

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.51,543.05

МЕТОД ТОНКОГО СЛОЯ ДЛЯ ЛА-МС-ИСП-АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ ПРИМЕСЕЙ

© 2023 г. Н. С. Медведев^{а, *}, В. Д. Курбатова^{а, b}, А. И. Сапрыкин^{а, b}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский национальный государственный исследовательский университет
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: medvedev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 18.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Предложен способ анализа концентратов примесей методом тонкого слоя в сочетании с методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и лазерной абляцией (ЛА). Концентраты примесей выпаривали на предварительно подготовленных участках подложки из кремния высокой чистоты, после чего проводили ЛА-МС-ИСП-анализ. Изучено влияние параметров ЛА и условий регистрации спектров на сигнал аналитов и материала подложки. Проведена оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП для анализа высокочистых веществ с предварительным концентрированием примесей. На примере анализа азотной кислоты высокой чистоты показано, что пределы обнаружения аналитов при ЛА-МС-ИСП-анализе концентратов примесей с использованием метода тонкого слоя находятся в диапазоне от $n \times 10^{-11}$ до $n \times 10^{-8}$ мас. %. Таким образом, разработка комбинированных методик анализа, включающих предварительное концентрирование примесей и анализ концентратов методом ЛА-МС-ИСП, позволяет снизить пределы обнаружения большинства аналитов на порядок величины по сравнению с инструментальным МС-ИСП-анализом.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, индуктивно связанная плазма, метод тонкого слоя, лазерная абляция, вещества высокой чистоты, предварительное концентрирование примесей.

DOI: 10.31857/S004445022303009X, EDN: FTVMEJ

Получение высокочистых веществ играет важную роль в создании новых функциональных материалов с заданными физическими и химическими свойствами, которые во многом зависят от содержания примесей на микро- и наноуровне. Прогресс в этой области невозможен без разработки новых информативных, т.е. многоэлементных и высокочувствительных, методик количественного химического анализа (КХА) функциональных материалов и их прекурсоров. В настоящее время масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является одним из наиболее информативных методов КХА как по числу определяемых элементов, так и по их пределам обнаружения (ПО) [1]. Тем не менее инструментальных возможностей метода МС-ИСП, особенно по ПО распространенных и технологически важных элементов, недостаточно для определения их на требуемом уровне концентраций. Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих значительно снизить ПО аналитов, является

предварительное концентрирование примесей отгонкой основы пробы [2, 3].

Основной проблемой анализа концентратов микропримесей методами МС-ИСП и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) является необходимость их существенного разбавления (в 100–1000 раз) в процессе пробоподготовки при использовании стандартных систем пневматического ввода растворов проб в ИСП. Как правило, концентрат примесей представляет собой сухой остаток массой несколько миллиграммов или раствор объемом несколько микролитров, тогда как для проведения многоэлементного МС-ИСП- или АЭС-ИСП-анализа требуется раствор объемом несколько миллилитров [4–6]. Разбавление концентратов примесей приводит к снижению интенсивности аналитического сигнала (АС) определяемых элементов, повышению вероятности внесения неконтролируемых загрязнений и, как результат, повышению ПО аналитов. Следует также отметить низкую эффективность пневма-

тического распыления, так как в этом случае в ИСП поступает не более 2–3% анализируемого раствора.

Ранее Сапрыкиным с соавт. [7] предложен так называемый “метод тонкого слоя” для анализа концентратов микропримесей методом искровой масс-спектрометрии. Разработаны [8–10] комбинированные (т.е. включающие стадию предварительного концентрирования примесей) методики КХА деионизованной воды, высокочистых азотной, соляной, фтористоводородной и уксусной кислот, кадмия, теллура и их оксидов, позволяющие определять содержания до 60 элементов с ПО на уровне $n \times 10^{-10}$ – $n \times 10^{-7}$ мас. %. Суть метода тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на специально подготовленной поверхности кремниевой пластины и последующем анализе сухого остатка. При анализе концентратов методом тонкого слоя достигаются высокие значения коэффициентов концентрирования при малом (20–50 мкл) расходе реактивов, что обеспечивает минимум вносимых загрязнений по распространенным примесям и значительное снижение ПО аналитов.

Следует ожидать, что аналогичные результаты могут быть достигнуты и при использовании метода тонкого слоя в сочетании с МС-ИСП с лазерным пробоотбором (ЛА-МС-ИСП) [11–13]. Подобный способ подготовки проб применили авторы работы [14] при ЛА-МС-ИСП-анализе биологических объектов. В работе [15] ЛА-МС-ИСП использовали для КХА крови. Аликвоты образцов выпаривали на фильтровальной бумаге, для расчета концентраций аналитов в образцы вводили внутренний стандарт – платину в концентрации 1×10^{-5} мас. %. Пределы обнаружения Cd, Co, Cu и Pb составили от 4×10^{-9} до 5×10^{-8} мас. %. Известен [16] способ анализа растворов, основанный на смешивании проб с ацетатом натрия, выпаривании полученной суспензии на полистироловой подложке и анализе сухого остатка методом ЛА-МС-ИСП. Авторам удалось снизить абсолютные ПО в 2–7 раз по сравнению с МС-ИСП-анализом растворов со стандартным пневматическим вводом проб. Оригинальный способ количественного ЛА-МС-ИСП-анализа стекол и катализаторов предложен в работах [17, 18]. Для построения градуировочных графиков авторы выпаривали стандартные растворы аналитов на поверхности анализируемых твердых образцов.

Цель настоящей работы – оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП для анализа концентратов микропримесей при КХА веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей на примере анализа азотной кислоты высокой чистоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Использовали квадрупольный МС-ИСП-спектрометр iCAP Qc (Thermo Scientific, США); устройство для лазерной абляции NWR-213 (ESI, США) для ввода анализируемых проб в ИСП. Пробы для выполнения ЛА-МС-ИСП-анализа с применением метода тонкого слоя наносили на поверхность специально подготовленной кремниевой подложки и помещали в ячейку для лазерной абляции. Основные параметры используемого оборудования приведены в табл. 1.

Реактивы. Азотную кислоту ос. ч. 27-5 дополнительно очищали суббюлерной перегонкой в дистилляционной системе DuoPUR (Milestone, США). Деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее 18 МОм получали с применением системы очистки Direct-Q3 (Millipore, США). Для приготовления растворов для количественных измерений использовали многоэлементные стандартные растворы (МЭС) МЭС 1-4 и МЭС РЗМ (ООО Скат, Новосибирск, Россия). Концентрации элементов в МЭС составляли: МЭС-1: Al, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Zn 50 мкг/мл, Li 10 мкг/мл; МЭС-2: B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Si, Ti, V 50 мкг/мл; МЭС-3: As, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te 50 мкг/мл, Ba, Sr 20 мкг/мл, Ag, Au, Be 10 мкг/мл, Hg 5 мкг/мл; МЭС-4: Hf, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zr 50 мкг/мл; МЭС-РЗМ: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y и Yb 50 мкг/мл. В качестве внутреннего стандарта при измерениях применяли индий, который вводили в анализируемые растворы в виде стандартного раствора индия с концентрацией 2.0 мг/мл.

Процедура подготовки проб для ЛА-МС-ИСП-анализа с использованием метода тонкого слоя проводили следующим образом. В качестве подложки применяли пластину из кремния высокой чистоты марки КДБ. Предварительно поверхность пластины промывали плавиковой кислотой и деионизованной водой. После этого аликвоту анализируемого раствора, концентрата примесей или раствора для градуировки объемом 10 мкл с добавлением внутреннего стандарта (индий в концентрации 100 нг/мл) наносили на поверхность кремниевой пластины и выпаривали под ИК-лампой в чистом боксе с принудительной тягой. Затем кремниевую пластину переносили в камеру ЛА устройства NWR-213, проводили откачку камеры, продували ее гелием высокой чистоты и выполняли ЛА-МС-ИСП-анализ сухого остатка пробы. Изображения участка кремниевой пластины с сухим остатком анализируемой пробы до и после выполнения анализа представлены на рис. 1. Установили, что сухой остаток при выпаривании азотной кислоты осаждается в виде замкнутого кольца. Измерения сигнала аналитов по диаметру кольца показали, что различий в оса-

Таблица 1. Инструментальные параметры ЛА-МС-ИСП- и МС-ИСП-анализа

Параметр	Значение
МС-ИСП	
Мощность ИСП	1550 Вт
Плазмообразующий поток аргона	14 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0.8 л/мин
Продолжительность регистрации сигнала аналитического изотопа	0.001 с (ЛА-МС-ИСП), 0.05 с (МС-ИСП)
Распылительный поток аргона	1.10 л/мин
Распылитель	MicroFlow PFA-ST ES 2040
Лазерный пробоотбор	
Пробоподающий поток (гелий)	0.5 л/мин
Дополнительный поток (аргон)	0.8 л/мин
Частота ЛА	20 Гц
Скорость сканирования поверхности пробы	400 мкм/с
Диаметр пробоотбора	100 мкм
Плотность энергии ЛА	0.1 Дж/см ²

ждении элементов с различающимися физико-химическими свойствами не наблюдается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность энергии лазера. Для реализации ЛА-МС-ИСП-анализа веществ высокой чистоты в сочетании с методом тонкого слоя необходимо обеспечить эффективный отбор анализируемой пробы с поверхности кремниевой подложки с минимальным вкладом материала подложки. Плотность энергии – это один из важных параметров

ЛА, определяющих эффективность пробоотбора. Для выбора оптимальных параметров ЛА использовали растворы с концентрацией аналитов 50 нг/мл, приготовленные из растворов МЭС и 0.5 М азотной кислоты. Аликвоты растворов объемом 10 мкл наносили на поверхность кремниевой пластины и проводили пробоподготовку, как описано выше.

Эффективность пробоотбора оценивали при следующих значениях плотности энергии: ~0.001, ~0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1 Дж/см² (значения плотностей энергии соответствуют 30, 35, 40, 44,

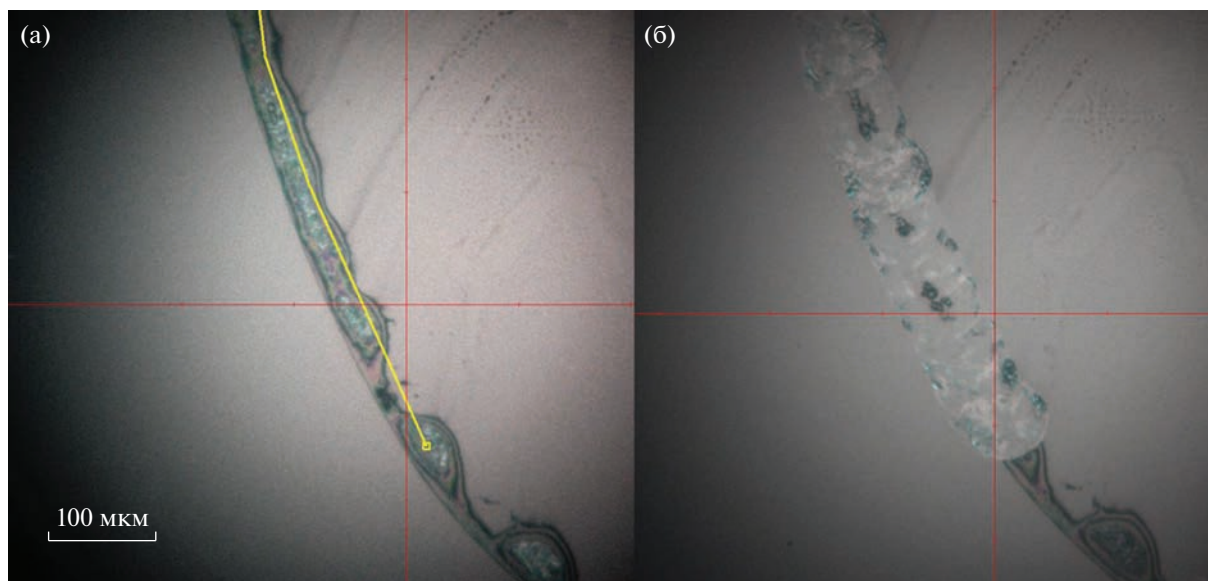


Рис. 1. Участок кремниевой пластины с концентратом примесей до проведения анализа (а), тот же участок после ЛА-МС-ИСП-анализа (б). Концентрация аналитов в исходном растворе 25 ppb.

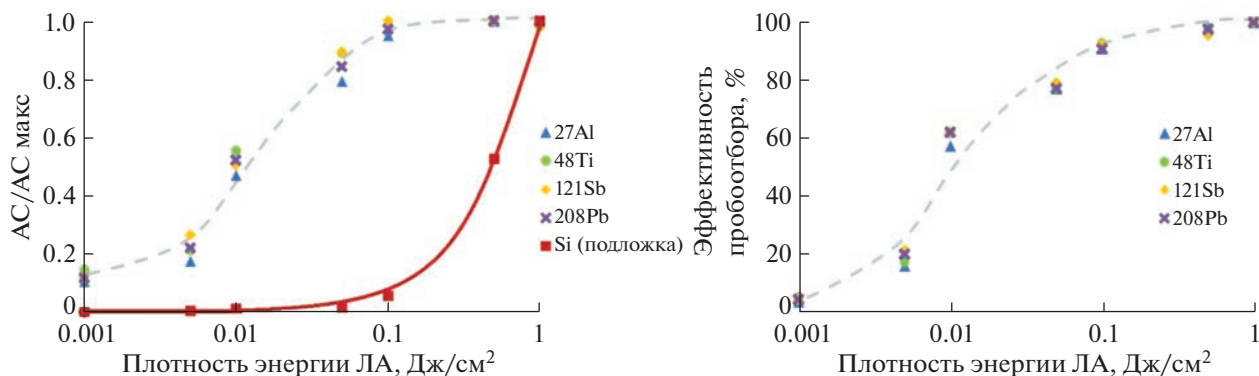


Рис. 2. Влияние плотности энергии лазерного излучения на величину сигнала аналитов и материала подложки — кремния (а); эффективность отбора раствора, выпаренного на кремниевой подложке (б).

47, 54 и 60% от энергии лазера по шкале устройства ЛА). Для расчета эффективности отбора сухого остатка пробы проводили повторный пробоотбор с тех же участков поверхности при плотности энергии лазера 1 Дж/см². После этого из измеренных сигналов аналитических изотопов рассчитывали долю материала пробы, отобранного за первый период воздействия ЛА. Установили, что максимальная эффективность отбора концентрата пробы с поверхности подложки достигается при значениях плотности энергии ЛА 0.1 Дж/см² и выше. При меньших значениях плотности энергии эффективность пробоотбора уменьшается и происходит снижение АС определяемых элементов. Примеры полученных зависимостей приведены на рис. 2. Существенных различий экспериментальных результатов для разных элементов не наблюдали. Дальнейшие измерения проводили при плотности энергии ЛА 0.1 Дж/см², так как использование больших значений не приводит к увеличению АС определяемых элементов, но при этом существенно возрастает сигнал материала подложки — кремния.

Скорость сканирования поверхности образца является одной из характеристик ЛА, определяющей эффективность пробоотбора и количество материала пробы, поступающего в ИСП, и существенно влияет на АС и ПО аналитов. При выборе скорости сканирования ее значения варьировали в диапазоне от 10 до 1000 мкм/с. Пробоотбор проводили при ранее выбранной плотности энергии ЛА 0.1 Дж/см². Установили, что величина сигнала аналитов возрастает при увеличении скорости сканирования поверхности, при этом зависимость близка к линейной при изменении скорости сканирования в диапазоне от 50 до 1000 мкм/с (рис. 3а). Эффективность отбора сухого остатка пробы близка к 100% и существенно не изменяется при изменении скорости сканирования от 10 до 400 мкм/с, при большей скорости сканирования эффективность отбора сухого остатка пробы

снижается (рис. 3б). Наиболее низкие значения ПО аналитов достигаются при скорости сканирования 400 мкм/с, поэтому в дальнейшем использовали это значение.

Условия регистрации аналитического сигнала. Для получения воспроизводимых количественных результатов ЛА-МС-ИСП-анализа с использованием метода тонкого слоя необходимо обеспечить получение стабильного и интенсивного АС определяемых элементов. По данным микроскопических наблюдений (рис. 1), при выпаривании раствора на подложке материал пробы неравномерно распределяется по поверхности подложки. Чтобы учесть неравномерность распределения материала пробы целесообразно использовать внутренний стандарт, в качестве которого в анализируемые растворы вводили индий (100 нг/мл). Особенностью квадрупольных масс-спектрометров является последовательная регистрация сигналов аналитических изотопов примесей и внутреннего стандарта (¹¹⁵In) в ИСП может поступать материал пробы с различных участков поверхности, что может привести к низкой воспроизводимости отношения $АС^X/АС^{In}$ (где X — изотоп аналита). Следовательно, для получения воспроизводимых результатов с использованием метода тонкого слоя необходимо оптимизировать продолжительность регистрации АС аналитов и внутреннего стандарта. Для этого измерили значения АС при продолжительностях регистрации сигнала каждого аналитического изотопа 0.0001, 0.001, 0.01 и 0.05 с (стандартное значение для ЛА-МС-ИСП).

Установили, что продолжительность интегрирования аналитического сигнала 0.001 с обеспечивает наименьшее относительное стандартное отклонение аналитического сигнала и минимальные ПО аналитов. При меньших продолжительностях интегрирования происходит снижение АС, возрастание его относительного стандартно-

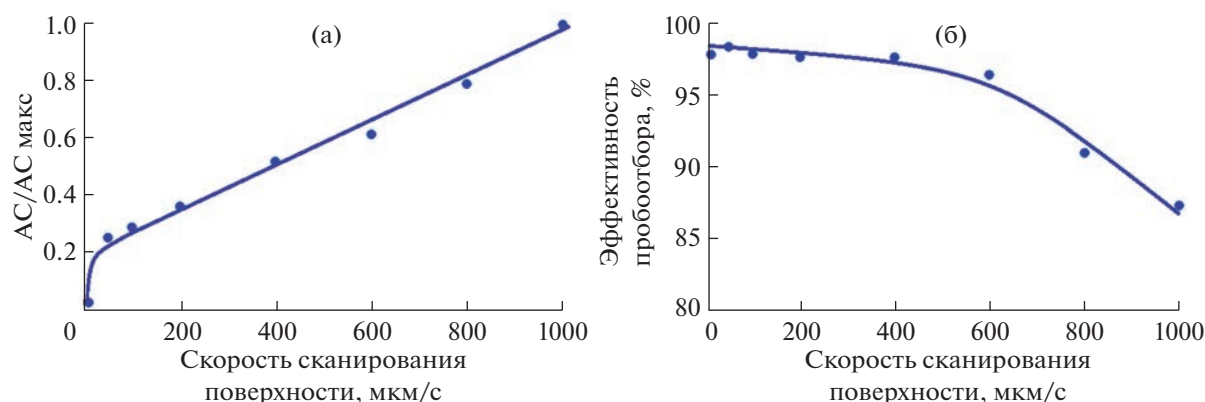


Рис. 3. Влияние скорости сканирования поверхности пробы при лазерной абляции на величину сигнала аналитов (а) и эффективность пробоотбора (б).

го отклонения и повышение ПО аналитов. Регистрация АС при больших временах интегрирования приводит к повышению ПО аналитов по причине снижения стабильности АС и отношения $АС^X/АС^{In}$.

Пределы обнаружения аналитов и правильность результатов анализа азотной кислоты методом ЛА-МС-ИСП в сочетании с методом тонкого слоя и предварительным концентрированием примесей. Аналитические возможности метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП для анализа концентратов микропримесей оценивали на примере анализа специально очищенной азотной кислоты с предварительным концентрированием примесей. Для оценки ПО аналитов использовали концентраты примесей, содержащихся в азотной кислоте, и градуировочные растворы, приготовленные на основе 0.5 М азотной кислоты и МЭС с добавлением внутреннего стандарта (индия). Для концентрирования примесей аликвоту конц. HNO_3 , дополнительно очищенной перегонкой без кипения, объемом 1 мл помещали во фторопластовую чашу, после чего проводили выпаривание под ИК-лампой в чистом боксе с принудительной тягой. После выпаривания концентрат примесей переводили в раствор 10 мкл 0.5 М азотной кислоты с добавкой 100 нг/мл индия (внутренний стандарт). Концентраты примесей и аликвоты градуировочных растворов объемом 10 мкл наносили на поверхность кремниевой пластины и проводили пробоподготовку, как описано выше в разделе “Процедура подготовки проб”.

Для МС-ИСП-анализа азотной кислоты с использованием стандартной пневматической системы ввода проб концентрат примесей переводили в 1.5 мл 0.5 М HNO_3 . Градуировку при стандартном МС-ИСП-анализе выполняли по многоэлементным растворам, приготовленным на основе 0.5 М HNO_3 и растворов МЭС.

Пределы обнаружения аналитов оценивали по 3 σ -критерию, результаты оценки представлены в табл. 2. Из данных таблицы можно сделать следующие выводы:

- ПО аналитов при стандартном МС-ИСП-анализе растворов азотной кислоты высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей составляют от 8×10^{-11} до 4×10^{-6} мас. %;
- метод МС-ИСП с предварительным концентрированием примесей позволяет контролировать содержание примесных элементов в азотной кислоте чистотой 7N2;
- ПО 49 аналитов при ЛА-МС-ИСП-анализе азотной кислоты с предварительным концентрированием примесей и использованием метода тонкого слоя находятся в диапазоне от 3×10^{-11} до 4×10^{-8} мас. %;
- за счет снижения кратности разбавления и эффективного использования концентратов примесей метод тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП позволил снизить ПО большинства аналитов в 10–1000 раз и обеспечить возможность контроля азотной кислоты чистотой 8N8 на содержание исследуемых аналитов.

В наибольшей степени снижаются ПО 7Li , ^{54}Fe и ^{27}Al , что обусловлено снижением интерференций, вызванных полиатомными ионами, в состав которых входит азот: $^{14}N_2^+$, $^{40}Ar^{14}N^+$ и $^{14}N^{14}N^+$ при ЛА-МС-ИСП-анализе, так как в случае МС-ИСП-анализа в ИСП подается 0.5 М HNO_3 . Определение ^{11}B при ЛА-МС-ИСП-анализе затруднено, что обусловлено содержанием бора в кремниевой пластине (КДБ). Методом ЛА-МС-ИСП не определяются также Si (материал подложки), Na, K, Ca (полиатомные интерференции), Sn и Hg (потери при концентрировании [7]).

Таблица 2. Пределы обнаружения аналитов в азотной кислоте с предварительным концентрированием примесей ((1) – ЛА-МС-ИСП с использованием метода тонкого слоя, (2) – стандартный МС-ИСП-анализ, (3) – нормативные требования ГОСТ 11125-84 на азотную кислоту ос. ч. 27-5*)

Аналит	ПО, мас. %			Аналит	ПО, мас. %		
	(1)	(2)	(3)		(1)	(2)	(3)
⁷ Li	8×10^{-11}	2×10^{-7}	—	⁸⁵ Rb	2×10^{-10}	8×10^{-10}	—
⁹ Be	9×10^{-11}	4×10^{-10}	—	⁸⁸ Sr	1×10^{-9}	3×10^{-9}	—
¹¹ B	—**	1×10^{-8}	2×10^{-7}	⁹⁰ Zr	5×10^{-10}	1×10^{-9}	—
²⁴ Mg	2×10^{-8}	8×10^{-8}	1×10^{-6}	⁹³ Nb	5×10^{-11}	6×10^{-10}	—
²⁷ Al	4×10^{-8}	6×10^{-6}	1×10^{-6}	⁹⁵ Mo	8×10^{-10}	3×10^{-9}	—
³¹ P	8×10^{-9}	5×10^{-7}	1×10^{-6}	¹⁰⁷ Ag	1×10^{-10}	4×10^{-10}	2×10^{-7}
⁴⁵ Sc	1×10^{-10}	4×10^{-9}	—	¹¹⁸ Sn	—	2×10^{-9}	2×10^{-7}
⁴⁹ Ti	4×10^{-9}	2×10^{-7}	1×10^{-6}	¹²¹ Sb	6×10^{-10}	2×10^{-9}	1×10^{-6}
⁵¹ V	1×10^{-10}	1×10^{-9}	—	¹³⁷ Ba	2×10^{-9}	5×10^{-9}	—
⁵² Cr	7×10^{-10}	5×10^{-9}	8×10^{-7}	¹⁷⁸ Hf	6×10^{-11}	5×10^{-10}	—
⁵⁵ Mn	8×10^{-10}	4×10^{-9}	2×10^{-7}	¹⁸¹ Ta	3×10^{-11}	2×10^{-10}	—
⁵⁴ Fe	2×10^{-9}	6×10^{-7}	1×10^{-6}	¹⁸² W	5×10^{-10}	9×10^{-9}	—
⁵⁹ Co	1×10^{-10}	5×10^{-10}	5×10^{-7}	¹⁸⁵ Re	4×10^{-11}	9×10^{-11}	—
⁶⁰ Ni	1×10^{-9}	5×10^{-9}	5×10^{-7}	¹⁹⁷ Au	7×10^{-11}	4×10^{-10}	2×10^{-7}
⁶³ Cu	4×10^{-9}	1×10^{-8}	2×10^{-7}	²⁰² Hg	—	2×10^{-8}	2×10^{-7}
⁶⁸ Zn	1×10^{-8}	6×10^{-8}	5×10^{-7}	²⁰⁸ Pb	4×10^{-9}	5×10^{-9}	5×10^{-7}
⁷¹ Ga	2×10^{-10}	2×10^{-9}	—	²⁰⁹ Bi	1×10^{-9}	2×10^{-9}	8×10^{-7}
⁷⁵ As	4×10^{-10}	4×10^{-9}	1×10^{-7}	РЗМ	3×10^{-11} — 4×10^{-10}	8×10^{-11} — 5×10^{-10}	—
⁷⁷ Se	1×10^{-9}	2×10^{-8}	—				

* Массовая доля суммы тяжелых металлов (Ag, Ni, Bi, Pb, Cu, Co, Zn) не более 4×10^{-6} мас. %. ** Определение концентрации бора затруднено по причине высокого значения контрольного опыта из-за его содержания в используемой кремниевой пластине КБД.

Содержание примесей в азотной кислоте марки ос. ч. 27-5 нормировано ГОСТ [19], в соответствии с которым массовая доля суммы тяжелых металлов (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) не должна превышать $4 \times 10^{-6}\%$. При использовании ЛА-МС-ИСП и метода тонкого слоя массовая доля суммы тяжелых металлов не превышает $2 \times 10^{-8}\%$ (исключая ртуть, для которой наблюдали потери при концентрировании [7]). Информативность метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП и стандартного МС-ИСП-анализа сравнивается на рис. 4.

Правильность результатов анализа проб азотной кислоты ос. ч. 27-5, дополнительно очищенной перегонкой без кипения, методом тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП, проверяли способом введено—найдено, результаты представлены в табл. 3. Видно, что найденные значения концентраций аналитов удовлетворительно согласуются с введенными. Правильность результатов

также подтверждает линейность полученных градуировочных зависимостей (коэффициент аппроксимации линейной зависимостью R^2 не менее 0.993 для исследуемых аналитов). Таким образом, предложенный способ анализа позволяет получать надежные количественные данные.

Предложен способ ЛА-МС-ИСП-анализа веществ высокой чистоты методом тонкого слоя с предварительным концентрированием примесей. Выбраны оптимальные условия ЛА-МС-ИСП-анализа (плотность энергии лазерного излучения, скорость сканирования поверхности пробы, продолжительность интегрирования сигнала аналитических изотопов). Экспериментально показано, что плотность энергии лазерного излучения 0.1 Дж/см² и скорость сканирования поверхности 400 мкм/с обеспечивают эффективный отбор

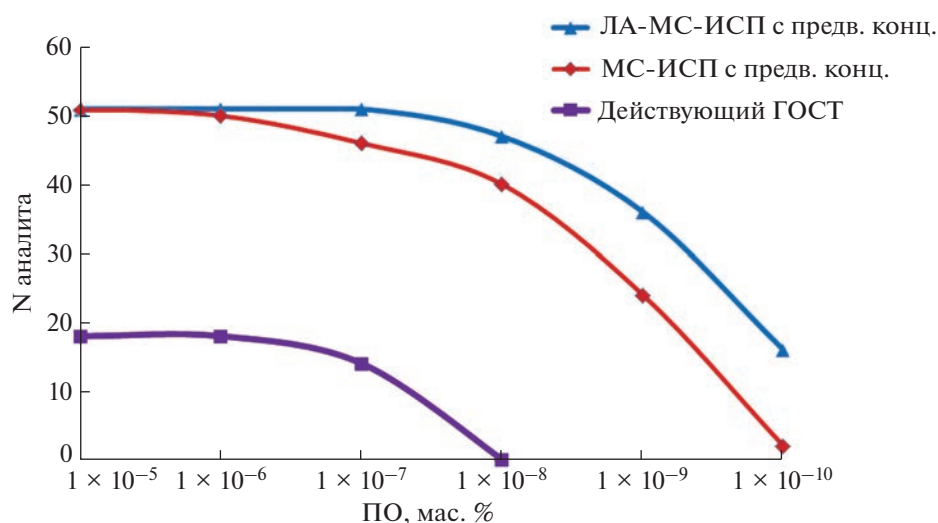


Рис. 4. Сравнение информативности методов количественного химического анализа азотной кислоты высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей.

концентрата примесей с поверхности подложки, наибольший аналитический сигнал и наименьшие ПО определяемых элементов. Установлено, что при использовании энергии лазерного излучения более 0.1 Дж/см^2 происходит резкое увеличение сигнала материала подложки

(кремния). Оптимизирована продолжительность регистрации сигналов аналитических изотопов. Проведена оценка аналитических возможностей метода тонкого слоя для ЛА-МС-ИСП-анализа веществ высокой чистоты на примере анализа специально очищенной азотной кислоты с пред-

Таблица 3. Результаты ЛА-МС-ИСП-анализа азотной кислоты способом введено—найдено с предварительным концентрированием примесей и использованием метода тонкого слоя ($n = 3$, $P = 0.95$)

Аналит	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	Аналит	Введено, мас. %	Найдено, мас. %
^7Li	4×10^{-8}	$(3 \pm 1) \times 10^{-8}$	^{77}Se	2×10^{-7}	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
^9Be	4×10^{-8}	$(5 \pm 1) \times 10^{-8}$	^{85}Rb	1×10^{-9}	$(8.1 \pm 0.5) \times 10^{-10}$
^{24}Mg	2×10^{-7}	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	^{88}Sr	8×10^{-8}	$(8.3 \pm 0.9) \times 10^{-8}$
^{27}Al	2×10^{-7}	$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	^{90}Zr	1×10^{-9}	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-9}$
^{31}P	2×10^{-7}	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	^{93}Nb	1×10^{-9}	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
^{45}Sc	1×10^{-9}	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-9}$	^{95}Mo	1×10^{-9}	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
^{49}Ti	2×10^{-7}	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	^{107}Ag	4×10^{-8}	$(3 \pm 1) \times 10^{-8}$
^{51}V	1×10^{-9}	$(8.4 \pm 0.9) \times 10^{-10}$	^{121}Sb	2×10^{-7}	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
^{52}Cr	2×10^{-7}	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	^{137}Ba	8×10^{-8}	$(7 \pm 2) \times 10^{-8}$
^{55}Mn	2×10^{-7}	$(2.5 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	^{178}Hf	1×10^{-9}	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-9}$
^{54}Fe	2×10^{-7}	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	^{181}Ta	1×10^{-9}	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
^{59}Co	1×10^{-9}	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9}$	^{182}W	1×10^{-9}	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
^{58}Ni	2×10^{-7}	$(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-7}$	^{185}Re	1×10^{-9}	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-9}$
^{63}Cu	2×10^{-7}	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	^{197}Au	2×10^{-10}	$(3 \pm 1) \times 10^{-10}$
^{68}Zn	2×10^{-7}	$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-7}$	^{208}Pb	2×10^{-7}	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
^{71}Ga	1×10^{-9}	$(8 \pm 2) \times 10^{-10}$	^{209}Bi	2×10^{-7}	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
^{75}As	1×10^{-9}	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-9}$	<i>PЗМ</i>	1×10^{-9}	от $(8 \pm 2) \times 10^{-10}$ до $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-9}$

варительным концентрированием примесей. Установлено, что ПО анализов находятся в диапазоне от $n \times 10^{-11}$ до $n \times 10^{-8}$ мас. %, для большинства анализов ПО ниже в 3–2500 раз по сравнению со стандартным МС-ИСП-анализом. Способом введено—найденно установлено удовлетворительное соответствие найденных значений концентраций анализов введенным. Разработанный способ ЛА-МС-ИСП-анализа в сочетании с методом тонкого слоя перспективен для анализа веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей, поскольку позволяет исключить стадию разбавления концентратов примесей и увеличить эффективность их введения в ИСП по сравнению со стандартной системой ввода проб. Это обеспечивает увеличение коэффициента концентрирования, снижение вклада контрольного опыта в аналитический сигнал определяемых элементов и значительное снижение ПО анализов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 228. P. 127. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(03\)00270-7](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00270-7)
2. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого диоксида германия с предварительным парофазным автоклавным концентрированием примесей в электроде // *Журн. аналит. химии.* 1986. Т. 41. С. 1173.
3. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России (1991–2010 гг.) // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 11. С. 1135.
4. Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методик анализа высокочистых веществ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока и индуктивно связанной плазме // *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. № 4. С. 420.
5. Medvedev N.S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. Analysis of high-purity germanium dioxide by ETV-ICP-AES with preliminary concentration of trace elements // *Talanta.* 2016. V. 155. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.052>
6. Lundovskaya O.V., Medvedev N.S., Tsygankova A.R., Volzhenin A.V., Saprykin A.I. Multi-element optical emission and mass-spectrometry analysis of high-purity cadmium with vacuum preconcentration by matrix volatilization // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2021. V. 177. Article 106049. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106049>
7. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ поверхности кремниевых пластин // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 7. С. 1238.
8. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ особо чистой воды // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 4. С. 581.
9. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Янковская Л.М., Юделевич И.Г. Анализ кислот особой чистоты химико-спектральным и искровым масс-спектрометрическими методами с концентрированием примесей // *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 6. С. 979.
10. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Юделевич И.Г. Искровой масс-спектрометрический анализ материалов высокой чистоты с концентрированием примесей // *Проблемы аналит. химии.* 1984. Т. 7. С. 143.
11. Gray A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry // *Analyst.* 1985. V. 110. P. 551. <https://doi.org/10.1039/AN9851000551>
12. Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation // *Appl. Surface Sci.* 2000. V. 154–155. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00440-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00440-7)
13. Koch J., Günther D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Appl. Spectrosc.* 2011. V. 65. № 5. P. 155. <https://doi.org/10.1366/11-06255>
14. Resano M., Belarra M.A., García-Ruiz E., Aramendia M., Rello Varas L. Dried matrix spots and clinical elemental analysis. Current status, difficulties, and opportunities // *Trends Anal. Chem.* 2017. V. 99. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.004>
15. Aramendia M., Rello L., Berail S., Donard A., Pecheyrand C., Resano M. Direct analysis of dried blood spots by femtosecond-laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Feasibility of split-flow laser ablation for simultaneous trace element and isotopic analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 525. <https://doi.org/10.1039/C4JA00313F>
16. Yang L., Sturgeon R.E., Mester Z. Quantitation of trace metals in liquid samples by dried-droplet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 2971. <https://doi.org/10.1021/ac048275a>
17. Villasenor A., Greatti C., Bocconcelli M., Todolí J.L. A dried droplet calibration approach for the analysis of solid samples through laser ablation – Inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2017. V. 32. P. 587. <https://doi.org/10.1039/C6JA00343E>
18. Kuczelinis F., Petersen J.H., Weis P., Bings N.H. Calibration of LA-ICP-MS via standard addition using dried picoliter droplets // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. P. 1922. <https://doi.org/10.1039/D0JA00184H>
19. ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. Введен 1986-01-01. М.: Стандартинформ, 2006. 28 с.