

**АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ИСП-АЭС И ДПТ-АЭС С
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЕЧИ**

Т.Я. Гусельникова, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.Р. Цыганкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В.

Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

**ANALYSIS OF HIGH PURITY GERMANIUM DIOXIDE BY ICP-OES AND DCA-OES WITH
PRECONCENTRATION IMPURITIES IN MICROWAVE SYSTEM**

T.Ya. Guselnikova, A.V. Shaverina, A.R. Tsygankova

Scientific Supervisor: Phd A.R. Tsygankova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia,

Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave, 630090

E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

***Abstract.** The paper presents a vapor phase digestion and distillation of GeO₂ in the microwave accelerated reaction system Mars 5. In the frame of this work, the optimal conditions for closed vessels heating have been chosen. The germanium removals have been carried out in the form of volatile GeCl₄. The germanium residual content in the solution after the distillation cycle has been determined by ICP-OES and MP-OES. To study the behavior of impurities during distillation the test called "introduced-found" has been conducted by the DCA-OES method. The recovery of impurity elements was calculated in terms of the obtained data.*

Введение. Оксид германия используется в качестве катализатора при производстве полиэтилентерефталевой смолы, в качестве сырья для производства некоторых люминофоров и полупроводниковых материалов. В ИНХ СО РАН оксид германия используется для выращивания кристаллов ортогерманата висмута, который используется в качестве сцинтилляционного материала. Качество функциональных материалов на основе германия определяется примесным составом, однако, влияние отдельных элементов на целевые свойства до конца не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе сырья материала. Комбинированные методики, сочетающие предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, устранить мешающие влияния матричных компонентов, использовать представительные навески проб и достичь пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне 10^{-6} – 10^{-10} % мас.

Цель настоящей работы – разработка комбинированных методик анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей в микроволновой системе.

Материалы и методы исследования. В работе использовали систему микроволнового разложения MARS 5 (SEM Corporation, Matthews), автоклавы закрытого типа XP 1500 plus с вкладышами специальной конструкции (рисунок 1). Автоклавы позволяют достигать 300°C и развивать давление 54

атм. Спектрометр высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с вводом проб через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа, регистрацию сигнала проводили при аксиальном обзоре плазмы в диапазоне 167–760 нм. Спектрометр 4100 MP-AES (Agilent Technologies) с вводом проб через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа, регистрацию сигнала проводили при аксиальном обзоре плазмы в диапазоне 190–780 нм. Спектральная установка с дугой постоянного тока (ДПТ) в качестве источника возбуждения, в которую входят: модернизированный спектрограф PGS-2 с решеткой 900 штр/мм, оснащенной 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС; генератор Везувий. Регистрацию спектров проводили при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205–344 нм.

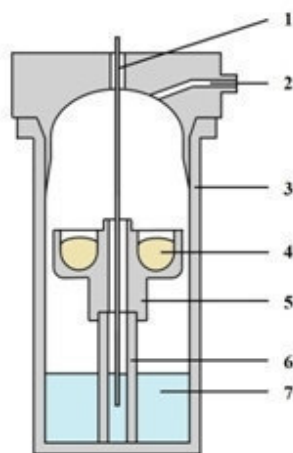


Рис. 1. Схема автоклава с вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб: 1 – датчик температуры; 2 – крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 – автоклав XP-1500Plus; 4 – углубление с пробой; 5 – фторопластовый вкладыш; 6 – подставка для вкладыша; 7 – реагенты

Традиционный способ отгонки основы оксид германия [2, 3] заключается в растворении навески пробы в предварительно очищенной соляной кислоте с последующей отгонкой в виде летучего GeCl_4 . К недостаткам указанного способа можно отнести необходимость предварительной очистки реактивов; риск загрязнения пробы при использовании открытой системы для отделения основы; длительность процедуры. Применение парафазного разложения и отгонки в микроволновой печи Mars 5 с использованием фторпластового вкладыша [1] позволит устранить или нивелировать перечисленные недостатки. Перевод германия в газовую фазу реализуется без контакта проб с раствором кислот, что позволяет использовать реактивы марки ос.ч. без дополнительной очистки.

Результаты. Известно, что германий имеет следующие летучие галогениды: GeF_4 , GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4 при этом GeF_4 и GeCl_4 имеют самые низкие температуры кипения [4]. В качестве галогенирующих агентов были использованы растворы марки ос.ч: HCl , HF . Как показали исследования, для оксид германия наиболее перспективно использование соляной кислоты. Остаточное содержание германия после цикла отгонки не превышает 2 % от исходного количества (1,4% при пересчёте на оксид), тогда как при использовании фтористоводородной кислоты оксид германия полностью растворяется в конденсированных парах HF (прозрачный раствор в ячейках 5), однако 92–98% германия от исходного количества остаётся в ячейки после процедуры упаривания. Содержание германия в концентрате

определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и микроволновой плазмой по образцам сравнения на водной основе, приготовленным из одноэлементного раствора ($C_{Ge} = 1000 \text{ ppm}$) в стандартных условиях, рекомендованных производителем. Полученный концентрат представляет собой бесцветный раствор объемом 2–3 мл.

При выборе оптимальных условий отгонки германия были применены различные режимы нагрева автоклавов. Максимальная температура нагрева – 180°C , нагрев осуществляли в 1, 2 и 3 стадии с разной продолжительностью (20–50 мин) и значением температуры (80– 180°C). Наиболее эффективным оказался режим с общим временем 75 мин, включающим две стадии нагрева – 10 мин при 80°C , 50 мин при 180°C .

Для изучения поведения аналитов во время отгонки выполнен эксперимент «введено-найдено», содержание введенных примесей на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5} \%$ мас, измерения проводились методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока. Концентрат после отгонки упаривали на графитовом порошке, содержащем 4% мас. NaCl. ОС для построения градуировочных графиков готовились на основе графитового порошка с введенными примесями из растворов многоэлементных стандартов.

В результате выполненных экспериментов было показано, что аналитическая открываемость аналитов не ниже 80 % и для большинства близка к 100 %. В концентрате сохраняется 45 элементов-примесей (Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Pb, Sb, Sc, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr) с пределами обнаружения в интервале $5 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-5} \%$ мас.

Заключение. Парофазное разложение и отгонка основы германия в микроволновой печи в виде летучего тетрахлорида германия позволили сократить общее время анализа; использовать реактивы марки ос.ч. В сравнении с опубликованной методикой [2] расширен список определяемых элементов-примесей. Пределы обнаружения сопоставимы с методикой [2], для снижения ПО до $n \cdot 10^{-8}$ и ниже целесообразно увеличивать исходную навеску образца.

В настоящее время авторы проводят оценку правильности определения примесей описанной комбинированной методики с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с дугой постоянного тока; исследуют возможности по снижению пределов обнаружения. Проводят работы по оценке аналитических возможностей описанной комбинированной методики с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаверина А.В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2016. – 144 с.
2. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 7–10.
3. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
4. Курс неорганической химии. Том 1 / Под ред. А.В. Новоселовой – М.: ИИЛ, 1963. – 922 с.