоклавное растворение SiC возможно при повышенных давлении и температуре в смесях HF + HNO<sub>3</sub> [36], HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HF [35], HCl + HNO<sub>3</sub> + HF [35] и HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF [5, 6, 35]. Первая смесь требовала нагревания до 230 °С и 20 часов выдержки для образца массой 1 г. Третья смесь оказалась наиболее эффективной, однако и ее применение требовало нагревания до температуры не менее 240-250 °С и расхода времени до 8-20 час для образца массой 0,25 г [5, 6, 35]. Для ускорения процесса повышали температуру образца до 400 °С и использовали платиновый контейнер [7].

Как видно, состояние возможностей разложения высокопрочных соединений кремния пока оставляют желать лучшего из-за длительности процесса, необходимости применения повышенной температуры и дорогостоящих материалов.

В любом случае автоклавное жидкостное разложение образцов соединений кремния требует высокой чистоты используемых кислот.

## Удаление кремния из продуктов разложения образцов

Продукты жидкостного кислотного (с участием HF) вскрытия образцов, полученные открытым или закрытым (автоклавным) способами, обычно содержат существенные количества кремния в форме  $H_2SiF_6$  (см. реакции (1) и (6)). Для избавления этих продуктов от кремния их смешивают с минимальным количеством серной кислоты, добавляемой к образцу до или после его вскрытия, и подвергают термическому испарению при температурах до 400 °С [6, 7]. При этом происходит разложение нестойкой кремнефтористой кислоты согласно реакции



с получением газообразного тетрафорида кремния, улетающего из разлагаемых остатков в окружающую среду. Успешному выполнению этого процесса способствует также одновременное дегидратирующее действие серной кислоты [15]. Исследование зависимости ослабления интенсивности спектральных помех, создаваемых кремнием и серной кислотой, от температуры и времени нагревания остатков разложения образцов SiC показало, что полное исчезновение этих помех происходит при 350 °С за 45 мин [7].

Применение для вышеозначенной цели вместо серной других кислот (хлорной, азотной [43]) является менее эффективным [38].

Радикальным путем избавления от кремниевых спектральных помех является применение масс-спектрометров высокого разрешения (магнито-секторных) [7, 37], но они слишком дороги для массового применения. Представляет интерес также ожидаемая разработка химических и физических (столкновительных) процессов в анализируемой ионной среде для изменения массы мешающих кремний-содержащих ионов с целью перемещения их в другую область спектра, свободную от аналитов. Речь идет о технологиях DRC и CCT, реализуемых на современных квадрупольных приборах.

## Собственный опыт

Анализ выполняли с помощью квадрупольного масс-спектрометра Spectromass 2000 (Spectro Anal. Instr. GmbH, Германия, 1998) [13, 14, 44]. Объектами анализа были кремний, кварц, силикагель и хлорид кремния. Измельченные образцы (кроме кварца) разлагали в открытом стеклоглеродном тигле в минимальном количестве смеси фтороводородной и азотной кислот. Кварц разлагали в конденсированной фосфорной кислоте [25] в открытом стеклоглеродном тигле или в плавиковой кислоте в тефлоновом стакане с помощью однокамерного автоклава Autoclave-3 (Perkin-Elmer, США) при температуре последнего 150-160 °С. Все кислоты имели квалификацию ОСЧ.

Жидкий четыреххлористый кремний (плотность ~ 1,5 г/мл) отбирали для анализа пипеточным минидозатором с полимерным наконечником. Продукты разложения растворяли и разбавляли бидистиллированной водой до получения концентрации образцов 0,1 г/л. При анализе таких растворов было обнаружено, что уровень большинства спектральных помех оказался относительно низким. Главные проблемы имели место при определении кальция и алюминия. Наличие у кальция шести естественных изотопов позволило выбрать один из них, наиболее свободный от спектральных наложений –  $^{43}Ca$ . У моноизотопного алюминия подобной возможности нет.

Проблему решили добавлением 0,1 мл серной кислоты к образцу до или после его разложения в смеси HF +  $HNO_3$  или в HF с последующим выпариванием содержимого тигля почти досуха на электроплитке. Это обеспечивало испарение образующегося при этом  $SiF_4$ , а также плавиковой и азотной кислот. Остаток растворяли в 1 % азотной кислоте и анализировали. Аналогичным образом получали и использовали «холостой» раствор. При этом установлено значительное ослабление сигнала кремния, его помехи для кальция и алюминия практически исчезли. Такая простая и быстрая процедура получения растворов обеспечивает возможность концентрирования определяемых примесей путем увеличения навесок образцов, а также разрешает применение кварцевой горелки, стеклянных распылителя и аэрозольной камеры. Однако из-за применения серной кислоты замечен постепенный износ внутренней поверхности стеклоглеродных тиглей. Данная методика обеспечивает получение информации о содержании 60-70 примесных элементов в образцах. Использование «полуколичественного» способа RapiQuant, предусмотренного в программном обеспечении спектрометра для калибрования и измерения концентраций, существенно упрощает работу.

## Заключение

Рассмотрены химия и технология кислотного растворения кремния и некоторых его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, а также способ устранения матричных спектральных помех путем удаления кремния из растворов.

Показано устройство наиболее известных современных и предшествующих (разработанных для других аналитических методов) нагреваемых аппаратов для кислотного парофазного разложения образцов под давлением или с выпуском летучих продуктов наружу, выявлены их достоинства и недостатки. Обращено внимание на повышение эффективности действия растворителей в ультразвуковом поле и трудности разложения карбида кремния и силана.

В заключение следует обратить внимание на важность противоположной задачи – определения содержания кремния в различных объектах (горные породы, минералы, шлаки, отложения, сплавы, стекла и т.д.) данным методом – требующей количественного сохранения кремния в растворах при кислотном разложении образцов. В настоящее время эта проблема освещена в литературе недостаточно.

*Работа выполнена при поддержке грантов НШ-752.2008.3 и ГК-02.513.11.0015.*

## Литература

1. Пупышев А.А. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов / А.А. Пупышев, В.Т. Суриков. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 276 с.
2. May T.W. A table of polyatomic interferences in ICP-MS / T.W. May, R.H. Wiedmeyer // *Atom. Spectrosc.* 1998. V. 19. P. 150-155.
3. Пупышев А.А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.А. Пупышев, Е.Н. Эпова // *Аналитика и контроль.* 2001. Т. 5. С. 335-369.
4. Yeh M.-P. Quantification issue of trace metals analysis on silicon oxide and nitride films by using VPD-ICP-MS and VPD-GF-AAS / M.-P. Yeh, C. Hsien, C.-S. Huang, T.-C. Lin // *Surf. Interface Anal.* 2008. V. 40. P. 60-66.
5. Broekaert J.A.C. Analysis of aluminium oxide and silicon carbide ceramic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / J.A.C. Broekaert, R. Brandt, F. Leis, C. Pilger, D. Pollmann, P. Tshöpel, G. Tölg // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1994. V. 9. P. 1063-1070.
6. Pilger C. Analysis of silicon carbide powders with ICP-MS subsequent to sample dissolution without and with matrix removal / C. Pilger, F. Leis, P. Tshöpel, J.A.C. Broekaert, G. Tölg // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1995. V. 351. P. 110-116.
7. Kohl F. New strategies for trace analysis of ZrO<sub>2</sub>, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic powders / F. Kohl, N. Jakubowski, R. Brandt, C. Pilger, J.A.C. Broekaert // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. V. 359. P. 317-325.
8. Han Y. Dual-vessel integrated microwave sample decomposition and digest evaporation for trace element analysis of silicon material by ICP-MS: design and application / Y. Han, H.M. Kingston, R.C. Richter, C. Pirola // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. P. 1106-1111.
9. Ueng R.-L. Microwave-assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS / R.-L. Ueng, S.-J. Jiang, C.-C. Wan, A.C. Sahayam // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 536. P. 295-299.
10. Шелпакова И.Р. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме / И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. С. 1106-1117.
11. Карпов Ю.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов / Ю.А. Карпов, В.А. Орлова // *Завод. лаб. Диагност. материалов.* 2007. Т. 73. С. 4-11.
12. Сапрыкин А.И. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов / А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова, Т.А. Чанышева, Н.П. Заксас // *Ж. аналит. химии.* 2003. Т. 58. С. 273-279.
13. Суриков В.Т. Установления чистоты кремния и его соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Матер. VIII научн. конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».* Томск: ТПУ, 2008. С. 101.
14. Суриков В.Т. Особенности определения чистоты кремния и его соединений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Химия твердого тела и функциональные материалы-2008.* Всерос. конф. 21-24 окт. 2008 г. Екатеринбург. 2008. Тез. докл. С. 346.
15. Мышляева Л.В. Аналитическая химия кремния / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков. М.: Наука. 1972. 212 с.
16. Зильберштейн Х.И. Ускоренное химическое обогащение кремния при подготовке проб к спектральному анализу / Х.И. Зильберштейн, М.М. Пирютко, О.Н. Никитина, Ю.Ф. Федоров, А.В. Ненароков // *Заводская лаборатория.* 1963. Т. 29. С. 1266-1267.
17. Морачевский Ю.В. Спектральное определение примесей в полупроводниковом кремнии после химического обогащения / Ю.В. Морачевский, Х.И. Зильберштейн, М.М. Пирютко, О.Н. Никитина // *Ж. аналит. химии.* 1962. Т. 17. С. 614-620.
18. Зильберштейн Х.И. Применение разряда в полном катоде для анализа примесей в кремнии / Х.И. Зильберштейн, Н.И. Калитеевский, А.Н. Разумовский, Ф.Ф. Федоров // *Заводская лаборатория.* 1962. Т. 28. С. 43-45.
19. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ кремния высокой чистоты / Х.И. Зильберштейн, М.М. Пирютко, Т.П. Евтушенко, И.Л. Сахарнова, О.Н. Никитина // *Заводская лаборатория.* 1959. Т. 25. С. 1474-1476.
20. Baumann H. Determination of trace impurities in electronic grade quartz: comparison of inductively coupled plasma mass spectroscopy with other analytical techniques / H. Baumann, J. Pavel // *Microchim. Acta.* 1989. V. III. P. 413-422.
21. Dash K. Multichannel vapor phase digestion (MCVPD) of high purity quartz powder and the determination of trace impurities by ICP-AES and ICP-MS / K. Dash, S. Thangavel, S.M. Dhavile, K. Chandrasekaran, S.C. Chaurasia // *Atom. Spectrosc.* 2003. V. 24. P. 143-148.
22. Dash K. Determination of trace metallic impurities in high-purity quartz by ion chromatography / K. Dash, K. Chandrasekaran, S. Thangavel, S.M. Dhavile, J. Arunachalam // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1022. P. 25-31.
23. Monecke T. Determination of trace elements in the quartz reference material UNS-SpS and in natural quartz samples by ICP-MS / T. Monecke, G. Bombach, W. Klemm, W. Kempe, J. Götz, D. Wolf // *Geostand. Newslett.* 2000. V. 24. P. 73-81.
24. Rao S.V. Ultrasound-assisted acid extraction of trace impurities from quartz samples followed by ICP-OES analysis / S.V. Rao, G. Venkateswarlu, K. Dash, S.M. Dhavile, S.C. Chaurasia, J. Arunachalam // *Atom. Spectrosc.* 2004. V. 25. P. 251-256.
25. Суриков В.Т. Определение элементного состава ферромарганца и ферросилиция методом ICP-MS // XVII Урал. конф. по спектр. Екатеринбург. 2005. Тез. докл. С. 102-103.
26. Hauptkorn S. Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique / S. Hauptkorn, V. Krivan, B. Gercken, J. Pavel // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 421-429.
27. Karunasagar D. ICP-MS determination of trace amounts of boron in high-purity quartz / D. Karunasagar, K. Dash, K. Chandrasekaran, J. Arunachalam // *Atom. Spectrosc.* 2000. V. 21. P. 216-219.
28. Зильберштейн Х.И. Определение примесей в особо чистой двуокиси кремния спектральным методом после обогащения / Х.И. Зильберштейн, О.Н. Никитина, А.В. Ненароков, Е.С. Пантелеев // *Ж. аналит. химии.* 1964. Т. 19. С. 975-979.
29. Mitchell J.W. Teflon apparatus for vapor phase destruction of silicate materials / J.W. Mitchell, D.L. Nash // *Anal. Chem.* 1974. V. 46. P. 326-328.
30. Langmyhr F.J. The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrometry and the hydrofluoric acid decomposition technique. Part II. The analysis of silica / F.J. Langmyhr, P.E. Paus // *Anal. Chim. Acta.* 1968. V. 43. P. 506-507.
31. Rees W.T. Fluorometric determination of very small amounts of aluminium // *Analyst.* 1962. V. 87. P. 2002-206.

32. Sahayam A.C. Microwave assisted volatilization of silicon as fluoride for the trace impurity determination in silicon nitride by dynamic reaction cell inductively coupled plasma-mass spectrometry / A.C. Sahayam, S.-J. Jiang, C.-C. Wan // *Anal. Chim. Acta.* 2007. V. 605. P. 130-133.
33. Larrea M.T. Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.T. Larrea, I. Gómez-Pinilla, J.C. Fariñas // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. V. 12. P. 1323-1332.
34. Peng T. Direct determination of trace copper and chromium in silicon nitride by fluorinating electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with the slurry sampling technique / T. Peng, Z. Jiang, B. Hu, Z. Liao // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 364. P. 551-555.
35. Docekal B. Determination of impurities in silicon carbide powders / B. Docekal, J.A.C. Broekaert, T. Graule, P. Tschöpel, G. Tölg // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992. V. 342. P. 113-117.
36. Kozuka S. Determination of impurities in single-crystal silicon carbide by inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Kozuka, M. Hayashi, H. Matsunaga // *Anal. Sci.* 1993. V. 9. P. 735-736.
37. Jakubowski N. Sector field mass spectrometers in ICP-MS / N. Jakubowski, L. Moens, F. Vanhaecke // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53. P. 1739-1763.
38. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. англ. М.: Химия, 1984. 432 с.
39. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: ГНТИХЛ, 1956. 718 с.
40. Реми Г. Курс неорганической химии. Пер. нем. М.: ИИЛ. 1963. Т. 1. 921 с.
41. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика. Ред. Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси. Пер. англ. М.: Мир. 1991. 334 с.
42. Woolley J.F. PTFE apparatus for vapor-phase decomposition of high-purity materials // *Analyst.* 1975. V. 100. P. 896-898.
43. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. Пер. англ. М.: Химия. 1986. 152 с.
44. Суриков В.Т. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Spectromass-2000: особенности и применение / В.Т. Суриков, Е.В. Поляков // *Аналитика и контроль.* 2003. Т. 7, № 2. С. 128-138.

## ACID DISSOLUTION OF SILICON AND ITS COMPOUNDS FOR ANALYSIS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS-SPECTROMETRY

*V.T. Surikov*

The chemistry and technology of acid dissolution of silicon and some its compounds for analysis by inductively coupled plasma mass-spectrometry are discussed. Besides the way of elimination of matrix spectral interferences by removal of silicon from solutions are considered.

The design of the most known modern and previous (developed for other analytical methods) devices for acid vapour-phase decomposition of samples under pressure or with release of flying products outside, and also their merits and demerits are reviewed.

**Keywords:** ICP-MS, interferences, silicon and its compounds, acid decomposition, an autoclave.