

УДК 543.4, 546.3

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.А. Кротова, В.В. Кривецкий, М.Н. Румянцева, Д.Г. Филатова*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии; *e-mail: gakl.analyt@gmail.com)

Предложен новый подход к определению добавок хрома и изучению его распределения в объеме и на поверхности нанокристаллических полупроводниковых материалов на основе SnO₂ методом ИСП-МС. Предложено использовать роданид калия для определения хрома на поверхности без растворения олова. Показано, что в образцах, синтезированных золь-гель-методом, 20–30% хрома находится на поверхности материалов, а 70–80% распределены в объеме вне зависимости от количества вводимого модификатора.

Ключевые слова: Наноконкомпозиты, хром, диоксид олова, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Для контроля уровня токсичных химических веществ в воздухе созданы газовые сенсоры – приборы, действие которых основано на зависимости оптических или электрофизических свойств чувствительного материала от состава газовой фазы. Диоксид олова наиболее распространен в качестве сенсорного материала полупроводниковых газовых сенсоров ввиду совокупности его физико-химических и физических свойств: большой ширины запрещенной зоны 3,6 эВ (300 К), электронного типа проводимости, высокой адсорбционной способности, химической и термической устойчивости на воздухе [1]. Для улучшения селективности поверхность полупроводниковых оксидов модифицируют, создавая сложные системы путем введения в высокодисперсную оксидную матрицу каталитических добавок – оксидных катализаторов. Так, диоксид олова, легированный хромом, использовали при создании биосенсора для определения рибофлавина [2]. При добавлении хрома ожидается снижение чувствительности к газам-окислителям, а также изменение характера сенсорной чувствительности к аммиаку и родственным газам. Следует отметить, что состав материала определен количеством прекурсоров, добавленных при синтезе. Однако используемые методы получения зачастую приводят к тому, что содержание и распределение модификатора в конечном продукте не соответствует его количеству, вводимому при синтезе. Таким образом, определение состава материала представляет собой важную задачу

для установления зависимости функциональных свойств материала от их состава и условий синтеза. Новые материалы получены двумя способами: золь-гель-методом и методом распылительного пиролиза в пламени. Хром может находиться в виде смешанных оксидов (II, III) на поверхности и/или входить в кристаллическую структуру диоксида олова, при этом распределение хрома также влияет на величину сенсорного сигнала [3]. Определение хрома методом ИСП-МС чаще проводят по изотопу ⁵²Cr (распространенность 83,8%), при этом возможны полиатомные наложения AgC⁺, для их устранения используют аммиак [4]. Мешающее влияние хлоридов связано с возможным образованием ионов ³⁵Cl¹⁶OH⁺ в плазме. Это затрудняет использование предложенной нами ранее методики микроволнового автоклавного кислотного разложения образцов на основе SnO₂ [5]. Кроме того, применение данного способа не всегда позволяет разложить материалы, синтезированные при высокой температуре. Согласно работе [6], даже создание более агрессивных смесей в автоклаве (например, с кислородом) может приводить к неполному извлечению хрома. По другим данным [7], потерь аналитов в похожих условиях не было отмечено. Для извлечения хрома из объектов сложного состава применяют сплавление с карбонатом натрия [8]. Показано, что правильное определение хрома методом ИСП-МС возможно как в кислых, так и в щелочных растворах [9]. Метод ИСП-МС часто применяют для определения Cr в растворах проб

разного состава [10–12], однако данные об анализе новых материалов на основе SnO_2 отсутствуют. Нами предложен подход к определению добавок хрома и изучению его распределения в объеме и на поверхности нанокристаллических полупроводниковых материалов на основе диоксида олова методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Подход включает выбор реагента для растворения оксидов хрома на поверхности и разработку методики разложения образцов SnO_2 –Cr(II, III) для последующего определения хрома в объеме материалов.

Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. Измерения методом ИСП-МС проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Agilent 7500 с» (Япония). Управление осуществляли с помощью программного обеспечения ChemStation (version G1834B) software package («Agilent Technologies»). Параметры прибора, использованные в работе, приведены в табл. 1.

Определение элементов проводили по изотопам ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{118}Sn , ^{120}Sn . Для этого использовали дозатор объемом 100–1000 мкл производства «LabMate» (Польша), дозаторы объемом 1–5 мл и 20–200 мкл «Thermo Scientific» («Ленпипет», Россия), одноразовые наконечники («VWR», США), центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 15 мл («Greiner Bio – One GmbH», Германия), микропробирки («Eppendorf») объемом 2 мл. Образцы взвешивали на весах «Sartorius 1702MP8» (Германия) с точностью взвешивания $\pm 0,1$ мг.

Обработку образцов реагентами проводили в ультразвуковой ванне «SONOREX RK» («Bandelin», Германия).

Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту (65%) марки «р.а.» («Merck», Германия), деионированную воду Millipore Simplicity («Millipore», Франция) (18,2 М Ω /см). Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартные моноэлементные растворы ICP-MS-68, содержащий по 10 мг/л хрома и олова («High-Purity Standards», США).

В качестве реагентов для перевода оксидов хрома в раствор с поверхности материалов применяли HNO_3 (1:1), HNO_3 конц. («царская водка»), 25%-й NH_3 , 1%-й KSCN в 25%-м NH_3 , ЭДТА (в ацетатном буфере) (все «ос.ч.»).

Методика эксперимента. Образцы представлены порошками, синтезированными золь-гель-методом и способом распылительного пиролиза в пламени. Материалы маркированы в зависимости от планируемого содержания добавки в атомных процентах ($\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Sn})$) и температуры получения. Так, SnO_2 –Cr-2-700 означает, что образец должен содержать 2% хрома, и должен быть синтезирован при 700 °С. Следует отметить, что точно оценить массовое содержание модификатора довольно сложно из-за возможного дефицита кислорода в составе SnO_2 .

Для определения хрома на поверхности SnO_2 к навескам материала ($m \approx 0,0020$ г) приливали по 1 мл раствора реагента и нагревали 30 мин при температуре 60 °С в ультразвуковой бане. Образцы охлаждали, отбирали надосадочный

Т а б л и ц а 1

Характеристики спектрометра «Agilent 7500 с»

Параметры	Настройки
Плазма	
Мощность генератора, Вт	1450
Скорость потока газа	
Плазмообразующий газ, л/мин	15
Скорость подачи пробы, л/мин	1–1,2
Масс-спектрометр	
Разрешение, масс	0,7
Параметры измерения	
Время измерения на точке, с	0,1
Количество точек на массовом пике	3

раствор, разбавляли и анализировали методом ИСП-МС. Для проверки полноты перехода хрома с поверхности в раствор образцы декантировали, промывали осадки водой и повторяли обработку поверхности реагентами. Хром определяли в полученных промывных растворах.

Для определения Cr в структуре материалов промытые образцы сплавляли с 0,004 г Na_2CO_3 в фарфоровых тиглях в муфельной печи в течение 15 мин при температуре 855 °С. Затем растворяли в 5 мл NaOH (2 М), переносили образцы в пробирки и разбавляли деионированной водой в 10 раз. Полученные растворы разбавляли 0,1 М NaOH и анализировали. Для получения кислых растворов вместо 0,1 М NaOH добавляли смесь 1%-й азотной кислоты и 0,05%-й HF. Аналогично определяли общее содержание Cr и Sn в образцах без смыва с поверхности. Для изучения распределения добавки на поверхности и в объеме материала смывали хром с поверхности, затем разлагали оставшуюся пробу. Полученные результаты сравнивали с общим содержанием модификатора, полученным после разложения образцов без обработки поверхности.

Результаты и их обсуждение

Определение хрома на поверхности диоксида олова. Хром на поверхности SnO_2 находится в форме смешанных оксидов (II, III), полученных при термической обработке. Растворение таких оксидов на поверхности без перевода в раствор части олова представляет сложную задачу. Для исследования выбран образец $\text{SnO}_2\text{-Cr-3-700}$, полученный золь-гель-методом, и реагенты, применение которых, согласно справочным данным, позволяют смыть хром в растворимых формах. Результаты определения хрома и олова в раство-

рах после обработки поверхности образцов различными реагентами представлены в табл. 2.

Как видно из представленных данных, при обработке образцов концентрированной азотной кислотой, царской водкой и ЭДТА часть олова переходит в раствор. Применение роданида калия позволяет наиболее полно смыть хром с поверхности без растворения олова, в этих условиях хром предположительно образует устойчивый комплекс $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$. Установлено, что содержание хрома в первом промывном растворе не превышает значения контрольного опыта. Для дальнейшего определения модификатора на поверхности материалов выбран 1%-й KSCN в 25%-м NH_3 .

Определение хрома и олова в объеме материалов. При анализе растворов после разложения образца $\text{SnO}_2\text{-Cr-3-700}$ установлено, что результаты определения хрома и олова в щелочных и кислых растворах совпадают в пределах погрешности. Однако сигнал контрольного опыта аналитов ниже в кислых растворах (1 и 7 мкг/л для Cr; 0,6 и 4 мкг/л для Sn). Вероятно, это связано с чистотой реактивов, поэтому дальнейшие определения проводили только в кислых растворах. Диапазон определяемого содержания хрома и олова составил от 2 до 10 и от 0,9 до 1,2 мг/л соответственно. Относительные стандартные отклонения определений (S_r) составили 0,07 и 0,05 для Cr и Sn соответственно. Результаты анализа материалов с предполагаемым содержанием модификатора представлены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, результаты общего содержания хрома соответствуют найденной сумме на поверхности и в объеме образцов. Однако воспроизводимость результатов определения в объеме материалов после об-

Таблица 2

Результаты определения хрома методом ИСП-МС в растворах после обработки поверхности ($P = 0,95; n = 3$)

Образец/реагент $\text{SnO}_2\text{-Cr-3-700}$	Найдено в пробе Cr, мкг	Найдено в пробе Sn, мкг	Найдено Cr, мас. %
HNO_3 (1:1)	61 ± 4	не обнаружено	$3,2 \pm 0,2$
HNO_3 конц.	69 ± 4	282 ± 20	$3,4 \pm 0,2$
«Царская водка»	53 ± 3	62 ± 4	$2,6 \pm 0,2$
25%-й NH_3	130 ± 8	не обнаружено	$6,0 \pm 0,5$
1%-й KSCN в 25%-м NH_3	160 ± 10	не обнаружено	$6,8 \pm 0,4$
0,005 М ЭДТА	95 ± 7	52 ± 3	$5,3 \pm 0,3$

Т а б л и ц а 3

**Результаты определения Cr и Sn методом ИСП-МС в растворах после разложения образцов
($P = 0,95$; $n = 3$)**

Образцы $\text{SnO}_2\text{-Cr-x-700}$ $x = \text{Cr, ат.}\%$	Найдено Cr/SnO ₂ на поверхно- сти, мас. % (рассчита- но, ат.%)	Найдено в объеме Cr/(Cr + Sn), мас. % (ат.%)	Найдено Cr/(Cr + Sn) после разложения всей пробы без смыва, мас. % (ат.%)
$x = 1$	$0,16 \pm 0,01$ (0,37)	$0,8 \pm 0,1$ (1,7 ± 0,2)	$1,0 \pm 0,1$ (2,1 ± 0,1)
$x = 2$	$0,53 \pm 0,03$ (1,21)	$1,20 \pm 0,15$ (2,7 ± 0,3)	$1,7 \pm 0,1$ (3,9 ± 0,3)
$x = 3$	$0,54 \pm 0,03$ (1,24)	$1,3 \pm 0,2$ (2,9 ± 0,4)	$1,8 \pm 0,1$ (4,1 ± 0,3)
$x = 4$	$0,90 \pm 0,05$ (2,1)	$1,8 \pm 0,3$ (4,0 ± 0,6)	$2,65 \pm 0,2$ (6,1 ± 0,4)

работки поверхности ухудшилась, что связано с введением дополнительных стадий в методику анализа. Предложено проводить определение содержания модификатора на поверхности материалов и в пробах после разложения, а содержание добавки в объеме рассчитывать по разности этих показателей. Установлено, что независимо от количества вводимого модификатора 20–30% хрома находится на поверхности материала, а 70–80% распределены в объеме. Показано, что при использовании золь-гель-метода содержание хрома во всех образцах превышает ожидаемое, что, вероятно, связано с методикой синтеза.

При анализе растворов, полученных после обработки 1%-м раствором KSCN в 25%-м NH₃ поверхности материалов, синтезированных распылительным пиролизом в пламени, хром не обнаружен. Следовательно, при данных условиях получения модифицированного диоксида

олова добавка распределена только в объеме. При определении модификатора в растворах образцов после разложения найдено не более 0,01%, что составляет незначительную часть (1–3%) от вводимого при синтезе хрома. Мы связываем снижение сенсорных свойств материалов, синтезированных распылительным пиролизом в пламени, с полученными результатами определения добавки. Полученные результаты определения хрома и олова в растворах методом ИСП-МС использованы для выбора методик синтеза и установления связи между составом и функциональными свойствами новых материалов, а также для проверки правильности анализа образцов без разложения методом рентгеновской флуоресценции. Следует отметить, что метод РФЛ позволяет определять только общее содержание добавок хрома, изучение распределения добавок возможно только методом ИСП-МС.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00428 и № 17-03-01014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 10. С. 917.
2. Lavanya N., Radhakrishnan S., Sekar C., Navaneethanb M., Hayakawa Y. // Analyst. 2013. Vol. 138. P. 2061.
3. Кривецкий В.В., Рожик Р.В., Гаршев А.В., Иванов В.К., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. // Мат-лы II Байкальского материаловедческого форума, г. Улан-Удэ, 29 июня – 5 июля 2015 г. Ч. 1. С. 77.
4. Catalani S., Fostinelli J., Gilberti M.E., Apostoli P. // International Journal of Mass Spectrometry. 2015. Vol. 287. P. 31.
5. Филатова Д.Г., Алов Н.В., Марикуца А.В., Серегина И.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 5. С. 38.
6. Grinberg P., Sturgeon R.E., de Diehl L., Bizzi C.A., Iores E.M. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2015. Vol. 105. P. 89.
7. Cruz S.M., Schmidt L., Dalla M., Pedrott M., Bizzi C.A., Barin J., Flores E. // Microchem. J. 2015. Vol. 123. P. 28.
8. Guo Q., Qu J., Qi T., Wei G., Han B. // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24. P. 825.

9. *Ying Lu, Kippler M., Harari F., Grandér M., Palm B., Nordqvist H., Vahter M.* // *Clinical Biochemistry*. 2015. Vol. 48. P. 140.
10. *Zhao J., Al T., Chapman S. W., Parker B., Mishkin K. R., Cutt D., Wilkin R.T.* // *Chem. Geol.* 2015. Vol. 419. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.034>.
11. *Catalani S., Fostinelli J., Gilberti E., Apostoli P.* // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2015. Vol. 387. P. 31.
12. *Marcinkowska M., Komorowicz I., Barańkiewicz D.* // *Talanta*. 2015. Vol. 144. P. 233.

Поступила в редакцию 10.03.18
После доработки 01.04.18
Принята к публикации 05.09.18

DETERMINATION OF CR AND STUDY OF ITS DISTRIBUTION IN ADVANCED MATERIALS BASED ON TIN OXIDE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

A.A. Krotova, V.V. Krivetskiy, M. N. Rumyantseva, D.G. Filatova*

*(Moscow State University, Department of Chemistry, Division of Inorganic Chemistry;
e-mail: gak1.analyt@gmail.com)

A novel approach is developed for the determination of chromium dopants by ICP-MS on the surface and in the volume of advanced materials based on tin oxide. Using KSCN is suggested for the determination chromium on the surface without dissolving the tin. According to the obtained data, 20% of chromium is on the surface of the material, 80% – distributed in the volume. The distribution of chromium on the surface and in the volume of SnO₂ does not depend on the amount introduced in the synthesis.

Key words: nanomaterials, chromium, tin dioxide, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

Сведения об авторах: *Кротова Алина Александровна* – студентка химического факультета МГУ (socr2007@gmail.com); *Кривецкий Валерий Владимирович* – мл. науч. сотр. кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (vkrivetsky@gmail.com); *Румянцева Марина Николаевна* – профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (roum@inorg.chem.msu.ru); *Филатова Дарья Геннадьевна* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (gak1.analyt@gmail.com).