УДК 543.064:[546.22:546.19:546.23:546.86]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА, СУРЬМЫ И СЕЛЕНА В ВЫСОКОЧИСТОЙ СЕРЕ

А.Ю.Малышев, В.Г.Пименов, Е.А.Зайцева
Институтхимии высокочистых веществ РАН
603600, Нижний Новгород, Тропинина, 49
E-mail: hp@hp.nnov.su

Поступила в редакцию 17июля 2000 г.

Разработана методика определения примесей мышьяка, сурьмы и селена в высокочистой сере с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$, $2 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-7}$ мас. % соответственно (3s–критерий). Путем экстракционного выделения определение мышьяка и сурьмы в сере сведено к определению этих примесей в воде, а селена - в толуоле. Исследована степень извлечения примесей из сульфатно-бромидных и сульфатно-иодидных сред толуолом.

Малышев Александр Юрьевич - кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории веществ особой чистоты Института химии высокочистых веществ РАН.
Область научных интересов: получение серы в высокочистом состоянии, кристаллизационные методы ее очистки, методы определения микропримесей в высокочистых веществах.
Автор 11 публикаций.

Пименов Владимир Георгиевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам. директора Института химии высокочистых веществ РАН.
Область научных интересов: методы определения микропримесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия.
Автор 80 публикаций.

Зайцева Елена Алексеевна - инженер лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.
Область научных интересов: определение микропримесей в высокочистых веществах, атомно-абсорбционная спектроскопия.
Автор 2 публикаций.

Актуальность разработки методики определения низких содержаний мышьяка, сурьмы и селена (10^{-5}-10^{-8} мас. %) в высокочистой сере обусловлена ее применением для синтеза материалов, используемых в полупроводниковой технике и инфракрасной оптике.

В литературе [1,2] описаны различные методы определения примесей мышьяка, сурьмы и селена в сере. Предел обнаружения примесей мышьяка и сурьмы при прямом спектральном (атомно-эмиссионном) анализе серы составляет $3 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % соответственно [3].

Для отделения элемента основы и концентрирования часто используются экстракционные методы. В литературе [4-6] описана экстракция мышьяка, сурьмы и селена инертными органическими растворителями (бензол, толуол) из систем H_2SO_4 - KI, H_2SO_4 - KBr в виде галогенидных комплексов. Степень извлечения близка к 100 %. Целесообразно свести определение примесей в сере к определению примесей в воде. Этого можно достичь растворением анализируемого образца серы в азотной кислоте и селективным извлечением микропримесей мышьяка и сурьмы толуолом из сульфатно-иодидных или сульфатно-бромидных сред с последующей реэкстракцией дистиллированной водой. Последующее определение микропримесей мышьяка,

сурьмы и селена атомно-абсорбционным методом обеспечивает низкий предел обнаружения.

Целью данной работы является разработка метода определения мышьяка, сурьмы и селена в высокочистой сере с пределом обнаружения 10^{-7}-10^{-8} мас. %.

Определение микропримесей мышьяка, сурьмы и селена в сере методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием экстракции

В работе использовали азотную кислоту х.ч., очищенную дистилляцией без кипения в кварцевом аппарате (содержание As - $<6\,10^{-9}$; Sb - $<2.6\,10^{-8}$; Se - $<9\,10^{-9}$ мас. %); концентрированную серную кислоту; серу газовую и марки ОСЧ-16-5; толуол х.ч.; ГСО мышьяка (III) 0.1 мас.%; ГСО селена (IV) 0.1 мас. %; 0.1 % раствор Sb (III); бидистиллированную воду. Раствор 10 % KBr, раствор 10 % KBr + 10 % KI. В качестве модификатора матрицы при атомно-абсорбционном определении мышьяка, сурьмы и селена использовали водный раствор нитрата никеля ч.д.а. с концентрацией никеля 5 мг/мл.

Методика подготовки проб заключалась в следующем. Образец серы массой 700 мг помещали в автоклав с объемом фторопластовой реакционной камеры 100 мл. Затем к сере добавляли 3.8 мл 65 % азотной кислоты и помещали автоклав в сушильный шкаф, температура в котором поддерживалась с точностью ±1 °С и измерялась термопарой хромель-копель. Автоклав выдерживали при температуре 140 °С в течение 2 часов, охлаждали до комнатной температуры и выгружали из него порядка 3 мл серной кислоты, которая образовывалась в результате реакции серы с азотной кислотой. Затем проводили упаривание и денитрацию полученного раствора при температуре 180 °С в течение 1 часа. В результате получали 75 % раствор серной кислоты объемом 1.4 мл.

Для выделения примесей мышьяка и сурьмы добавляли 0.05 мл раствора 10 % KBr + 10 % KI, 0.2 мл бидистиллированной воды и 1 мл толуола. В делительной воронке проводили встряхивание веществ в течение 20 мин, после чего осуществляли разделение органической и водной фаз. Примеси мышьяка и сурьмы реэкстрагировали из толуола в течение 5 мин 1 мл бидистиллированной воды. С целью концентрирования возможно упаривание водного раствора, содержащего микропримеси мышьяка и сурьмы. Определение этих примесей проводили в водном реэкстракте.

Для выделения примеси селена добавляли 0.05 мл раствора 10 % KBr , 0.2 мл бидистиллированной воды и 1 мл толуола. В делительной воронке проводили встряхивание веществ в течение 20 мин, после чего осуществляли разделение органической и водной фаз. Определение селена проводили в толуольном экстракте.

Методика определения мышьяка, сурьмы и селена в образцах высокочистой серы схематично представлена на рис. 1.

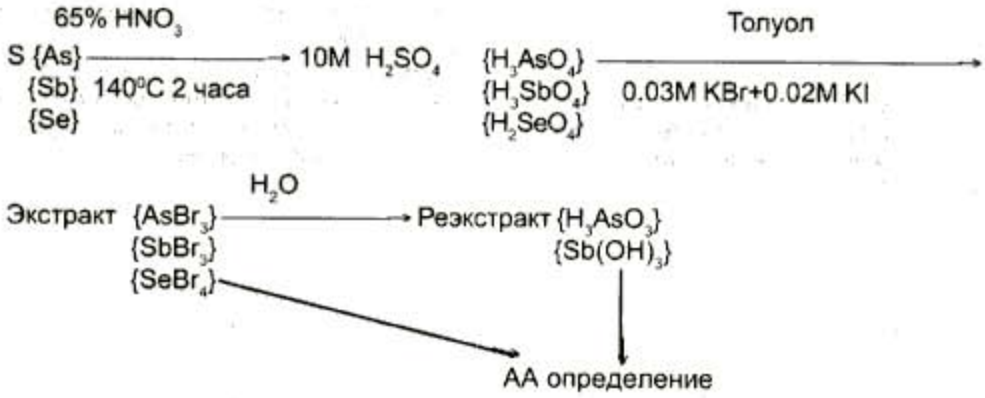

Рис. 1. Схема определения мышьяка, сурьмы и селена в высокочистой сере

Атомное поглощение измеряли на длинах волн 193.7 нм (As), 217.6 нм (Sb) и 196.0 нм (Se) на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Perkin-Elmer модель Z 5100 PC с электротермическим атомизатором HGA-600. Источниками излучения служили безэлектродные высокочастотные лампы.

В графитовую печь спектрометра вносили 20 мкл реэкстракта и 20 мкл модификатора матрицы. Условия атомно-абсорбционного определения мышьяка сурьмы и селена приведены в табл. 1. Содержание мышьяка, сурьмы и селена рассчитывали по площадям аналитического сигнала. Образцы сравнения готовили путем последовательного разбавления ГСО As (III) 0.01 Н раствором HCl, 0.1 % раствора Sb(III) и ГСО Se (IV)

бидистиллированной водой. Для построения градуировочной зависимости использовали полученные растворы с концентрациями $1\cdot10^{-4}$, $5\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-5}$, $5\cdot10^{-6}$, $1\cdot10^{-6}$, $5\cdot10^{-7}$ и $1\cdot10^{-7}$ мас. %.

Таблица 1

Условия атомно - абсорбционного определения мышьяка, сурьмы и селена

Стадии	Температура,°С		
	As	Sb	Se
Высушивание	120	120	120
Озоление	1200	1000	1000
Атомизация	2600	2100	2300
Отжиг	2700	2300	2700

(поток аргона - 0.3 л/мин, на стадии атомизации - режим "газ-стоп").

Для учета возможных загрязнений ставили контрольный опыт. Брали 70 мг (контрольный опыт) и 700 мг (аналитическая навеска) серы. Количество мышьяка, сурьмы и селена, извлеченное из 70 мг серы, получилось в 10 раз меньше, чем из 700 мг серы. Из этого можно заключить, что обработка серы азотной кислотой в автоклаве и другие операции не приводят к завышенным результатам при определении мышьяка, сурьмы и селена.

Разложение образца серы проводится HNO_3 (конц.) в автоклаве для ускорения процесса и исключения потерь определяемых элементов (As, Sb и Se). При растворении серы в автоклаве образуется серная кислота: $S+2HNO_3=H_2SO_4+2NO$.

Используемое экстракционное извлечение мышьяка из растворов H_2SO_4 - KBr избирательно по отношению к As (III). Поэтому образующиеся при разложении образца серы соединения As (V) необходимо перевести в требуемую форму. Для перевода As (V) в As (III) добавляли KI. Мышьяк без добавления KI не экстрагируется, что свидетельствует о присутствии мышьяка в высшей степени окисления в растворах разложения проб серы.

В литературе проведено детальное исследование экстракции As (III) бензолом из серной кислоты разной молярности с добавлением KBr и KI. Показано, что практически полная экстракция мышьяка (III) наблюдается из следующих систем: 6 М H_2SO_4 - 0.2 М KI [4]; 10 М H_2SO_4 - 0.03 М HBr (степень извлечения - 99.4 %) [6]. В [5] проведено сравнение инертных ароматических экстрагентов по эффективности извлечения мышьяка (III). Показано, что степень извлечения мышьяка толуолом выше, чем бензолом. В работе [7] определено, что степень извлечения мышьяка толуолом из 9 М H_2SO_4 - 0.1 М HBr составляет практически 100 %. Однако данных по зависимости степени извлечения As (III) толуолом от концентрации серной кислоты из сульфатно-бромидных растворов с добавлением KI нами не обнаружено. Поэтому в работе была исследована экстракция As (III) толуолом из растворов серной кислоты с добавлением KBr и KBr+KI. Для этого в серную кислоту добавляли As (III) и проводили экстракцию толуолом. Зависимости степени извлечения As (III) толуолом от концентрации серной кислоты приведены на рис.2.

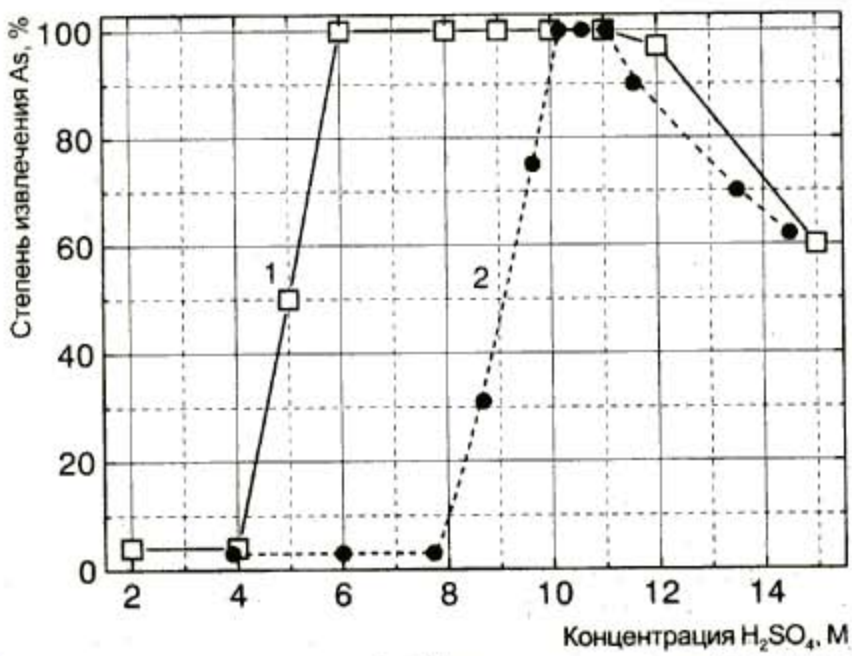

Рис. 2. Зависимость степени извлечения As (III) толуолом из сульфатно-бромидных растворов от концентрации серной кислоты: 1 - с добавлением KI (0.03 М KBr+0.02 М KI); 2 - 0.03 М KBr

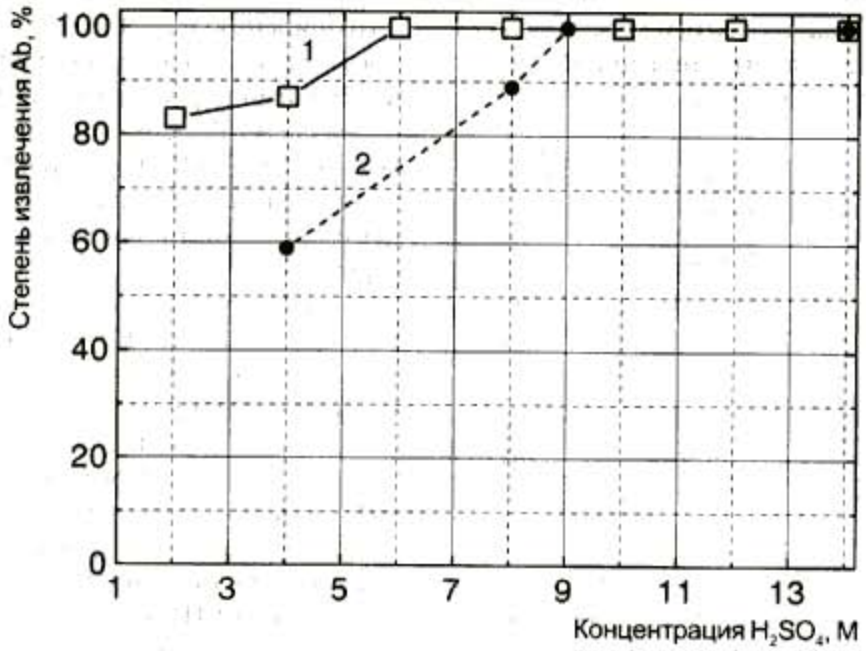

Рис. 3. Зависимость степени извлечения Sb (III) толуолом из сульфатно-бромидных растворов от концентрации серной кислоты: 1 - с добавлением KI (0.03 М KBr+0.02 М KI); 2 - 0.03 М KBr

Для определения оптимальных условий экстракции были также исследованы зависимости степени извлечения Sb (III) толуолом от концентрации серной кислоты. Результаты приведены на рис. 3. Степень извлечения мышьяка, близкая к 100 %, наблюдается при концентрации H_2SO_4 6-11 М в случае 0.03 М KBr+0.02 М KI и 10-11 М в случае 0.03 М KBr. Сурьма полностью экстрагируется при концентрации H_2SO_4 6-14 М в случае 0.03 М KBr+0.02 М KI и 10-14 М в случае 0.03 М KBr. Мышьяк и сурьма экстрагируются в виде молекулярных нейтральных бромидов [5]. Таким образом, в качестве оптимальной системы для извлечения As и Sb толуолом можно выбрать раствор, содержащий (10 М-11 М) H_2SO_4 - 0.03 М KBr + 0.02 М KI [8]. Методом введено-найдено было определено, что реэкстракция мышьяка и сурьмы водой из органической фазы осуществляется полностью за 5 мин. Сложную задачу определения микропримесей As и Sb в пробах серы можно свести к определению этих примесей в воде. Это обстоятельство позволяет провести также дополнительное концентрирование примесей в воде.

Оптимальные условия для экстракции селена по данным нашей работы - 10 М H_2SO_4 - 0.03 М KBr. В этих условиях извлекается 62 % селена. Методом введено-найдено было определено, что реэкстракция селена проходит лишь на 4 %. Поэтому определение примеси селена проводили в толуольном экстракте.

Результаты определения примесей мышьяка, сурьмы и селена в различных образцах высокочистой серы по предлагаемой методике приведены в табл. 2-4. Проведено сравнение содержания этих примесей в сере ОСЧ-16-5, определенного по настоящей методике (табл. 2-4) с паспортными данными на серу этой марки. В сере ОСЧ-16-5 концентрация As, Sb и Se не должна превышать $2\cdot10^{-5}$, $1\cdot10^{-5}$ и $2\cdot10^{-4}$ мас. % соответственно.

Таблица 2

Результаты определения примеси мышьяка в высокочистой сере (P=0.95)

Образец серы	Содержание As, мас.%	s_r	n
Газовая	$(3\pm1)\cdot10^{-5}$	0.10	4
ОСЧ-16-5	$(1.00\pm0.14)\cdot10^{-6}$	0.16	8
Образец №1	$(5.23\pm0.08)\cdot10^{-4}$	0.01	4
Образец №2	$(3.6\pm1.2)\cdot10^{-7}$	0.20	4
Образец №3	$(2.1\pm0.2)\cdot10^{-6}$	0.09	4

Таблица 3

Результаты определения примеси сурьмы в высокочистой сере (P=0.95)

Образец серы	Содержание Sb, мас.%	s_r	n
Газовая	$(5.7\pm0.3)\cdot10^{-6}$	0.03	4
ОСЧ-16-5	$(2.30\pm0.15)\cdot10^{-6}$	0.16	8
Образец №1	$(2.6\pm0.2)\cdot10^{-6}$	0.15	4
Образец №2	$(1.40\pm0.23)\cdot10^{-6}$	0.10	4
Образец №3	$(3.9\pm1.5)\cdot10^{-7}$	0.23	4

Таблица 4

Результаты определения примеси селена в высокочистой сере (P=0.95)

Образец серы	Содержание Se, мас.%	s_r	n
Газовая	$(10\pm1)\cdot10^{-5}$	0.10	4
ОСЧ-16-5	$(1.6\pm0.1)\cdot10^{-4}$	0.06	4

Из сравнения видно, что результаты определения мышьяка, сурьмы и селена не противоречат допустимому количеству этих элементов в особо чистой сере.

Предел обнаружения мышьяка, сурьмы и селена в сере (3s–критерий) составил $1\cdot10^{-7}$, $2\cdot10^{-7}$ и $3\cdot10^{-7}$ мас. % соответственно и позволяет контролировать содержание этих примесей в имеющихся в нашем распоряжении образцах высокочистой серы. При необходимости возможно снижение предела обнаружения путем выпаривания реэкстракта в присутствии модификатора для исключения потерь примесей. При упаривании 1 мл реэкстракта до 0.5 мл удалось понизить предел обнаружения мышьяка до $5\cdot10^{-8}$ мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогены. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ,1997. 244 с.
2. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. // Высокочистые вещества. 1990. №1. С.32-43.
3. Швангирадзе Р.Р., Высокова И.Л., Мозговая Т.А., Петрова О.А. // Заводская лаборатория. 1972. № 4. С. 430-436.
4. Раковский Э.Е., Крылова Т.Д., Фролова А.Ю. //Журнал аналитической химии. 1981. Т.36. № 6. С.1085-1089.
5. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 380 с.
6. Grimanis A. P., Hadzistelios I. // Analytica Chimica Acta. 1968. V.41. P.15.
7. Торгов В.Г., Яценко В.Т., Демидова М.Г. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. № 8. С. 809-816.
8. Пименов В.Г., Малышев А.Ю., Зайцева Е.А. и др. // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тезисы докладов. Нижний Новгород, 2000. С.154-155.

* * * * *