

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ТРИСУЛЬФИДЕ ДИМЫШЬЯКА И ПРЕКУРСОРАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОДЕ

Р.В. Лебедева, В.Г. Пименов

*Учреждение Российской академии наук «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН»
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49
pim@ihps.nnov.ru*

Поступила в редакцию 10 ноября 2011 г.

Разработана методика дугового атомно-эмиссионного анализа прекурсоров и стекол из трисульфида димышьяка с концентрированием кремния и других нелетучих примесей в кратере графитового электрода отгонкой матрицы. Предел обнаружения примеси кремния в граммовой аналитической навеске составил $7 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Ключевые слова: Сульфиды мышьяка, сера, сульфидно-мышьяковые стекла, концентрирование примесей, определение кремния, атомно-эмиссионная спектрометрия.

Лебедева Регина Валерьевна – кандидат химических наук, ведущий инженер Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН.

Область научных интересов – атомно-эмиссионный анализ высокочистых веществ, взаимное влияние элементов на результаты определений.

Автор 40 публикаций.

Пименов Владимир Георгиевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН.

Область научных интересов – методы определения примесей в высокочистых веществах, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия.

Автор более 100 публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность разработки методики определения малых содержаний кремния в трисульфиде димышьяка обусловлена его применением в качестве материала для инфракрасной оптики. Примеси, в том числе кремний, оказывают влияние на уровень оптических потерь в стеклах и ограничивают области их возможного применения.

Ранее предложен способ атомно-эмиссионного (АЭ) анализа высокочистого мышьяка с концентрированием кремния [1] и других нелетучих примесей [2] в кратере графитового электрода отгонкой матрицы в виде триоксида димышьяка. В данной работе рассматривается вариант методики, используемый для анализа стекол на основе трисульфида димышьяка и исходных веществ для их изготовления – тетрасульфида тетрамышьяка и элементарной серы. Особое затруднение при анализе таких материалов вызывает определение малого ($\leq 10^{-5}$ % мас.) содержания примеси кремния.

Основными источниками загрязнения кремнием, обуславливающими величину поправки контрольного опыта, являются графитовые электроды, графитовый порошок,

поверхность кварцевой посуды, операции измельчения пробы. Использование данной методики позволяет минимизировать воздействие этих факторов.

Масса аналитических навесок пробы, размещаемых в кратер электрода для АЭ анализа, составляет не более 0.1 г. При использовании насадок на электрод в виде воронок возможно ее увеличение до 1-2 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для концентрирования примесей в графитовых электродах из больших навесок отгонкой матрицы представлена на рисунке. На электроды надевали насадки в виде воронок (1), изготовленные из графита марки МПГ-6, в которые размещали навески пробы. Подставку для 12 электродов (2) и защитный колпак (3) цилиндрической формы, изготовленные из полированного кварцевого стекла, размещали на фторопластовую подставку (4). Вокруг колпака закрепляли нихромовый кольцевой нагреватель (5), заключенный в кварцевую трубку.

В реакторе для концентрирования примесей обеспечивались условия для равномерного нагрева воронок и одинаковой скорости отгонки

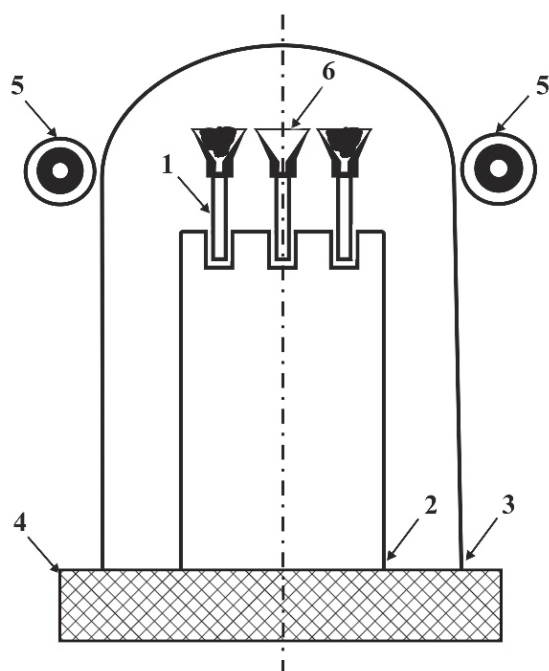


Рис. Установка для отгонки матрицы из электродов: 1 – электрод с насадкой и пробой, 2 – подставка для электродов, 3 – кварцевый колпак, 4 – фторопластовая подставка, 5 – нагреватель, 6 – контрольный опыт

матрицы из всех электродов, исключая осаждение на электроды. Навески пробы, размещенные в электродах и воронках, по мере отгонки, уменьшаясь в массе, попадали в полость электрода, откуда и происходила окончательная отгонка матрицы. Нелетучие примеси в процессе отгонки концентрировались в оставшейся части навесок пробы, в итоге – в кратере электрода. Очевидно, что происходила реакция в воздушной среде с образованием летучих диоксида триметилсеребря и диоксида серы.

Принимали следующие меры для снижения уровня загрязнений. Электроды с аналитическими навесками и концентратом примесей перемещали в герметичном фторопластовом контейнере, изолирующем их от внешней среды. Внутреннюю поверхность реактора и транспортный контейнер для электродов предварительно промывали бидистиллированной водой и высушивали. Графитовые воронки в течение 12 часов выдерживали в концентрированной азотной кислоте, промывали бидистиллированной водой и высушивали.

Использовали графитовые электроды ЕС-12 для АЭ анализа (ЗАО «ГРАФИ») с содержанием кремния $7 \cdot 10^{-6}$ % мас. и других распространенных примесей на уровне $n \cdot 10^{-6}$ % мас. (паспортные данные). Проводили доочистку графитовых электродов путем предварительного обжига в дуге постоянного тока 16 А в течение 20 с.

Аналитические навески проб откалывали от образцов стекла, промытых азотной кислотой

и водой. Кусочки стекла помещали в предварительно взвешенные электроды с надетыми на них воронками и снова взвешивали, определяя массу навески по разности. Электроды с навесками пробы и сопровождавшие их на всех стадиях анализа пустые электроды (контрольный опыт) устанавливали на подставку, накрывали колпаком и включали нагрев. Условия отгонки подбирали экспериментально. При температуре 300–350 °С время отгонки основы аналитических навесок проб массой 1 г составляло 4 часа. После отгонки насадки снимали.

Концентрирование примесей проводили также непосредственно в графитовых электродах. Для этого навеску пробы 0.05–0.1 г загружали в кратер электрода глубиной и диаметром 4 мм и выдерживали в реакторе в течение трех часов.

Количественное определение примесей в электродах проводили дуговым АЭ методом. Аппаратура и условия следующие: дуговой генератор постоянного тока Прима-ACD (ОАО «ИВС»), сила тока 13 А, разрядный промежуток 2 мм, электрод с концентратом примесей – катод. Спектры регистрировали с помощью спектрографа СТЭ-1, оснащенного фотоэлектронной кассетой (ООО «МОПС»), в течение 30 с. Для определения кремния использовали аналитическую линию Si I 288.2 нм.

Образцы сравнения (ОС) готовили на основе сухих остатков взвеси высокодисперсного диоксида кремния [3]. Применение его связано с трудностями построения градуировочных зависимостей при использовании ОС на основе порошкового графита, имеющего высокий уровень загрязнения кремнием. ОС получали путем 10-кратного разбавления головного образца с концентрацией кремния $2 \cdot 10^{-1}$ % мас. последовательно 3 раза бидистиллированной водой. Для получения однородной взвеси пробирки с высокодисперсным диоксидом кремния и бидистиллированной водой с добавлением изопропилового спирта перемешивали 15 мин в аппарате, обеспечивающем вращательно-колебательное движение. В электрод с помощью пипеточного дозатора загружали 10–30 мкл взвеси и высушивали под ИК-лампой. В контрольном опыте отбирали такое же количество бидистиллированной воды и спирта без кремния ($m_{\text{ко}}(\text{Si}) = 1 \cdot 10^{-9}$ г).

Получен градуировочный график в координатах $\langle I - \lg m(\text{Si}) \rangle$, где $(I = I_{\text{ОС}} - I_{\text{КО}})$ – разность интенсивностей линии примеси в спектре образца сравнения, включая загрязнения, и в контрольном опыте; $m(\text{Si})$ – масса кремния в электроде, г.

Определение прочих примесей выполняли с использованием градуировочных зависимостей стандартных образцов состава графитового порошка СОГ-21 [4]. В контрольном опыте применяли графитовый порошок ос ч 8–4. В об-

ласти $\geq n \cdot 10^{-7}$ г градуировочные зависимости, полученные по ОС на основе графита и сухих остатков взвеси диоксида кремния, в пределах погрешности определений совпадали.

Содержание примесей в анализируемой пробе рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{m - m_{\text{ко}}}{M} \cdot 100\%, \text{ где } C - \text{массовая доля примеси, \% мас.; } M - \text{масса аналитической навески, г; } m - \text{количество примеси в электроде после отгонки аналитической навески, включая загрязнение, г; } m_{\text{ко}} - \text{в контрольном опыте, г. Абсолютный предел обнаружения (ПО) оценили по градуировочной зависимости: } m_{\text{мин}} = 3s_{\text{ко}}, \text{ где } s_{\text{ко}} - \text{стандартное отклонение количества кремния в контрольном опыте. Для кремния он составил } m_{\text{мин}}(\text{Si}) = 7 \cdot 10^{-9} \text{ г.}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Провели оценку сходимости, получив 11 результатов параллельных определений содержания кремния в пробах серы и трисульфида димышьяка (табл. 1). Сходимость результатов параллельных определений характеризуется относительным стандартным отклонением, не превышающем 0.2. Сходимость результатов определения прочих примесей оценили по СО, внесенным в электроды с навесками анализируемых проб, так как их содержание в анализируемых материалах меньше ПО. Относительное стандартное отклонение не превышало 0.3.

Влияние остаточных количеств основы на интенсивность линий примесей устанавливали, получая их спектры в присутствии и в отсутствии матричного компонента. Наблюдаемые различия аналитического сигнала при этом составляли не более 20 % и не превышали случайную составляющую погрешности определения массовой доли примеси.

Варьирование массой аналитической навески (M) одного и того же образца мышьяка приводило к соответствующему изменению количества примесей (m), сконцентрированных в электроде (табл. 2). Практическое совпадение значений, определенных из разных навесок, свидетельствует о правильности результатов анализа по предлагаемой методике. К такому же выводу привели результаты проверки правильности по способу «введено-найденно», что показано в табл. 2 на примере определения примеси кремния в сере.

Сравнение результатов АЭ определения примеси кремния с отгонкой матрицы и результатов атомно-абсорбционного анализа (АА) при испарении миллиграммовых навесок пробы в полости графитовой печи, показало, что данные согласуются (табл. 3).

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует, что систематическая погрешность при определении содержания примесей в анализируемых материалах не превышает случайную.

ПО кремния и ряда других распространенных примесей оценены по 3s критерию для ана-

Таблица 1

Сходимость результатов определений кремния

Проба	Результаты единичных определений, $C \cdot 10^5$ % мас.											$\bar{C}$	S_r
As ₂ S ₃	1.6	0.9	1.3	1.5	0.8	2.1	1.3	1.4	1.2	2.0	1.5	1.4	0.20
S	1.5	1.1	1.8	2.4	1.4	1.5	1.4	1.5	1.4	1.4	1.8	1.6	0.16

Таблица 2

Проверка правильности результатов определения примеси кремния варьированием массой аналитических навесок ($n = 6$, $t_{0.95, 6} = 2.57$) и методом «введено-найденно»

$M = 0.05$ г		$M = 0.2$ г		$C(\text{Si}) \cdot 10^3$, % мас.	
$C(\text{Si}) \cdot 10^5$, % мас.	S_r	$C(\text{Si}) \cdot 10^5$, % мас.	S_r	введено	найденно
1.3 ± 0.2	0.11	1.5 ± 0.2	0.09	1.8 ± 0.1	1.4 ± 0.5

Таблица 3

Сопоставление результатов АЭ и АА анализа некоторых проб трисульфида димышьяка и серы на содержание примеси кремния ($n = 5$, $t_{0.95, 4} = 2.78$)

проба, №		$C \pm \Delta C$, % мас.	
		АЭ	АА
As ₂ S ₃	1	$(3.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$	$(2.9 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$
	2	$(4.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(4.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-5}$
S	1	$(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
	2	$(1.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$(1.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$

Таблица 4

Пределы обнаружения примесей $C_{\min}$ в сульфидах мышьяка и сере, $M = 1$ г

Аналитическая линия, нм	$C_{\min}$, % мас.	
	As_2S_3, As_4S_4	S
Si I 288.2	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Cu I 324.7	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Al I 308.2	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Mn I 280.1	$6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Cr I 302.1	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Pb I 283.3	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Ni I 305.0	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Ca I 317.9	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Fe I 304.8	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Mg I 280.2	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Co I 304.4	$7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$

литической навески 1 г и составляют 10^{-8} - 10^{-6} % мас. (табл. 4). Относительное стандартное отклонение для содержания примесей на уровне 10^{-6} % мас. не более 0.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пименов В. Г., Лукин Д. В., Бондаренко А. В., Михеев В. С. Определение примеси кремния в высокочистом мышьяке атомно-эмиссионным с предварительной отгонкой основы из электрода с насадкой // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 2. С. 165-169.
2. Пименов В. Г., Бондаренко А. В. Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрирование примесей из электрода с насадкой // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 1. С. 33-39.
3. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия. М., 2006. 35 с.
4. ГСО 4519-89 – 4523-89. Стандартные образцы состава графита (комплект СОГ-21). УГТУ-УПИ.

ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF SILICON IN DIARSENIC TRISULFIDE AND THEIR PRECURSORS WITH THE CONCENTRATION OF IMPURITIES IN THE ELECTRODE

R.V. Lebedeva, V.G. Pimenov

G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences

The atomic-emission technique for determination of silicon and other nonvolatile impurities in precursors and diarsenic trisulfide glasses was developed using matrix distillation from the crater of the graphite electrode. The detection limit (3σ criteria) of silicon gramsample was $7 \cdot 10^{-7}$ % wt.

Keywords: Arsenic sulfides, sulfur, arsenic sulfide glasses, concentration of the impurities, atomic-emission spectrometry.