

На правах рукописи

ЛУНДОВСКАЯ Ольга Владимировна

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ
И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА
КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор технических наук, главный научный сотрудник
Сапрыкин Анатолий Ильич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник,
Лосев Владимир Николаевич
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
ФГАОУ ВО «Сибирского федерального университета», г. Красноярск;

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Крылов Валентин Алексеевич
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
г. Нижний Новгород

Ведущая организация

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Нижний Новгород

Защита состоится «19» февраля 2020г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на
сайте института

http://www.niic.nsc.ru/phocadownload/dissertacionnyj_sovet/

Автореферат разослан «02» декабря 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Химия высокочистых веществ имеет два аспекта – фундаментальный и прикладной. Фундаментальный аспект обусловлен тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы. Чем выше достигается чистота этих веществ, тем ближе мы подходим к их свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, исключая влияние содержащихся в них примесей. Прикладной аспект химии высокочистых веществ неразрывно связан с развитием науки и техники, здесь уникальные свойства высокочистых веществ открывают новые возможности в их практическом применении [1]. Присутствие примесей изменяет собственные свойства высокочистого вещества, причем влияние конкретной примеси на функциональные свойства зачастую определяется концентрацией примеси и носит пороговый характер. Успех развития методов получения высокочистых веществ, создание новых материалов и приборов на их основе во многом зависит от максимально полного знания примесного состава.

Высокочистый кадмий является ключевым компонентом функциональных материалов, используемых для получения полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$, детекторов, регистрирующих гамма и рентгеновское излучение, фотоэлектрических ячеек. Высокочистый оксид кадмия – прекурсор для синтеза оптических кристаллов вольфрамата кадмия и молибдата кадмия, которые используются в качестве скинтилляционных материалов в лазерной технике, рентгеновской томографии и для детектирования медленных нейтронов.

Известны методики спектрального количественного химического анализа (**КХА**) кадмия и его оксида, большая часть из них основана на использовании спектральных приборов второй половины XX века. За последние 20–30 лет появились новые источники возбуждения и ионизации, оптические схемы, значительно увеличена скорость и чувствительность детектирования. Это ставит новые задачи по оценке аналитических возможностей и совершенствованию существующих методик КХА.

Сочетание возможностей инструментальных методов с предварительным концентрированием микропримесей является эффективным способом снижения пределов обнаружения. Ввиду недостаточной информативности существующих методик КХА кадмия и его оксида чистотой от 2N до 7N применение современного аналитического оборудования при разработке комплекса инструментальных и комбинированных методик является актуальным.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств соединений на основе кадмия. Особый интерес вызывают соединения кадмия типа $A^{IV}B^{VI}$, которые проявляют высокую чувствительность к различным видам электромагнитного излучения. Основными способами получения высокочистого

кадмия являются электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция и зонная плавка. Получение кадмия наиболее высокой степени чистоты достигается сочетанием указанных выше способов. Разработка, совершенствование методов глубокой очистки и контроль качества полупроводниковых материалов невозможны без развития высокочувствительных и многоэлементных методов КХА.

В связи с активным развитием атомно-эмиссионных и масс-спектрометрических методов анализа возникает необходимость адаптации и модификации методик КХА с целью расширения набора и снижения уровня пределов обнаружения определяемых элементов-примесей.

Целью работы являлась разработка комплекса информативных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 7N на современной инструментальной базе. В рамках поставленной цели решали **следующие задачи**:

- разработка информативной и экспрессной инструментальной атомно-эмиссионной с возбуждением в индуктивно связанной плазме (**АЭС ИСП**) методики КХА кадмия и его оксида чистотой от 2N до 5N: выбор оптимально-компромиссной концентрации матричного компонента, аналитических линий для достоверного определения элементов-примесей, оптимизация инструментальных параметров;

- разработка масс-спектральной с возбуждением в индуктивно связанной плазме (**МС ИСП**) методики КХА кадмия и его оксида чистотой 2N-4N: выбор оптимально-компромиссной концентрации матричного компонента, аналитических изотопов элементов-примесей, оптимизация инструментальных параметров;

- разработка методики АЭС ИСП анализа кадмия с использованием электротермического испарения (**ЭТИ**) для ввода проб, обеспечивающего раздельное испарение матрицы и микропримесей;

- выбор условий вакуумной дистилляции кадмия, обеспечивающих полноту концентрирования примесей;

- разработка комбинированной АЭС ИСП методики анализа кадмия чистотой 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей на собственном оксиде;

- разработка комбинированной МС ИСП методики анализа кадмия чистотой 4N-7N;

- оценка метрологических характеристик для каждой разработанной методики.

Научная новизна работы заключается в создании комплекса инструментальных и комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа кадмия и его оксида различной степени чистоты с целью получения максимально полной информации об элементном составе объектов анализа. Разработаны две инструментальные методики:

- инструментальная АЭС ИСП методика анализа, позволяющая определить степень чистоты кадмия и его оксида от 2N до 5N3. Согласно данной методике возможно определение 51 примеси с пределами обнаружения: $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ba, Be, Ca, Cu, Dy, Er, Eu, La, Li, Lu, Mg, Mn, Nb, Sr, V, Y, Yb, Zn и Zr; $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, As, Cr, Ga, Gd, Hf, Mo, Ni, P, Pr, Re, Sb и Ti; $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для Ag, Au, B, Bi, Ce, Co, Fe, In, K, Na, Pb, Rb, Se, Si, Sm, Sn, Ta, Tb и W;

- инструментальная методика МС ИСП анализа, с помощью которой возможно оценить чистоту кадмия и его оксида от 2N до 4N8 по 50 примесям с пределами обнаружения: $n \cdot 10^{-8}$ % мас. для Er, Ho, Lu, Pr, Tb, Tm и Yb; $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для Be, Ce, Co, Ga, Gd, Hf, La, Mn, Nb, Rb, Re, Sb, Sm, Sr, Ta, V, Y и Zr; $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Ag, As, Au, Ba, Cr, Cu, Dy, Eu, Mo, Nd, Ni, Pb, Sc, Sn, Te, Ti, Tl и W; $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для B, Bi, In, Mg, Zn; $n \cdot 10^{-4}$ % мас. для Ca и Na.

Для данных методик КХА определены аналитические линии/изотопы элементов-примесей с учетом матричных влияний кадмия. Выбраны оптимальные операционные параметры ИСП (скорость транспортирующего потока аргона, мощность ИСП). Изменение данных параметров приводит к значительным вариациям интенсивности аналитических сигналов и влияет на пределы обнаружения аналитов, степень проявления спектральных и неспектральных матричных помех.

Предложены три комбинированные методики КХА для кадмия высокой степени чистоты:

- АЭС ИСП методика с электротермическим испарением для ввода кадмия в ИСП. Впервые использовано оригинальное устройство ЭТИ для анализа металлического кадмия, что обеспечивает раздельное поступление основы и микропримесей в источник возбуждения, при этом не требует дополнительной пробоподготовки. Выбраны аналитические линии, температурный режим ЭТИ, величина навески металлического кадмия для достижения минимальных пределов обнаружения (ПО) и достоверного количественного определения 20 примесей на уровне: $6 \cdot 10^{-8}$ % мас. для Be; $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для Au, Bi, Eu, Ga, Mn, Ti и V; $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, Ba, Co, Cr, Fe, In, Ni, Sb, Sm и Sn; $n \cdot 10^{-5}$ % мас. для Mn;

- комбинированная АЭС ИСП методика анализа кадмия с предварительным концентрированием микропримесей на собственном оксиде после вакуумной отгонки кадмия, которая позволяет оценить степень чистоты от 4N до 6N8. Методика позволяет определить содержание 40 примесей с ПО: $n \cdot 10^{-8}$ % мас. для Ba, Li, Lu, Mg, Mn, Sr, Y и Yb; $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для Ag, Au, B, Be, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe, Ho, La, Mo, Ni, Sn, Ti, V, Zn и Zr; $n \cdot 10^{-6}$ % мас. для Al, As, Ce, Ga, Gd, Hf, K, Nb, Pb, Re, Sb, Tb и W;

- комбинированная МС ИСП методика, которая дает возможность оценки степени чистоты кадмия от 4N до 7N8 по 39 примесям с ПО: $n \cdot 10^{-10}$ % мас. для Ho, Lu и Re; $n \cdot 10^{-9}$ % мас. для Ag, Au, Ba, Be, Co, Dy, Er, Ga, Hf, La, Mn,

Pb, Sm, Ta, Tb, V и Yb; $n \cdot 10^{-8}$ % мас. для As, Bi, Cr, Cu, Gd, In, Mo, Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, Y и Zr; $n \cdot 10^{-7}$ % мас. для В, Се, W и Zn.

Методики с предварительным концентрированием примесей позволяют обеспечить наиболее низкие пределы обнаружения микропримесей.

Практическая значимость работы. Инструментальные АЭС ИСП и МС ИСП методики применимы для подтверждения следующих марок кадмия: Кд00 (4N7), Кд0АС (3N8), Кд0С (3N5), Кд0А (3N8), Кд0 (3N5), Кд1С (3N), Кд2С (2N5), Кд1 (3N3), Кд2 (2N8). С помощью комбинированных АЭС ИСП и МС ИСП методик может быть охарактеризован кадмий марок Кд0000 (6N), Кд000 (5N7), Кд00 (4N7).

Комплекс разработанных методик может быть использован в организациях, занимающихся контролем чистоты высокочистых веществ: ИХ СО РАН (г. Новосибирск), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), ИОНХ РАН (г. Москва).

Методология и методы диссертационного исследования. Диссертационное исследование базируется на научных разработках отечественных и зарубежных авторов, посвященных вопросам применения, получения, очистки и характеристики химического состава кадмия и его оксида методами атомно-эмиссионной спектрометрии, масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Были оптимизированы методики характеристики кадмия и его оксида различной степени чистоты и разработан комплекс новых инструментальных и комбинированных высокочувствительных и многоэлементных методик АЭС ИСП, ЭТИ АЭС ИСП и МС ИСП анализа.

Положения, выносимые на защиту. Две инструментальные методики:

- АЭС ИСП методика анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 5N3, которая позволяет определить 51 примесь с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.;

- МС ИСП методика анализа кадмия и его оксида чистотой от 2N до 4N8, согласно которой возможно определение 50 примесей с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Три комбинированные методики:

- АЭС ИСП методика анализа кадмия с электротермическим способом ввода кадмия в источник возбуждения, позволяющая определять до 20 примесей с пределами обнаружения от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас.;

- АЭС ИСП методика анализа кадмия с предварительным отделением основы вакуумной отгонкой через пленку собственного оксида, которая позволяет оценить степень чистоты от 4N до 6N по содержанию 40 примесей с пределами обнаружения $3 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ % мас.

- МС ИСП методика анализа кадмия с предварительным отделением основы, которая дает возможность характеристики кадмия по 39 примесям с пределами обнаружения от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас., позволяет оценить степень чистоты от 4N до 7N8.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в анализе литературных данных, планировании и выполнении экспериментальных исследований при разработке инструментальных методик, методик с предварительным концентрированием примесей и электротермическим вводом проб в ИСП. Метрологическая оценка разработанных методик выполнена лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области химии высокочистых веществ, их получения, очистки и применения на 11 всероссийских и международных конференциях: XV конференция и VIII школа молодых ученых (Нижний Новгород, 2015), II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Туапсе, 2015), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2017), Конференция/научная сессия «Химия в 21 веке: достижения и перспективы» (Новосибирск, 2017), XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2018), XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых (Нижний Новгород, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск, 2018), XIX конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2019), Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019), XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2019 (Томск, 2019), III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 3 российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 11 докладов.

Степень достоверности. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных полученных в условиях воспроизводимости. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их опубликование в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Работа изложена на 121 странице, иллюстрирована 17 рисунками и содержит 26 таблиц. Диссертация состоит из вве-

дения, четырех глав, включая литературный обзор по областям применения, способам получения и очистки, методам анализа кадмия и его оксида, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Список литературы содержит 120 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **ВВЕДЕНИИ** раскрыта актуальность и степень разработанности темы исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены сферы применения кадмия и его соединений, способы получения кадмия высокой степени чистоты, методики КХА кадмия и его соединений. Существующие методики анализа кадмия подразделены на методики без отделения матричного компонента (инструментальные) и методики с отделением основы и последующим концентрированием примесей – комбинированные (отделение посредством электролиза, соосаждения, метода ионного обмена, экстракции и вакуумной отгонки кадмия).

Большая часть методик КХА кадмия была разработана во второй половине XX века, когда наиболее распространенным источником возбуждения спектров эмиссии для АЭС анализа являлась дуга постоянного тока (ДПТ). В настоящее время в атомно-эмиссионном и масс-спектрометрическом анализе наиболее распространена ИСП. Метод АЭС ИСП перспективен для аналитического контроля чистоты веществ по широкому кругу примесей для анализа высокочистых веществ успешно применяется в сочетании предварительным концентрированием примесей. Возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением в индукционном разряде при анализе кадмия в литературе практически не описаны. Найдено две работы с использованием метода АЭС ИСП для определения примесей в кадмии и его соединениях [2, 3], которые позволяют определять около 30 примесей в интервале концентрации 10^{-6} - 10^{-5} % мас. Следует также обратить внимание на МС методики с возбуждением в ИСП и тлеющем разряде [4, 3], где показана возможность определения лишь 21 примеси. Низкие пределы обнаружения примесей при многоэлементном анализе кадмия (до 10^{-9} % мас.) обеспечивает метод искровой масс-спектрометрии (ИМС) и МС ИСП [3]. Авторами [5] при реализации комбинированной АЭС ДПТ методики достигнуты ПО на уровне 10^{-9} - 10^{-6} % для 31 примеси.

Таким образом, большинство АЭС методик анализа кадмия и его оксида выполнено на приборах с дуговым источником возбуждения спектров. Среди масс-спектрометрических методик наименьшие ПО достигнуты методом ИМС. Сочетание предварительного концентрирования микропримесей отгонкой основы со спектральными методами способствует снижению ПО

на один-два порядка. За последние 20–30 лет аналитические приборы значительно усовершенствованы (источники возбуждения и ионизации, оптические схемы, увеличена скорость и чувствительность детектирования). Существующие методики КХА кадмия, основанные на методах ИМС и АЭС ДПТ, целесообразно усовершенствовать с использованием стабильного и универсального источника ИСП. Это ставит задачи по адаптации способа пробоподготовки с учетом особенностей индукционного разряда.

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Пробоподготовку проводили в специально оборудованном для работы с чистыми веществами лабораторном помещении. Химические операции с растворами проводили в рабочем месте ЧРМ-003 (Аналит); выпаривание растворов проводили в герметичном боксе с инфракрасной лампой 3-С-1 (500 Вт) с регулятором напряжения.

В работе использовали азотную кислоту марки ос. ч., дополнительно очищенную дистилляцией без кипения на приборе DuoPUR (Milestone). Деионизованную воду с удельным сопротивлением >18 мОм/см получали на установке для очистки воды Direct Q-3 (Millipore). Градуировку выполняли с использованием многоэлементных стандартных растворов (МЭС) фирмы «Скат» (Новосибирск).

Электротермический ввод кадмия в ИСП осуществляли при помощи приставки, разработанной ВМК «Оптоэлектроника» (Новосибирск). Вакуумную отгонку кадмия через пленку собственного оксида проводили на установке, разработанной в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания) и масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-Qc (Thermo Fisher Scientific, США).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА

Глава 3 посвящена разработке и оценке аналитических возможностей инструментальных АЭС ИСП и МС ИСП методик анализа кадмия и его оксида чистотой 2N-4N.

3.1. Инструментальная АЭС ИСП методика анализа кадмия и его оксида

Матричные эффекты при использовании АЭС с ИСП проявляются в виде спектральных и неспектральных влияний на атомные и ионные линии определяемых элементов [6]. При выборе аналитических линий (АЛ) руководствовались следующими критериями: минимальное влияние со стороны компонентов пробы, достаточная интенсивность (наилучшее отношение сигнал/шум), наименьшая ошибка при определении, минимальный уровень спектральных влияний. Принимая во внимание все особенности профиля спектра кадмия, были выбраны линии для 53-х элементов из 56 исследованных.

При выборе концентрации основы необходимо обеспечить оптимальный коэффициент разбавления пробы, при котором наблюдаются минимальные спектральные влияния кадмия. Изучали изменение интенсивности аналитического сигнала (АС) I_{AC}

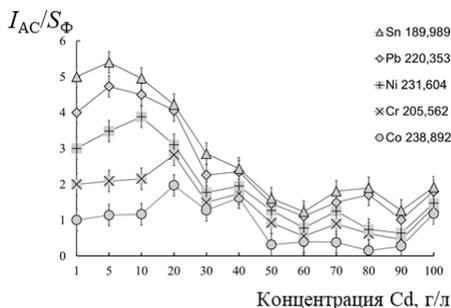


Рис. 1. Зависимость отношения I_{AC}/S_{Φ} от концентрации кадмия в растворе

по отношению к флуктуациям фона от концентрации кадмия в растворе. Для построения зависимости пользовались следующей формулой: $I_{AC} = (I_{Cd+добавка} - I_{Cd})/S_{\Phi}$, где $I_{Cd+добавка}$ – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего кадмий и 0,2 мкг/мл добавки многоэлементного стандартного раствора, I_{Cd} – интенсивность сигнала при регистрации спектров раствора, содержащего столько же кадмия, что и раствор с добавкой; S_{Φ} – среднеквадратичное отклонение (СКО) сигнала. На рис. 1 видно, что в диапазоне концентраций кадмия от 1 до 20 г/л влияние основы незначительно; при концентрации кадмия 30 г/л и более величина I_{AC}/S_{Φ} заметно снижается, что приводит увеличению уровня ПО. Исходя из этого, концентрацию кадмия 20 г/л приняли как оптимально-компромиссную.

Степень влияния мощности плазмы на интенсивность спектральных линий зависит от свойств линий – энергии возбуждения для атомных линий и суммарной энергии ионизации и возбуждения для ионных линий E_{Σ} [7]. Для достоверного обнаружения примесных элементов, содержащихся в пробе в следовых количествах, мощность плазмы должна быть такой, чтобы отношения интенсивностей сигнала аналитических линий I_{AC} к флуктуациям фона S_{Φ} были максимальными.

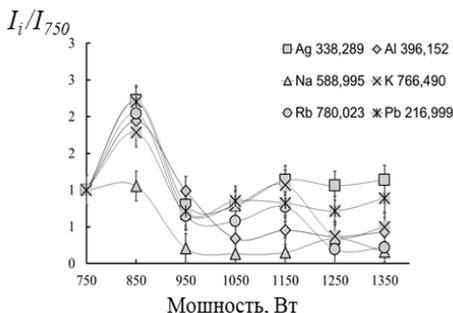


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности АС примесных элементов к СКО фона от мощности плазмы для АЛ с суммарной энергией менее 4,5 эВ.

Влияние мощности на интенсивность АЛ изучали в интервале 750–1350 Вт с шагом в 100 Вт при потоке аргона через распылитель 0,7 л/мин. В ходе эксперимента регистрировали спектры растворов, содержащих 20 г/л кадмия и добавку элементов-примесей с концентрацией 0,2 мкг/мл.

При выборе оптимальной мощности плазмы принимали во внимание величину

ну $E_{\Sigma} = E_{\text{возб.}} + E_{\text{ион.}}$ (в случае атомной линии $E_{\text{ион.}}$ отсутствует), рассчитанную для каждой АЛ. На рис. 2 представлены зависимости отношения I_{AC}/S_{Φ} от мощности плазмы для атомных АЛ с суммарной энергией менее 4,5 эВ в присутствии кадмия. Для удобства величины I_{AC}/S_{Φ} нормированы на соответствующие значения отношений для мощности плазмы 750 Вт.

Из рис. 2 видно, что отношение I_{AC}/S_{Φ} максимально при мощности 850 Вт.

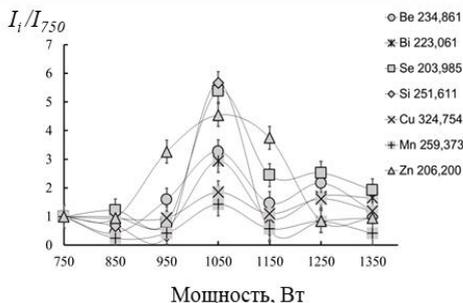


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивности АС примесных элементов к СКО фона от мощности плазмы для АЛ с суммарной энергией более 4,5 эВ.

величину S_{Φ} рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа с использованием кадмия чистотой 5N, имеющегося в нашем распоряжении. Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 1. Здесь и далее все результаты будут представлены в пересчете на навеску пробы.

ПО для методик ГОСТ [8-10] находятся в диапазоне $(3\div 8) \cdot 10^{-5}$ для Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sn и Zn. Сравнивая ПО с методиками ГОСТ [8-10], в которых проводят определение 7 примесей методом АЭС с ДПТ, видно, что для Hg ПО сопоставимы. Используя разработанную АЭС ИСП методику возможно определение Fe, Ni, Pb, Sn на уровне концентраций в 3-15 раз ниже, а Cu и Zn почти в 60-200 раз. Кроме того, разработанная методика позволяет определение 51 аналита.

В таблице 1 приведено сравнение ПО разработанной АЭС ИСП методики анализа кадмия и его оксида с данными опубликованными в работе [2]. Авторы работы [2] при проведении АЭС ИСП количественно определяют 29 элементов-примесей в высокочистом кадмии.

По сравнению с [2] ПО разработанной нами методики в 2-10 раз выше для Ag, B, Bi, Hg, In, Pb, сопоставимы для Co, Fe, Se, Si, Sn и Ti. Пределы обнаружение в 2-10 раз ниже, чем в [2] для Al, As, Ca, Cr, Ga, Mn, Ni, P и Sn; в 10-50 раз ниже для Ba, Be и Mg. Определение Au, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, K, La, Li, Lu, Mo, Na, Nb, Pr, Rb и Re возможно только по разработанной методике.

Для АЛ с суммарной энергией более 4,5 эВ максимальное значение I_{AC}/S_{Φ} достигается при мощности плазмы 1050 Вт (см. рис. 3). Для оценки ПО при измерениях использовали выбранные значения мощности: 850 Вт для атомных линий с суммарной энергией менее 4,5 эВ, 1050 Вт – для остальных АЛ.

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали 3s-критерий:

Следует отметить, что разработанная методика позволяет определять почти в два раза больше примесных элементов – 51.

Т а б л и ц а 1

Сопоставление ПО разработанной АЭС ИСП методики с литературными данными, %мас.*

Эл-т	АЭС ИСП	[2]	Эл-т	АЭС ИСП	[2]	Эл-т	АЭС ИСП	[2]
Ag	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Gd	$1 \cdot 10^{-6}$	–	Re	$3 \cdot 10^{-6}$	–
Al	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	–	Sb	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
As	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Hg	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Se	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Au	$1 \cdot 10^{-5}$	–	In	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Si	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	K	$1 \cdot 10^{-5}$	–	Sm	$1 \cdot 10^{-5}$	–
Ba	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	La	$4 \cdot 10^{-7}$	–	Sn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Be	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Li	$5 \cdot 10^{-7}$	–	Sr	$3 \cdot 10^{-7}$	–
Bi	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Lu	$1 \cdot 10^{-7}$	–	Ta	$1 \cdot 10^{-5}$	–
Ca	$9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Tb	$1 \cdot 10^{-5}$	–
Ce	$2 \cdot 10^{-5}$	–	Mn	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Te	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Mo	$7 \cdot 10^{-6}$	–	Ti	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Na	$1 \cdot 10^{-5}$	–	V	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2 \cdot 10^{-6}$	–	W	$2 \cdot 10^{-5}$	–
Dy	$3 \cdot 10^{-7}$	–	Ni	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Y	$3 \cdot 10^{-7}$	–
Er	$4 \cdot 10^{-7}$	–	P	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$	–
Eu	$1 \cdot 10^{-7}$	–	Pb	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Zn	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Pr	$1 \cdot 10^{-6}$	–	Zr	$3 \cdot 10^{-7}$	–
Ga	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Rb	$4 \cdot 10^{-5}$	–	–	–	–

* - выделены технологически важные примеси

Таким образом, разработанная АЭС ИСП методика анализа является экспрессной и наиболее информативной из атомно-эмиссионных методик, представленных в литературе.

3.2. Инструментальная МС ИСП методики анализа кадмия и его оксида

Для выбора аналитических изотопов регистрировали спектры растворов, содержащих 500 мкг/мл кадмия, и раствор с тем же количеством матричного компонента и добавкой элементов примесей 50 нг/мл. Выбраны 82 изотопа, свободных от спектральных интерференций, для определения 58 элементов.

Выбор концентрации матричного компонента. Известно, что наиболее сильные матричные эффекты наблюдаются для легко ионизируемых матричных элементов, к таким относится кадмий. Были проведены эксперименты для оценки влияния кадмия на аналитические сигналы элементов примесей. Для этого приготовили растворы, содержащие добавки МЭС 1, 2, 3, 4 и 5 с концентрацией элементов 50 нг/мл, в которые вводили от 0 до 3000 мкг/мл кадмия. Для иллюстрации матричного эффекта на рис. 4 представлены соотношения отрицательного логарифма ПО (то есть, чем выше данная величина, тем ниже ПО) и коэффициента чувствительности k (тангенс угла наклона градуировочного графика) при различной концентрации кадмия в исследуемом растворе.

Для удобства сопоставления изменения величин $-\lg\text{ПО}$ и k нормировали на соответствующие значения для концентрации кадмия в растворе 0 мг/л. Рис. 4 наглядно демонстрирует, что по мере возрастания концентрации кадмия в растворе снижается коэффициент чувствительности (k). До 50 мг/л

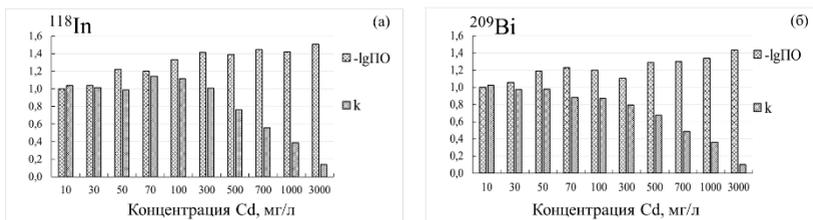


Рис. 4. Зависимость пределов обнаружения и коэффициента чувствительности для технологически важных изотопов элементов-примесей: ^{118}In (а), ^{209}Bi (б).

влияние кадмия на величину k не превышает 15 %. Начиная с концентрации кадмия 700 мг/л не наблюдается изменения величины ПО, пропорционального уменьшению степени разбавления пробы, указанная концентрация была выбрана оптимально-компромиссной. Чтобы учесть влияние матрицы, анализ выполняли методом добавок.

Для выбора оптимальной мощности ИСП использовали модельные содержащие 700 мкг/мл кадмия и 50 нг/мл элементов-примесей. Мощность варьировали в доступном рабочем диапазоне (700–1600 Вт) с шагом в 150 Вт. Для примера на рис. 5 представлены зависимости отношения $I_{\text{AC}}/I_{\text{AC } 700}$ от мощности плазмы для нормированные на соответствующие значения при 700 Вт. Видно, что при мощности ИСП 1600 Вт АС максимальны.

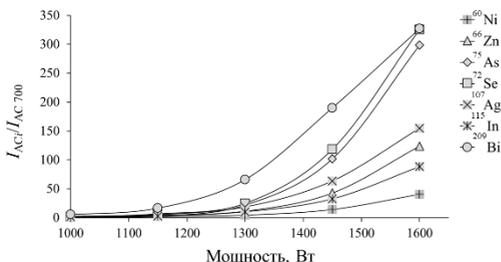


Рис. 5. Зависимость величины аналитического сигнала технологически важных примесей от мощности, вкладываемой в индукционный разряд.

В таблице 2 приведено сравнение ПО и определяемых примесей по разработанной МС ИСП методики анализа кадмия и его оксида с МС ИСП методикой [4].

Следует отметить, что методика [4] позволяет определение 21 аналита, при этом не позволяет определять технологически важные примеси (ТВП) Ag, Bi, Ca, Te, Ti, Tl. Разработанная МС методика позволяет определять с пределами обнаружения выше 2-4 раза, чем в работе [4] Ba, Cu, Mg, Mo, Pb и Zn; с пределами обнаружения в 2-10 раз ниже As, Co, Mn, Ga, Nd, Ni, Sb, Sm и Sn. Для Be, Se, Cr и V пределы обнаружения снижены в 10-50 раз.

Сопоставление ПО разработанной МС ИСП методики с литературными данными, % мас.*

Эл-т	МС ИСП	Работа [4]	Эл-т	МС ИСП	Работа [4]	Эл-т	МС ИСП	Работа [4]
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	–	Ho	$2 \cdot 10^{-8}$	–	Sb	$7 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-6}$
As	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	In	$3 \cdot 10^{-5}$	–	Sm	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Au	$1 \cdot 10^{-6}$	–	La	$2 \cdot 10^{-7}$	–	Sn	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ba	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Lu	$4 \cdot 10^{-8}$	–	Sr	$6 \cdot 10^{-7}$	–
Be	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Ta	$3 \cdot 10^{-7}$	–
Bi	$5 \cdot 10^{-5}$	–	Mn	$8 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Tb	$4 \cdot 10^{-8}$	–
Ca	$4 \cdot 10^{-4}$	–	Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Te	$8 \cdot 10^{-6}$	–
Ce	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Na	$1 \cdot 10^{-3}$	–	Ti	$1 \cdot 10^{-6}$	–
Co	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Nb	$8 \cdot 10^{-7}$	–	Tl	$1 \cdot 10^{-6}$	–
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Nd	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Tm	$3 \cdot 10^{-8}$	–
Cu	$7 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	Ni	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	V	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Dy	$2 \cdot 10^{-6}$	–	Pb	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	W	$2 \cdot 10^{-6}$	–
Er	$7 \cdot 10^{-8}$	–	Pr	$3 \cdot 10^{-8}$	–	Y	$2 \cdot 10^{-7}$	–
Eu	$5 \cdot 10^{-6}$	–	Rb	$7 \cdot 10^{-7}$	–	Yb	$6 \cdot 10^{-9}$	–
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Re	$1 \cdot 10^{-7}$	–	Zn	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Gd	$2 \cdot 10^{-7}$	–	Sc	$1 \cdot 10^{-6}$	–	Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	–
Hf	$2 \cdot 10^{-7}$	–	–	–	–	–	–	–

* - выделены технологически важные примеси

ГЛАВА 4. КОМБИНИРОВАННЫХ АЭС ИСП И МС ИСП МЕТОДИК АНАЛИЗА КАДМИЯ

Отделение кадмия от микропримесей в диссертационной работе реализовано двумя способами. Первый – использование электротермического испарения (ЭТИ), позволяющего разделить во времени поступление основы и микропримесей в ИСП. Второй – сублимация кадмия в вакууме через пленку собственного оксида.

4.1. ЭТИ АЭС ИСП методики анализа металлического кадмия

Важным преимуществом ЭТИ является возможность выбора температурного режима нагрева графитовой кюветы, который обеспечивает раздельное испарение матрицы и аналитов. При этом матрица испаряется на стадии пиролиза и не создает помех при регистрации сигналов элементов примесей, позволяет минимизировать матричные эффекты, тем самым снизить ПО.

Температурная программа ЭТИ обычно включает в себя следующие этапы нагрева графитовой кюветы: сушка, пиролиз и испарение аналитов. Экспериментально показано, что потери аналитов на стадии сушки не наблюдаются при температуре 95°C и продолжительности 50 секунд. Стадия пиролиза должна обеспечивать максимальное отделение матрицы с минимальными потерями аналитов. Было установлено, что более 97% кадмия испаряется при 910°C . При этом в зависимости от навески меняется продолжительность стадии пиролиза. Для испарения навески кадмия массой 30, 60 и 100 мг требуется ~65, 100 и 135 с соответственно (см. рис. 6).

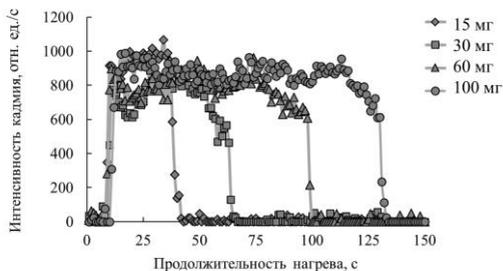


Рис. 6. Профили сигнала ЭТИ для разных масс металлического кадмия.

пиролиза. Аналиты по результатам эксперимента можно разделить на три группы. Первая группа – элементы-примеси, для которых на стадии пиролиза наблюдаются частичные или полные потери: As, Hg, Mo, P, Pb, Se, Te, Zn. Вторая группа – элементы, которые без значимых потерь поступают в ИСП на стадии испарения: Al, Au, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Eu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Re, Sb, Sm, Sn, Ti и V. Третья группа – это тугоплавкие или карбидообразующие элементы, сигналы которых не были зарегистрированы при нагреве графитовой кюветы до 2400°C: B, Ce, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Si, Ta, Tb, Tm, W, Y, Yb и Zr.

Таблица 3

Пределы обнаружения для ЭТИ АЭС ИСП методики анализа кадмия, % мас.

Эл-т	C_{min}	Эл-т	C_{min}	Эл-т	C_{min}
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	Eu	$3 \cdot 10^{-7}$	Re	$1 \cdot 10^{-5}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	Fe	$2 \cdot 10^{-6}$	Sb	$2 \cdot 10^{-6}$
Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	Ga	$6 \cdot 10^{-7}$	Sm	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$6 \cdot 10^{-8}$	In	$3 \cdot 10^{-6}$	Sn	$2 \cdot 10^{-6}$
Bi	$3 \cdot 10^{-7}$	Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	Ti	$9 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	V	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—

В результате была разработана ЭТИ ИСП АЭС методика, состоящая из трех стадий: сушка (95°C, 50 с), пиролиз (910°C, 150 с), испарение аналитов (2400°C, 15 с), которая позволяет одновременно определять 20 элементов-примесей в кадмии высокой чистоты с ПО в интервале концентраций от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. (см. табл. 3).

4.2. АЭС ИСП и МС ИСП методики анализа кадмия с вакуумной отгонкой

Образец кадмия массой ~1,5 г очищали травлением 0,25 М азотной кислотой (очищенной суббойлерной дистилляцией), трижды промывали деионизованной водой и высушивали в боксе под ИК-лампой. Чашку с образцом кадмия помещали в установку для вакуумной дистилляции (рис. 7). Проводили отгонку параллельно для двух навесок кадмия. Пробы нагревали до появления расплава на поверхности образца, затем наблюдали появление тонкого

слоя оксидной пленки, включали вакуумный насос и откачивали камеру до уровня давления 0,5 Па.

После вакуумной сублимации в чашке оставался тонкий слой оксида кадмия, который являлся коллектором для элементов-примесей. Чашку с концентратом

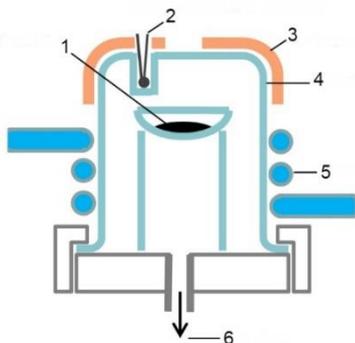


Рис. 7. Установка для вакуумной отгонки кадмия. 1 – образец кадмия, 2 – углубление для температурного датчика, 3 – нагреватель, 4 – кварцевая камера, 5 – холодильник, 6 – выход для вакуумного насоса.

взвешивали, помещали в бокс; добавляли 50 мкл азотной кислоты и нагревали, добавляли ~ 100 мкл деионизованной воды к полученному концентрату и переносили раствор в полипропиленовые пробирки. Через все этапы пробоподготовки проводили контрольный опыт.

Автором [11] был проведен термодинамический расчет равновесия системы «конденсированная фаза-газ». Из расчета следует, что микропримеси: Al, B, Ba, Be, Ca, Ce, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pr, Sc, Sn, Sm, Sr, Tb, Ta, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zr должны оставаться в конденсированной фазе в виде оксидов; микроэлементы Cu, Ag, Au, Tl, Pb, Bi, Sb, Co, Ni – в элементном состоянии, микроэлементы –

Hg, Rb, P, переходить в газовую фазу, то есть теряться во время отгонки. Примеси S, Se и Te не образуют оксидов и остаются в концентрате в виде CdS, CdSe и CdTe.

Изучив температурный интервал от 350 до 450 °С, опираясь на результаты инструментальной методики, мы сделали вывод, что минимальные потери аналитов наблюдаются при температуре вакуумной отгонки 390 °С. Экспериментальные данные для инструментальной АЭС ИСП (методика 1) и сопоставление с результатами анализа концентратов (методика 2) приведены в табл. 4. Видно, что результаты для разработанных методик удовлетворительно согласуются. Hg теряется во время процесса вакуумной дистилляции. Экспериментально показано, что количественное определение возможно для Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti и Zn, то есть потери аналитов при вакуумной дистилляции незначительны.

Для проверки правильности определения всего списка примесных элементов, оценки аналитических возможностей АЭС ИСП и МС ИСП методик были проведен эксперимент «введено-найдено». Результаты этого эксперимента можно считать достоверными, так как аналиты изначально содержались в металлическом кадмии, то есть не были искусственно введены.

Сопоставление результатов анализа образца кадмия, % мас.

Эл-т	Методика 1	Методика 2	Эл-т	Методика 1	Методика 2
Ag	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	La	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$
Al	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	Li	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$ *
As	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Lu	$< 1 \cdot 10^{-7}$	$< 8 \cdot 10^{-8}$
Au	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	Mg	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
B	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$	Mn	$(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
Ba	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Mo	$< 7 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Be	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	Nb	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$
Bi	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	Ni	$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Ca	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	Pb	$(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
Ce	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Pr	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Co	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	Re	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Cr	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	Sb	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	Sm	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$
Dy	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$	Sn	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$
Er	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	Sr	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
Eu	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 1 \cdot 10^{-7}$	Ta	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Fe	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	Tb	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Ga	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Ti	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Gd	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	V	$< 6 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Hf	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	W	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Hg	$(4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	-	Y	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 7 \cdot 10^{-8}$
Ho	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-7}$	Yb	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-8}$
In	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	Zn	$(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(5,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$
K	$(7,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	Zr	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$

* Примечание – предел обнаружения ограничен содержанием аналита в контрольном опыте.

АЭС ИСП методика анализа кадмия с вакуумной отгонкой

Раствор, полученный после переноса концентрата в полипропиленовую пробирку разбавляли до 7 мл для АЭС ИСП, при регистрации спектров использовали условия, выбранные в разделе 3.1. В табл. 5 представлено сравнение ПО и списка определяемых примесей с инструментальной АЭС ИСП методикой (методика 1) и методикой с предварительным отделением основы (методика 2).

Видно, что для АЭС методики с предварительной вакуумной отгонкой кадмия не наблюдается резкого снижения ПО для элементов-примесей Al, As, Be, Bi, Ca, Cr, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Pb, Sb, Ta и Zn в 3-10 раз ниже. Это можно объяснить тем, что для инструментальной методики была выбрана достаточно высокая концентрация матричного компонента (20 г/л), соответственно нет значительного выигрыша в коэффициенте разбавления, как в случае инструментальной МС ИСП методики. Для примесей Ag, Au, В, Ва, Со, Fe, Мо, Na, Nb, Sn, Sr, Ti, V и W ПО согласно методике 2 снижены в 10-100 раз.

Сопоставление пределов обнаружения АЭС ИСП методик, % мас. *

Эл-т	Методика 1	Методика 2	Эл-т	Методика 1	Методика 2	Эл-т	Методика 1	Методика 2
Ag	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Gd	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Rb	$4 \cdot 10^{-5}$	–
Al	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Re	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
As	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Hg	$7 \cdot 10^{-5}$	–	Sb	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Au	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Ho	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Se	$1 \cdot 10^{-5}$	–
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	In	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Si	$1 \cdot 10^{-5}$	–
Ba	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	K	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Sm	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Be	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	La	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Sn	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Bi	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Li	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Sr	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ca	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Lu	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Ta	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ce	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Tb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	Mn	$7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	Ti	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Mo	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	V	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Na	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	W	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Dy	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Nb	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Y	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Er	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	Ni	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Yb	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Eu	$3 \cdot 10^{-7}$	–	P	$2 \cdot 10^{-6}$	–	Zn	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Pb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Ga	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Pr	$1 \cdot 10^{-6}$	–	–	–	–

* Примечание – выделены технологически важные примеси

МС ИСП методика анализа кадмия с вакуумной отгонкой

Раствор, полученный после переноса концентрата в полипропиленовую пробирку, разбавляли до 3 мл для МС ИСП анализа, регистрацию спектров проводили, используя инструментальные параметры из раздела 3.2, градуировочные графики строили по азотнокислым многоэлементным растворам. В табл. 6 приведено сравнение разработанной инструментальной МС ИСП (пункт 3.2 далее методика 3) и МС ИСП методики с предварительным отделением основы кадмия (методика 4).

Таблица 6

Сопоставление пределов обнаружения МС ИСП методик, % мас.*

Эл-т	Методика 3	Методика 4	Эл-т	Методика 3	Методика 4	Эл-т	Методика 3	Методика 4
Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-9}$	Hf	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	Sb	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Al	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Hg	$3 \cdot 10^{-6}$	–	Se	$2 \cdot 10^{-5}$	–
As	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Ho	$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-10}$	Si	$2 \cdot 10^{-3}$	–
Au	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-9}$	In	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Sm	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	K	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	Sn	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Ba	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-9}$	La	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$	Sr	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Be	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	Li	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Ta	$3 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-9}$
Bi	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Lu	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	Tb	$4 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-10}$
Ca	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Mg	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Te	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Ce	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$	Ti	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Co	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	Na	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Tl	$1 \cdot 10^{-6}$	–
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Nb	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Tm	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$

Продолжение Таблицы 6

Cu	7·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁸	Nd	5·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁹	V	2·10 ⁻⁷	8·10 ⁻⁹
Dy	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁹	Ni	3·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁸	W	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁷
Er	7·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁹	P	1·10 ⁻³	—	Y	2·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁸
Eu	—	5·10 ⁻⁶	Pb	2·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁹	Yb	6·10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁹
Fe	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁵	Pr	—	3·10 ⁻⁸	Zn	6·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁷
Ga	2·10 ⁻⁷	3·10 ⁻⁹	Re	1·10 ⁻⁷	7·10 ⁻¹⁰	Zr	1·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁸
Gd	2·10 ⁻⁷	4·10 ⁻⁸	—	—	—	—	—	—

* Примечание – выделены технологически важные примеси

Из табл. 6 видно, что ПО, полученные с использованием методики 2, при сравнении с методикой 1 ниже 10-100 раз для As, B, Cr, Er, Hf, Ga, K, La, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Tb, Ti, V, W; 100-500 раз для Be, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Re; 500-2000 раз для: Ag, Au, Ba, Bi, Dy, Ho, In, Lu, Sm и Pb.

ВЫВОДЫ

1. Оптимизированы операционные параметры АЭС ИСП и МС ИСП анализа кадмия и его оксида: мощность индукционного разряда, скорость транспортирующего потока аргона, что позволило достичь максимального отношения интенсивности сигналов аналитов к флуктуациям фона, и, в результате, снизить пределы обнаружения элементов-примесей. Выбраны аналитические линии (для АЭС ИСП методики) и изотопы (для МС ИСП методики) для определяемых примесей, оптимальная концентрация основного компонента в растворе, обеспечивающая минимальные матричные влияния.

Разработаны инструментальные методики анализа кадмия и его оксида:

- АЭС ИСП методика позволяет определять 51 элемент-примесь (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения 1·10⁻⁷ - 5·10⁻⁵ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 8-27 %. Разработанная АЭС ИСП методика позволяет охарактеризовать кадмий или его оксид чистотой 5N3.

- МС ИСП методика дает возможность определения 50 элементов-примесей с пределами обнаружения 2·10⁻⁸ - 4·10⁻⁴ % мас. (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) и внутрилабораторной прецизионностью 10-26 %. Согласно МС ИСП методике может быть охарактеризован кадмий чистотой 4N8.

Преимуществом инструментальных методик является экспрессность и простота в осуществлении анализа.

2. Выбраны условия концентрирования микропримесей, обеспечивающие сохранение аналитов при сублимации через пленку оксида кадмия. Относительный коэффициент концентрирования 100-150.

Разработаны комбинированные методики АЭС ИСП и МС ИСП анализа высокочистого кадмия.

- АЭС ИСП методика дает возможность определения 43 элементов (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения в интервале концентраций $3 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас., внутрилабораторной прецизионностью в пределах 18-33 %. Эта методика позволяет охарактеризовать кадмий чистотой 6N8 (99,99998 %).

- МС ИСП методика позволяет определять 41 примесь (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Ga, Gd, Hf, Ho, In, La, Lu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 17-31 %, методика дает возможность характеристики примесного состава кадмия на уровне 7N8 (99,999998 %).

3. Впервые использована электротермическая отгонка кадмия для прямого ввода аналитов в ИСП. Для количественного определения элементов-примесей выбраны: величина навески металлического кадмия, температурный режим ЭТИ, аналитические линии для 20 примесей. ПО составили $6 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность составляет 9-26 %.

4. Разработанные методики внедрены и использованы для контроля химического состава различных марок кадмия и его оксида, используемого в качестве прекурсора в ИНХ СО РАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные методики наиболее полно реализуют аналитические возможности методов АЭС ИСП и МС ИСП, сочетание данных методов с различными способами ввода пробы в ИСП (электротермическое испарение и пневматическое распыление), ввод концентратов, полученных после вакуумной отгонки основы через пленку собственного оксида обеспечивает получение наиболее полной информации о примесном составе кадмия чистотой от 2N до 7N. Разработанные методики апробированы, метрологически охарактеризованы и внедрены в практику работы аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Активное развитие АЭС ИСП и МС ИСП методов анализа открывает потенциал для совершенствования существующих методик по номенклатуре определяемых примесей, снижению уровня их пределов обнаружения. Планируется разработка инструментальных и комбинированных методик анализа для характеристики данными методами веществ особой чистоты, применение которых перспективно для объектов, обладающих схожими физико-химическими свойствами, например, высокочистых теллура, цинка и ртути.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Petrova N.I., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. Analysis of high-purity cadmium and cadmium dioxide by atomic absorption spectrometry // *Inorganic Materials*. – 2016. – V. 52. – N. 10. – P. 1020-1024.

2. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – №. 9. – С. 680-687.
3. Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I. Direct analysis of high-purity cadmium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Microchemical Journal. –2019. – V. 145. – P. 751-755.
4. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // XV конференция и VIII школы молодых ученых. 26-29 мая 2015 г. – Нижний Новгород, 2015. С. 81.
5. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. 27 сентября-03 октября 2015 г. – Туапсе, 2015. С. 61.
6. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы». 21-26 мая 2017 г. – Новосибирск, 2017. С. 67.
7. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Конференция/научная сессия «Химия в 21 веке: достижения и перспективы». 16-18 октября 2017г. – Новосибирск, 2017. С. 65
8. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 24-27 апреля 2018 г. – Томск, 2018. С. 186.
9. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г. Девярых. 28-31 мая 2018 г. – Нижний Новгород, 2018. С. 46.
10. Лундовская О.В., Медведев Н.С. Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана. 24-25 декабря 2018 г. –Новосибирск, 2018. С. 22.
11. Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сайко А.В., Лундовская О.В., Гусельникова Т.Я., Сапрыкин А.И. Новые эффективные способы концентрирования и введения концентратов микропримесей в спектральном анализе //

- ХІХ конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева. 14-15 марта 2019 г. – Новосибирск, 2019. С. 33.
12. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Сапрыкин А.И. Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида // Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии». 22-25 мая 2019 г. – Томск, 2019. С. 155.
 13. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С. Исследование аналитических возможностей комбинированной методики для анализа кадмия // XX Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» ХХТ-2019. 20-23 мая 2019 г. – Томск, 2019. С. 257
 14. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И. Разработка инструментальных и комбинированных атомно-эмиссионных и масс-спектральных методик анализа кадмия и его оксида // III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. 29 сентября – 05 октября 2019 г. – Краснодар, 2019. С. 188.

Список цитируемой литературы:

- [1]. Девярых Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.; Отв. ред. Г.Г. Девярых. – М: Наука, 2003. – 236 с.
- [2]. Ali S.T., Munirathnam N.R., Sudheer C., Reddy R.C., Reddy M.R.P., Prakash T.L. Reduction of trace oxygen by hydrogen leaking during selective vaporization to produce ultra-pure cadmium for electronic applications // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – N. 7. – P. 1512-1516.
- [3]. Krishna B.M.V., Shekhar R., Karunasagar D., Arunachalam J. Multi-element characterization of high purity cadmium using inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry and glow-discharge quadrupole mass spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 2000. – V. 408. – N. 1–2. – P. 199-207
- [4]. Xie H., Nie X. Determination of trace impurities in high-purity cadmium by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical sciences*. – 2006. – V. 22. – N. 10. – P. 1371-1374.
- [5]. Шелпакова И.Р., Щербакова О.И., Сапрыкин А.И., Юделевич И.Г., Ковалевский С.В., Россин А.Э., Миронова Н.Д., Марин А.С. Спектральный и масс-спектральный анализ кадмия высокой чистоты с концентрированием примесей отгонкой основы // *Высокочистые вещества*. – 1987. – №. 4. – С. 203-209.
- [6]. Todoli J.L., Gras L., Hernandez V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // *Journal of analytical atomic spectrometry*. – 2002. – V. 17. – P. 142-169.
- [7]. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // *Методы и объекты химического анализа*. – 2012. – Т. 7. – № 3. – С. 138-142.

- [8]. ГОСТ 23116.2–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения ртути. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 10-12.
- [9]. ГОСТ 23116.4–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения цинка. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 17-19.
- [10]. ГОСТ 23116.3–78. Кадмий высокой чистоты. Метод спектрографического определения железа, меди, никеля, олова и свинца. Введен – 01.07.79. – М.: Изд. стандартов, 1978. С. 13-17.
- [11]. Марин А. Масс-спектрометрический и химико-масс-спектрометрический анализ кадмия, теллура, ртути и их соединений: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Марин Айтмахамбет. – Новосибирск, 1988. – 163с.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Сапрыкину Анатолию Ильичу за постановку задачи и обсуждении полученных результатов.

к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэльевне за ценные правки и дружескую поддержку;

Гусельниковой Татьяне Яковлевне, к.х.н. Поляковой Евгении Валерьевне и к.х.н. Медведеву Николаю Сергеевичу за помощь в планировании экспериментов и обсуждение результатов;

Нине Федоровне Бейзель за ценные замечания и советы по оформлению диссертационной работы.

Всему коллективу Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за помощь, поддержку и обсуждение работы.

Особую благодарность автор выражает Радюк Людмиле Петровне и Лундовской Надежде Гавриловне за предоставление времени и возможности на проведение и оформление научных исследований.

ЛУНДОВСКАЯ Ольга Владимировна

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ
И МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА
КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА**

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 25.11.2019.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 235

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090