

ХИМИКО - АТОМНО - ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОЙ СУРЬМЫ

Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской Академии наук
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

Чанышева Тамара Алексеевна - старший научный сотрудник, кандидат химических наук.

Область научных интересов: спектральные и химико-спектральные методы определения низких концентраций элементов.

Автор более 80 публикаций.

Шелпакова Ирина Рудольфовна - заведующая лабораторией контроля чистоты полупроводниковых материалов ИХХ СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомный спектральный анализ, твердотельная масс-спектрометрия.

Автор более 125 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.

Проведены исследования, направленные на выявление и устранение причин, влияющих на полноту экстракционного отделения сурьмы β, β' -дихлордиэтиловым эфиром при ее химико-атомно-эмиссионном спектральном анализе. Значительно расширен круг определяемых элементов, снижены их пределы обнаружения. Разработана методика концентрирования примесей, основанная на отделении сурьмы в виде легколетучего трихлорида, получаемого взаимодействием сурьмы с газообразным хлором.

В нелегированном InSb концентрация носителей заряда определяется содержанием фоновых примесей, основными источниками которых являются исходные материалы для его синтеза [1]. Поэтому очистка и, следовательно, аналитический контроль примесного состава сурьмы продолжают оставаться актуальными. Необходимые для этой цели многоэлементность и низкие пределы обнаружения примесей (10^{-6} - 10^{-8} мас. %) наряду с нейтронно-активационным анализом [2] и твердотельной масс-спектрометрией может обеспечить атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ с предварительным концентрированием примесей. Известны методики с концентрированием примесей экстракцией основы бутилацетатом [3] и β, β' -дихлордиэтиловым эфиром (хлорексом) [4], а также отгонкой в виде $SbCl_3$, полученного взаимодействием порошкообразной пробы с газообразным HCl при $300^\circ C$ [5]. По действующему ГОСТу [6] и в работе [7] для концент-

рирования примесей в сурьме используют отгонку основы в виде $SbBr_3$. Эти методики дают возможность определять в сурьме от 10 [6] до 21 [7] примесей на уровне не ниже 10^{-5} - 10^{-7} мас. %.

Настоящая работа посвящена исследованиям, направленным на расширение круга определяемых примесей в сурьме и снижение пределов их обнаружения химико-атомно-эмиссионными спектральными (ХАЭС) методами анализа. Для концентрирования примесей были выбраны экстракция основы селективным экстрагентом большой емкости - хлорексом и отгонка основы в виде $SbCl_3$. В отличие от [5] синтез $SbCl_3$ осуществляли взаимодействием сурьмы с газообразным хлором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

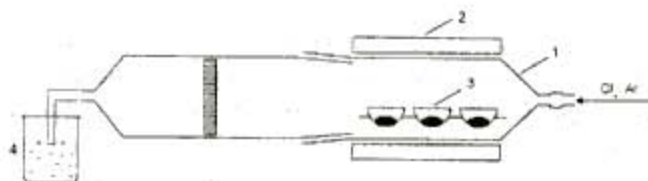
В работе использовали 12 М соляную кислоту, полученную насыщением газообразным хлорис-

тым водородом трижды перегнанной соляной кислоты; трижды перегнанную азотную кислоту; хлорекс технический, промытый дважды 12 М соляной кислотой и дважды 6 М соляной кислотой, отмытый деионизованной водой и перегнанный (отбирали фракцию, кипящую при температуре 178-180°C, хлорекс использовали только свежеперегнанный); газообразный хлор, полученный электролизом соляной кислоты.

Экстракционное отделение основы. Нами была принята следующая схема получения графитового концентрата примесей при экстракционном отделении основы. В кварцевую чашку помещали 1 г металлической сурьмы, приливали 4.5 мл 12 М соляной кислоты, закрывали часовым стеклом и по каплям добавляли 1.5 мл концентрированной азотной кислоты, избегая сильного разбрызгивания раствора. После окончания бурной реакции, в случае неполного растворения сурьмы, чашку помещали в бокс и нагревали при 80°C, не снимая часового стекла, до полного растворения пробы. Убирали часовое стекло и упаривали раствор до минимального объема (раствор нельзя упаривать досуха). Для удаления остатков азотной кислоты в чашку с пробой приливали 2 мл 12 М соляной кислоты, насыщенную газообразным хлором, закрывали часовым стеклом, легким покачиванием чашки перемешивали раствор и ставили под ИК-лампу на 15-20 мин, не снимая часового стекла. После того, как раствор побуреет, часовое стекло снимали и раствор упаривали вновь до минимального объема. Обработку полученного хлорида сурьмы повторяли еще раз с 1 мл 12 М соляной кислоты, насыщенную газообразным хлором. Затем пробу переносили в кварцевую делительную воронку с помощью 2 мл 12 М соляной кислоты, приливали 6 мл 12 М соляной кислоты и трижды экстрагировали сурьму хлорексом, насыщенным 12 М соляной кислотой при соотношении фаз $V_0:V_B = 3:2$. Перед третьей экстракцией в воронку добавляли 1 мл 12 М HCl, насыщенную газообразным хлором. Время контакта фаз не менее 5 мин. Водную фазу переносили в чистую кварцевую чашку, добавляли 0.05 г графитового порошка и упаривали досуха. На сухой графитовый концентрат наносили 0.2 мл раствора хлорида натрия ($C_{NaCl} = 1.25$ мг/мл). Одновременно через все стадии получения графитового концентрата примесей проводили контрольный опыт.

Отделение основы в виде легколетучего хлорида сурьмы. Для синтеза и отгонки трихлорида сурьмы использовали реактор проточного типа (см. рисунок), представляющий собой квар-

цевую трубку диаметром 40 мм с керн-шлифом на одном конце и оттянутым патрубком на другом. Три кварцевые чашки с навесками сурьмы (1 г) и чашку, содержащую 0.05 г графитового порошка (контрольный опыт), на кварцевой подставке помещали в реактор, расположенный в трубчатой печи сопротивления, и продували его аргоном в течение 10 мин для удаления воздуха и остатков влаги. Затем, не отключая аргон, прогревали реактор до 250°C. Для получения хлора использовали электролизер собственной конструкции [8]. На электролизер подавали питание ($I = 10-12$ А) и продували всю систему, кроме реактора, хлором в течение 10-15 мин. После выполнения этих операций в оттянутый патрубок реактора подавали хлор. Условия синтеза и отгонки образующегося трихлорида сурьмы регулировали потоком хлора (2.5-4.5 л/час) и аргона (6 л/час). Температура между стенками реактора и печи 250°C. Трихлорид сурьмы выносился через отводную трубку к поглотительной склянке с раствором щелочи. В этих условиях время отгонки 1 г сурьмы в виде трихлорида не превышало 2 часов. Остатки после отгонки обрабатывали смесью кислот (0.05 мл 7 М HNO₃ и 0.05 мл 12 М HCl), после чего в каждую чашку добавляли 0.05 г графитового порошка и высушивали полученные концентраты примесей досуха. Для удаления остатков азотной кислоты обрабатывали концентраты 0.05 мл 12 М соляной кислоты и на сухой концентрат наносили 0.2 мл раствора хлорида натрия ($C_{NaCl} = 1.25$ мг/мл).



Установка для отгонки хлорида сурьмы:
1 - реактор; 2 - печь сопротивления; 3 - чашки с пробами;
4 - раствор КОН

Графитовые концентраты примесей и контрольного опыта, полученные после экстракционного концентрирования и концентрирования отгонкой в виде легколетучего хлорида, анализировали спектрально.

Спектральный анализ. Спектры регистрировали на кварцевом спектрографе средней дисперсии ИСП-28 с двухлинзовой системой освещения щели. Источником возбуждения спектров служила дуга постоянного тока, сила тока 10 А. Время экспозиции 8 с, ширина щели 10 мкм.

Использовали фотопластинки ПФС-02 от 350 до 300 нм, НТ-2 СК от 300 до 210 нм. Градуировочные графики строили по образцам сравнения, приготовленным на основе графитового порошка, содержащего 0,5 % хлорида натрия.

Для оценки метрологических характеристик методик использовали метод "введено - найдено". В случае экстракционного отделения основы добавки примесей вводили при растворении высокочистой сурьмы в виде азотнокислых растворов. В случае отделения основы отгонкой использовали образцы, приготовленные путем последовательного разбавления растертой в порошок высокочистой металлической сурьмы с имеющимися в нашем распоряжении порошкообразными лигатурами¹ на основе теллура, содержащими Fe, In, Ga, Co, Cu, Mn, Cr, Ni, Au, Ag, Pb, Mg, Al, Zn и Cd. При этом содержание теллура по отношению к сурьме не превышало 0,1-0,2 мас. % (1-2 мг лигатуры на 1 г сурьмы). В процессе отгонки трихлорида сурьмы теллур целиком переходит в газовую фазу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение примесей в сурьме на уровне 10^{-4} - 10^{-7} мас. % с экстракцией основы хлорексом изложено в работе [4]. Использование методики АЭС анализа графитовых концентратов в высокочувствительном варианте (0,5 % хлористого натрия в качестве усиливающей добавки) [9] позволяет снизить пределы обнаружения примесей, однако этот метод предъявляет жесткие требования к полноте отделения основы. Исследование влияния сурьмы в виде ее оксохлоридных соединений на интенсивности аналитических линий примесей показало, что предельно допустимое содержание сурьмы в графитовом концентрате должно составлять не более 0,5 %. При исходной навеске сурьмы 1 г и массе коллектора 0,05 г фактор очистки, удовлетворяющий этому условию, должен быть не менее $4 \cdot 10^3$, тогда как в условиях пробоподготовки, изложенных в [4], достигается фактор очистки на уровне $4 \cdot 10^2$.

Известно [4], что из хлоридных растворов при $C_{HCl} \geq 9$ моль/л Sb(V) извлекается хлорексом более чем на 90 % в виде комплекса $HSbCl_6$. Достичь более высоких значений фактора очистки нам удалось за счет создания условий, обеспечивающих полное переведение сурьмы в форму $SbCl_6^-$.

Пентахлорид сурьмы за счет взаимодействия

с влагой воздуха легко гидролизует, а при температуре выше 100°C разлагается с образованием $SbCl_3$ и Cl_2 . Поэтому все операции, связанные с упариванием и обработкой растворов, содержащих Sb(V), проводили при температуре не выше 80°C , стараясь избегать их длительного контакта с атмосферой воздуха. По той же причине получаемые растворы Sb(V) нельзя упаривать до суха.

Присутствие даже небольших количеств азотной кислоты в солянокислых растворах Sb(V), как правило, приводит к образованию ее неэкстрагируемых форм. Как показал опыт, однократная обработка хлорида сурьмы (V) 12 М соляной кислотой для удаления HNO_3 недостаточна. Более полное удаление азотной кислоты получили двукратной обработкой получаемого хлорида сурьмы (V) 12 М соляной кислотой, насыщенной газообразным хлором.

Важное значение имеет также применение свежеперегнанного хлорекса, обладающего $PH \approx 1$. С течением времени экстрагент становится нейтральным, а это снижает его экстрагирующую способность.

В хлоридных средах при $C_{HCl} \leq 9$ моль/л Sb(V) склонна к образованию плохо экстрагируемых хлорексом гидроксохлоридных форм с различным содержанием ионов OH^- и Cl^- , поэтому перед третьей ступенью экстракции, когда за счет протонирования экстрагента кислотность водной фазы снижается до 8-9 моль/л, добавление 1 мл 12 М соляной кислоты, насыщенной газообразным хлором, обеспечивает устойчивое преобладание экстрагируемой формы сурьмы (V). Это приводит к повышению фактора очистки до $2 \cdot 10^5$.

В оптимизированных условиях экстракционного отделения основы было изучено поведение 32 примесей. Показано, что Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, In, Mg, Mn, Ni, Ir, Pd, Pb, Pt, P, Sn, V, Y и Zn практически полностью остаются в водной фазе и их определение в сурьме экстракционно - спектральным методом не вызывает затруднений.

Известно, что Nb(V), Mo(VI), Ti(III), Te(IV), Sn(IV), Ta, In(III), Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Be(II) [10-12] экстрагируются хлорексом из 12 М растворов HCl в отсутствие макроосновы с достаточно малыми коэффициентами распределения ($D \leq 1$). В то же время при экстракционном отделении галлия хлорексом из 12 М HCl [9] все эти примеси полностью сохраняются в водной фазе, за исключением Sn(IV), которое практически полностью теря-

¹ Лигатуры изготовлены институтом ГИНЦВЕТМЕТ.

ется на стадии пробоподготовки ($t_{SbCl_3}^{кип} = 114^\circ\text{C}$).

В выбранных условиях экстракционного отделения сурьмы в водной фазе сохраняются только Be, In, Ir, Pd, и Pt ($D \ll 1$). По-видимому, подавление экстракции данных элементов в присутствии хорошо экстрагирующегося макрокомпонента согласно теории взаимного влияния элементов при экстракции металлоокислот, разработанной Ю.А.Золотовым с сотрудниками [13], проходит за счет «эффекта общего иона». Для Nb коэффициент распределения на фоне 1M Sb возрастает более чем в 100 раз, для Te и Mo почти на порядок величины, поэтому определение Nb, Te, и Mo в сурьме по разработанной методике становится невозможным. Для La, Sn, Ta и Ti величины D того же порядка, что и в отсутствие макроосновы. Поскольку процент соэкстракции для La, Sn, Ta и Ti невелик и, кроме того, независим от исходного содержания их в сурьме, а также хорошо воспроизводится от опыта к опыту, мы сочли возможным ввести соответствующие поправочные коэффициенты (Sn - 1,6, La - 1,4, Ta и Ti - 1,3) для количественного определения этих примесей в сурьме.

Очевидно, что наблюдаемые различия в поведении Nb, Te, Mo, La, Sn, Ta и Ti при их экстракции хлорексом на фоне 1,5 M Ga и 1M Sb связаны, прежде всего, с некоторыми различиями в условиях пробоподготовки сурьмы и галлия, а также с условиями их экстракционного извлечения. В частности, в случае галлия, после растворения матрицы получаемый раствор упаривают почти досуха при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$, что способствует образованию в дальнейшем трудноэкстрагируемых гидроксхлоридных форм некоторых микроэлементов (Nb, Mo, Ta, Ti). С другой стороны, уменьшение кислотности водной фазы перед третьей стадией экстракции (до $\sim 9-10$ M HCl) создает благоприятные условия для смещения экстракционного равновесия Nb, Te, Mo, La, Ta и Ti в сторону уменьшения их коэффициентов распределения, что позволяет определять эти примеси в галлии при его ХАЭС анализе, без каких-либо затруднений.

К преимуществам отгонки основы в виде легколетучих соединений по сравнению с экстракцией основы можно отнести малый расход реактивов, реализацию процесса в закрытой системе и возможность увеличения коэффициента концентрирования за счет увеличения навески анализируемого вещества. Это позволяет создать просто реализуемую методику анализа с низкими пределами обнаружения примесей. Выбор трихлорида сурьмы в качестве отгоняемого соеди-

нения обусловлен высоким давлением его паров при сравнительно низких температурах ($t_{кип}^0 = 233^\circ\text{C}$) и легкостью синтеза SbCl_3 при прямом взаимодействии сурьмы с хлором.

При концентрировании примесей в сурьме отгонкой основы выяснилось, что в некоторых концентратах (например, после отгонки сурьмы марки Су-экстра) остается недопустимо большое количество сурьмы. Аналогичный эффект наблюдается и при наличии воздуха в системе. Мы предположили, что в обоих случаях имеет место частичный гидролиз хлоридов сурьмы за счет воды, содержащейся в металлической сурьме [14] или за счет влаги воздуха. В подтверждение этому предположению в масс-спектрах газовой фазы, которые мы наблюдали при нагревании Су-экстра до 320°C , появляются пики, соответствующие массам 18,43 и 44. Интенсивность этих пиков со временем падает. По всей вероятности, пик с массой 18 соответствует H_2O ; другие пики идентифицированы не были. После прогрева навески пробы сурьмы в вакууме (~ 3 Па) при температуре 350°C в течение 30 мин и отгонки SbCl_3 в условиях, предотвращающих попадание воздуха в реактор, сурьма отгоняется практически полностью: при навеске пробы 1 г содержание сурьмы в концентрате не превышает 0,00025 г. Методом вольтамперометрии твердых фаз установлено, что сурьма в остатке содержится в виде смеси Sb_2O_3 и Sb_2O_5 в соотношении примерно 10:1.

Данные о воспроизводимости и правильности анализа по предлагаемым методикам представлены в табл. 1-3. Как видно из табл. 1 для всех элементов, определяемых в сурьме с предварительным экстракционным отделением основы, отсутствует значимое расхождение между введенной и найденной добавками.

Таблица 1.

Воспроизводимость и правильность результатов определения примесей в сурьме высокой чистоты с отделением основы β,β' -дихлордиэтиловым эфиром (навеска 1 г, $n = 7-8$, $P = 0,95$)

Примесь	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	s_r
1	2	3	4
Ag	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$(6,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	0,17
Al	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	0,30
As	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,21
Ba	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$	0,23
Be	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	0,14
Bi	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	0,17

окончание табл. 1

1	2	3	4
Ca	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,24
Cd	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$(6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	0,19
Co	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	0,13
Cr	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	0,18
Cu	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$(8,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	0,22
Hf	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,25
In	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	0,20
Ir	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	0,13
La*	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	0,17
Mg	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,24
Mn	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	0,18
Ni	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,15
Pd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,17
Pt	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$(7,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	0,23
P	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	0,18
Sc	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$(6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,11
Sn*	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,25
Te*	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,32
Ti*	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,29
V	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,16
Y	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	0,21
Zn	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$(7,3 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	0,32
Pb	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	0,16

* При расчете результатов использовались поправочные коэффициенты.

Данные табл. 2 свидетельствуют об отсутствии систематической погрешности для примесей Ag, Au, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni и Fe в случае концентрирования примесей отгонкой основы в виде легколе-

Таблица 2

Воспроизводимость и правильность результатов определения примесей в высокочистой сурьме с отделением основы отгонкой (навеска 1 г, n = 8-11, P = 0,95)

Примесь	Введено, мас. %	Найдено, мас. %	s _r
Ag	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$	0,12
Au	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	0,12
Cu	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$(7,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	0,28
Co	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	0,11
Cr	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$(7,0 \pm 0,72) \cdot 10^{-6}$	0,15
Mg	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,35) \cdot 10^{-5}$	0,32
Mn	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$(9,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	0,21
Ni	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	0,35
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-5}$	0,51

тучего хлорида. Для примесей Al, Ga, In, Cd и Zn получены невоспроизводимые результаты и требуются дополнительные исследования по изучению их поведения при концентрировании. Примеси Pb и Te при отгонке теряются полностью.

Отметим, что методика анализа сурьмы с отгонкой основы пробы дает возможность определять примеси Fe, Au и Ga, которые не могут быть определены по методике с экстракционным отделением основы. Другим преимуществом методики с отгонкой является ее простота и меньшая трудоемкость по сравнению с экстракционно-спектральной методикой, а также практически полное отсутствие распространенных элементов в контрольном опыте.

В табл. 3 приведены результаты анализа пробы высокочистой сурьмы двумя предлагаемыми химико-атомно-эмиссионными спектральными методами. Как видно из табл. 3, результаты определения обнаруженных в пробе примесей совпадают. Пределы обнаружения примесей ($C_{\text{мин}}$) были оценены как концентрация, соответствующая аналитическому сигналу $S_{\text{мин}} = S_{\text{контр}} + 4s_{S_{\text{контр}}}$, где $S_{\text{контр}}$ - почернение аналитической линии примеси в контрольном опыте, а $s_{S_{\text{контр}}}$ - стандартное отклонение этой величины. Величины $C_{\text{мин}}$ приведены в табл. 4.

Таблица 3

Сопоставление результатов анализа пробы сурьмы методами атомно-эмиссионного спектрального анализа с концентрированием примесей экстракцией и отгонкой основы

Примесь	Найдено ($\bar{c} \pm s$, мас. %, P = 0,95)	
	экстракция (n = 5)	отгонка (n = 6)
Mn	$(4,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-8}$	$(4,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$
Mg	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$
Cu	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
In	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Ca	$(8,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$
Fe	не определяется	$(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
Zn	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	не определяется
Sn	$(8,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$

Таблица 4

Пределы обнаружения примесей при анализе сурьмы методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с предварительным отделением основы от примесей (мас. %). $K_{\text{отд}} = 20$

Примесь	$C_{\text{отд}}$	Примесь	$C_{\text{отд}}$	Примесь	$C_{\text{отд}}$
Ag*	$5 \cdot 10^{-8}$	Cu*	$5 \cdot 10^{-8}$	Pb	$3 \cdot 10^{-7}$
Al	$5 \cdot 10^{-7}$	Ga*	$1 \cdot 10^{-7}$	Pd	$2 \cdot 10^{-6}$
As	$5 \cdot 10^{-6}$	Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	Pt	$3 \cdot 10^{-6}$
Au*	$3 \cdot 10^{-7}$	In*	$2 \cdot 10^{-7}$	Sc	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	$5 \cdot 10^{-7}$	Ir	$3 \cdot 10^{-5}$	Sn*	$2 \cdot 10^{-6}$
Be	$5 \cdot 10^{-8}$	La	$4 \cdot 10^{-6}$	Te	$8 \cdot 10^{-6}$
Bi	$3 \cdot 10^{-7}$	Mg*	$1 \cdot 10^{-6}$	Ti	$7 \cdot 10^{-7}$
Ca*	$3 \cdot 10^{-6}$	Mn*	$5 \cdot 10^{-8}$	V	$4 \cdot 10^{-7}$
Cd	$5 \cdot 10^{-8}$	Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	Y	$4 \cdot 10^{-7}$
Co*	$3 \cdot 10^{-7}$	Ni*	$5 \cdot 10^{-7}$	Zn	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr*	$5 \cdot 10^{-7}$	P	$2 \cdot 10^{-5}$	Fe*	$5 \cdot 10^{-7}$

* Отмечены примеси, определяемые с концентрированием отгонкой основы в виде легколетучего трихлорида.

ВЫВОДЫ

За счет оптимизации условий экстракционного отделения основы $\beta\beta'$ -дихлордиэтиловым эфиром и применения к получаемым графитовым концентратам примесей высокочувствительной методики АЭС анализа значительно расширен круг определяемых элементов и снижены пределы их обнаружения при химико-атомно-эмиссионном спектральном анализе сурьмы высокой чистоты. Предложена методика ХАЭС анализа сурьмы высокой чистоты с отделением основы отгонкой в виде легколетучего хлорида, получаемого взаимодействием сурьмы с газообразным хлором. Методики позволяют в совокупности определять в сурьме высокой чистоты 33 примеси на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-8}$ мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбенина В. В., Акчурин Р. Х., Жегалин В. А. и др. // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 186.
2. Гильберт Э. Н., Веревкин Г. В., Яхин В. А., Гуреев Е. С. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35, № 4. С. 656.
3. Лысенко В. И. // Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965. С. 242.
4. Юделевич И. Г., Артюхин П. И., Чучалина Л. С. и др. // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21, № 12. С. 1457.
5. Бродская Б. Д., Ноткина М. А., Меньшова Н. П. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, № 1. С. 151.
6. ГОСТ 1367.11-83. Сурьма. Химико-спектральный метод анализа.
7. Малахов В. В., Протопопова Н. П., Трухачева В. А., Юделевич И. Г. // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. 1968. № 9. С. 78.
8. Россин А. Э., Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р. // Высокочистые вещества. № 5. С. 213.
9. Шелпакова И. Р., Юделевич И. Г., Чанышева Т. А. и др. // Методы спектрального анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1984. С. 63.
10. Чанышева Т. А., Юделевич И. Г., Шабурова В. П., Демидова М. Г. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1981. № 2. С. 101.
11. Артюхин П. И., Беззубенко А. А., Гильберт Э. Н. и др. // Журн. ДАН. 1966. Т. 169, № 1. С. 98-99.
12. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пищевецкий Б. И. и др. // Доклады Академии наук СССР. 1965. Т. 164, № 5. С. 1044 - 1045.
13. Золотов Ю. А., Голованов В. И. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, № 4. С. 610.
14. Карабаш А. Г., Карабаш В. А., Вивдыч И. К., Чанышева Т. А., Юделевич И. Г., Шабурова В. А., Демидова М. Г. // Изв. СО АН СССР, Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Обнинский симпозиум. Рефераты докладов. Т. 2. С. 198.