

УДК 543.51 543.05

РАЗВИТИЕ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ И ВВОДА ПРОБ В ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДИК АТОМНО-ЭМИССИОННОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© 2024 г. Н. С. Медведев^{a,*}, А. И. Сапрыкин^{a, b}

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

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

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

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

После доработки 27.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и двух-струйной дуговой плазмой (АЭС-ДДП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) — это одни из наиболее информативных методов количественного химического анализа (КХА) веществ высокой чистоты и функциональных материалов, как по набору определяемых элементов, так и по пределам их обнаружения (ПО). При этом аналитических возможностей методов КХА в их стандартном исполнении не всегда достаточно для определения содержания аналитов на уровне 10⁻⁹–10⁻⁷% (ppb и ppt). Использование комбинированных (включающих стадию предварительного концентрирования примесей) методик КХА и альтернативных способов введения проб в ИСП, повышающих эффективность использования концентраторов примесей, позволяет снизить инструментальные ПО аналитов на 1–2 порядка величины и расширить возможности методов. В представленном мини-обзоре рассмотрены результаты применения методов АЭС-ИСП, АЭС-ДДП и МС-ИСП для анализа высокочистых Ge, Cd, Te, Zn с концентрированием примесей отгонкой основного компонента, использованием электротермического испарения для ввода проб в плазменные источники, а также применением МС-ИСП с лазерной абляцией для анализа концентраторов примесей так называемым “методом тонкого слоя”.

Ключевые слова: анализ веществ высокой чистоты, атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия, предварительное концентрирование примесей, электротермическое испарение проб.

DOI: 10.31857/S0044450224020031, EDN: vzhrph

Высокочистые Si, Ge, Cd, Te, Zn и др. являются основными компонентами полупроводниковых материалов для микро- и оптоэлектроники, таких как соединения A^{III}B^V и A^{II}B^{VI}: CdTe, ZnTe, CdZnTe и CdHgTe [1–5]. Оксид германия высокой чистоты используют для синтеза кристаллов германата висмута Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO), применяемого в физике высоких энергий, ядерной физике и медицине [6]. Присутствие примесных элементов даже на уровне ppb может существенно ухудшать функциональные свойства материалов, поэтому с развитием индустрии полупроводниковых и оптических материалов требования к чистоте материалов постоянно возрастают. Существующие инструментальные методики анализа функциональных материалов

и прекурсоров для их синтеза часто не удовлетворяют современным требованиям, поэтому остается актуальной разработка высокоинформативных многоэлементных методик количественного химического анализа (КХА) с пределами обнаружения на уровне ppb и ppt.

В последние годы произошло существенное обновление аналитического оборудования. Расширяются области применения спектрометров с возбуждением и ионизацией в индуктивно связанной плазме. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) — это современные и одни

из наиболее информативных методов КХА, характеризующиеся многоэлементностью и низкими пределами обнаружения (ПО) аналитов. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с двухструйной дуговой плазмой (АЭС-ДДП) менее распространен, но обладает таким преимуществом, как возможность прямого анализа твердых проб без растворения. Стандартный способ пробоподготовки при МС-ИСП- и АЭС-ИСП-анализе — это растворение и разбавление проб с последующим вводом аэрозоля раствора в ИСП путем пневматического распыления [7, 8]. Это простой и универсальный способ, который позволяет достичь высокой стабильности аналитического сигнала. Однако этот способ малоэффективен (в ИСП поступает только около 2% исходного раствора), и его использование требует 10- и даже 100-кратного разбавления. Для АЭС-ДДП-анализа необходимо измельчение твердых проб до частиц субмикронных размеров и перетирание их с высокочистым графитовым порошком [9]. Все это ограничивает аналитические возможности методов МС-ИСП, АЭС-ИСП и АЭС-ДДП, снижая аналитический сигнал и увеличивая вероятность

внесения загрязнений в процессе пробоподготовки. В результате ПО аналитов, как правило, находятся на уровне $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-4}$ мас. %

В представленном мини-обзоре рассмотрены пути преодоления указанных ограничений, в основе которых лежит развитие комбинированных (т.е. с предварительным концентрированием примесей) методик КХА и альтернативных высокоэффективных способов введения проб и концентратов примесей в источники возбуждения и ионизации.

Использование отгонки основы проб для предварительного концентрирования примесей. Предварительное концентрирование примесей — это один из способов существенного снижения ПО аналитов. Для ряда объектов, таких как кадмий и теллур высокой чистоты, наиболее приемлема вакуумная отгонка (дистилляция) основы. Ранее [10, 11] разработаны методики анализа кадмия, ртути, теллура методами атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока (АЭС-ДПТ) и искровой масс-спектрометрии (ИМС). Основу отгоняли в токе аргона или в вакууме, после чего аналиты переносили на графитовый коллектор и проводили АЭС-ДПТ-анализ.

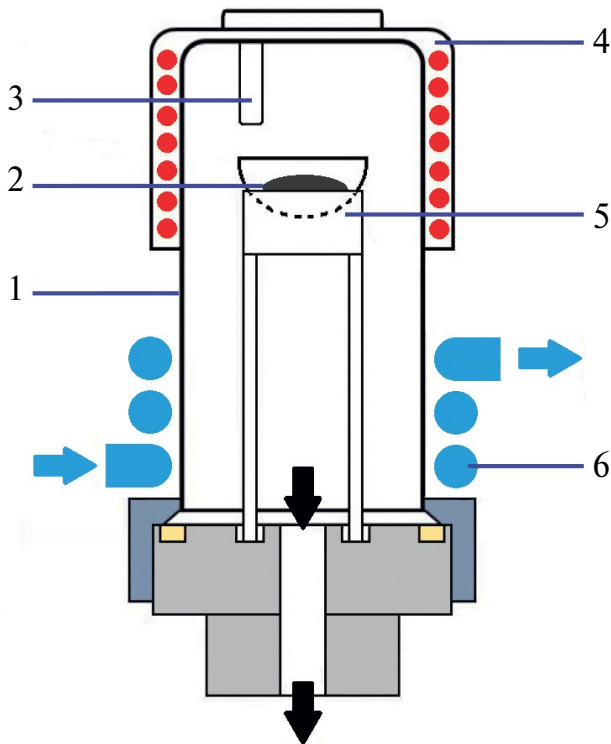


Рис. 1. Схема установки для вакуумной дистилляции. 1 — кварцевая камера, 2 — кварцевая чаша с анализируемой пробой (1–3 г), 3 — углубление для датчика температуры, 4 — нагреватель, 5 — кварцевая подставка, 6 — охлаждающая трубка.

Пределы обнаружения аналитов составили от $n \times 10^{-8}$ до $n \times 10^{-6}$ мас. %

При разработке комбинированных МС-ИСП- и АЭС-ИСП-методик анализа кадмия и теллура высокой чистоты концентрирование примесей проводили вакуумной отгонкой 2–3 г пробы на установке, показанной на рис. 1 [12, 13]. В качестве коллектора для микропримесей использовали оксиды анализируемых металлов, которые формировали на поверхности проб кратковременным напуском воздуха в объем камеры. По результатам опыта введено—найденно установлено, что потери аналитов минимальны при температуре отгонки 390 °С для кадмия и 510 °С для теллура. Продолжительность процесса отгонки составляла 2–3 ч. Затем концентрат примесей массой 10–20 мг смывали перегнанной суббойлерной дистилляцией смесью соляной и азотной кислот (2:1) объемом ~0.3 мл и разбавляли до объема, необходимого для АЭС-ИСП- и МС-ИСП- анализа (3–4 мл). Параллельно проводили контрольный опыт. Достигнутые ПО для 40 примесей

в кадмии и 49 в теллуре составляют от $n \times 10^{-10}$ до $n \times 10^{-6}$ мас. % для МС-ИСП-анализа и от $n \times 10^{-8}$ до $n \times 10^{-5}$ мас. % для АЭС-ИСП-анализа. В табл. 1 сравниваются ПО примесей в при использовании инструментальных и комбинированных методик МС-ИСП- и АЭС-ИСП-анализа кадмия высокой чистоты. Видно, что концентрирование вакуумной отгонкой в сочетании с МС-ИСП и АЭС-ИСП позволяет снизить ПО для таких элементов, как Ag, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Re, Te, Zn и т.д. до трех порядков величины по сравнению с инструментальным МС-ИСП- и АЭС-ИСП- анализом. Элементы с высокими значениями давления насыщенных паров при 400–500 °С, такие как Hg, P, Se и Tl, теряются в процессе отгонки и не определяются.

Для концентрирования примесей, содержащихся в кремнии и германии и их оксидах высокой чистоты, применяют отгонку основы проб переводом в летучую форму (тетрахлорид германия и тетрафторид кремния). Наиболее простым способом является растворение навески (1–2 г) пробы

Таблица 1. Сравнение пределов обнаружения примесей в кадмии при инструментальном и комбинированном (включающем предварительное концентрирование вакуумной отгонкой основы) анализе методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

ПО, мас. %	МС-ИСП с предв. конц	МС-ИСП	АЭС-ИСП с предв. конц	АЭС-ИСП
$n \times 10^{-10}$	Ho, Lu, Re, Tb, Tm, Re	—	—	—
$n \times 10^{-9}$	Ag, Au, Ba, Be, Co, Dy, Er, Ga, Hf, La, Mn, Nd, Pb, Sm, Ta, V, Yb	Yb	—	—
$n \times 10^{-8}$	As, Bi, Cr, Cu, Gd, In, Mg, Mo, Nb, Ni, Sb, Sn, Sr, Te, Ti, Y, Zr	Er, Ho, La, Lu, Tb, Tm	Ba, Ho, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y, Yb	—
$n \times 10^{-7}$	B, Ce, W, Zn	Be, Ce, Co, Ga, Gd, Hf, Mn, Nb, Sb, Re, Sm, Sr, Ta, V, Y, Zr	Ag, Au, B, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe, La, Mo, Na, Nb, Ni, Sn, Ti, V, Zn, Zr	Be, Ca, Cu, Dy, Er, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr
$n \times 10^{-6}$	Al, Li	Ag, As, Au, Ba, Cr, Cu, Dy, Hg*, Mo, Nd, Ni, Pb, Sn, Te*, Ti, Tl*, W	Al, As, Ce, Ga, Gd, Hf, In, K, P*, Pb, Re, Sb, Sm, Ta, Tb, W	Al, As, Ba, Cr, Ga, Gd, Hf, Mo, Nb, Ni, P*, Re, Sb, Ti
$n \times 10^{-5}$	—	Al, B, Bi, In, Li, Mg, Se*, Zn	Bi	Ag, Au, B, Bi, Ce, Co, Fe, Hg*, In, K, Na, Pb, Se*, Sm, Sn, Ta, Tb, W
$n \times 10^{-4}$	—	—	—	—

* Элементы, для которых наблюдаются потери при отгонке кадмия.

в смеси соляной и азотной кислот для германия и азотной и фтороводородной кислот для кремния [14, 15]. После этого растворы выпаривают досуха при 80–90 °С, получаемый концентрат примесей переводят в раствор добавлением концентрированной азотной кислоты и разбавляют. Поскольку при данном способе концентрирования анализируемую пробу растворяют в сравнительно большом объеме смеси кислот, возможно внесение неконтролируемых загрязнений и, соответственно, увеличение ПО ряда аналитов, обусловленное контрольным опытом. Другой вариант концентрирования микропримесей в кремнии и германии – реакция отгонки основы переводом германия в тетрахлорид в атмосфере хлора и кремния в тетрафторид в парах фтороводородной кислоты при нагреве в двухкамерных автоклавах микроволновой системы разложения Mars-5 [16–19]. Реакционная отгонка позволяет существенно снизить возможность загрязнения концентратов, поскольку реакция происходит в газовой фазе без контакта с кислотами. Изучение поведения аналитов в процессе отгонки основы в различных температурных режимах показало, что ~45 аналитов количественно остаются в концентрате примесей. Пределы обнаружения аналитов находятся в диапазоне от 1×10^{-10} до 4×10^{-7} мас. %. В качестве примера в табл. 2 дано сравнение ПО при инструментальном и комбинированном способе МС-ИСП-анализа германия высокой чистоты.

Применение электротермического испарения для введения проб и концентратов примесей в источники возбуждения и ионизации. Одна из проблем анализа веществ высокой чистоты и концентратов микропримесей методами АЭС-ИСП и МС-ИСП – это

необходимость их существенного разбавления (до 100 раз для АЭС-ИСП- и до 1 000 раз для МС-ИСП-анализа) 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 МС-ИСП- или АЭС-ИСП-анализа требуется раствор объемом несколько миллилитров [12, 18, 19]. Для АЭС-ДДП-анализа анализируемые пробы также необходимо разбавлять графитовым порошком [9]. Разбавление проб и концентратов примесей приводит к снижению интенсивности сигнала аналитов, повышению вероятности внесения неконтролируемых загрязнений и, соответственно, увеличению их ПО.

Электротермическое испарение (ЭТИ) – это альтернативный высокоэффективный способ введения проб в источники возбуждения и ионизации. Принцип ЭТИ в сочетании с АЭС-ИСП, МС-ИСП и АЭС-ДДП заключается в испарении пробы с резистивно нагреваемой подложки и переносе продуктов испарения потоком инертного газа в плазменный источник. Как правило, для этого используют графитовые печи (кюветы) для атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией [20–22]. Схема устройства для ЭТИ приведена на рис. 2. В ряде работ применяли спирали из таких материалов, как вольфрам, тантал, рений и др. [23–25]. Преимущества ЭТИ – значительно большая эффективность ввода (использования) проб в ИСП по сравнению с пневматическим распылением растворов, возможность прямого анализа твердых проб, малый объем пробы,

Таблица 2. Сравнение пределов обнаружения примесей в германии при инструментальном и комбинированном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, включающем предварительное концентрирование отгонкой основы в виде GeCl_4

ПО, мас. %	МС-ИСП с предв. конц	МС-ИСП
$n \times 10^{-10}$	Be, Dy, Eu, Ho, Lu, Pr, Rh, Sm, Tb, Th, Tm, U, Yb	–
$n \times 10^{-9}$	Ba, Ce, Co, Cs, Er, Gd, Hf, La, Li, Mn, Pd, Pt, Rb, Ru	–
$n \times 10^{-8}$	Ag, Cd, Cr, Cu, Mg, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Sc, Ti	Eu, Ho, Lu, Tm
$n \times 10^{-7}$	Al, Sr, Zn, Zr	Be, Bi, Ce, Dy, Er, Gd, Hf, La, Nd, Pr, Re*, Sm, Ta*, Tb, Yb
$n \times 10^{-6}$	–	Ag, Au*, Ba, Co, Cr, In*, Hg*, Li, Mn, Pb, Rb, Sb*, Se*, Sn*, Te*, W*
$n \times 10^{-5}$	–	Al, B*, Cd, Cu, Na, Nb, Ni, Mg, Mo, Sc, Sr, Ti, Zn

* Элементы, для которых наблюдаются потери при отгонке германия.

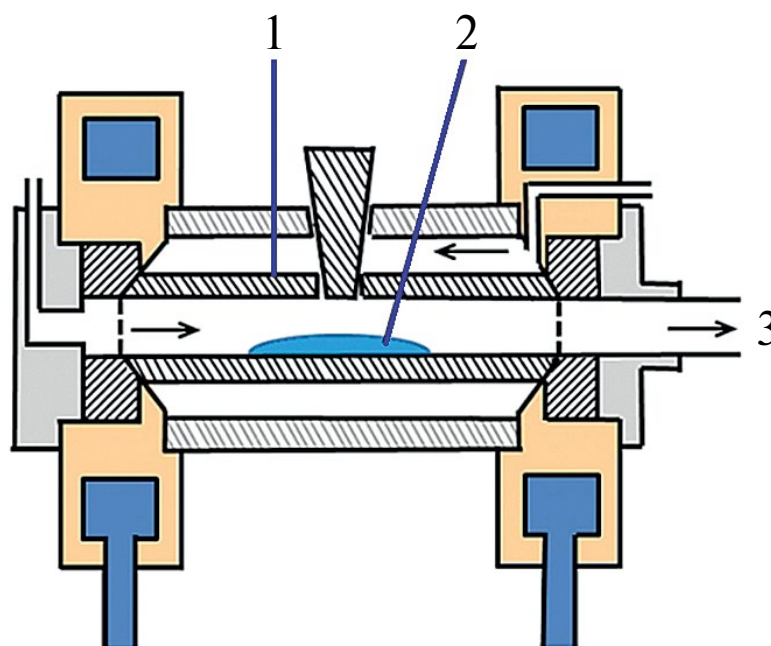


Рис. 2. Схема устройства для электротермического испарения. 1 – графитовая чашка, 2 – анализируемая проба или концентрат примесей, 3 – ввод в плазменный источник.

необходимый для выполнения анализа (достаточно несколько микролитров раствора или несколько миллиграммов твердой пробы). Оптимизация температурной программы ЭТИ позволяет проводить раздельное испарение основы пробы и аналитов в том случае, когда температуры их испарения существенно различаются. Это обеспечивает значительное снижение матричных влияний и ПО аналитов. Основным ограничением является сложность испарения ряда тугоплавких и карбидообразующих элементов, из-за чего снижается количество одновременно определяемых элементов.

Электротермическое испарение использовали для прямого АЭС-ДДП-анализа твердых проб теллура и цинка высокой чистоты [26, 27]. Были выбраны программы нагрева, обеспечивающие раздельное испарение основы проб и аналитов. Для КХА теллура температура испарения (отделения) основы составляла 1 050 °С, для анализа цинка – 910 °С. Испарение и регистрацию сигнала аналитов проводили при 2 400 °С. Методики ЭТИ-АЭС-ДДП-анализа теллура и цинка высокой чистоты позволяют контролировать содержания 15 элементов-примесей с ПО от $n \times 10^{-9}$ до $n \times 10^{-5}$ мас. %, что в 2–100 раз ниже по сравнению с вводом проб в ДДП путем выпаривания их растворов на графитовом порошке (табл. 3).

Для КХА кадмия высокой чистоты разработана методика прямого ЭТИ-АЭС-ИСП-анализа [28]. Снижение матричных влияний достигнуто за счет

использования 2-стадийной температурной программы, обеспечивающей раздельное испарение основы при 900 °С и аналитов при 2 400 °С. Установлено, что на стадии испарения основы пробы происходят полные либо частичные потери таких аналитов, как Ag, As, Hg, Mo, P, Pb, Se, Te и Zn. ЭТИ-АЭС-определение содержаний B, Hf, Nb, Sc, Si, Ta, W, Y и Zr и редкоземельных металлов затруднено по причине их высоких температур плавления/возгонки и склонности к образованию карбидов. Методика прямого ЭТИ-АЭС-ИСП-анализа кадмия позволяет одновременно определять Al, Au, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Re, Sn и V с ПО в диапазоне от 6×10^{-8} до 1×10^{-5} мас. %, что в 10–100 раз ниже по сравнению с АЭС-ИСП-анализом кадмия с пневматическим введением растворов проб.

Использование ЭТИ для ввода проб при МС-ИСП-анализе позволяет существенно снизить ПО при КХА высокочистого вольфрама. Поскольку вольфрам имеет высокую температуру плавления/возгонки, для ЭТИ-МС-ИСП-анализа навески проб переводили в раствор. Электротермическое испарение проб вольфрама позволило существенно снизить матричные интерференции по сравнению с МС-ИСП-анализом растворов с пневматическим введением в плазму. Температурная программа ЭТИ состояла из стадии сушки (90 °С, 50 с) и стадии испарения аналитов (2 400 °С, 15 с). При ЭТИ-МС-ИСП-анализе ПО 26 примесей: Ag,

Таблица 3. Пределы обнаружения аналитов в теллуре высокой чистоты при анализе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с двухструйной дуговой плазмой (АЭС-ДДП) и электротермическим испарением и методом АЭС-ДДП

ПО, мас. %	ЭТИ-АЭС-ДДП	АЭС-ДДП
$n \times 10^{-9}$	Ba, Be, Sr	—
$n \times 10^{-8}$	Mg, Mn	—
$n \times 10^{-7}$	Co, Cr, Ni, Zn	Ba, Be, Mg, Sr
$n \times 10^{-6}$	Al, Au, Ca, Fe, Pb, Sn	Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn, Zn
$n \times 10^{-5}$	—	Au, Pb

Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cs, Fe, Ga, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Tl и Zn находились на уровне $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-5}$ мас. %, по сравнению с МС-ИСП-анализом ПО большинства аналитов были снижены в 5–50 раз [29].

Перспективно применение ЭТИ в сочетании с комбинированными методиками КХА для анализа концентратов примесей, например, при анализе кремния, германия и их оксидов высокой чистоты [19, 30]. В этом случае не требуется разбавление концентратов примесей, что позволяет увеличить коэффициент концентрирования, уменьшить вклад контрольного опыта и снизить ПО аналитов. Концентрирование примесей проводили реакционной отгонкой кремния и германия в виде галогенидов. Концентрат примесей переводили в раствор добавлением 50 мкл 0.5 М азотной кислоты и выполняли ЭТИ-АЭС-ИСП-анализ. Коэффициент концентрирования при ЭТИ-АЭС-ИСП-анализе составил 5, тогда как комбинированная АЭС-ИСП-методика предполагает разбавление проб в восемь раз. Температурная программа ЭТИ включала стадию сушки при ~ 95 °С и стадию испарения аналитов при ~ 2400 °С. Измерения показали, что при выбранной температурной программе возможно определение содержаний 26 примесей с ПО в диапазоне от 5×10^{-9} до 2×10^{-6} мас. %. Применение ЭТИ для ввода в ИСП концентратов примесей позволило снизить ПО большинства элементов в 5–50 раз по сравнению с комбинированным (включающем предварительное концентрирование примесей) АЭС-ИСП-анализом оксида германия, к которому предъявляются особые требования по чистоте [31].

Развитие метода тонкого слоя для анализа концентратов примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Метод тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на поверхности

специально подготовленной кремниевой подложки с последующим анализом сухого остатка методами искровой и лазерной масс-спектрометрии (ЛИМС) [32]. Этот метод успешно применен при разработке методик анализа деионизованной воды, высокочистых кислот (азотной, соляной, фтороводородной и уксусной), кадмия и теллура с предварительным концентрированием примесей [33–35]. Преимуществом метода тонкого слоя является возможность достижения высоких значений коэффициентов концентрирования, что позволяет минимизировать вносимые загрязнения и снизить ПО примесей до $n \times 10^{-10}$ – $n \times 10^{-7}$ мас. %. В настоящее время методы ИМС и ЛИМС уже не используют в аналитической практике, поэтому метод МС-ИСП с лазерной абляцией (ЛА) является наиболее перспективным для реализации метода тонкого слоя.

На примере анализа азотной кислоты [36] и оксида германия высокой чистоты оценены аналитические возможности метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-МС-ИСП. Примеси при анализе азотной кислоты концентрировали следующим образом: 1 мл азотной кислоты, дополнительно очищенной перегонкой без кипения, помещали во фторопластовую чашу, после чего проводили выпаривание под ИК-лампой при ~ 80 °С в чистом боксе. После выпаривания концентрат примесей переводили в раствор 0.5 М азотной кислоты объемом 10 мкл с добавлением в качестве внутреннего стандарта индия (концентрация 100 ppb). Концентраты примесей, а также алиquotы стандартных растворов объемом 10 мкл наносили на поверхность кремниевой пластины, выпаривали досуха и выполняли ЛА-МС-ИСП-анализ. Измерения аналитических сигналов элементов с различающимися физико-химическими свойствами показали, что значимых различий в их распределении в сухом остатке не наблюдается.

Таблица 4. Пределы обнаружения аналитов в оксиде германия с предварительным концентрированием примесей при анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) с лазерной абляцией и методом МС-ИСП при анализе концентратов из раствора азотной кислоты

ПО, мас. %	ЛА-МС-ИСП + метод тонкого слоя	МС-ИСП
$n \times 10^{-11}$	Ag, Au, Hf, Re, Ta	
$n \times 10^{-10}$	Be, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, V, Y, Yb, Zr	Hf, Ta
$n \times 10^{-9}$	As, Bi, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn, Ti, W, Zn	Ag, Ay, Be, Cd, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Re, Sm, Tb, Tm, Yb
$n \times 10^{-8}$	Al, Ba, Li, Mg,	Ba, Bi, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zr
$n \times 10^{-7}$		Al, As, Li, Mg, Zn

Для ЛА-МС-ИСП-анализа с использованием метода тонкого слоя необходимо обеспечить пробоотбор сухого концентрата примесей с минимальным вкладом материала подложки, что требует оптимизации параметров ЛА. Установлено, что при анализе концентратов примесей оптимальными являются плотность энергии лазера ~ 0.1 Дж/см² и скорость сканирования поверхности ~ 400 мкм/с. Пределы обнаружения элементов при ЛА-МС-ИСП-анализе азотной кислоты с предварительным концентрированием и методом тонкого слоя составили $n \times 10^{-11}$ мас. % для Au, Be, Dy, Eu, Hf, Ho, Li, Lu, Nb, Pr, Re, Ta, Tb, Tm, Y, Yb; $n \times 10^{-10}$ мас. % для Ag, As, Cr, Ce, Co, Er, Ga, Gd, La, Mn, Mo, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, V, W, Zr; $n \times 10^{-9}$ мас. % для Ba, Bi, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Se, Sr, Ti; $n \times 10^{-8}$ мас. % для Al, Mg, Zn. Использование метода тонкого слоя обеспечило снижение ПО большинства аналитов в $10-1\,000$ раз по сравнению с ИСП-МС-анализом азотной кислоты с концентрированием примесей из растворов (в этом случае ПО лежат в диапазоне от 8×10^{-11} до 4×10^{-6} мас. %). В наибольшей степени снижаются ПО тех аналитов, которые ограничены полиатомными интерференциями, связанными с компонентами раствора пробы, например ⁷Li, ²⁷Al, ⁵⁴Fe и т.д. В табл. 4 представлены ПО примесей при ЛА-ИСП-МС-анализе оксида германия методом тонкого слоя, а также ПО при МС-ИСП-анализе концентратов из раствора азотной кислоты. Видно, что метод тонкого слоя для ЛА-МС-ИСП позволяет снизить ПО аналитов в $10-1\,000$ раз и достичь их рекордных значений $n \times 10^{-11}-n \times 10^{-10}$ мас. % для Ag, As, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, PЗМ и др.

* * *

Таким образом, использование предварительного концентрирования микропримесей в сочетании с более эффективными способами ввода концентратов в плазменные источники возбуждения и ионизации (ЭТА, метод тонкого слоя) позволяет значительно улучшить аналитические возможности методов АЭС-ИСП, АЭС-ДДП и МС-ИСП.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dieu Thuy Ung T., Tran T.K. C., Nga Pham T., Nghia Nguyen D., Khang Dinh D., Liem Nguyen Q. CdTe and CdSe quantum dots: synthesis, characterizations and applications in agriculture // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 3. Article 043001. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/3/4/043001>
2. Al-Hamdi T.K., McPherson S.W., Swain S.K., Jennings J., Duenow J.N., Zheng X., Albin D.S., Ablekim T., Colegrove E., Amarasinghe M., Ferguson A., Metzger W.K., Szeles C., Lynn K.G. CdTe synthesis and crystal growth using the high-pressure Bridgman technique // J. Crystal Growth. 2020. V. 534. Article 125466. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125466>
3. Kim S., Song J.-Y., Kim D., Hong J., Cho I.J., Kim Y.H., Jeong J.-U., Yoon M.S., Ahn S.-J., Chung W.-K., Nam T.-K., Cho S. Effect of novel double treatment on the properties of CdTe solar cells // Energy Reports. 2021. V. 7. P. 1396. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.02.070>
4. Vidal S., Degert J., Tondusson M., Freysz E., Oberle J. Optimized terahertz generation via optical rectification in ZnTe crystals // J. Optical Society of

- America B. 2014. V. 31. P. 149.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.000149>
5. Bakker H., Cho G., Kurz H., Wu Q., Zhang X.-C. Distortion of terahertz pulses in electro-optic sampling // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. P. 1795.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.001795>
 6. Vasiliev Ya.V., Akhmetshin R.R., Borovliev Yu.A., Grigoriev D.N., Gusev V.A., Shlegel V.N., Smakhtin V.P. BGO crystals grown by a low thermal gradient Czochralski technique // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 1996. V. 379. P. 533.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00613-4](https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00613-4)
 7. Sharp B.L. Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulisers // J. Anal. At. Spectrom. 1988. V. 3. P. 613.
 8. Суриков В.Т., Пупышев А.А. Введение образцов в индуктивно связанную плазму для спектротрического анализа // Аналитика и контроль. 2006. № 2. С. 112.
 9. Черевко А.С., Юделевиц И.Г., Попова В.П., Тагильцев А.П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 426.
 10. Баранова Л.Л., Каплан Б.Я., Назарова М.Г., Разумова Л.С. Химико-спектральный анализ материалов с отгонкой основы в токе аргона // Заводск. лаборатория. 1985. Т. 51. С. 31.
 11. Шелпакова И.Р., Щербакова О.И., Сапрыкин А.И., Юделевиц И.Г., Ковалевский С.В., Россин А.Э., Мирнова Н.Д., Марин А.С. Спектральный и масс-спектральный анализ кадмия высокой чистоты с концентрированием примесей отгонкой основы // Высокочистые вещества. 1987. № 4. С. 203.
 12. 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. 2021. V. 177. Article 106049.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106049>
 13. Medvedev N.S., Orlov N.A., Saprykin A.I. Matrix volatilization ICP-OES and ICP-MS for trace elements analysis in high-purity tellurium materials // At. Spectrosc. 2022. V. 43. P. 430.
<https://doi.org/10.46770/AS.2022.248>
 14. Sentimenti E., Mazzetto G., Milella E. Determination of impurities in germanium tetrachloride, germanium dioxide and high-purity germanium by Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1993 V. 8. P. 89.
<https://doi.org/10.1039/ja9930800089>
 15. Niemela M., Kola H., Peramaki P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after matrix volatilization: A long-run performance of the method // Anal. Sci. 2014. V. 30. P. 735.
<https://doi.org/10.2116/analsci.30.735>
 16. Guselnikova T. Ya., Tsygankova A.R., Medvedev N.S. Matrix volatilization in a flow reactor for multi-element analysis of high purity germanium by ICP-MS // Spectrochim. Acta B. 2022. V. 197. Article 106544.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106544>
 17. Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Шестаков В.А., Сапрыкин А.И. Химико-спектральный анализ высокочистого триоксида молибдена // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 9. С. 3.
 18. 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.
 19. 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>
 20. Gunn A.M., Millard D.L., Kirkbright G.F. Optical emission spectrometry with an inductively coupled radiofrequency argon plasma source and sample introduction with a graphite rod electrothermal vaporisation device. Part I. Instrumental assembly and performance characteristics // Analyst. 1978. V. 103. P. 1066.
<https://doi.org/10.1039/AN9780301066>
 21. Kirkbright G.F., Snook R.D. Volatilization of refractory compound forming elements from a graphite electrothermal atomization device for sample introduction into an inductively coupled argon plasma // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 1938.
<https://doi.org/10.1021/ac50048a011>
 22. Hsu W.H., Jiang S.J., Sahayam A.C. Determination of Cu, As, Hg and Pb in vegetable oils by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with palladium nanoparticles as modifier // Talanta. 2013. V. 117. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.013>
 23. Nixon D.E., Fassel V.A., Kniseley R.N. Tantalum filament vaporization of microliter samples // Anal. Chem. 1974. V. 46. P. 210.
<https://doi.org/10.1021/ac60338a018>
 24. Barth P., Hauptkorn S., Krivan V. Analysis of silicon dioxide and silicon nitride powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a tungsten coil and slurry sampling // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1359.
<https://doi.org/10.1039/ja9920700521>
 25. Badiei H.R., Lai B., Karanassios V. Micro- and nano-volume samples by electrothermal, near-torch vaporization sample introduction using removable, interchangeable and portable rhenium coiled-filament assemblies and axially viewed inductively coupled

- plasma-atomic emission spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2012. V. 77. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.025>
26. Kuptsov A.V., Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I., Labusov V.A. Direct analysis of tellurium solid samples with a two-jet arc plasma using electrothermal vaporization // J. Anal. At. Spectrom. 2021. V. 36. P. 2669.
<https://doi.org/10.1039/D1JA00286D>
27. Kuptsov A.V., Medvedev N.S., Polyakova E.V., Saprykin A.I., Labusov V.A. Using of electrothermal vaporization for direct analysis of zinc solid samples by two-jet arc plasma optical emission spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2022. V. 194. Article 106475.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106475>
28. Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. Direct analysis of high-purity cadmium by electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Microchem. J. 2019. V. 145. P. 751.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.014>
29. Medvedev N.S., Volzhenin A.V., Saprykin A.I. Determination of trace elements in high-purity tungsten by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry // Microchem. J. 2020. V. 157. Article 104970.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104970>
30. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. С. 26. <https://doi.org/10.7868/S004445021501017X>.
31. Высокочистые вещества / Под ред. Чурбанова М., Карпова Ю., Зломанова П., Федорова В.М.: Научный мир, 2018. 996 с.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. Медведев Н.С., Курбатова В.Д., Сапрыкин А.И. Метод тонкого слоя для ЛА-МС-ИСП-анализа концентратов примесей // Журн. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 3. С. 208.
<https://doi.org/10.31857/S004445022303009X>