

УДК 543.426: 543.71

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ И ПАЛЛАДИЯ В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Д.Г. Филатова, Н.В. Алов, А.В. Марикуца, И.Ф. Серегина

(кафедра аналитической химии; e-mail fdg@laser.chem.msu.ru)

Предложен подход к определению палладия и рутения в новых материалах на основе диоксида олова, основанный на применении методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. Разработана методика микроволнового разложения образцов в смеси кислот. Рассчитаны метрологические характеристики определения рутения и палладия.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, полупроводниковые материалы, рутений, палладий.

Нанокристаллический диоксид олова в форме нанопорошков и тонких пленок активно исследуют как материал для газовых сенсоров резистивного типа [1, 2]. Функциональные свойства таких материалов (величина сенсорного сигнала, время отклика и релаксации сигнала, селективность) определяются параметрами микроструктуры SnO_2 , а также типом и концентрацией активных центров на поверхности SnO_2 . Одним из путей улучшения чувствительности и селективности полупроводниковых оксидов является модифицирование их поверхности введением в высокодисперсную оксидную матрицу каталитических добавок, таких как сурьма, рутений и палладий. Химические способы получения модифицированного нанокристаллического SnO_2 приводят зачастую к тому, что содержание модификатора в конечном продукте значительно отличается от его количества, вводимого при синтезе. В связи с этим разработка подхода к определению состава материалов на основе SnO_2 представляет исключительную важность для установления взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой и функциональными свойствами [3].

Ранее нами предложен подход к определению сурьмы в материалах на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС) [4]. Следует отметить, что при растворении образцов необходим контроль полноты растворения и отсутствия потерь определяемых компонентов. Несмотря на

то что метод ИСП–МС широко применяют для определения рутения и палладия в пробах сложного состава [5, 6], для анализа полупроводниковых материалов этот метод используют редко [7]. В то же время высокая чувствительность метода ИСП–МС позволяет определять низкую концентрацию аналитов и абсолютное содержание в пробах малой массы. Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением имеет преимущество неразрушающего твердотельного анализа, чувствительность которого достаточна для определения добавок на уровне 0,1%. Однако отсутствуют стандартные образцы состава для новых материалов, поэтому необходим способ аттестации результатов анализа методом рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА ПВО).

Цель настоящего исследования – разработка подхода к определению рутения и палладия в новых полупроводниковых материалах на основе диоксида олова методами ИСП–МС и РФА ПВО.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Измерения в растворах проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Agilent 7500С» (Япония). Управление прибором осуществлялось персональным компьютером с помощью программного обеспечения ICP–MS–TOP. Выбраны следующие изотопы: ^{118}Sn , ^{105}Pd , ^{106}Pd и ^{98}Ru . Элементы определяли в твердых образ-

цах с помощью спектрометра «РФА ПВО S2 PICOFOX» («Bruker Nano GmbH», Германия). Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение Mo K α . Время набора спектра 250 с.

Для разложения проб использовали микроволновую систему закрытого типа «MARS-5» с 12 сосудами высокого давления «XP-1500 Plus» («CEM», США) с возможностью контроля температуры и давления. Рабочая частота системы 2455 МГц, максимальная излучаемая мощность 1600 Вт.

Навески порошков взвешивали на весах «Sartorius 1702MP8» (Германия) с точностью $\pm 0,1$ мг. Использовали дозатор объемом 100–1000 мкл производства «LabMate» (Польша), дозаторы объемом 1–5 мл и 2–10 мл «Thermo Scientific» (Финляндия), одноразовые наконечники («VWR», США) и полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл («Greiner Bio-One GmbH», Германия).

Растворы и реагенты. Для приготовления градуировочных растворов и разложения использовали 65%-ю HNO₃ марки «р.а.» («Merck», Германия). Градуировочные растворы для ИСП–МС готовили последовательным разбавлением головных растворов деионированной водой («MilliPore», 18,2 М Ω /см). Из многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68 (В и С) с содержанием определяемых элементов 10 мг/л готовили растворы с концентрациями 1, 10 и 100 мкг/л. Для измерения фонового сигнала использовали 1%-й (по объему) раствор HNO₃. Для разложения образцов применяли кислоты HF и HCl «ос.ч.» («РЕАХИМ», Россия). В качестве внутреннего стандарта для РФА ПВО использовали раствор галлия («Sigma-Aldrich», США).

Методика эксперимента. Для определения палладия и рутения на поверхности материалов пробы обрабатывали HCl (1:1). Для микроволнового разложения образцов на основе диоксида олова навеску образца массой 0,0020 г помещали в тefлоновую вставку, добавляли 2,5 мл HCl и 1 мл HF. За 30 мин доводили температуру до 210°C и нагревали в течение 30 мин. Определение методом ИСП–МС и РФА ПВО проводили в растворах после разбавления деионированной водой. Для приготовления модельного раствора к диоксиду олова добавляли стандартные растворы рутения и палладия и проводили все этапы разложения. Определение методом РФА ПВО осуществляли также в твердых пробах и суспензиях. Для определения рутения нестандартным методом в твердой пробе готовили об-

разец на кварцевой подложке со смазкой. Для определения в суспензии к порошку пробы добавляли раствор внутреннего стандарта, перемешивали и отбирали для определения 2–3 мкл суспензии непосредственно на подложку.

Результаты и их обсуждение

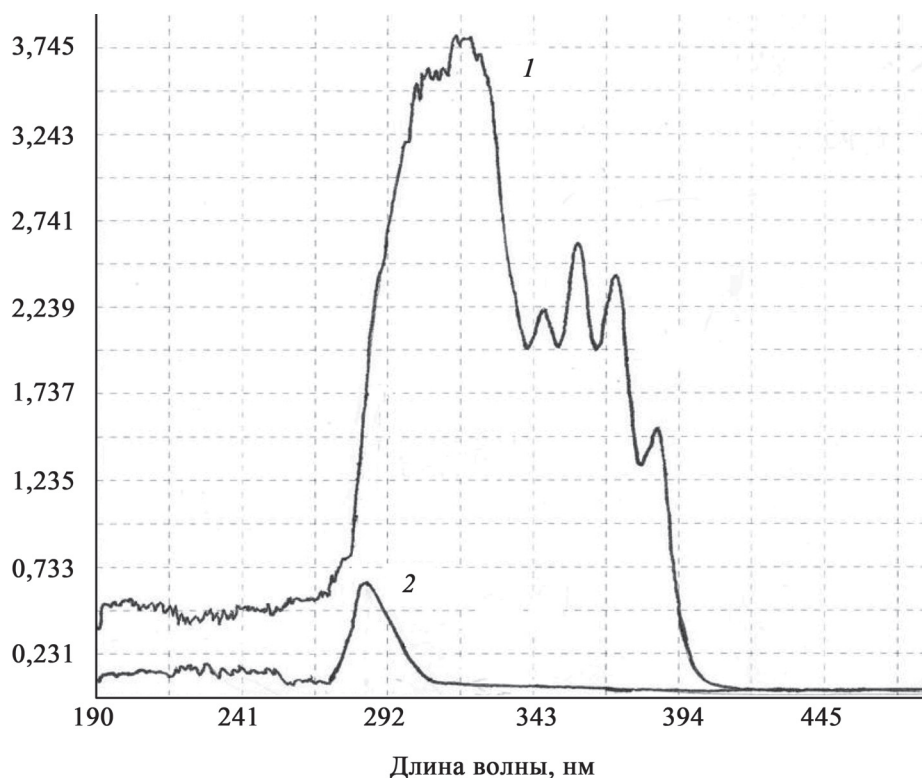
Определение рутения и палладия методом ИСП–МС. При определении рутения в растворах разного состава методом ИСП–МС (с добавлением HNO₃ к солянокислым растворам, полученным после разложения проб, и без HNO₃) получены расходящиеся результаты. Мы предположили, что наличие HNO₃ в растворе приводит к образованию различных форм рутения, среди которых могут быть нерастворимые. Для проверки этого предположения получены электронные спектры поглощения для растворов разного состава (рисунок).

Как показано на рисунке, в солянокислых растворах присутствует одна форма рутения, она идентифицирована нами как [Ru(H₂O)₃Cl₃] [8]. Добавление кислоты HNO₃ приводит к образованию различных форм, в частности нами идентифицированы [Ru(H₂O)Cl₅]²⁻ и [Ru(OH)₂Cl₄]²⁻. Поэтому все последующие определения рутения проводили без добавления HNO₃.

Палладий и рутений, согласно условиям синтеза, содержатся в новых материалах в степенях окисления +2 и +3 соответственно, поэтому в растворе могут образовываться хлоридные комплексы этих металлов. Нами показано, что при использовании HCl для обработки диоксида олова возможно определение палладия и рутения на поверхности. Найдено 42 \pm 3 мкг/л Pd и 23 \pm 2 мкг/л Ru на поверхности диоксида олова, что с учетом разбавления растворов и массы навески составило 0,4 и 0,2 мас.% соответственно. Результаты определения палладия и рутения в образцах после микроволнового разложения методом ИСП–МС представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найденно». Занижение результатов определения рутения и палладия по сравнению с введенным содержанием при синтезе может быть связано с недостаточной чистотой прекурсоров, а также с условиями синтеза. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составил 20 и 50 пг/л для рутения и палладия соответственно.

Определение рутения методом РФА ПВО. Определение палладия методом РФА ПВО не проводили, так как аналитическая линия Pd La



Электронные спектры поглощения рутения в солянокислых растворах с добавлением (1) и без добавления (2) HNO_3

Т а б л и ц а 1

Результаты определения палладия и рутения в растворах после разложения ($P = 0,95, n = 5$)

Образец	Введено при синтезе Me/Sn, мас. %	Найдено в растворе Me/Sn, мас. %	Введено в модельный раствор Me/Sn, масс %	Найдено в модельном растворе Me/Sn, мас. %
Pd/Sn	0,90	0,80 ± 0,04	1,00	1,00±0,04
Ru/Sn	0,84	0,75 ± 0,08	1,00	0,95±0,09

Т а б л и ц а 2

Сравнение результатов определения рутения методом РФА ПВО и ИСП-МС ($P = 0,95, n = 5$)

Введено при синтезе Ru/Sn, мас. %	Порошок (бесстандартный способ), мас. %	Суспензия (способ внутреннего стандарта), мас. %	Раствор (способ внешнего стандарта) РФА ПВО, мас. %	Раствор (способ внешнего стандарта) ИСП-МС, мас. %
0,84	0,60 ± 0,20	0,70 ± 0,15	0,80 ± 0,10	0,75 ± 0,08

(2,84 кэВ) частично накладывается на линию $\text{Ag K}\alpha$ (2,96 кэВ) от воздушной прослойки между пробой и детектором рентгеновского излучения. Определение рутения проводили в твердой пробе, суспензии и растворе, полученном после микроволнового разложения. Для определения в суспензиях выбран внутренний стандарт – рас-

твор галлия с концентрацией 500 мкг/мл. Установлено, что спектры образцов, полученные для разных способов подготовки пробы, практически не различаются. Результаты определения рутения представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, количественное определение рутения бесстандарт-

ным методом приводит к большой погрешности, что может быть связано со сложностью представительного отбора малой пробы, а также с морфологией поверхности [9, 10]. Установлено, что воспроизводимость определения рутения методом РФА ПВО в растворе выше, чем при анализе суспензий. Это может быть связано как с морфологией поверхности образца, так и со свойствами суспензии. Тем не менее результаты

определения рутения в суспензии правильные, что подтверждено результатами, полученными методом ИСП–МС. Таким образом, для решения задач анализа новых материалов предложено сочетание методов ИСП–МС и РФА ПВО. Кроме того, метод ИСП–МС может быть использован для аттестации результатов определения добавок в материалах на основе диоксида олова методом РФА ПВО.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета, и при поддержке грантов РФФИ № 13-03-00440 и № 14-03-00688.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pei Li, Huiqing Fan, Yu Cai // *Sensors and Actuators*. В. 2013. Vol. 185. P.110.
2. Sumanta Jana, Bibhas Chandra Mitra, Pulakesh Bera, Moushumi Sikdar, Anup Mondal // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 602. P. 42.
3. Zhukova A.A., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Petukhov I.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. // *Inorganic Materials*. 2013. Vol. 49. P. 1005.
4. Филатова Д.Г., Жукова А.А., Подолько Е.В., Румянцева М.Н., Гасков А.М., Большов М.А. // *Журн. аналит. химии* // 2012. Vol. 67. С. 1063.
5. Bednay A.J., Poda A.R., Mitrano D.M., Kennedy A.J., Gray E.P, Ranville J.F., Hayes C.A., Crocker F.H., Steevens J.A. // *Talanta*. 2013. Vol. 104. P. 140.
6. Meisel Thomas, Fellner Norbert, Moser Johann // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. P. 720.
7. Laureyn W, Delabie L, Huyberechts G, Maes G, Roggen J, Stevens G, Vinckier C // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 65 P. 193.
8. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Сб. обзорных статей под ред. Ю.А. Золотова. М., 2003. 592 с.
9. Fernández-Ruiz R. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009. Vol. 64. P. 672.
10. Алов Н.В. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Vol. 76. С. 4.

Поступила в редакцию 10.02.15

RUTHENIUM AND PALLADIUM DETERMINATION IN TIN OXIDE BASED ADVANCED MATERIALS BY MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA AND TOTAL REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE

D.G. Filatova, N.A. Alov, P.Yu. Marikutsa, I.F. Seregina

(Division of Analytical Chemistry)

The technique of microwave decomposition of the samples in a mixture of acids is developed. The metrological characteristics of the determination are calculated.

Key words: ICP-MS, TXRF, semiconductor materials, ruthenium, palladium, tin dioxide.

Сведения об авторах: Филатова Дарья Геннадьевна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gak1.analyt@gmail.com); Алов Николай Викторович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (alov@analyt.chem.msu.ru); Марикуца Артем Валерьевич – мл. науч. сотр. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Сeregina Ирина Филипповна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.