

**АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка****И.И. Евдокимов<sup>1,2</sup>, В.Г. Пименов<sup>1,2</sup>, Д.А. Фадеева<sup>2</sup>**<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ), 603950, Россия, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук (ИХВВ РАН), 603950, Россия, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

\*Адрес для переписки: Пименов Владимир Георгиевич, E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2014 г., после исправления – 22 декабря 2014 г.

В настоящее время практически отсутствуют экспрессные многоэлементные методики анализа мышьяка, позволяющие определять широкий круг примесей на уровне  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас. (в соответствии с современными требованиями), включая близкие по летучести к матрице элементы: P, S, Sb, Se и Te. Это связано с тем, что искровая масс-спектрометрия и нейтронно-активационный анализ сейчас труднодоступны, а атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом в сочетании с предварительным концентрированием примесей, позволяющая определять примеси до уровня  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  % мас., сокращает число определяемых примесей (например, P, S, Sb, Se, Te теряются при концентрировании отгонкой матрицы), отличается повышенной трудоёмкостью и длительностью анализа.

В данной работе оценены возможности анализа высокочистого мышьяка доступным и широко распространённым методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Исследованы матричные помехи при распылении в индуктивно связанную плазму растворов с концентрацией мышьяка до 150 мг/мл. Установлено, что для достижения низких пределов определения примесей целесообразно анализировать растворы проб с концентрацией мышьяка ~100 мг/мл, что не вызывает технических трудностей. Проведение пробоподготовки в химически стойкой посуде из PFA (*PerFluoroAlkoxy* полимер) и использование доочищенных реактивов (вода, азотная кислота) позволило снизить влияние загрязнений на пределы определения большинства примесей.

Разработана методика определения 38 элементов-примесей в высокочистом мышьяке, включая наиболее распространённые металлы (Al, Ca, Cu, Mg, Fe) и Si, и обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы элементы (B, P, S, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей в мышьяке составили  $\sim 10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас. При необходимости круг определяемых примесей может быть расширен, исходя из возможностей определения конкретных элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с учётом предложенной методики пробоподготовки и наличия соответствующих стандартных растворов солей определяемых элементов.

**Ключевые слова:** высокочистый мышьяк, определение примесей, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 13-20.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.006

**ICP-AES analysis of high-purity arsenic****I.I. Evdokimov<sup>1,2</sup>, V.G. Pimenov<sup>\*1,2</sup>, D.A. Fadeeva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 prospekt Gagarina, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation<sup>2</sup>G.G. Devyatikh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, 49 ul. Tropinina, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation

\*Corresponding author: Vladimir G. Pimenov, E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Submitted 14 November 2014, received in revised form 22 December 2014.

The arc discharge atomic emission spectrometry method with pre-concentration of impurities is mainly used for multi-element analysis of high-purity arsenic. Spark ionization mass-spectrometry and neutron activation analysis are applied less often. The use of spark ionization mass-spectrometry and neutron

activation analysis is quite problematic at the present time. Arc discharge atomic emission spectrometry in combination with pre-concentration of impurities makes it possible to determine the impurities at the level of  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  % mass. At the same time the number of the determined impurities is reduced (e.g., P, S, Sb, Se, Te are getting lost during concentration by matrix sublimation) with the increase in the duration of the analysis.

Thus, at the present time the express multi-element techniques of analysis of arsenic which can provide the determination of wide range of impurities at the level of  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % mass. (according to the modern requirements), including the elements P, S, Sb, Se and Te (with volatility close to that of the matrix) are actually absent. In the present paper the capabilities of available and widely used method of inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry are estimated for analysis of high-purity arsenic. The matrix interference was investigated in the process of spraying the solutions with arsenic concentration up to 150 mg/mL into inductively-coupled plasma. It was found that in order to attain low limits of quantification of impurities it is expedient to analyze sample solutions with arsenic concentration  $\sim 100$  mg/mL. It does not present a problem technically. Preparation of samples in chemically resistant vials of PFA (*PerFluoroAlkoxy* polymer) and the use of additionally purified reagents (water, nitric acid) made it possible to decrease the effect of contaminations on the limits of quantification of most impurities. A technique for determination of 38 elements in high-purity arsenic has been developed. The diapason of determined impurities includes the most abundant metals (Al, Ca, Cu, Mg, Fe) and Si, as well as the elements usually getting lost during concentration by matrix sublimation (B, P, S, Sb, Se, Te). The limits of quantification (as well as the limits of detection) of impurities in arsenic are equal  $\sim 10^{-7}$ - $10^{-5}$  % mass. If necessary, the range of impurities can be widened in view of the possibilities of inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry, the possibilities of the suggested sample preparation technique and the availability of the corresponding standard solutions of the determined elements.

**Key words:** high-purity arsenic, determination of impurities, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

## ВВЕДЕНИЕ

Основными областями применения высоко-чистого As являются полупроводниковая техника (соединения типа  $A^{III}B^V$ ) и инфракрасная оптика (волоконные световоды на основе халькогенидов As), где к химической чистоте As предъявляются жёсткие требования. Содержание широкого круга элементов-примесей, таких как металлы, Si, S, Se, Te и др., не должно превышать  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  % мас. [1-3]. Для многоэлементного анализа высокочистого As в основном используются атомно-эмиссионная спектрометрия (**АЭС**) с предварительным концентрированием примесей, например, [4-12], реже ионно-масс-спектрометрия (**ИМС**) [13] и нейтронно-активационный анализ (**НАА**) [14]. Методики НАА позволяют одновременно определять всего 2-7 примесей в виду необходимости экстракционного отделения определяемых примесей от высокоактивирующейся основы. ИМС, хотя и позволяет определять практически все элементы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева до уровня  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас., сейчас труднодоступна, как и НАА. АЭС с дуговым разрядом в сочетании с предварительным концентрированием примесей позволяет определять примеси до уровня  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  % мас. Процесс концентрирования, однако, ограничивает число определяемых примесей и повышает трудоёмкость анализа.

В настоящее время для анализа чистых веществ широко применяют масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**). МС-ИСП и АЭС-ИСП наиболее адаптированы для анализа растворов. Основные достоинства этих методов – многоэле-

ментность и низкие пределы определения примесей в растворах: до  $\sim 10^{-12}$ - $10^{-11}$  % мас. для МС-ИСП и до  $\sim 10^{-9}$ - $10^{-7}$  % мас. для АЭС-ИСП. Эти преимущества обусловлены эффективными возбуждением и ионизацией в индуктивно-связанной плазме (**ИСП**) атомов большинства элементов Периодической системы, а также возбуждением атомных ионов. Допустимая концентрация матричных элементов в анализируемых растворах составляет до  $\sim 0.1$  % мас. для МС-ИСП и до  $\sim 10$  % мас. для АЭС-ИСП. Возможность анализа менее разбавленных растворов проб обуславливает преимущество АЭС-ИСП перед МС-ИСП при определении низких содержаний примесей распространённых элементов. Целью настоящей работы является оценка возможностей определения широкого круга примесей, включая примеси наиболее распространённых в земной коре элементов, на уровне  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас. в высокочистом As методом АЭС-ИСП.

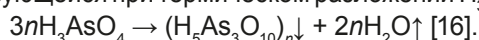
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы (воду и азотную кислоту), доочищенные дистилляцией без кипения в аппарате из кварцевого стекла [15] (далее  $H_2O$  и  $HNO_3$ ), вials из ПФА (сополимер тетрафторэтилена с перфтор(алкилвиниловыми) эфирами) на 25 мл с внутренним диаметром 30 мм, плоским внешним и сферическим внутренним дном ("Saville", США), стеклянные пипетки, вымеренные по 2-му классу точности (ГОСТ 29228-91). Перед применением всю химическую посуду вымачивали в течение нескольких суток в неразбавленной  $HNO_3$ , затем несколько раз ополаскивали и заливали  $H_2O$  до использования. Нагревание и упаривание растворов проводили в термостате ED36 (Lab Tech, Италия).

Все операции с пробами и растворами проводили в боксе из оргстекла, оснащённом вытяжной вентиляцией и фильтрами для минимизации загрязнений из окружающей среды. Пробы As предварительно травили в разбавленной 1 : 1 HNO<sub>3</sub> при ≈80 °С для очистки от поверхностных загрязнений, затем промывали H<sub>2</sub>O и растворяли в неразбавленной дистиллированной HNO<sub>3</sub> при ≈80 °С в виалах из ПФА на 25 мл:



Для растворения аналитической навески 1 г брали 13 мл HNO<sub>3</sub>. По завершении химической реакции раствор упаривали при ≈120-130 °С с целью удаления остаточного количества HNO<sub>3</sub>. Упаривание вели в течение ≈2 ч до появления твёрдой полимерной формы мышьяковой кислоты (H<sub>5</sub>As<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>n</sub>, образующейся при термическом разложении H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>:



После охлаждения до комнатной температуры образовавшуюся (H<sub>5</sub>As<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>n</sub> растворяли в HNO<sub>3</sub> (1 : 100) до конечного объёма раствора 10 мл (виалы предварительно были проградированы на 10 мл). Таким образом получали растворы проб с низкой и постоянной концентрацией HNO<sub>3</sub>. Растворы контрольного опыта готовили аналогично, но без использования As. При выполнении анализа проб As отбирали несколько аналитических навесок массой 1 г каждая, из которых готовили несколько параллельных растворов.

Градуировочные растворы готовили на основе HNO<sub>3</sub> (1 : 100) и стандартных растворов солей определяемых элементов ICP-AM-3, ICP-AM-6A, ICP-MS-68A-A (“High-Purity Standards”, США); МЭС-2, МЭС-3 («Скат», Россия). При проведении анализа методом добавок определяемые примеси вводили в растворы проб в виде указанных выше стандартных растворов. Для всех аналитических линий проводили одно- или двухсторонний учёт спектрального фона. Для выбора аналитических линий и условий анализа использовали модельные растворы проб, которые готовили на основе высокочистого As и стандартных растворов солей определяемых элементов. Концентрацию As в растворах варьировали от 10 до 150 мг/мл.

Анализ выполняли на спектрометре iCAP6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания). Комплектация спектрометра следующая: пневматический концентрический распылитель из боросиликатного стекла “SeaSpray” U-Series, рассчитанный на расход распыляемого раствора 0.4 мл/мин; циклонная распылительная камера из боросиликатного стекла “Tracey”, инжектор горелки с внутренним диаметром 2 мм (все перечисленные комплектующие производства “Glass Expansion”, Австралия).

Спектральную информацию обрабатывали с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA. При выборе оптимальных условий анализа варьировали мощность, подводимую к ИСП, дав-

ление аргона на входе в пневматический распылитель, время интегрирования сигнала и концентрацию As в анализируемых растворах. Для каждой выбранной спектральной линии вычисляли коэффициент чувствительности *k*, который рассчитывали для линейного участка градуировочной зависимости по формуле  $k = \Delta I / \Delta C$ , где ΔC – добавка аналита в анализируемый раствор, ΔI – приращение аналитического сигнала, которое произошло при введении добавки ΔC, и стандартное отклонение аналитического сигнала. Пределы определения примесей рассчитывали по 6S-критерию путём анализа параллельных независимых растворов контрольного опыта в соответствии с [17]. При расчёте расширенной неопределённости в соответствии с [18] использовали коэффициент охвата 2. Правильность результатов анализа подтверждали методом «введено-найдено» и сопоставлением с результатами анализа другими методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из максимального отношения *сигнал/шум*<sup>1</sup> и минимальных спектральных наложений линий As были подобраны аналитические линии широкого круга примесных элементов (табл. 1) и условия анализа. Установлено, что для всех выбранных аналитических линий наблюдается монотонный рост отношения *сигнал/шум* при увеличении мощности ИСП (*W*) до максимально возможной на используемом спектрометре (1350 Вт), а на зависимости отношения *сигнал/шум* от давления распылительного потока Ar (*p*) наблюдается максимум при *p* = 0.2 psi (pound-force per square inch – фунт на квадратный дюйм; 1 psi = 6894.76 Па) независимо от значения *W*, что согласуется с [19], а возможные причины этого описаны в [20]. Поэтому для достижения наименьших пределов определения примесей в As выбраны *W* = 1350 Вт и *p* = 0.2 psi. Аналитический сигнал интегрировали в течение 30 с, т.к. дальнейшее увеличение времени интегрирования не приводило к существенному снижению стандартного отклонения аналитического сигнала.

На рис. 1-4 в виде диаграмм представлены примеры экспериментально полученных зависимостей от концентрации мышьяка (C<sub>As</sub>) в анализируемых растворах: а) коэффициентов чувствительности (*k*); б) стандартного отклонения аналитического сигнала при распылении в ИСП растворов контрольного опыта (S<sub>b</sub>), приготовленных с использованием высокочистого As; в) пределов определения примесей в растворах (C<sub>lim</sub>), рассчитанных по формуле (6S-критерий)

$$C_{\text{lim}} = \frac{6 \cdot S_b}{k} \quad (1)$$

1 В качестве сигнала в расчётах использовали коэффициент чувствительности, в качестве шума – стандартное отклонение аналитического сигнала при распылении в ИСП раствора, приготовленного из высокочистого As.

Таблица 1

Характеристики выбранных аналитических линий и пределы определения примесей

Элемент	Принадлежность <sup>а)</sup> и длина волны линии, нм	Измерение фона <sup>б)</sup>	X <sub>lim</sub> , % мас.	Элемент	Принадлежность и длина волны линии, нм	Измерение фона	X <sub>lim</sub> , % мас.
Ag	I 328.068	LR	6·10 <sup>-7</sup>	Na	I 589.592	LR	1·10 <sup>-6</sup>
	I 338.289	LR	7·10 <sup>-6</sup>		Ni	II 221.647	L
Al	I 396.152	LR	2·10 <sup>-6</sup>	P		I 341.476	LR
	I 394.401	LR	3·10 <sup>-6</sup>		Pb	I 178.284	LR
B	I 208.893	LR	8·10 <sup>-6 б)</sup>	Rb		II 220.353	LR
	I 249.678	L	8·10 <sup>-6 б)</sup>		S	I 283.306	LR
Ba	II 455.403	LR	5·10 <sup>-8</sup>	Sb		I 180.731	R
Be	II 313.107	LR	1·10 <sup>-7</sup>		Sc	I 182.034	LR
Bi	I 223.061	LR	2·10 <sup>-5</sup>	Se		I 206.833	L
	II 393.366	LR	3·10 <sup>-6 б)</sup>		Si	I 217.581	LR
Ca	II 396.847	LR	3·10 <sup>-6 б)</sup>	Sn		II 361.384	LR
	II 226.502	LR	1·10 <sup>-7</sup>		Sr	II 363.075	LR
Co	II 238.892	R	6·10 <sup>-7</sup>	Te		I 196.090	L
	II 230.786	LR	8·10 <sup>-7</sup>		Ti	I 251.611	LR
Cr	I 345.351	LR	3·10 <sup>-6</sup>	V		I 252.411	LR
	II 267.716	LR	3·10 <sup>-7</sup>		W	II 189.989	LR
Cu	II 205.552	LR	7·10 <sup>-7</sup>	Y		I 224.605	LR
	I 324.754	L	1·10 <sup>-6</sup>		Zn	II 407.771	LR
Fe	I 327.396	L	2·10 <sup>-6</sup>	Zn		II 421.552	LR
	II 259.940	LR	7·10 <sup>-7</sup>		La	I 238.578	LR
Ga	II 261.187	LR	2·10 <sup>-6</sup>	Li		II 334.941	LR
	I 417.206	LR	3·10 <sup>-6</sup>		Mg	II 336.121	LR
In	I 294.364	LR	4·10 <sup>-6</sup>	Mn		II 190.856	L
	II 230.606	R	7·10 <sup>-6</sup>		Ni	II 309.311	R
K	I 766.490	LR	2·10 <sup>-6</sup>	P		II 311.838	L
	I 769.896	LR	4·10 <sup>-6</sup>		Pb	II 268.796	LR
La	II 379.478	LR	2·10 <sup>-6</sup>	S		II 239.709	LR
	II 333.749	LR	2·10 <sup>-6</sup>		Se	II 224.875	LR
Li	I 670.776	LR	1·10 <sup>-7</sup>	Si		II 371.030	LR
Mg	II 279.553	LR	7·10 <sup>-7 б)</sup>		Sb	II 360.073	LR
	II 280.270	LR	7·10 <sup>-7 б)</sup>	Sn		I 213.856	LR
Mn	II 257.610	LR	2·10 <sup>-7</sup>		Sr	II 206.200	LR
	II 259.373	LR	2·10 <sup>-7</sup>				

Примечания: <sup>а)</sup> – указана принадлежность эмиссионной линии нейтральному (I) или однократно ионизованному (II) атому; <sup>б)</sup> – измерение спектрального фона проводят слева (L), справа (R), или с обеих сторон (LR) на расстоянии 2-3-х пикселей от линии; <sup>в)</sup> – предел определения примеси ограничен поправкой контрольного опыта.

и г) пределов определения примесей в твёрдых пробах As (X<sub>lim</sub>), рассчитанных по формуле

$$X_{lim} = \frac{6 \cdot S_b}{k \cdot C_{As}} = \frac{C_{lim}}{C_{As}} \quad (2)$$

Пределы обнаружения примесей (X<sub>min</sub>, 3S-критерий) в два раза ниже, чем X<sub>lim</sub>, поэтому на диаграммах не показаны. Для удобства восприятия диаграмм значения k, S<sub>b</sub> и C<sub>lim</sub> нормированы на соответствующие значения при C<sub>As</sub> = 0 мг/мл (анализ чистого водного раствора HNO<sub>3</sub> (1 : 100) с C<sub>As</sub> < 1 мкг/л, т.е. без добавки As) (рис. 1 – рис. 3), а значения X<sub>lim</sub> нормированы на соответствующие зна-

чения при C<sub>As</sub> = 100 мг/мл (рис. 4)<sup>2</sup>. Относительная расширенная неопределённость экспериментально оценённых значений k не более 0.01, значений S<sub>b</sub>, C<sub>lim</sub> и X<sub>lim</sub> – не более 0.03 (коэффициент охвата 2, количество параллельных измерений 120-140; обобщены данные серии экспериментов, выполненных в течение 7-ми месяцев).

Видно (рис. 1 и 2), что с увеличением C<sub>As</sub> от 0 до 100 мг/мл величины k и S<sub>b</sub> могут как снижаться, так и возрастать, в зависимости от свойств конкретной аналитической линии (потенциал возбуждения линии и энергия ионизации соответствующих ей атомов, характер изменения спектрального фона в окрестности данной линии и др. при изменении концентрации As в растворе), но не бо-

2 Отдельные обозначения нормированным величинам k, S<sub>b</sub>, C<sub>lim</sub> и X<sub>lim</sub> не присваивали.



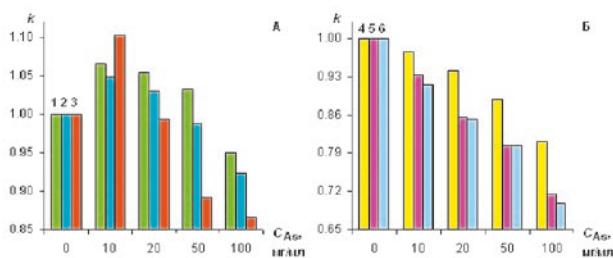


Рис. 1. Диаграммы зависимости нормированных значений коэффициента чувствительности ( $k$ ) от концентрации As в анализируемых растворах ( $C_{As}$ ): А – атомные линии Na I 589.592 нм, Cu I 324.754 нм и Pb I 283.306 нм (столбики с номерами 1, 2 и 3 соответственно); Б – ионные линии Mn II 257.610 нм, Fe II 259.940 нм и Pb II 220.353 нм (столбики с номерами 4, 5 и 6 соответственно)

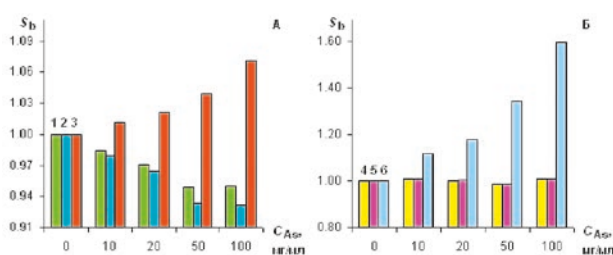


Рис. 2. Диаграммы зависимости нормированных значений стандартного отклонения аналитического сигнала при распылении в ИСП растворов контрольного опыта ( $S_b$ ) от концентрации As в этих растворах ( $C_{As}$ ) (здесь и на остальных рисунках обозначения столбиков как на рис. 1)

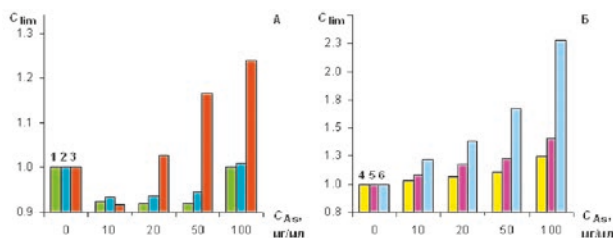


Рис. 3. Диаграммы зависимости нормированных значений пределов определения примесей в растворах проб ( $C_{lim}$ ) от концентрации As в этих растворах ( $C_{As}$ )

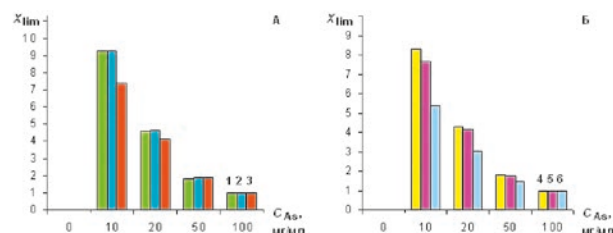


Рис. 4. Диаграммы зависимости нормированных значений пределов определения примесей в твёрдых пробах ( $X_{lim}$ ) от концентрации As в анализируемых растворах ( $C_{As}$ )

лее чем в  $\approx 1.6$  раза. Изменение коэффициентов чувствительности связано в основном с изменением физических характеристик ИСП (температура, концентрация электронов и др.) и с влиянием концентрации матрицы на эффективность распыления растворов [20]. Изменение  $S_b$ , в основном, связано с влиянием атомов и ионов As на уровень фонового излучения, т.к. основным видом шума в АЭС-ИСП является фликкер-шум [20]. Таким образом, при увеличении  $C_{As}$  эти факторы приводят к изменению  $C_{lim}$  в 0.9-2.3 раза (рис. 3) по сравнению с раствором без матрицы (т.е. при  $C_{As} = 0$  мг/мл). С другой стороны, увеличение  $C_{As}$  приводит к увеличению знаменателя дроби в выражении (2) и существенному снижению пределов определения примесей в твёрдой пробе As при увеличении  $C_{As}$  до 100 мг/мл (рис. 4). При распылении в ИСП растворов проб с концентрацией As более 100 мг/мл значительно возрастают загрязнения инжекторной трубки ИСП-горелки продуктами термического распада аэрозоля, хотя As при этом ещё не создаёт существенные спектральные помехи. Поэтому для АЭС-ИСП анализа было решено использовать растворы проб с максимально возможной  $C_{As} = 100$  мг/мл.

Как видно из рис. 1, при анализе растворов с  $C_{As} = 100$  мг/мл коэффициенты чувствительности для большинства аналитических линий (как ионных линий, так и атомных) снижаются примерно в 1.1-1.3 раза по сравнению с раствором без As. Отсюда следует, что использование градуировочных растворов без матрицы при проведении анализа методом внешних стандартов приведёт к значимой систематической погрешности. Поэтому анализ растворов проб As проводили методом добавок, т.к. этот путь учёта матричных помех является наиболее простым при отсутствии значимых спектральных наложений со стороны матричных элементов.

В табл. 1 приведены оценённые по 6S-критерию пределы определения 38-ти примесей. Пределы определения (и, соответственно, пределы обнаружения) большинства примесей находятся в интервале  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас. Преимущество предложенной методики АЭС-ИСП анализа – отсутствие стадии концентрирования примесей, что существенно увеличивает экспрессность анализа и снимает ряд ограничений круга определяемых примесей.

Правильность результатов анализа проверяли способом «введено-найдено» и сопоставлением с результатами анализа проб As, полученными: методом АЭС с дуговым разрядом (АЭС-ДР) по методике [12] и методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) по методике [21]. Экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии статистически значимой систематической погрешности результатов анализа в концентрационном интервале вплоть до  $X_{lim}$  (примеры сопоставления в табл. 2 и 3). В табл. 3 приведены результаты анализа

**Таблица 2**

Сопоставление результатов определения ряда примесей (% мас.) в коммерческом As ( $N = 7$ , коэффициент охвата 2)

Элемент	АЭС-ИСП	ААС-ЭТА [21]	АЭС-ДР [12] <sup>а)</sup>
Al	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(2.4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Ca	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$<6 \cdot 10^{-5}$ <sup>б)</sup>	$(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$
Cr	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
Cu	$(7.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(6.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
Fe	$(6.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
Mg	$(5.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
Mn	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Ti	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	не определяли	$(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$

Примечания: <sup>а)</sup> – методика анализа включает концентрирование примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой; <sup>б)</sup> – в табл. 2, 3 знаком «<» отмечены пределы обнаружения примесей.

пробы высокочистого As, доочищенного вакуумной сублимацией, полученные методом АЭС-ИСП по предложенной методике, и методом АЭС-ДР с предварительным концентрированием нелетучих примесей отгонкой матрицы из графитового электрода с насадкой [12]. Видно, что результаты анализа удовлетворительно согласуются. Следует отметить, что разработанная методика прямого (без концентрирования) анализа по пределам обнаружения примесей уступает методике [12] (с предварительным концентрированием), однако, удовлетворяет требованиям аналитического контроля высокочистого As [1-3], выгодно отличается более

широким кругом определяемых элементов и экспрессностью. Круг определяемых примесей может быть расширен, исходя из возможностей определения конкретных элементов методом АЭС-ИСП с учётом предложенной методики пробоподготовки и наличия соответствующих стандартных растворов солей определяемых элементов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценены возможности анализа высокочистого As методом АЭС-ИСП. Изучены матричные помехи, выбраны аналитические линии определяемых примесей и условия анализа. Установлено, что относительно слабые матричные помехи позволяют использовать для анализа растворы проб с концентрацией As до 100 мг/мл с целью достижения низких пределов определения примесей. Увеличение концентрации матрицы в растворах более 100 мг/мл As приводит к значительным загрязнениям инжекторной трубки ИСП-горелки продуктами термического распада аэрозоля, что затрудняет АЭС-ИСП анализ таких растворов. Проведение пробоподготовки (травление и растворение проб в  $\text{HNO}_3$ , упаривание растворов) в химической посуде из ПФА и использование доочищенных реактивов позволило добиться практического отсутствия влияния загрязнений на пределы определения большинства примесей. На основе проведённых исследований разработана экспрессная методика анализа высокочистого As без проведения концентрирования примесей. В круг определяемых примесей входят Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr,

**Таблица 3**

Сопоставление результатов анализа (% мас.) высокочистого As ( $N = 7$ , коэффициент охвата 2)

Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [12] <sup>а)</sup>	Элемент	АЭС-ИСП	АЭС-ДР [12]
Ag	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-9}$	Na	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Al	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	Ni	$<1 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
B	$<4 \cdot 10^{-6}$	— <sup>б)</sup>	P	$<4 \cdot 10^{-5}$	—
Ba	$<3 \cdot 10^{-8}$	—	Pb	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<2 \cdot 10^{-8}$
Be	$<4 \cdot 10^{-7}$	—	Rb	$<1 \cdot 10^{-5}$	—
Bi	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	S	$<1 \cdot 10^{-5}$	—
Ca	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
Cd	$<5 \cdot 10^{-8}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<2 \cdot 10^{-7}$	—
Co	$<3 \cdot 10^{-7}$	$<4 \cdot 10^{-7}$	Se	$<3 \cdot 10^{-6}$	—
Cr	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-8}$	Si	$<1 \cdot 10^{-5}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
Cu	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-9}$	Sn	$<2 \cdot 10^{-6}$	$<4 \cdot 10^{-8}$
Fe	$(2.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(2.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	Sr	$<5 \cdot 10^{-8}$	—
Ga	$<5 \cdot 10^{-6}$	—	Te	$<5 \cdot 10^{-6}$	—
In	$<4 \cdot 10^{-6}$	—	Ti	$<2 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
K	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	Tl	$<2 \cdot 10^{-6}$	—
La	$<1 \cdot 10^{-6}$	—	V	$<5 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-7}$
Li	$<5 \cdot 10^{-8}$	—	W	$<1 \cdot 10^{-6}$	—
Mg	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	Y	$<5 \cdot 10^{-8}$	—
Mn	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<5 \cdot 10^{-9}$	Zn	$<1 \cdot 10^{-7}$	—

Примечания: <sup>а)</sup> – см. примечание а) к табл. 2; <sup>б)</sup> – прочерк означает, что данную примесь по методике [12] не определяют.

Te, Ti, Tl, V, W, Y и Zn, включая наиболее распространённые элементы (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Si и др.), и обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы (B, P, S, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей составляют  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  % мас. Разработанная методика своими возможностями дополняет известные из литературы и применяется для аналитического контроля высокоочищенного As в ИХВВ РАН.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру ИХВВ РАН к.х.н. Т.И. Сторожевой и доценту ННГУ к.х.н. Р.В. Лебедевой за проведение сопоставительных анализов.

## Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. T.I. Storozheva (Senior Engineer of G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences) and to Dr. R.V. Lebedeva (Associate Professor of Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod) for comparative analyzes performing.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969. 187 с.
2. ОСТ 6-12-112-73. Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений ос.ч. М.: Министерство химической промышленности, 1973. 27 с.
3. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокоочищенные халькогены. Монография. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 1997. 244 с.
4. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 224 с.
5. Масленников Б.М., Романова Л.В. Спектральное и химико-спектральное определение меди, железа, сурьмы и фосфора в мышьяке // Методы анализа веществ высокой чистоты: под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1965. С. 228-230.
6. Спектрографический анализ мышьяка высокой чистоты / А.И. Маслова [и др.] // Получение и анализ чистых веществ. Горький: ГГУ, 1982. С. 73.
7. Спектральный метод анализа мышьяка высокой чистоты после химического концентрирования примесей / С.М. Солодовник [и др.] // Ж. аналит. химии. 1967. Т. 22, № 7. С. 1054-1057.
8. Экстракционно-спектральный метод анализа металлического мышьяка / В.С. Власов [и др.] // Заводская лаборатория. 1973. Т. 39, № 9. С. 1048-1050.
9. Отмахов З.И., Чашина О.В., Слезко Н.И. Применение ионообменных смол для концентрирования примесей в мышьяке и трихлориде мышьяка // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35, № 6. С. 685-687.
10. Карпель Н.Г., Шапарова В.В., Штиф С.Л. Спектральное определение примесей в мышьяке, арсениде галлия и карбиде кремния // Методы анализа веществ высокой чистоты: под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1965. С. 224-228.
11. Атомно-эмиссионное определение примесей в высокоочищенном мышьяке с предварительной отгонкой основы в виде оксида / И.Р. Шелпакова [и др.] // Высокоочищенные вещества. 1991. № 5. С. 170-175.

12. Пименов В.Г., Бондаренко А.В. Анализ высокоочищенного мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 1. С. 33-39.
13. Сапрыкин А.И., Ненашев Б.Г. Контроль глубокой очистки мышьяка методом искровой масс-спектрометрии // Высокоочищенные вещества. 1993. № 2. С. 91-103.
14. Кузьмин Н.М., Власов В.С., Бокова Т.А. Радиоактивный анализ мышьяка // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, № 9. С. 1807-1810.
15. Гайворонский П.Е., Пименов В.Г. Установка для очистки жидкостей от нелетучих примесей // Заводская лаборатория, 1984. Т. 50, № 6. С. 20-21.
16. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов; под ред. Р.А. Лидина. М.: Химия, 1996. 480 с.
17. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. IUPAC Technical Report 1997 / J. Mocak [et al.] // Pure & Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 297-328.
18. ГОСТ Р 54500.3-2011/ Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008. Неопределённость измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределённости измерения. М.: Стандартинформ, 2012. 101 с.
19. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7, № 3. С. 138-142.
20. Спектральный анализ чистых веществ / Г.И. Беков [и др.]; под ред. Х.И. Зильберштейна. Изд. 2-е, перераб. и доп. СПб: Химия, 1994. 336 с.
21. Зеленцова Л.В., Юделевич И.Г. Анализ высокоочищенного мышьяка атомно-абсорбционным методом // Ж. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1404-1407.

## REFERENCES

1. Rtskhiladze V.G. *Mysh'iak* [Arsenic]. Moscow, Metallurgiya, 1969, 187 p. (in Russian).
2. OST 6-12-112-73. *Mysh'iak metallicheskiei dlia poluprovodnikovyykh soedinenii os.ch.* [Industrial Standard 6-12-112-73. Ultrapure metallic arsenic for semiconductor products]. Moscow, Ministerstvo khimicheskoi promyshlennosti, 1973, 27 p. (in Russian).
3. Devyatykh G.G., Churbanov M.F. *Vysokochistye khal'kogeny. Monografiia* [High-purity chalcogenides. Monograph]. Nizhny Novgorod, Izdatel'stvo NNGU, 1997, 244 p. (in Russian).
4. Nemodruk A.A. *Analiticheskaiia khimiia mysh'iaka* [Analytical chemistry of arsenic]. Moscow, Nauka, 1976, 224 p. (in Russian).
5. Maslennikov B.M., Romanova L.V. [Spectral and spectrochemical determination of copper, iron, antimony, and phosphorus in arsenic]. *Metody analiza veshchestv vysokoi chistoty* [Methods for analysis of high-purity substances]. Moscow, Nauka, 1965, pp. 228-230. (in Russian).
6. Maslova A.I., Trofimov N.V., Romanova L.V., Novoselova L.M. [Spectrographic analysis of high-purity arsenic]. *Poluchenie i analiz chistykh veshchestv* [Production and analysis of pure substances]. Gor'kii, GGU, 1982. Pp. 73-75 (in Russian).
7. Solodovnik S.M., Goriushina V.G., Brodskaiia V.D., Nazarova M.G., Lushina V.K. [A Spectrographic method for the analysis of arsenic of high purity after chemical concentration of impurities]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1967, vol. 22, no. 7, pp. 1054-1057 (in Russian)

8. Vlasov V.S., Popova G.D., Krasnikova G.V., Iudelevich I.G. [The spectral analysis of metallic arsenic using extraction]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1973, vol. 39, no. 9, pp. 1048-1050 (in Russian).
9. Otmakhov Z.I., Chashchina O.V., Slezko N.I. [The use of ion exchange resins for the concentration of impurities of arsenic and arsenic trichloride]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1969, vol. 35, no. 6, pp. 685-687 (in Russian).
10. Karpel' N.G., Shaparova V.V., Shtif S.L. [The spectral determination of impurities in arsenic, gallium arsenide and silicon carbide]. *Metody analiza veshchestv vysokoi chistoty* [Methods for analysis of high-purity substances]. Moscow, Nauka, 1965, pp. 224-228 (in Russian).
11. Shelpakova I.R., Rossin A.E., Chanysheva T.A., Shcherbakova O.I., Krbchikov V.G. [Atomic-emission determination of impurities in high-purity arsenic with preliminary distillation of base in the form of oxide]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1991, no. 5, pp. 170-175 (in Russian).
12. Pimenov V.G., Bondarenko A.V. [Atomic emission analysis of high-purity arsenic with the concentration of impurities by matrix distillation from the electrode with a nozzle]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and control], 2002, vol. 6, no. 1, pp. 33-39 (in Russian).
13. Saprykin A.I., Nenashev B.G. [Study of ultrapurification of arsenic by spark source mass-spectrometry]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1993, no. 2, pp. 91-103 (in Russian).
14. Kuz'min N.M., Vlasov V.S., Bokova T.A. [Radioactivation Analysis of Arsenic]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1972, vol. 27, no. 9, pp. 1807-1810 (in Russian).
15. Gaivoronskii P.E., Pimenov V.G. [Apparatus for purifying liquids from non-volatile impurities]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial laboratory], 1984, vol. 50, no. 6, pp. 20-21 (in Russian).
16. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Khimiya, 1996, 480 s. (in Russian).
17. Mocak J., Bond A.M., Mitchell S., Scollary G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques. IUPAC Technical Report 1997. *Pure and Applied Chemistry*, 1997, vol. 69, pp. 297-328.
18. GOST R 54500.3-2011/ Rukovodstvo ISO/MEK 98-3:2008. *Neopredelennost' izmereniia. Chast' 3. Rukovodstvo po vyrazheniiu neopredelennosti izmereniia* [State Standard R 54500.3-2011/ ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 101 p. (in Russian).
19. Tsygankova A.R., Makashova G.V., Shelpakova I.R. [The element's spectral lines intensity dependence on ICP-plasma power and argon flow rate]. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Methods and objects for chemical analysis], 2012, vol. 7, no. 3, pp. 138-142 (in Russian).
20. Bekov G.I., Boitsov A.A., Bol'shov M.A., Grinzaid E.L., Drobyshev A.I., Zil'bershtein Kh.I., Katskov D.A., Petrov A.A., Podmoshenskaia S.V., Prudnikov E.D., Iufa B.Ia. *Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv. 2-e izd., pererab. i dop.* [Spectral analysis of pure substances. 2nd ed.]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1994, 336 p. (in Russian).
21. Zelentsova L.V., Iudelevich I.G. [Atomic absorption analysis of high-purity arsenic]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1983, vol. 38, no. 8, pp. 1404-1407 (in Russian).