

УДК 543.423.1+54.058

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ СУРЬМЫ

© 2023 г. А. Р. Цыганкова^{1, 2, *}, Т. Я. Гусельникова^{1, 2}, Н. И. Петрова¹, Ф. В. Яцунов³

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

³ООО “СХИМТ”, ул. Химзаводская, 11/26, Бердск, 633004 Россия

*e-mail: alphiya@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 07.11.2023 г.

Для оперативного аналитического контроля технологии получения чистой сурьмы разработана методика многоэлементной атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП). Выбраны аналитические линии определяемых элементов с наименьшими спектральными влияниями. Изучено влияние концентрации матричного компонента (от 5 до 40 г/л) на аналитические сигналы элементов-примесей. Изменения условий возбуждения в плазме при разном содержании сурьмы в растворе и разной мощности ИСП оценивали с помощью комплексного показателя жесткости. Показатель жесткости рассчитывали по отношению интенсивностей линий магния—ионной к атомной. Установили, что 40 г/л сурьмы в анализируемом растворе снижает показатель жесткости до 5%. Правильность разработанной методики подтверждена экспериментом “введено—найдено” и сравнением с результатами, полученными независимым методом. Предложенная методика анализа сурьмы позволяет определять 56 элементов-примесей с пределами обнаружения $n \times 10^{-7}$ — $n \times 10^{-4}$ мас. %.

Ключевые слова: сурьма, атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, пределы обнаружения примесей

DOI: 10.31857/S0002337X23120096, **EDN:** EUEXRU

ВВЕДЕНИЕ

Сурьма высокой чистоты используется в качестве донорной добавки для легирования германия и кремния [1, 2]. Полупроводниковые материалы на основе сурьмы (AlSb, GaSb и InSb) применяются в производстве ИК-детекторов, диодов и датчиков Холла [3, 4]. Селенид (Sb_2Se_3) и другие интерметаллические соединения сурьмы используются в фотодетекторах, батареях, устройствах памяти и т.д. [5, 6]. Как собственный полупроводник, характеризующийся превосходными электрическими свойствами, теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) широко применяется в качестве низкотемпературного термоэлектрического материала [7]. На свойства и качество функциональных материалов на основе сурьмы влияют примесные элементы и уровень их концентраций.

На предприятии ООО “СибХимТехнологии” была разработана и внедрена опытно-промышленная переработка сурьмы $\text{Cu}1$ [8]. В производстве используют комбинированные спосо-

бы очистки, включающие химические и физические методы. В качестве химических методов очистки используют окислительное рафинирование и флюсовые обработки, электрохимическое рафинирование. Из физических методов очистки используют многократную вакуумную дистилляцию и направленную кристаллизацию расплава “во вращающемся контейнере”. Комбинация перечисленных методов очистки позволяет получить сурьму марки Cu-000 , а по отдельным примесям материал удовлетворяет требованиям марки Cu-0000П . Отличительной особенностью внедренной технологии является использование контейнера диаметром 80 мм, что позволяет получать поликристаллические слитки массой до 10 кг. В литературе отсутствуют данные о практическом применении контейнеров подобного размера, обычно размер контейнеров не превышает 50 мм [9–11].

Для применения сурьмы в полупроводниковой и электронной технике содержание технологически важных примесей Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sn, Te, Zn не

должно превышать 10^{-5} – 10^{-3} мас. % [8]. Список контролируемых примесей и уровень их содержания определяют выбор инструментального метода анализа. Контроль степени чистоты сурьмы целесообразно проводить с помощью многоэлементных методик анализа, обеспечивающих низкие пределы обнаружения (ПО) элементов-примесей.

Известна методика анализа сурьмы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока [12]. Методика позволяет определять 14 элементов-примесей (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn и Zn) с ПО от 10^{-6} до 10^{-1} мас. % Для учета влияния матричного компонента на аналитические сигналы элементов-примесей использовали адекватные образцы сравнения, содержащие сурьму высокой чистоты. В работе [13] описан масс-спектральный (МС) метод с тлеющим разрядом для полуколичественного определения 11 примесей: Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Pd, Ta, Tl и W. Для расчета концентраций авторы использовали коэффициенты относительной чувствительности, оцененные после анализа двух стандартных образцов. Концентрации, определенные МС-методом, близки к результатам, полученным другими методами: атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией (ЭТААС). Однако для большинства элементов (кроме Cd, Hg) зафиксированы значимые расхождения в результатах, полученных разными методами, в некоторых случаях значения отличаются в два раза.

По действующему ГОСТу [14] в сурьме определяют 10 примесей с ПО 5×10^{-7} – 5×10^{-4} мас. % после отделения основы отгонкой в виде бромидов. В [15] описаны две методики для определения примесей в сурьме высокой чистоты. 29 примесей определяют после экстракции β, β' -дихлордиэтиловым эфиром; дополнительно 9 примесей определяют после отгонки основы в виде легколетучего хлорида (SbCl_3), образующегося при взаимодействии сурьмы с газообразным хлором. ПО элементов-примесей находятся в диапазоне от 5×10^{-8} до 3×10^{-6} мас. %.

Отделение сурьмы *in situ* для определения Ag, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn и Ni в высокочистом металле и его оксиде методом ЭТААС описано в работе [16]. Навески образцов растворяли в смеси соляной и азотной кислот в системе микроволнового разложения. Полученные растворы стабилизировали винной кислотой (5%). Сурьму удаляли из растворов с концентрацией до 25 г/л на стадии предварительной атомизации. ПО элементов находятся в интервале от 1×10^{-6} до 1.3×10^{-4} мас. %. Для ЭТААС-определения Bi, Cd, Co, Cu, и Pb использовали отделение сурьмы на ионообменной колонке, заполненной Dowex 50WX 8 и Chelex-100.

Достигнуты ПО элементов в диапазоне от 0.2 до 4.5 мкг/л [17]. Для определения примесей методом ИСП МС сурьму удаляли в виде бромида упариванием до влажных солей после растворения навески пробы в смеси серной и соляной кислот при нагревании до 200°C. Остаток переводили в раствор азотной кислотой и разбавляли водой. В полученном растворе методом ИСП МС определяли Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni и Pb с ПО от 0.3 до 4 нг/г.

Таким образом, опубликованные методики прямого определения позволяют охарактеризовать высокочистую сурьму только по ограниченному списку примесных элементов, в который не входят некоторые технологически важные примеси. Использование предварительного отделения сурьмы позволяет снизить их ПО. Однако такие методики затруднительно использовать для слежения за процессом получения сурьмы, т. к. они включают в себя длительную стадию отделения основы пробы. Поэтому существует необходимость разработки простой, экспрессной и информативной методики анализа сурьмы.

С целью оперативного аналитического контроля технологии получения сурьмы в настоящей работе предложена методика АЭС ИСП без предварительного отделения основы. Для проверки правильности определения ряда примесей использовали ЭТААС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. АЭС ИСП-анализ проводили на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo, Великобритания) с аксиальным обзором плазмы, концентрическим пневматическим распылителем SeaSpray (Glass Expansion, Австралия), распылительной камерой циклонного типа Tracey (Glass Expansion, Австралия), работающем в диапазоне длин волн 166–847 нм. Аналитические сигналы регистрировали при значениях потоков аргона, рекомендованных производителем [18]. Мощность высокочастотного генератора выбирали экспериментально.

ЭТААС-анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo, США) с коррекцией неселективного поглощения по Зееману. Анализируемые растворы (20 мкл) вводили в атомизатор микродозатором. Определяли Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn с использованием стандартных графитовых атомизаторов продольного нагрева без пиропокрывтия и одноэлементных ламп с полым катодом по аналитическим линиям (нм): 328.1, 242.8, 306.7, 228.8, 240.7, 324.8, 279.5, 232.0, 217.0, 224.6 соответственно. Температурные программы для графитового атомизатора оптимизировали согласно кривым пиролиза и атомизации, полученным для всех исследуемых

элементов из растворов ≈ 3 М HCl (табл. 1). Длительность стадий (с): сушка — 30, пиролиз — 20, атомизация и отжиг — 3. Скорость потока аргона на стадиях сушки, пиролиза и отжига — 0.2 л/мин. На стадии атомизации поток аргона отключали и регистрировали площадь пика атомного поглощения.

Реактивы и материалы. В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением не менее 18.2 МОм/см, полученную на установке Direct-Q3 (Milipore, США). Кислоты HNO_3 , HCl квалификации “ос. ч.”, дополнительно очищали дистилляцией без кипения на установке DuoPUR (Milistone, Италия). Концентрации HNO_3 и HCl после дистилляции составляли ≈ 14 и 10 моль/л соответственно. Анализ методами АЭС ИСП и ЭТААС выполняли с использованием аргона высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94).

Для приготовления растворов сравнения использовали многоэлементные стандартные (МЭС) растворы (“Скат”, Россия) [19]. При АЭС ИСП-анализе использовали раствор Y 0.1 мг/л (ГСО 11589-2020) в качестве внутреннего стандарта. Градуировочные растворы для ЭТААС и АЭС ИСП готовили перед каждой регистрацией последовательным разбавлением растворов МЭС раствором ≈ 3 М HCl. Концентрация внутреннего стандарта в каждом растворе была 0.1 мг/л.

Порошок сурьмы (“сурьма 1”) чистотой 99.5% (CAS 7440-36-0, Sigma Aldrich, США) использовали для сопоставления результатов, полученных методами АЭС ИСП и ЭТААС.

Пробоподготовка и анализ. Навески сурьмы (≈ 400 мг) помещали в одноразовые полипропиленовые пробирки, добавляли 4 мл смеси $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{HNO}_{3\text{конц}}$ (3 : 1) и нагревали ($t \approx 70\text{--}80^\circ\text{C}$) на водяной бане в течение 10–15 мин. Охлажденные до комнатной температуры растворы разбавляли ≈ 3 М HCl до концентрации сурьмы 40 г/л и вводили внутренний стандарт — Y. При необходимости раствор сурьмы 40 г/л разбавляли ≈ 3 М HCl с последующей добавкой внутреннего стандарта. Для контроля загрязнений, вносимых из реактивов и посуды, на всех стадиях подготовки проводили контрольный опыт. Содержание элементов-примесей в исследуемом растворе определяли по градуировочным зависимостям, построенным с использованием растворов сравнения на основе ≈ 3 М HCl с добавкой внутреннего стандарта.

В случае ЭТААС пробоподготовка сурьмы была аналогична методу АЭС ИСП. При необходимости исходный раствор сурьмы (40 г/л) разбавляли ≈ 3 М HCl. В графитовый атомизатор ААС вносили 0.02 мл полученного раствора и по градуировочным графикам, построенным с использованием рабочих растворов сравнения с концентрацией аналитов в ≈ 3 М HCl (мкг/л): Ag 3–30, Au 2–30, Bi 50–700, Cd 0.5–10, Co 3–30, Cu 2–20, Mn 0.5–10, Ni 5–50, Pb 5–50, Sn 20–200, находи-

Таблица 1. Температурные условия определения элементов-примесей в сурьме методом ЭТААС

Элемент	Температура, $^\circ\text{C}$		
	пиролиз	атомизация	отжиг
Ag	600	1300	2000
Au	700	1800	2300
Bi	700	1600	2100
Cd	400	1000	2000
Co	900	2200	2500
Cu	900	2200	2500
Mn	1000	1800	2300
Ni	1000	2300	2500
Pb	600	1200	2000
Sn	800	2200	2500

ли содержание определяемых элементов в исследуемом растворе. Также оценивали содержание примесей в контрольном опыте. ЭТААС использовали в качестве независимого метода для оценки правильности разработанной методики АЭС ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Инструментальные параметры регистрации эмиссионных спектров. Разработка новых методик количественного химического анализа чистых или высокочистых веществ обусловлена необходимостью расширения списка элементов-примесей и их определения на более низком уровне. Инструментальные параметры спектрометров, при которых регистрируются аналитические сигналы, оказывают влияние на метрологические характеристики методик количественного химического анализа [20]. Индивидуальная оптимизация этих параметров для каждого объекта способствует достижению требуемых ПО для определяемых элементов-примесей. Ранее было установлено [21], что скорость потока распылительного газа оказывает существенное влияние на время нахождения аналита в источнике возбуждения спектра — ИСП и, как следствие, на интенсивность аналитического сигнала. Скорости потоков аргона, рекомендованные производителем, находятся в оптимальном интервале, поэтому при анализе сурьмы они были неизменными. В работе оптимизировали подаваемую к ИСП мощность высокочастотного генератора. Влияние мощности на аналитический сигнал изучали во всем доступном диапазоне значений с шагом 150 Вт (850, 1000, 1150 и 1300 Вт). Аналитические сигналы элементов при концентрации 0.2 мг/л каждого элемента регистрировали в присутствии 10 г/л сурьмы. Выбор мощности проводили, оценивая отношения интенсивности сигнала аналитических линий (АЛ)

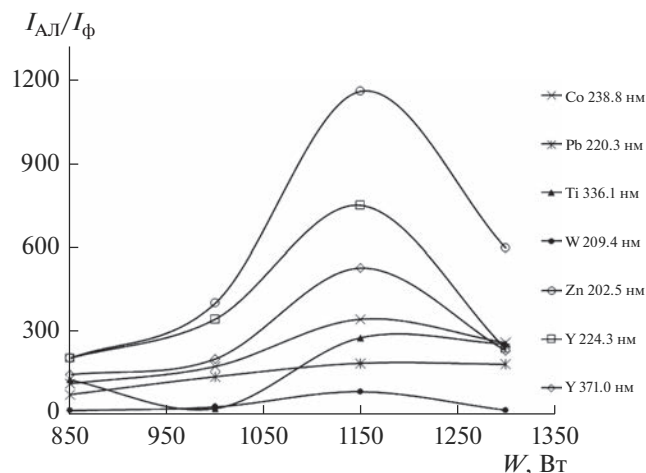


Рис. 1. Зависимости отношения $I_{\text{АЛ}}/I_{\text{ф}}$ от мощности ИСП.

к среднеквадратичному отклонению фонового сигнала $I_{\text{АЛ}}/S_{\text{ф}}$ (рис. 1). Как видно из рис. 1, при мощности 1150 Вт для ряда АЛ имеется заметный экстремум, что позволяет выбрать данное значение мощности как оптимальное.

Выбор концентрации матричного компонента проводили на основании комплексного показателя жесткости ИСП, который в целом характеризует условия атомизации элементов и возбуждения спектральных линий [22]. В настоящей работе значения жесткости оценивали по отношению интенсивностей ионной линии магния II 280.270 нм ($E = 4.42$ эВ) к атомной линии I 285.213 ($E = 4.34$ эВ). MgII/MgI оценивали в водном растворе, в растворе $\approx 3\text{M HCl}$ и в растворах с содержанием сурьмы 5, 10, 20, 30 и 40 г/л при мощности ИСП 950, 1150 и 1300 Вт (рис. 2). Как видно из рис. 2, показатель жесткости снижается на 4–5% от значения в водном растворе при концентрации сурьмы до 40 г/л. При этом характер зависимости сохраняется при разной мощности плазмы. Увеличение мощности от 950 до 1300 Вт приводит к увеличению MgII/MgI (при 40 г/л) только на 14%.

Таким образом, показано, что присутствие сурьмы (до 40 г/л) в ИСП не оказывает существенного влияния на условия атомизации и возбуждения, что позволяет использовать водные растворы и/или $\approx 3\text{M HCl}$ для построения градуировочных зависимостей. Для обеспечения низких ПО примесных элементов выбрана концентрация сурьмы в анализируемом растворе 40 г/л и мощность высокочастотного генератора 1150 Вт.

Эмиссионный спектр сурьмы имеет сравнительно простой профиль, главной его особенностью является увеличение уровня фоновой линии для АЛ коротковолнового диапазона, таких как As 189.042, Bi 223.061, Hg 184.950 нм и др., тогда как для линий длинноволнового диапазона (Au

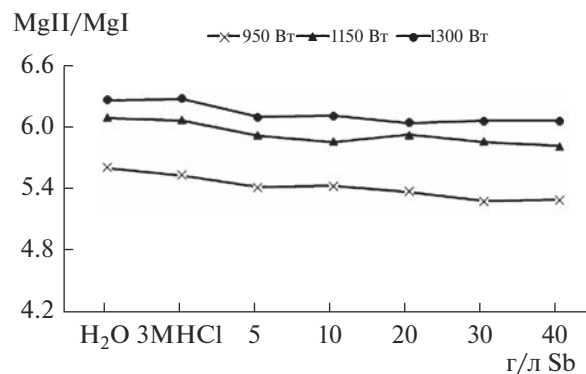


Рис. 2. Изменение показателя жесткости ИСП при разной мощности ИСП в зависимости от состава раствора: вода, $\approx 3\text{M HCl}$ и Sb.

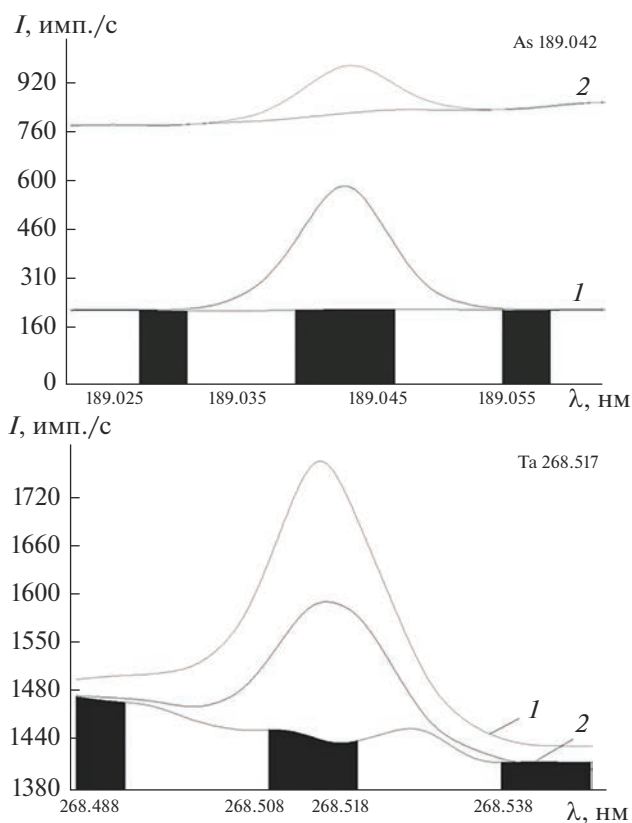


Рис. 3. Эмиссионные спектры для АЛ As 189.042 и Ta 268.517 нм в растворах $\approx 3\text{M HCl}$ (1) и Sb 40 г/л (2).

237.595, Mg 285.213, Ta 268.517 нм и др.) изменение уровня сигнала фона незначительно. На рис. 3 представлены некоторые из них. Такой эффект наблюдается и для АЛ внутреннего стандарта Y 224.306 и 371.030 нм, что делает возможным их использование для учета изменения уровня и/или профиля фона в присутствии сурьмы. На основании вышеизложенного при разработке методики

АЭС ИСП были выбраны АЛ для широкого круга элементов-примесей (табл. 2). Оценку ПО для выбранных АЛ проводили согласно рекомендациям ИЮПАК по 3s-критерию. Значения ПО для примесных элементов по разработанной методике и нормы на химический состав сурьмы марки Су000 также приведены в табл. 2. Достигнутые ПО удовлетворяют нормам, предъявляемым в [8]. Исключение составляет Вi, для которого достигнутый ПО в 5 раз больше нормы ГОСТ, для его снижения целесообразно применять альтернативный метод – ЭТААС либо повышать концен-

трацию матричного компонента и проводить анализ по образцам сравнения, содержащим сурьму. Список определяемых элементов включает технологически важные примеси (Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, Zn), а также распространенные и редкоземельные элементы. Общее количество примесей – 56, что превышает результат всех ранее опубликованных методик анализа [12, 13], а также действующего ГОСТа [14], в т. ч. образцов Выставки-коллекции веществ высокой чистоты, где лучший образец сурьмы охарактеризован по 34 примесям [23].

Таблица 2. АЛ и ПО примесей при анализе сурьмы методом АЭС ИСП

Элемент; λ , нм	ПО, мас. %	ГОСТ [8]	Элемент; λ , нм	ПО, мас. %	ГОСТ [8]
Ag*; 328.068	1×10^{-5}	1×10^{-5}	Mn; 260.509	5×10^{-6}	2×10^{-4}
Al*; 394.401	1×10^{-5}	—	Mo*; 284.823	7×10^{-5}	—
As; 189.042	1×10^{-4}	4×10^{-4}	Na; 589.592	6×10^{-5}	—
Au*; 237.595	5×10^{-5}	4×10^{-4}	Nb*; 316.340	8×10^{-5}	—
B; 249.678	2×10^{-5}	—	Nd; 401.225	9×10^{-5}	—
Ba*; 455.403	3×10^{-7}	—	Ni*; 216.556	5×10^{-5}	2×10^{-4}
Be*; 234.861	1×10^{-5}	—	P; 214.914	3×10^{-4}	—
Bi*; 223.061	2×10^{-4}	4×10^{-5}	Pb*; 220.353	1×10^{-4}	6×10^{-4}
Ca; 393.366	4×10^{-5}	—	Pr*; 414.311	1×10^{-4}	—
Cd*; 226.502	4×10^{-5}	2×10^{-4}	Re*; 221.426	5×10^{-5}	—
Ce*; 404.076	1×10^{-4}	—	S; 180.731	4×10^{-5}	5×10^{-4}
Co; 238.892	4×10^{-5}	—	Sc*; 361.384	3×10^{-6}	—
Cr; 267.716	2×10^{-5}	—	Se; 196.090	6×10^{-4}	—
Cu; 324.754	3×10^{-5}	5×10^{-5}	Si; 251.611	1×10^{-4}	5×10^{-4}
Dy*; 361.540	4×10^{-5}	—	Sm*; 359.260	1×10^{-4}	—
Er*; 337.271	3×10^{-5}	—	Sn*, **; 189.989	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Eu*; 381.967	4×10^{-5}	—	Sr*; 407.771	1×10^{-6}	—
Fe; 328.202	2×10^{-5}	4×10^{-4}	Ta*; 268.517	2×10^{-4}	—
Ga; 294.364	1×10^{-4}	—	Tb*; 350.917	8×10^{-5}	—
Gd*; 335.047	7×10^{-5}	—	Ti; 336.121	1×10^{-5}	—
Hf*; 264.141	8×10^{-5}	—	Te**; 214.281	1×10^{-4}	—
Hg; 184.950	3×10^{-4}	—	Tm*; 313.126	3×10^{-6}	—
Ho*; 354.600	3×10^{-5}	—	V*; 292.402	5×10^{-5}	—
In*; 325.609	5×10^{-4}	—	W; 209.475	1×10^{-4}	—
K*; 766.490	5×10^{-5}	—	Y**; 371.030	1×10^{-5}	—
La*; 333.749	5×10^{-5}	—	Yb*; 328.937	5×10^{-6}	—
Lu*; 261.542	5×10^{-6}	—	Zn; 202.548	2×10^{-5}	5×10^{-4}
Mg*; 285.213	1×10^{-6}	—	Zr; 339.198	3×10^{-5}	—

Примечание. В графе ГОСТ приведены значения для сурьмы марки Су000.

* Определение элементов проводили без внутреннего стандарта.

** ПО оценен при содержании сурьмы в растворе 10 г/л.

Таблица 3. Оценка правильности разработанной АЭС ИСП-методики анализа сурьмы экспериментом “введено—найдено”, мг/л

Элемент	Введено	Найдено*		R, %
		без вн. ст.	с вн. ст.	
As	0.125 ± 0.012	0.120 ± 0.005	0.126 ± 0.004	101
Al	0.125 ± 0.009	0.157 ± 0.007	0.127 ± 0.010	102
Ce	0.125 ± 0.010	0.125 ± 0.008	0.136 ± 0.008	100
Cd	0.125 ± 0.003	0.110 ± 0.003	0.121 ± 0.003	97
Mn	0.125 ± 0.008	0.113 ± 0.006	0.110 ± 0.003	90
Ni	0.125 ± 0.005	0.106 ± 0.008	0.109 ± 0.007	87
Pb	0.125 ± 0.010	0.12 ± 0.04	0.12 ± 0.04	96
Zn	0.125 ± 0.012	0.116 ± 0.003	0.119 ± 0.004	95

* $\Delta = (ts)/\sqrt{n}$, $n = 4-6$, $P = 0.95$; без и с использованием внутреннего стандарта.

Проверка правильности методики АЭС ИСП. Правильность АЭС ИСП-методики анализа сурьмы оценивали способом “введено—найдено”. Для этого использовали образец сурьмы Су000 с предварительно установленными содержаниями собственных примесей. Элементы-примеси вводили из растворов МЭС в солянокислые растворы сурьмы. Концентрацию вводимых элементов варьировали в диапазоне от 2×10^{-4} до 2×10^{-3} мас. %, что превосходило собственные содержания в 2–10 раз. В табл. 3 представлены результаты эксперимента “введено—найдено” и аналитическая открываемость R для некоторых примесных элементов. Критерием для количественного определения был выбран $R = 80-120\%$. Значения, приведенные в табл. 3, рассчитаны согласно распределению Стьюдента для $P = 0.95$ и $n = 4-6$.

Таблица 4. Результаты сравнительного анализа образца сурьмы методами АЭС ИСП и ЭТААС ($n = 3$, $P = 0.95$)

Элемент	ПО, мас. %	
	АЭС ИСП	ЭТААС
Ag	$(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
Au	н/о (5×10^{-5})	$(4 \pm 1) \times 10^{-5}$
Bi	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-1}$
Cd	$(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
Co	$(5.9 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	н/о (8×10^{-5})
Cu	$(2.51 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
Mn	$(4.0 \pm 1.2) \times 10^{-5}$	н/о (6×10^{-5})
Ni	$(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
Pb	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
Sn	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-3}$

Примечание. н/о — примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

Присутствие 40 г/л сурьмы существенно меняет плотность полученного раствора: для примера, плотность ≈ 3 М НСl равна ≈ 1.052 г/мл [24], тогда как в присутствии 40 г/л сурьмы плотность увеличивается до 1.176 г/мл. Чаще всего для учета подобных неспектральных влияний используют внутренний стандарт [25], однако обеспечение эффективной коррекции влияния матрицы для большой группы элементов часто затруднительно. Проводя проверку правильности, установили, что использование внутреннего стандарта для ряда элементов приводит к искажению полученных данных. Например, для элементов Се и Мп применение внутреннего стандарта нецелесообразно, полный список примесей, определение которых выполнено без внутреннего стандарта, приведен в табл. 2.

Дополнительно правильность методики АЭС ИСП оценили сравнением результатов анализа образца “сурьмы 1” с результатами ЭТААС (табл. 4). Как видно из табл. 4, результаты анализа, полученные двумя методами, согласуются в пределах доверительных интервалов, значимые отличия отсутствуют. Оценка двумя способами не выявила систематических погрешностей и подтверждает правильность разработанной методики АЭС ИСП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оперативного контроля процесса получения чистой сурьмы методами рафинирования в сочетании с вакуумной дистилляцией и направленной кристаллизацией предложена методика анализа АЭС ИСП. Установлено, что комплексный показатель жесткости ИСП снижается на 4–5% при мощности ИСП 950–1300 Вт в присутствии 40 г/л сурьмы. Для коррекции неспектрального влияния сурьмы для ряда элементов использовали внутренний стандарт — 0.1 мг/мл У. Разработанная методика позволяет определять в сурьме

до 56 элементов примесей с ПО от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-4}$ мас. %. Правильность разработанной методики АЭС ИСП подтверждена экспериментом “введено—найдено” и сравнением с результатами анализа независимого метода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят директора ООО “СибХимТехнологии” В.В. Яцунова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кренин В.А., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. Сурьма: ресурсы, области применения и мировой рынок // Хим. технология. 2014. Т. 15. № 11. С. 670–674.
2. Михайлова М.П., Моисеев К.Д., Яковлев Ю.П. Открытие полупроводников $A_{III}B_V$: физические свойства и применение (Обзор) // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 3. С. 291–308. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.03.47278.8998>
3. Kazakova O., Gallop J.C., See P., Cox D., Perkins G.K., Moore J.D., Cohen L.F. Detection of a Micron-Sized Magnetic Particle Using InSb Hall Sensor // IEEE Trans. Magn. 2009. V. 45. № 10. P. 4499–4502. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2025513>
4. Kroemer H. The 6.1 A Family (InAs, GaSb, AlSb) and its Heterostructures: a Selective Review // Physica E: Low-dimensional Syst. Nanostruct. 2004. V. 20. № 3–4. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2003.08.003>
5. Singh Y., Maurya K.K., Singh V.N. A Review on Properties, Applications, and Deposition Techniques of Antimony Selenide // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111223. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111223>
6. Luo W., Gaumet J.-J., Mai L.-Q. Antimony-Based Intermetallic Compounds for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Construction and Application // Rare Met. 2017. V. 36. P. 321–338. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0899-4>
7. Zybala R., Mars K., Mikula A., Boguslawski J., Sobon G., Sotor J., Schmidt M., Kaszyca K., Chmielewski M., Ciupinski L., Pietrzak K. Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications // Arch. Met. Mater. 2017. V. 62. № 2B. P. 1067–1070. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0155>
8. ГОСТ 1089–82. Сурьма. Технические условия. Методы анализа. М.: Изд. Стандартов, 2002. 8 с.
9. Аминов Б., Шеров Х.Д., Одинаев Б., Ганиев И.Н. Рафинирование черновой сурьмы и формирование ее слитка во вращающемся контейнере // Докл. Академии наук РТ. 2010. Т. 53. № 10. С. 786–790.
10. Шеров Х.Д., Аминов Б., Ганиев И.Н. Физико-химические основы получения сурьмы сублимацией ее концентрата // Изв. НАН Республики Таджикистан. 2009. № 2. С. 85–92.
11. Кондратенко Л.А. Способ получения высокочистого олова: Пат. РФ. 20811961997. 1997. 6 с.
12. ГОСТ 1367.1–83. Сурьма. Спектральный метод определения примесей без предварительного обогащения. М.: Изд. Стандартов, 2002. 5 с.
13. Shekhar R., Balarama Krishna M.V., Arunachalam J., Gangadharan S. Analysis of High Purity Antimony by Glow Discharge Quadrupole Mass Spectrometry // At. Spectrosc.-Norwalk Connecticut. 1999. V. 20. P. 25–29.
14. ГОСТ 1367.11–83. Сурьма. Химико-спектральный метод анализа. М.: Изд. Стандартов, 2002. 5 с.
15. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Химико-атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистой сурьмы // Аналитика и контроль. 1999. № 1. С. 15–20.
16. Sounderajan S., Kiran Kumar G., Udas A.C., Mukherjee T. In Situ Matrix Volatilization for Trace Element Determination in High Purity Antimony and Antimony Oxide and Education of the Atomization Mechanism by ETAAS // At. Spectrosc. 2013. V. 34. P. 181–190.
17. Karunasagar M.V.B.K.D., Arunachalam J. Studies on the Determination of Trace Elements in High-purity Sb [Using GFAAS and ICP-QMS // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 363. P. 353–358. <https://doi.org/10.1007/s002160051202>
18. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 1. С. 26–29. <https://doi.org/10.7868/S004445021501017X>
19. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Орлов Н.А., Яцунов Ф.В. Аналитическое сопровождение процесса получения теллура Т 000 // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 1024–1032. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2209010X>
20. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
21. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // МОХА. 2012. Т. 7. № 3. С. 138–142.
22. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. 1. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. № 2. С. 112–136.
23. Девятых Г.Г., Карнов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
24. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
25. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. 1990. Т. 2. 251 с.