

На правах рукописи

СОКОЛЬНИКОВА Юлия Владимировна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КВАРЦЕ И КРЕМНИИ
МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ
ПЛАЗМОЙ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ, ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-
ЭМИССИОННОЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2010

Работа выполнена в химико-аналитической лаборатории
Учреждения Российской академии наук
Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор технических наук
Васильева Ирина Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Смагунова Антонина Никоновна
(Иркутский государственный университет)

кандидат химических наук
Чебыкин Евгений Павлович
(Учреждение Российской академии наук
Лимнологический Институт СО РАН)

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Иркутский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится "27" октября 2010 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ, с авторефератом диссертации – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « 24 » сентября 2010 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
д.х.н., профессор

Л.Б. Белых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование элементного состава природных кварцитов, обогащённого кварца и продуктов их восстановления, таких как металлургический, рафинированный металлургический и мультикристаллический кремний (мультикремний), используемых в оптической промышленности и солнечной энергетике, является важной аналитической задачей, поскольку примесные элементы определяют свойства конечных продуктов производства. Согласно технологическим требованиям^{1,2} содержание контролируемых элементов-примесей (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr) в исследуемых объектах изменяется от 10^{-8} - 10^{-5} до 10^{-2} - 10^{-1} мас. %.

Существующие методики ГОСТ 26239.0-9-84 «Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц» содержат трудоёмкие операции пробоподготовки и не обеспечивают для оценки качества технологических продуктов одновременное определение всех необходимых примесей в диапазоне содержания 5-8 порядков. В связи с этим актуальным является совершенствование действующих и разработка новых информативных методик определения элементов-примесей в кварце и кремнии. Благодаря новому оборудованию для пробоподготовки расширились возможности рутинных аналитических методов: пламенной атомно-эмиссионной фотометрии (ПФ), спектрофотометрии (СПФ), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и др. За последние десятилетия появились и стали общедоступными многоэлементные методы анализа с пределами обнаружения 10^{-5} - 10^{-8} мас. %, такие как, например, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Перечисленные методы требуют переведения твёрдых проб в раствор, поэтому особое внимание в работе уделено оптимизации условий химической пробоподготовки и инструментального определения примесей, которые характеризуют производительность анализа и точность результатов. В настоящее время перспективным при решении оптимизационных задач получения и обработки аналитических данных для выбора наилучших условий анализа является использование методов непараметрической статистики³.

Целью работы явилась разработка методик определения 18 элементов в кварце и кремнии методом ИСП-МС; прямого определения Na и K в кварцевой крупке методом ААС; совершенствование методик определения Li, Na и K методом ПФ и фосфора методом СПФ.

¹ ТУ 5726-002-11496665-97. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. Москва, 1997.

² Непомнящих А.И. и др. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетике // Материалы электронной техники. – 2002. № 4. С. 16-24.

³ Орлов А.И. Теория принятия решений: учебник. М: «Экзамен», 2006. 573 с.

Для достижения цели требовалось решить следующие **задачи**:

1. Сформулировать оценки для описания качества результатов анализа и логически обоснованные критерии сравнения вариантов химической пробоподготовки, измерения и обработки аналитического сигнала для оптимизации условий анализа кварца и кремния методами ИСП-МС, ПФ, СПФ.

2. Выбрать способ химической пробоподготовки кварца и кремния и оптимизировать его режимы для анализа растворов методами ИСП-МС, ПФ и СПФ.

3. Оптимизировать условия получения, измерения и обработки аналитического сигнала аналитов для анализа кварца и кремния методами ИСП-МС, ПФ и СПФ.

4. Оценить возможность применения метода ААС с атомизатором «печь-пламя» (ААС-ПП) для определения Na и K в пробах кварцевой крупки без предварительного перевода в раствор.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

– Сформулированы оценки, описывающие качество аналитических процедур, и ранговые критерии для использования модификаций кластеризованной ранжировки при выборе способа пробоподготовки растворов кварца и кремния для инструментальных методов анализа, режима разрешения масс-спектрометра и внутреннего стандарта при определении аналитов методом ИСП-МС.

– Оптимизированы условия пробоподготовки кварца и кремния по способу кислотного разложения в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом для снижения пределов обнаружения аналитов до 10^{-5} - 10^{-7} мас. % и расширения диапазонов определяемых концентраций методами ИСП-МС, ПФ и СПФ.

– Разработана методика определения 18 аналитов (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr) в кварцитах, кварце и различных сортах кремния методом ИСП-МС.

– Снижены на 1-2 порядка пределы обнаружения K, Na и Li методом ПФ в кварце, а также P в кварце и кремнии методом СПФ без предварительного экстракционного концентрирования.

– Установлена зависимость аналитического сигнала (атомной абсорбции) от гранулометрического состава кварцевой крупки при прямом определении K и Na методом ААС с атомизатором «печь-пламя», что позволило выбрать оптимальную навеску и оценить необходимый размер частиц пробы.

Практическая значимость. Результаты анализа, полученные по методикам определения массовых долей K, Na и Li в диоксиде кремния и кварце методом ПФ (СТП-ИГХ-013-02); K и Na в кварцевой крупке методом ААС; P в мульти-

кремнии, оксиде кремния и кварце методом СПФ (СТП-ИГХ-014-02); 18 элементов в кварце и кремнии методом ИСП-МС использованы для оценки качества кварцитов различных месторождений Иркутской области и Республики Бурятия, при разработке технологий обогащения кварцитов и получения мультикремния для солнечной энергетики; в межлабораторном эксперименте по аттестации СОПов состава кварца Кв-1 (ИГХ СО РАН, г. Иркутск) и металлургического кремния (ЗАО «Кремний», г. Шелехов).

Результаты работы использованы при выполнении проекта «Разработка технологии получения мультикристаллического кремния для солнечной энергетики» по программе МН РФ «Приоритетные направления науки и техники Иркутской области»; гранта РФФИ № 05-05-64752 «Теоретические и экспериментальные исследования влияния внешних воздействий на процессы тепломассопереноса и механизмы формирования структуры мультикристаллического кремния при направленной кристаллизации»; интеграционных проектов СО РАН: № 156 «Фундаментальные проблемы технологии получения кремния солнечного качества и создания высокоэффективных солнечных элементов», № 55 «Научные основы новых технологий создания кремниевых солнечных элементов» и № 84 «Создание физической модели и исследование процессов выращивания крупногабаритных монокристаллов кремния»; Госконтракта № 02.516.11.6006 (шифр 2007-6-1.6-00-01-025) «Влияние внешних воздействий на процессы тепломассопереноса и механизмы формирования структуры мультикристаллического кремния для солнечной энергетики».

На защиту выносятся:

1. Способ выбора при использовании модификаций кластеризованной ранжировки оптимального варианта пробоподготовки кварца и кремния для анализа методами ПФ, СПФ и ИСП-МС, режима разрешения масс-спектрометра и внутреннего стандарта для определения аналитов методом ИСП-МС.
2. Оптимизированные условия получения растворов кварца и кремния в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом для анализа методами ИСП-МС, ПФ и СПФ с пределами обнаружения аналитов 10^{-5} - 10^{-7} мас. %.
3. Методики определения примесей в кварце и кремнии: 18 аналитов (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr) методом ИСП-МС; K, Na и Li методом ПФ; P методом СПФ без экстракционного концентрирования.
4. Рекомендуемые операционные условия определения содержания Na и K в кварцитах методом ААС с атомизатором «печь-пламя».

Достоверность результатов исследования. Для решения классификационных задач выбора оптимального варианта использованы модификации кластеризованной ранжировки. Логическое обоснование оценок и ранговых критериев

оптимизации процедур выполнено в рамках общих для аналитической химии представлений о минимизации случайных и систематических погрешностей результатов при увеличении производительности анализа. Достоверность результатов разработанных и усовершенствованных методик анализа подтверждена контролем качества по стандартным образцам состава, методом добавок и согласованностью результатов определения независимыми аналитическими методами.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментальной части работы, включая обработку и интерпретацию результатов анализа кварца и кремния, выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы представлены на следующих российских и международных конференциях: 1-ой, 2-ой, 4-ой и 6-ой научных конференциях молодых учёных ИГХ СО РАН «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 1998, 2000, 2004, 2009); Европейской конференции по плазменной спектроскопии «Winter'99» (По, Франция, 1999); XIV Уральской конференции по спектроскопии, (Заречный, 1999); Конференциях по аналитической химии «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2000; Томск, 2008); Международном Сибирском геоаналитическом семинаре «INTERSIB-GEOCHEM» (Иркутск, 2001); Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); 5-ой и 6-ой Международных конференциях по анализу геологических и природных материалов «Geoanalysis» (Рованиemi, Финляндия, 2003; Пекин, Китай, 2006); Совещании «Кремний 2004» (Иркутск, 2004); Годичном собрании Российского минералогического общества «Современные методы минералогическо-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения» (Санкт-Петербург, 2006); Всероссийской научной конференции «Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды» (Иркутск, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работы, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, 4 – в сборниках трудов региональных конференций, 17 – в материалах российских и международных конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и 3 приложений; изложена на 182 страницах машинописного текста, включает в себя 63 таблицы и 23 рисунка. Список литературы содержит 179 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность за ценные советы и помощь в работе научному руководителю д.т.н. Васильевой И.Е., а

также к.ф.-м.н. Меньшикову В.И., д.ф.-м.н. Непомнящих А.И., Матвеевой Л.Н., к.х.н. Пройдаковой О.А., к.х.н. Цыханскому В.Д., к.х.н. Анчутиной Е.А., к.ф.-м.н. Шалаеву А.А., д.т.н. Финкельштейну А.Л., Ложкину В.И., к.ф.-м.н. Смирновой Е.В., к.ф.-м.н. Павловой Л.А., к.х.н. Чупариной Е.В., к.ф.-м.н. Чумаковой Н.Л., Пономарёвой В.Ю. и Осиповой А.Г. и всем соавторам за плодотворное сотрудничество.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования. Исследуемые природные и техногенные объекты разнообразны по структуре и содержанию примесных элементов (табл. 1), что приводит к необходимости применения для их анализа как прямых методов, так и методов с предварительным разложением и концентрированием примесей (табл. 2).

Таблица 1. Содержание примесей в исследуемых объектах

Объект	Сумма примесей (В, Р, Na, К, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Li, Al, Ca, Zr, Mn, Mg, Ge), 10 ⁻⁴ мас. %	Диапазон содержания аналитов, 10 ⁻⁴ мас. %	Исследуемые образцы
Природные кварциты	<100	0,1-10	БС - суперкварциты (месторождение Бурал-Сарьдаг, Бурятия)
Истёртый природный кварцит	<3500 <300 (без Fe)	0,5-3400 0,5-80	Кв-1 - СОП состава кварца (пегматитовое месторождение Нарын-Кунта, Ирк. обл.)
Обогащённый кварц; кварцевый концентрат глубокой чистоты	15-33	<0,0005-22	Обогащённая кварцевая крупка Iota-4 и Iota-standard (UNIMIN, США); копилка-III (ООО "Элвакс", РФ); Кв-1* (крупка, ИГХ СО РАН)
Металлургический кремний	5000-10000 <1000 (без Fe и Al)	5-10000	СОП-1а, СОП-2а, СОП-1, СОП-2, СОП-3, СОП-4, СОП-10, СОП-11, СОП-12 кремния (ЗАО «Кремний»); ГСО кремния СКК-1 (ВАМИ и НИИПФ)
Рафинированный металлургический кремний	<1000	0,3-300	Образцы ЗАО «Кремний»
Мультикремний	< 10	0,001-0,5	Выращенные кристаллы (ИГХ СО РАН, Иркутск), скрап (ЗАО ПХМЗ, Подольск)

В результате уплотнения кварцевых песков образуются кварциты, одной из разновидностей которых являются суперкварциты, отличающиеся высокой химической чистотой. Кварцевую крупку, получаемую термодроблением, обогащают путём очистки в минеральных кислотах и высокотемпературным хлорированием. Продуктом карботермического восстановления кварцита является металлургический кремний, рафинирование расплава которого снижает содержание элементов-примесей в нём, а при направленной кристаллизации оттеснение примесей тяжёлых металлов на поверхность и структурирование кристаллов обеспечивает получение мультикремния для производства компонентов солнечных батарей.

Таблица 2. Аналиты, методы анализа и применяемая в работе аппаратура

Метод	Аналиты	Аппаратура
СПФ	P, Ti, Al	Спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО, РФ); кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 30 и 10 мм
ААС	Ca, Mg, Fe, Cu, Mn	АА спектрометр модели 403 (Perkin-Elmer, США); пламя воздух-ацетилен
ПФ	K, Na, Li	Пламенный фотометр, собранный на основе дифракционного спектрометра ДФС-12 (ЛОМО, РФ); пламя пропан-воздух
ИСП-МС	Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr	Масс-спектрометр высокого разрешения Element 2 (Finnigan MAT, Германия) и квадрупольный масс-спектрометр PlasmaQuard2 ⁺ с разрешением 300 (VG Elemental, Великобритания)
ААС-ПП	K, Na	АА спектрометр модели 503 (Perkin-Elmer, США) с атомизатором модернизированным В.И. Меньшиковым; печи – графитовые стержни (<i>осч</i>) длиной 160 мм; пламя пропан-воздух

Оборудование для перевода проб в раствор. Кислотное разложение проводили в открытых системах и в автоклавном комплексе МКП-03 (НПФ АНКОН, РФ) с 18-ю автоклавами (тефлоновые реакционные камеры объёмом 30 мл), а также в микроволновой системе MULTIWAVE (Anton Paar, Австрия) с 6-ю автоклавами (тетрафторметиленовые реакционные камеры объёмом 50 мл). Сплавляли пробы в стеклоуглеродных тиглях в муфельной печи "СНОЛ" (РФ). Химическую пробоподготовку выполняли в помещении класса 1000.

Реагенты: кислоты (HF, HNO₃, HCl) *осч* («Реагент», РФ), supra pure и ultra pure (Merck, Германия); 1 об. % раствор маннита (C₆H₁₄O₆); деионизованная вода >18,5 МΩ/см (Elix-3, MilliQ, Millipore, Франция); смесь соды с бурой (2:1) (Na₂CO₃ : Na₂B₄O₇·10H₂O) *хч*; 10 об. % KMnO₄. Для градуировки использовали сертифицированные одно- и многоэлементные растворы (Claritas PPT и TJA, США) и растворы, приготовленные из солей и оксидов элементов.

Способы перевода в раствор кварца и кремния. При разложении в открытых сосудах, однокамерных автоклавах и микроволновой системе кислотами (HF и HNO₃) к образцам кремния и кварца добавляли маннит, используемый в качестве комплексообразующего агента для бора. Нагревали автоклавы в течение одного-двух часов при 140-180 °С в зависимости от навески и количества реагентов. Аналиты концентрировали отгонкой основы в виде летучего продукта H₂SiF₆ путём выпаривания растворов в стеклоуглеродных чашках или ПТФЭ бюксах при температуре 60-70 °С. Микроволновая система применялась только для разложения кварца. При разложении в двухкамерных автоклавах кварц помещали во внутренний ПТФЭ вкладыш, добавляли маннит, а HF приливали в реакционную камеру. Автоклавы нагревали два-три часа при температуре 160-180 °С. Контакт пробы с реагентами происходил в паровой фазе. Полученный концентрат без дополнительной отгонки кремния переводили на объём. Сплавление образцов кремния со смесью соды и буры выполняли в стеклоуглеродных тиглях в течение 10 минут при температуре 900-950 °С.

Через 12 часов растворы выщелачивали 5 об. % HCl и доводили водой до объёма 250 или 500 мл. Кислотность растворов в зависимости от последующего инструментального окончания составляла 5 об. % по HCl или 2 об. % по HNO₃. В растворах определяли P, Ti и Al методом СПФ; Na, K и Li методом ПФ; Fe, Ca, Cu и Mn методом ААС, а также Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr методом ИСП-МС.

Для сравнения **способов перевода в раствор** кварца и **выбора оптимального** варианта применили кластеризованную ранжировку описывающих их признаков при анализе стандартных образцов (СО) и проб: в однокамерных автоклавах с микроволновым воздействием (способ 1), в однокамерных (способ 2) и в двухкамерных (способ 3) автоклавах с резистивным нагревом (табл. 3). Для описания качества процедуры пробоподготовки использованы статистические оценки результатов – относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО), относительные систематическая погрешность или расхождение (ОСП, ОР), пределы обнаружения элементов (C_{min}); и экономические показатели – число используемых за одну процедуру реакционных камер (N_k) и время процесса пробоподготовки (t). Разбиение величин признаков на кластеры проводилось индивидуально для каждой оценки с учётом шага шкал ранжирования, исходя из экспериментально установленных величин. Шаг шкалы величин ОСКО составил 2 отн. % при содержании аналитов $<10^{-5}$ мас. % и 0,5 отн. % при содержании $\geq 10^{-5}$ мас. %; шаг ОСП (ОР) – 5 отн. %; шаг шкалы величин C_{min} – половину наименьшего из сравниваемых значений ($C_{min}/2$), что соответствует содержанию аналита в контрольном опыте; шаг шкалы продолжительности разложения (t) – 0,5 ч. При ранжировании по возрастанию (убыванию) ранг R_i , равный 1, присваивался наименьшим значениям оценок ОСКО, ОСП, C_{min} и t , а также наибольшей оценке N_k , т.к. наилучшая производительность реализуется при одновременном разложении максимального количества проб. Для каждого варианта пробоподготовки подсчитывали сумму рангов оценок ($\sum_{\ominus} R_{l-i}$). **Способ пробоподготовки, при котором сумма рангов была наименьшей, признавался оптимальным для индивидуального аналита или их группы.** Пример выбора оптимального способа пробоподготовки для определения Li методом ИСП-МС в образце Кв-1 приведён в табл. 3 (наименьшие ранги выделены жирным шрифтом). Сравнение сумм рангов для 18 аналитов ($\sum_{Li-Zr} R_{l-5}$) при трёх способах разложения образцов Кв-1 и Iota-standard (табл. 4) указывает на оптимальность пробоподготовки кварцитов в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом (способ 2).

Для образцов кремния с использованием кластеризованной ранжировки по тем же признакам сопоставили процедуры кислотного разложения в открытых сосудах, в однокамерных автоклавах и сплавление.

Таблица 3. Ранжирование параметров при определении Li методом ИСП-МС в образце Кв-1 для исследуемых способов пробоподготовки (аттестованное значение $7,5 \pm 0,4$ г/т)

Способ	Параметры качества результатов							Экономические параметры					ΣR_{1-5}
	ОСКО, отн. %	R_1	ОСП, отн. %	R_2	$C_{min} \cdot 10^7$ мас. %	R_3	ΣR_{1-3}	N_k	R_4	t, ч	R_5	ΣR_{4-5}	
1	17,8	2	4	2	0,08	1,5	5,5	6	3	0,5	1	4	9,5
2	10,5	1	1	2	0,1	1,5	4,5	18	1,5	1	2	3,5	8
3	21,1	3	4	2	0,6	3	8	18	1,5	2	3	4,5	12,5
Шаг	0,5		5		$C_{min} / 2$					0,5			

1 – микроволновая система ($n=6$); 2 – однокамерный автоклав ($n=10$); 3 – двухкамерный автоклав ($n=5-13$); N_k – количество применяемых за одну процедуру реакционных камер; t – время разложения.

Таблица 4. Ранги и их суммы для трёх способов разложения кварцитов при определении 18 элементов

Элемент	Кв-1			Iota-standard		
	способ 1	способ 2	способ 3	способ 1	способ 2	способ 3
	$\Sigma_{\Delta} R_{1-3}$					
Li	5,5	4,5	8	4	5	9
B	5	4	9	6,5	3	8,5
Na	5	5	8	5,5	3,5	9
Mg	6	4	8	3	6	9
Al	6	4	8	5,5	4,5	8
P	6	3	9	4,5	4,5	9
K	5	5,5	7,5	5	4	9
Ca	5	4	9	4	6	8
Ti	7	3,5	7,5	5	4	9
V	4	5	9	4,5	4,5	9
Cr	7,5	3,5	7	6	4	8
Mn	5,5	4	8,5	6	4	8
Fe	4,5	4,5	9	4,5	4,5	9
Co	4	5,5	8,5	5,5	3,5	9
Ni	6	4	8	5,5	5	7,5
Cu	8	3,5	6,5	5,5	6	6,5
Ge	5,5	4	6,5	7	4	7
Zr	6	6	6	6	4,5	7,5
$\Sigma_{Li-Zr} R_{1-3}$	101,5	77,5	143	93,5	80	150
$\Sigma_{\text{способ}} R_{4-5}$	4	3,5	4,5	4	3,5	4,5
$\Sigma_{Li-Zr} R_{1-5}$	105,5	81	147,5	97,5	83,5	154,5

По результатам определения в кремнии содержания Al, Ti, P (СПФ) и Ca, Fe, Cu, Mn (ААС) наибольшая сумма наилучших рангов была получена для процедур кислотного разложения в открытых сосудах и в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом. Сплавление, включая выщелачивание растворов, занимало почти двое суток, и после него надёжно можно было определять только Al, Ca и Fe (Na входит в состав плавня). Кроме того, в растворах после сплавления при СПФ определении

титана сигнал оптической плотности увеличивался из-за опалесценции вследствие большого содержания кремниевой кислоты. Однако уменьшение навески образца для снижения её концентрации и/или увеличение фактора разбавления раствора ухудшало предел обнаружения фосфора методом СПФ. Для большинства элементов наименьшую сумму рангов получил автоклавный способ разложения кремния с использованием очищенных реагентов в количестве, близком к стехиометрическому, что обеспечило снижение содержания примесей в растворах контрольного опыта, и, соответственно, пределов обнаружения.

Таблица 5. Пределы обнаружения аналитов при различных способах пробоподготовки кварца и кремния ($n=10-20$, $P=0,997$)

Способ получения растворов	$C_{min} \cdot 10^{-4}$ мас. %					
	ПФ			СПФ		
	Li	Na	K	P	Ti	Al
Сплавление	10	—	10	10	10	500
Разложение в открытых сосудах	1	10	10	2	4	50
Разложение в автоклавах	0,1	0,7	0,5	0,2	1	20

В табл. 5 приведены значения C_{min} по K, Na, Li, P, Ti и Al для трёх способов получения растворов проб.

На основании сравнения способов получения растворов оптимальным при анализе как кварца, так и кремния выбран способ разложения в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом, который характеризуется наилучшими метрологическими и экономическими показателями.

Оптимизация условий деструкции кварца и кремния при автоклавной пробоподготовке. Температурно-временной режим разложения проб кварца и кремния реакционной смесью в объёме автоклава при повышенных температуре и давлении выбирали по оценке полноты их деструкции (по значению ОСП) при различных температурах и времени нагрева. При использовании однокамерных автоклавов деструкция кремния с размером частиц до 3-5 мм и кварца (менее 0,2 мм) происходила при температуре 160 °С в течение одного часа, а кварца с размером частиц более 0,2 мм – в течение одного-двух часов при температуре 180-200 °С.

Выбор объёма реагентов. При разложении проб в открытых системах применяли избыток кислот. Разложение в автоклавах позволило снизить уровень определяемых концентраций элементов за счёт минимизации величины контрольного опыта при использовании приближенного к стехиометрическому количества кислот: для разложения 0,5 г кварца – 2,5 мл HF, для 0,5 г кремния – 5 мл HF. В табл. 6 представлены результаты определения K и Na методом ПФ при разложении 0,5 г кварцевой крупки Iota-standard объёмом HF от 2 до 10 мл.

Таблица 6. Результаты определения K и Na (10^{-4} мас. %) в Iota-standard с использованием разного количества кислоты ($n=2-4$)

Объём HF, мл	K $C_{ат} - 0,7$	Na $C_{ат} - 0,9$
2*	неполное разложение	
2,5	$0,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
3	$0,9 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,3$
5	$1,1 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$
8	$0,7 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$
10	$0,9 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$

*стехиометрическое количество HF

Сопоставление аттестованных значений (в сертификате приводятся как диапазоны содержания аналитов от среднего до максимального значения, допустимого в анализе) с полученными результатами указывает на отсутствие систематических погрешностей (табл. 6). Это позволяет сделать вывод о том, что для полного переведения пробы в раствор в выбранных условиях автоклавного разложения достаточно минимального объёма реагентов, приближенного к стехиометрическому.

После получения раствора для выполнения измерений различными методами были установлены оптимальные навеска пробы и фактор разбавления раствора. Выбор навески и фактора разбавления раствора показан на примере разложения образцов Iota-4 и Iota-standard массой 0,5 г; 1 г; 1,3 г; 1,7; 2,0 г и 2,5 г при определении К и Na методом ПФ (рис. 1). Фактор разбавления для растворов при этих навесках составлял соответственно 50; 25; 19; 14,7; 12,5 и 10 при конечном объёме растворов 25 мл.

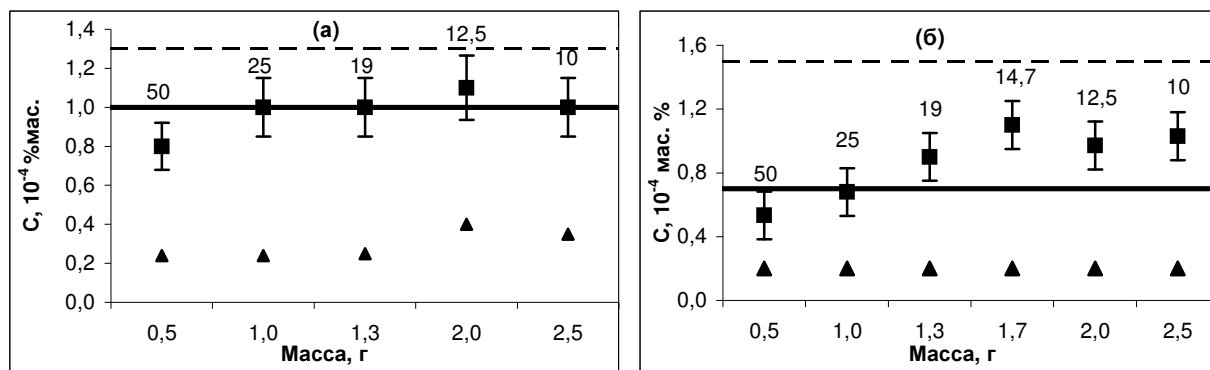


Рис. 1. Содержание Na в образце Iota-4 (а) и К в образце Iota-standard (б), полученные при использовании навесок разной массы, объём раствора – 25 мл ($n=2-8$):

- среднее содержания аналита в образце (по сертификату);
- максимальное содержание аналита в образце, допустимое в анализе (по сертификату);
- ▲ – значение содержания элементов в растворах контрольного опыта;
- – значение содержания элементов в исследуемых растворах с разными навесками.

Для фактора разбавления растворов, равного 50, наблюдалось занижение результатов анализа, так как, вероятно, при бóльшем разбавлении раствора пробы содержание аналитов становится близким к их содержанию в контрольном опыте.

Аналогичным образом для кварца и кремния выбирали оптимальные навески и фактор разбавления раствора при определении Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr методом ИСП-МС. Так как общее содержание солей при анализе этим методом не должно превышать 0,1 мас. %, после отгонки с HF основного компонента (кремния) солевой состав регулировали путём разбавления растворов. При исследуемых соотношениях массы СОПов кремния (0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 г) и приближенных к стехиометрическому объёму реагентов результаты согласовывались с аттестованными содержаниями.

Для рассматриваемых навесок наблюдалась полная деструкция проб кварца и кремния, но использование больших масс ведёт к бóльшему расходу реагентов и увеличению времени пробоподготовки.

Оптимизированные условия автоклавного разложения кварцитов и кремния представлены в табл. 7.

Таблица 7. Рекомендуемые условия пробоподготовки кварца и кремния

Объект	ИСП-МС		ПФ, СПФ		Реагент	Режим нагрева
	Навеска, г (на 10 мл)	Фактор разбавл.	Навеска, г (на 10-25 мл)	Фактор разбавл.		
Обогащённый кварц (крупка); кварцевый концентрат	0,2-0,5	50-200	0,5-1	Не более 25	HF объём близкий к стехиометр. (1-2,5 мл)	1 ч 160-180 °С (<100 мкм)
Природные кварциты		100-1000				
Природный кварцит, истёртый в шаровой мельнице	0,05-0,2	5000- 10 000				
Мультикремний	0,1-0,5	100-500			HF+HNO ₃ (5:2) объём близкий к стехиометр.	2 ч 160-180 °С (>100 мкм)
Рафинированный металлургический кремний		1000- 5000				
Металлургический кремний		0,02-0,05			5000- 20 000	

Выбор условий хранения растворов при определении аналитов.

Практически важным является вопрос хранения анализируемых растворов при определении примесей щелочных металлов, так как из-за большой распространённости в природе они могут в значительном количестве вноситься в раствор из внешних источников, и даже из посуды, поскольку её материал обладает сорбционной/десорбционной способностью и при хранении в растворах могут происходить процессы, приводящие к значимым погрешностям результатов анализа. Возможный срок хранения оценивали по изменению содержания Na, K и Li при анализе растворов проб сразу после их приготовления и через 1, 2, 5, 9, 15, 22 и 30 дней при хранении в полиэтиленовых (ПЭ) и полиметилпропиленовых (ПМП) контейнерах при комнатной температуре в обычных условиях химической лаборатории. Для каждого измерения рассчитывали среднее значение концентрации аналита, СКО и доверительный интервал (Δ_C) результата измерения. Далее с учётом концентрации элемента при начальном измерении для всех измерений в последующие дни вычисляли относительное расхождение (δ , отн. %) результатов определения, а также их допустимые границы ($\pm\Delta_\delta$), рассчитанные как $\Delta_\delta = \Delta_C / C_{\text{опорное}} \cdot 100 \%$. На рис. 2 представлены полученные данные для Na в растворах обогащённой кварцевой крупки «копилка-III» ($C_{\text{Na}} = 3,3 \pm 0,8$ г/т) и K в растворах природного кварцита БС-17 ($C_{\text{K}} = 2,4 \pm 0,4$ г/т), а также указаны допустимые пределы расхождения концентрации аналитов (пунктирные линии). При хранении растворов в течение 15-20 дней значимого отклонения результатов определения от начального измерения не наблюдалось: значения δ лежат в допустимых пределах. При более длительном хранении наблюдали увеличение концентрации Na и K. Расхождение между результатами стало статистически значимым при 25-30-дневном хранении (рис. 2а).

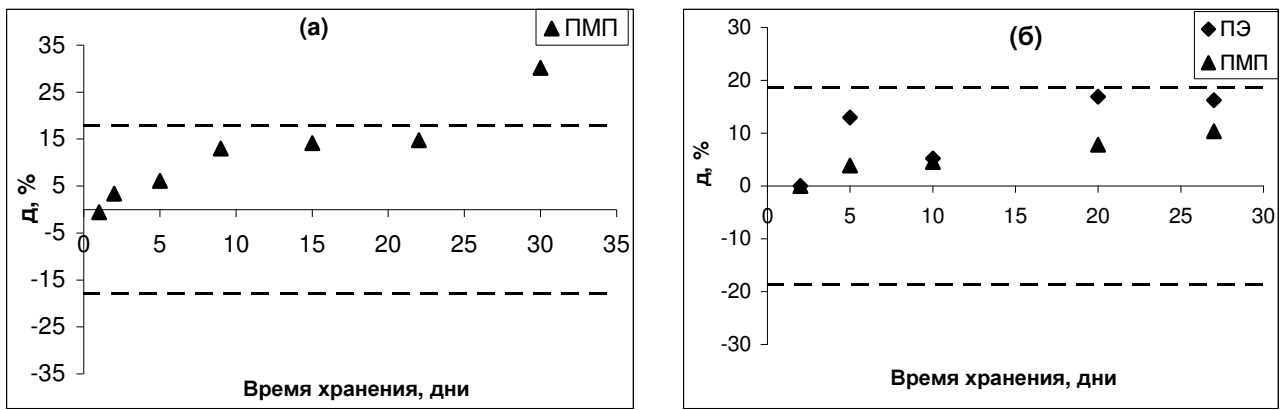


Рис. 2. Расхождение результатов определения Na в образце «копилка-III» ($n=14$) (а) и K в образце BC-17 ($n=7$) (б) в зависимости от продолжительности хранения растворов

Для Li была получена аналогичная зависимость изменения содержания в процессе хранения растворов проб в атмосфере обычной химической лаборатории. Однако в процессе хранения в течение 40 дней растворов проб кварца и кремния в ПМП посуде при температуре $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере «чистой» комнаты значимых изменений концентрации аналитов (Li, K, Na, Zr и В) не выявлено.

Таким образом, для надёжного определения содержания аналитов, и, прежде всего, щелочных металлов, следует хранить растворы в посуде из ПМП и ПЭ не более 20 дней в обычных условиях химической лаборатории, а в атмосфере «чистой» комнаты в холодильнике – до 40 дней.

Определение 18 примесных элементов методом ИСП-МС. Выбор измеряемых изотопов аналитов и режима спектрального разрешения. Для анализа проб согласно таблицам наложений были подобраны изотопы определяемых элементов с учётом их максимальной распространённости и минимальных спектральных влияний. Масс-спектры, полученные для растворов контрольного опыта, образцов кварца и кремния, были зарегистрированы для каждого аналита в режимах низкого (LR), среднего (MR) и высокого (HR) разрешения масс-спектрометра Element 2. При выборе оптимального режима разрешения для каждого аналита рассчитали значения C_{min} , ОСКО, ОСП и сравнили их ранговые оценки. Выбор режима разрешения показан на примере Mn (табл. 8).

Таблица 8. Статистические оценки и их ранги для ^{55}Mn при выборе режимов разрешения в образцах кварцитов и кремния ($n=6-10$)

Режим разрешения	$C_{min} \cdot 10^4$ мас. %	R_1	Iota-standard				КВ-1				СОП-11				ΣR_{1-7}
			ОСКО, отн. %	R_2	ОСП, отн. %	R_3	ОСКО, отн. %	R_4	ОСП, отн. %	R_5	ОСКО, отн. %	R_6	ОСП, отн. %	R_7	
LR	0,04	2	2,6	2	15	3	5,0	2	25	3	4,4	3	3	1,5	16,5
MR	0,03	2	1,9	1	0,4	1,5	1,9	1	19	2	3,5	2	9	3	12,5
HR	0,03	2	3,2	3	5	1,5	6,4	3	9	1	3,0	1	5	1,5	13
Шаг	$C_{min} / 2$		0,5		5		0,5		5		0,5		5		

Как наилучшие условия измерения (по полученным наименьшим суммам рангов) режим среднего разрешения выбран для 15 элементов (В, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ge, Zr), высокого – для Ni и Cu. Одинаковые суммы рангов (равнозначные с MR варианты) получены также для определения Li и B в режиме LR, и для определения K, Mn и Zr в режиме HR.

Использование режима «холодной» плазмы (мощность генератора 700 Вт) также направлено на увеличение разрешающей способности спектрометра для снижения влияния изобарных наложений. На рис. 3 показаны масс-спектры железа и интерферентов, полученные для раствора, содержащего 5 нг/л аналита, с использованием режимов MR- и HR-разрешения в условиях «холодной» и «горячей» (1200 Вт) плазмы. По сравнению с «холодной» плазмой применение MR- и HR-режимов в условиях «горячей» плазмы демонстрирует значительное уменьшение интенсивности сигнала ^{56}Fe относительно интерферента, но не влияет на точность измерения. Поэтому при многоэлементном определении переключение мощности генератора в процессе анализа нецелесообразно.

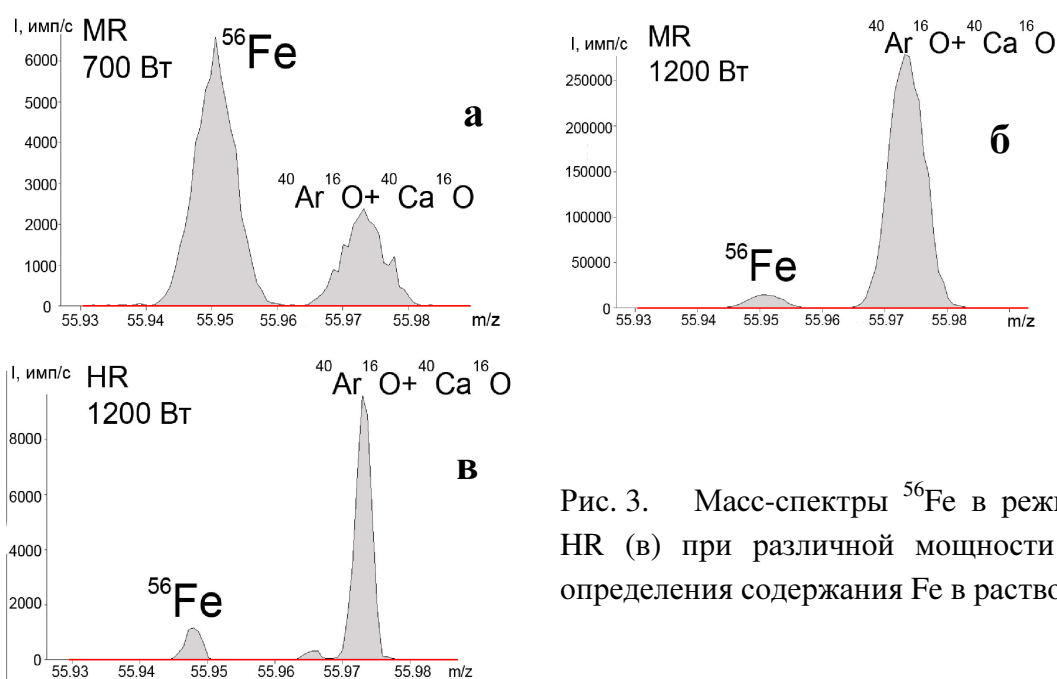


Рис. 3. Масс-спектры ^{56}Fe в режиме MR (а, б) и HR (в) при различной мощности генератора для определения содержания Fe в растворе 5 нг/л

Таким образом, для определения аналитов методом ИСП-МС выбраны следующие изотопы и режимы разрешения: MR (^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{31}P , ^{43}Ca , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{74}Ge , ^{90}Zr); HR (^{39}K , ^{60}Ni , ^{63}Cu). В двух режимах разрешения (MR и HR) рекомендовано измерять: ^{39}K , ^{56}Fe , ^{60}Ni , ^{74}Ge и ^{90}Zr .

Выбор внутреннего стандарта (ВС). С целью коррекции аналитического сигнала для учёта аппаратного дрейфа, эффективности распыления и транспортировки раствора, изменения условий ионизации атомов примеси за счёт матричных влияний предложен способ выбора внутреннего стандарта при использовании кластеризованной ранжировки. При определении бора и фосфора

по изотопам ^{10}B , ^{11}B , ^{31}P на квадрупольном масс-спектрометре PQ 2⁺ для выбора наилучшего внутреннего стандарта проведено сравнение изотопов ^6Li , ^7Li , ^{115}In , ^{35}Cl , $^{37}\text{Cl} + ^{36}\text{Ar}^1\text{H}$. Литий и индий вводили в анализируемые растворы (40 и 10 мкг/л), ^{35}Cl являлся примесью плазмообразующего газа аргона, а ArH^+ – образуется в плазме. Для каждого аналита и изотопа ВС вычисляли и ранжировали оценки близости (разность): потенциалов ионизации $|\delta_E|$, масс изотопов $|\delta_m|$, интенсивностей пиков $|\delta_i|$, – а также соответствующие значения среднеквадратического отклонения (S_r) результатов определения элементов и отношения интенсивностей пиков (I_9/I_{BC}). Статистические характеристики и их ранги для исследуемых изотопов в растворах контрольного опыта и анализируемых образцов ($n=10$) представлены в табл. 9. Суммировали ранги изучаемых параметров для каждого определяемого элемента с одним из перечисленных ВС. Изотоп ^{35}Cl был отмечен как наиболее близкий по свойствам к В и Р при определении на спектрометре PQ 2⁺ в использованных операционных условиях.

Таблица 9. Статистические характеристики и их ранги при выборе ВС для определения В и Р (PQ2⁺)

Элемент	ВС	R_1 $ \delta_E $	R_2 $ \delta_m $	R_3 $ \delta_i $	R_4 S_r	Контрольный опыт			Анализируемые образцы				$\sum_{i=1}^7 R_i$
						I_9/BC	S_r	R_5	I_9/I_{BC}	R_6	S_r	R_7	
^{10}B	^6Li	2,5	2	4	2	$^{10}\text{B}: ^6\text{Li}$	0,64	2	0,31	4	0,45	5	21,5
	^7Li	2,5	1	3	5	$^{10}\text{B}: ^7\text{Li}$	0,80	5	1,32	3	0,43	3,5	23
	^{35}Cl	4,5	3	2	1	$^{10}\text{B}: ^{35}\text{Cl}$	0,55	1	2,23	1	0,38	1	13,5
	^{37}Cl	4,5	4	5	3	$^{10}\text{B}: ^{37}\text{Cl}$	0,67	3	0,07	5	0,40	2	26,5
	^{115}In	1	5	1	4	$^{10}\text{B}: ^{115}\text{In}$	0,71	4	1,60	2	0,43	3,5	20,5
^{11}B	^6Li	2,5	2	2	2	$^{11}\text{B}: ^6\text{Li}$	0,74	2	1,32	4	0,45	5	19,5
	^7Li	2,5	1	1	5	$^{11}\text{B}: ^7\text{Li}$	0,86	5	5,57	2	0,42	3,5	20,5
	^{35}Cl	4,5	3	4	1	$^{11}\text{B}: ^{35}\text{Cl}$	0,64	1	9,44	1	0,38	1	15,5
	^{37}Cl	4,5	4	5	3	$^{11}\text{B}: ^{37}\text{Cl}$	0,77	3	0,31	5	0,40	2	26,5
	^{115}In	1	5	3	4	$^{11}\text{B}: ^{115}\text{In}$	0,80	4	2,54	3	0,42	3,5	23,5
^{31}P	^6Li	4,5	4	4	2	$^{31}\text{P}: ^6\text{Li}$	0,21	2	0,18	4	0,13	5	25,5
	^7Li	4,5	3	3	5	$^{31}\text{P}: ^7\text{Li}$	0,45	5	0,77	2	0,08	3	30,5
	^{35}Cl	1,5	1	1	1	$^{31}\text{P}: ^{35}\text{Cl}$	0,19	1	1,32	1	0,04	1	8,5
	^{37}Cl	1,5	2	5	3	$^{31}\text{P}: ^{37}\text{Cl}$	0,27	3	0,04	5	0,08	2	21,5
	^{115}In	3	5	2	4	$^{31}\text{P}: ^{115}\text{In}$	0,35	4	0,35	3	0,09	4	25

I_9/I_{BC} – отношение интенсивностей пиков аналита и ВС; вместо ^{37}Cl следует читать $^{37}\text{Cl} + ^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$.

Предложенный способ выбора наилучшего ВС из набора изотопов ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{103}Rh и ^{115}In применён также для одновременного определения 18 элементов на масс-спектрометре Element 2 в режиме среднего разрешения. В этих условиях применение ^{35}Cl как внутреннего стандарта являлось оптимальным при определении Р и Al, ^{37}Cl – для К, а индия – для Mn. Для одновременного определения 14 аналитов (Li, В, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr) минимальные суммы рангов были получены при использовании ^{103}Rh , так как он имеет наиболее близкий к аналитам потенциал ионизации.

Используя оптимизированные условия автоклавного разложения, пара-

метры инструментального измерения и расчёта аналитических сигналов, разработана методика определения Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr в кварцитах и кремнии методом ИСП-МС. При определении содержаний близких к пределам обнаружения аналитов (табл. 10) ОСКО воспроизводимости составляет от 30 до 48 отн. %, для содержаний $\geq n \cdot 10^{-4}$ мас. % ОСКО составляет 4-35 отн. %.

Таблица 10. Пределы обнаружения примесей в кварце и кремнии методом ИСП-МС

Элемент	V, Co	Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Ge	Zr	B, P, Ti	Na, Mg, K, Ca, Fe	Al
C_{min} , мас. %	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Правильность результатов определения примесей по разработанной методике оценивали с помощью анализа СО, методом добавок, а также сравнением с данными независимых методов. Полученные результаты определения содержания аналитов в обогащённой крупке Iota-standard согласуются с аттестованными значениями и данными других методов (рис. 4).

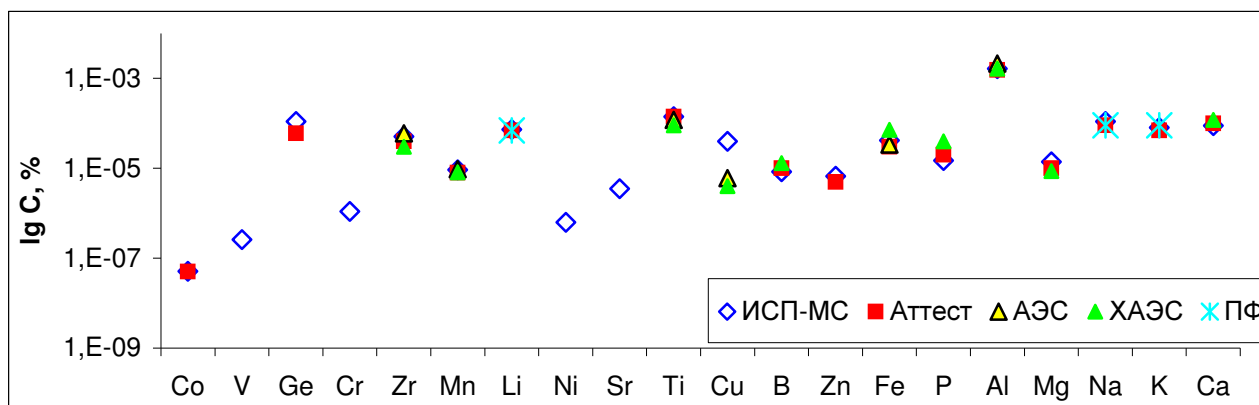


Рис. 4. Результаты определения примесей в обогащённой кварцевой крупке Iota-standard: АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия; ХАЭС – АЭС с химическим концентрированием примесей; Аттест – сертифицированное значение содержания аналита.

В случаях, когда возникает необходимость оценки кварцевого сырья по примесям отдельных элементов, например, только по щелочным металлам или фосфору, экономически целесообразно применение методов ПФ и СПФ.

Пламенно-фотометрическое определение Na, K и Li. Для подавления эффекта ионизации в пламени при определении Li в горных породах градуировочные растворы буферизируют смесью, содержащей K и Na. Нами были проанализированы модельные растворы с концентрациями буферизирующих добавок 50, 100 и 200 мкг/мл, а также растворы без буфера. Полученные результаты имели близкие значения. Кроме того, концентрации Li в пробах, рассчитанные по градуировочным зависимостям, построенным по небуферизованным и буферизованным растворам, практически совпадали и составили 0,009 и 0,014 мкг/мл для буферизованных и 0,008 и 0,015 мкг/мл для растворов без буфера соответственно.

Таким образом, ввиду малых содержаний в кварцитах К и Na, необходимость буферировать растворы при определении Li отсутствует. Правильность результатов определения содержания аналитов методом ПФ оценивали способом добавок, анализом СО и сравнением с данными других методов (табл. 11).

Таблица 11. Контроль правильности результатов определения Na, К и Li методом ПФ (P=0,95)

Элемент	Образец	Содержание аналитов, 10 ⁻⁴ мас. %			
		ПФ		ИСП-МС (n=25)	Опорное значение (сертификат)
		(n=50)	Способ добавок (n=10)		
Na	Кв-1	21,2 ± 0,9	21,3 ± 1,3	19,7 ± 0,7	21,5 ± 1,5
	Iota-st	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,9-1,5
К	Кв-1	18,8 ± 0,6	18,3 ± 0,8	17,3 ± 1,2	19,1 ± 1,5
	Iota-st	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,3	0,7-1,5
Li	Кв-1	7,7 ± 0,2	7,7 ± 0,3	7,9 ± 0,2	7,5 ± 0,4
	Iota-st	0,7 ± 0,05	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,03	0,7-1,5

На основании выполненных исследований аттестована методика определения массовой доли Na, К и Li в кварцитах методом ПФ.

Диапазон определяемых содержаний для К и Na составил (1-1000)·10⁻⁴ мас. %, для Li – (0,1-50)·10⁻⁴ мас. %.

Погрешность определения в указанных диапазонах изменялась в пределах от 14 до 3 отн. % для К, от 11 до 4 отн. % для Na и от 18 до 5 отн. % для Li.

Спектрофотометрическое определение фосфора. Контроль содержания фосфора методом СПФ в растворах с высоким содержанием кремния затруднён из-за близости физико-химических свойств и условий образования гетерополикомплексов Р и Si. Влияние остаточной концентрации кремния в анализируемых растворах после его отгонки при определении постоянной концентрации фосфора (10 мкг/мл) было исследовано на модельных растворах с концентрациями 0, 10, 100 и 1000 мкг/мл Si. Полученные значения оптической плотности имели близкие значения (0,625; 0,630; 0,635 и 0,631). Таким образом, процедура отгонки матрицы обеспечила удаление кремния до концентраций менее 0,1 мас. %, не мешающих определению фосфора с 0,05 мкг/мл методом СПФ в виде фосфорно-молибденового комплекса без предварительного экстракционного концентрирования.

В процессе разложения кремния возможны потери фосфора, связанные с образованием его легколетучих фторидов и гидридов, для предотвращения которых рекомендуется вводить в реакционную смесь окислители или комплексообразующие агенты. При взаимодействии с окислителем (персульфат аммония, перманганат калия, серная кислота) фосфор переходит в оксидную форму с наивысшей степенью окисления. Возможные потери Р оценили путём растворения проб кремния и кварца в автоклавах с использованием в качестве окислителя KMnO₄ и H₂SO₄ (табл. 12). Различия результатов, полученных при разложении в автоклавах с окислителем и без него, незначимо согласно

критерию Стьюдента. Установлено, что введение в реакционную смесь дополнительных компонентов имеет ряд ограничений: KMnO_4 делает невозможным, в случае необходимости, определение К и Мп, а при использовании H_2SO_4 продолжительность процесса выпаривания увеличивается в несколько раз, и, кроме того, отгонка серной кислоты, которая происходит при высокой температуре, нежелательна во избежание потерь аналитов.

Таблица 12. Результаты определения фосфора (10^{-4} мас. %) при различных вариантах пробоподготовки

Проба	СПФ				ИСП-МС	Аттестованное значение
	Без окислителя	+ KMnO_4	+ H_2SO_4	Способ добавок	Без окислителя	
Кварц (Кв-1)	$0,8 \pm 0,1$ ($n=42$)	$0,7 \pm 0,2$ ($n=2$)	$0,7 \pm 0,2$ ($n=2$)	$0,8 \pm 0,1$ ($n=5$)	$1,1 \pm 0,1$ ($n=27$)	$0,9 \pm 0,1$
Кремний (СОП-3)	48 ± 6 ($n=7$)	48	53 ± 1 ($n=2$)	н/о	52 ± 4 ($n=20$)	54 ± 4
Кремний (проба 1)	40 ± 1 ($n=10$)	40 ± 3 ($n=2$)	н/о	39 ± 6 ($n=2$)	35 ± 7 ($n=2$)	–
к.о.	0,5	0,5	0,5	–	0,05	–

к.о. – контрольный опыт; н/о – не определяли.

Применение автоклавного разложения с последующей отгонкой матричного элемента при температуре менее 80°C (со скоростью выпаривания растворов менее 0,2 мл/мин) позволило аттестовать методику СПФ определения содержания Р в мультикремнии, оксиде кремния и кварце без экстракционного концентрирования в диапазоне $(0,1-160) \cdot 10^{-4}$ мас. % с погрешностью, изменяющейся от 14 до 7 отн. %.

Прямое определение Na и К в кварце методом ААС с атомизатором «печь-пламя». Несмотря на то, что прямые методы анализа характеризуются более высокими пределами обнаружения, их применение позволяет снизить время и трудоёмкость процесса, исключить погрешности, связанные с получением растворов и концентрированием аналитов отгонкой основы. Нами была оценена возможность и исследованы условия прямого определения К и Na в порошковых пробах кварцитов при фракционном испарении этих элементов из графитовой печи. Для очистки от определяемых элементов графитовые печи обжигали в течение 30 с в пламени, обогащённом пропаном, при температуре около 1800°C . При этой температуре из кварца происходила возгонка Na и К, а основа в случае мелкодисперсного кварцевого порошка (менее 0,3 мм) сплавлялась, в случае частиц большего размера – спекалась. Содержание Na и К в исследуемых пробах рассчитывали по градуировочным графикам, полученным при анализе 2, 5, 10, 20, 50 и 100 мг СОПа Кв-1 (средний размер частиц 10-20 мкм).

Выбор навески образца выполняли путём анализа проб массой 5, 10, 20, 50

и 100 мг с разным размером частиц, поскольку при прямом определении возможно влияние гранулометрического состава пробы. При использовании разных навесок образцов с различной крупностью наблюдалось изменение полученных результатов определения содержания аналитов (рис. 5).

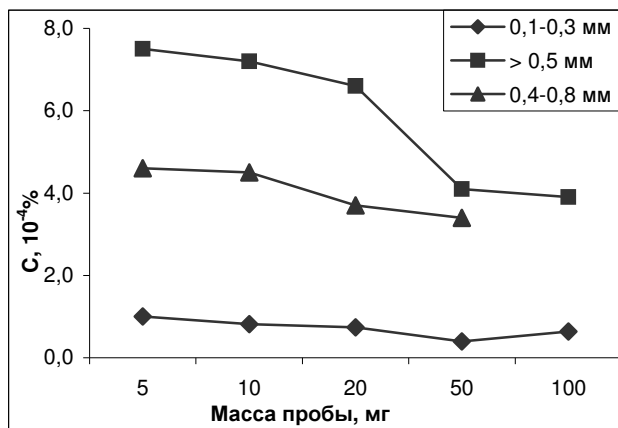


Рис. 5. Изменение найденного содержания Na от массы навески при различной крупности образцов

Как видно, для мелкодисперсных проб возможно использование всех рассматриваемых навесок, в то время как для крупки с частицами $\geq 0,3$ мм наблюдается занижение результатов определения аналита при использовании больших навесок. Это, вероятно, связано с неполнотой испарения элементов вследствие неполного прогрева пробы. Поэтому рекомендовано проводить анализ фракции с размером частиц $< 0,3$ мм.

Оптимальные навески составляют при определении Na – 10 мг, K – 10-20 мг. Выбранные условия прямого анализа кварцитов методом ААС с атомизатором «печь-пламя» позволили определять Na в диапазоне $(0,5-20) \cdot 10^{-4}$ мас. % с ОСКО 30-17 отн. %, а K – в диапазоне $(0,5-50) \cdot 10^{-4}$ мас. % с ОСКО от 38 до 5 отн. %.

Проверка правильности результатов определения выполнена сравнением с данными, полученными методом ПФ. Сравнение средних значений по t-критерию показало, что систематическая погрешность результатов анализа незначима.

ВЫВОДЫ

1. Использование кластеризованной ранжировки для оценивания качества результатов и показателей производительности анализа позволило сравнить различные способы перевода в раствор кварца и кремния (кислотное разложение в открытых сосудах, автоклавах с резистивным нагревом, автоклавах с микроволновым воздействием, сплавление со смесью соды и буры) и выбрать как наилучший способ кислотного разложения в автоклавах с резистивным нагревом. Для этого способа оптимизированы условия химической пробоподготовки (температурно-временной режим нагрева автоклавов, навески и состав реакционной смеси, фактор разбавления растворов), что обеспечило сокращение в 2-10 раз временных затрат, минимизацию потерь легколетучих элементов и расширение диапазона определяемых концентраций на 1-3 порядка за счёт снижения пределов обнаружения в 4-20 раз по сравнению с разложением в открытых сосудах при определении аналитов методами ИСП-МС, ПФ и СПФ.

2. Оптимизированы условия химической пробоподготовки кварцитов и кремния, что позволило усовершенствовать и аттестовать методики определения массовой доли К и Na в диапазоне $(1-1000) \cdot 10^{-4}$ мас. % и Li в диапазоне $(0,1-50) \cdot 10^{-4}$ мас. % методом ПФ, и определения массовой доли Р методом СПФ без процедуры экстракционного концентрирования в диапазоне $(0,1-160) \cdot 10^{-4}$ мас. %.
3. Выполнен выбор внутреннего стандарта для определения элементов-примесей на масс-спектрометрах с ИСП PQ 2⁺ и Element 2, а также режима разрешения масс-спектрометра Element 2 на основании результатов рангового оценивания признаков, описывающих структуру оценок качества результатов анализа, и применения логически обоснованных критериев их оптимальности.
4. Разработана методика определения 18 аналитов (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr) методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения Element 2.
5. Исследование стабильности растворов проб кварцитов показало, что значимых изменений концентрации аналитов не наблюдается при хранении растворов в ПЭ и ПМП контейнерах при комнатной температуре в течение 15-20 дней в обычной лаборатории или в атмосфере «чистой» комнаты в холодильнике до 40 дней.
6. Показана возможность использование прямого метода ААС с атомизатором «печь-пламя» для определения Na и K в порошковых пробах кварцитов. Экспериментально установлены оптимальные навеска (10-20 мг) и требования к гранулометрическому составу пробы (не более 0,3 мм).

Основные печатные работы по теме диссертации

1. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., **Sokolnikova J.V.**, Proydakova O.A., Lozhkin V.I. Selection of internal standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1999. – V. 14. – № 9. – P. 1519-1521.
2. **Sokolnikova J.V.**, Vasilyeva I.E., Menshikov V.I. Determination of trace alkaline metals in quartz by flame atomic emission and atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy. – 2003. – V. 58. – P. 387-391.
3. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., **Сокольникова Ю.В.**, Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5. – № 1. – С. 24-34.
4. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., **Sokolnikova J.V.**, Matveeva L.N., Proydakova O.A., Lozhkin V.I., Finkelshtein A.L. Complex of analytical methods for

- determination of impurities in production of “solar” quality silicon // *Chimia*. – 1998. – V. 52. – № 7-8. – P. 391.
5. Vasilyeva I.E., Shabanova E.V., **Sokolnikova J.V.**, Proydakova O.A., Lozhkin V.I. Determination of boron and phosphorus by ICP-MS in production of “solar” quality silicon // *European Winter Conference on Plasma Spectrometry: book of abstr.*, 10-15 января 1999 г. – Pau (Франция), 1999. – P. 78.
6. **Сокольникова Ю.В.**, Васильева И.Е., Матвеева Л.Н. Пробоподготовка кварца и металлического кремния при определении примесей СПФ, ИСП-МС, АА методами // XIV Урал. конф. по спектроскопии: тез. докл., 14-16 сентября 1999 г. – Заречный, 1999. – С. 213-215.
7. **Сокольникова Ю.В.**, Пшонко Т.В. Влияние чистоты реактивов и некоторых условий хранения растворов на результаты анализа кварца и металлического кремния // *Современные проблемы геохимии и аналитического обеспечения: сб. докл. конф. молод. учёных ИГХ СО РАН*, 27-28 апреля 2000 г. – Иркутск, 2000. – С. 90-93.
8. **Сокольникова Ю.В.**, Васильева И.Е. Способы выбора оптимальных условий проведения анализа // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы VI Всерос. конф.*, 21-24 ноября 2000 г. – Новосибирск, 2000. – С. 360.
9. **Сокольникова Ю.В.**, Анчутина Е.А., Петров Л.Л. Оценка содержания натрия и калия в разрабатываемом стандартном образце состава кварца Кв-1 // *Актуальные проблемы аналитической химии: материалы Всерос. конф.*, 11-15 марта 2002 г. – Москва, 2002. – С. 61-62.
10. **Sokolnikova J.V.**, Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Analysis of impurities in highly pure quartz // *5th Inter. Conf. on the Analysis of Geological and Environmental Materials: book of abstr.*, 9-11 июня 2003 г. – Rovaniemi (Финляндия), 2003. – P. 100.
11. **Sokolnikova J.V.**, Vasilyeva I.E., Shabanova E.V. Comparison of the sampling techniques for analysis of natural quartz // *The 6 Inter. Conf. on the Analysis of Geological and Environmental Materials: book of abstr.*, 19-21 сентября 2006 г. – Beijing (Китай), 2006. – P. 160.
12. **Сокольникова Ю.В.**, Ложкин В.И. Масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение примесей в кварце // *Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды: матер. Всерос. науч. конф.*, 24-30 сентября 2007 г. – Иркутск, 2007. – С. 245-249.
13. **Сокольникова Ю.В.** К выбору оптимальных условий пробоподготовки кварца при определении примесей методами ИСП-МС и ПФ // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: матер. VIII Науч. конф.*, 13-18 октября 2008 г. – Томск, 2008. – С. 99.

14. **Сокольникова Ю.В.,** Непомнящих А.И. Определение примесей в ультрачистом кварце и кремнии методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2009: тез. докл. 1-ой Всерос. науч. конф., 11-16 октября 2009 г. – Новосибирск, 2009. – С. 211.