

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE SILÍCIO METÁLICO
E QUARTZO NATURAL

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

IPEN - PUB -- 76.

PUBLICAÇÃO IPEN 76

SETEMBRO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 76

SETEMBRO/85

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE SILÍCIO METÁLICO
E QUARTZO NATURAL**

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.10

EMISSION SPECTROSCOPY

QUARTZ

SILICON

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE SILÍCIO METÁLICO E QUARTZO NATURAL

Tânia Grigoletto e Antonio Roberto Lordello

RESUMO

Apresenta-se um método espectrográfico para a determinação de B, Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Ag em silício metálico e um outro para a determinação de Al, Ca, Mg, Ti, Cr, Mn e Fe, na forma de seus óxidos, em quartzo natural. Para ambos, emprega-se a excitação direta da matriz com uma mistura tampão, em atmosfera de argônio e arco de corrente contínua de 25A. Para a análise de silício metálico adiciona-se à matriz 8% de NaF e mistura-se com grafita na proporção de 1:1 (m/m). Para a análise de quartzo natural adiciona-se à matriz 20% de NaF e 30% de grafita. Os limites de determinação são da ordem de 0,5 – 40 $\mu\text{g/g}$. O desvio padrão relativo situa-se numa faixa de 7% a 45%.

SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF SILICON AND QUARTZ

ABSTRACT

A method has been developed for the spectrographic determination of B, Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu and Ag in silicon metal and other for Al, Ca, Mg, Ti, Cr, Mn and Fe in natural quartz. A mixture of the matrix with a proper buffer is excited directly in a dc-arc. High-current (25A) and argon atmosphere are used for both the methods. Silicon metal is blended with 8% NaF and after 1:1 (w/w) with graphite. For natural quartz 20% NaF and 30% graphite by weight is the buffer mixture employed. The lower values in the determinations varies from 0,5 to 40 $\mu\text{g/g}$ and the precision of the analysis from 7% to 45%.

INTRODUÇÃO

O uso de silício metálico como semi-condutor exige um alto grau de pureza desse material. A matéria prima para a obtenção de silício metálico é o quartzo natural, o qual também deve ser de alta pureza. A análise espectrográfica tem sido uma técnica utilizada para o controle analítico da qualidade desses materiais.

Os métodos espectrográficos com pré-concentração das impurezas, pela separação de silício, chegam a sensibilidades da ordem de décimos ou mesmo centésimos de partes por milhão (ppm). Contudo, essas análises exigem muitas etapas e cuidados na preparação das amostras. Proceda-se, geralmente, a um ataque com os ácidos nítrico e fluorídrico, destilados^(7,12,16) ou na forma de vapores^(3,5,14,16,17,19), com a eliminação do fluoreto de silício.

Uma desvantagem desses procedimentos químicos é a conseqüente perda dos elementos impurezas que formam fluoretos voláteis como o boro, o qual possui grande influência nas propriedades elé-

tricas do silício. Para contornar esse problema, Vasilevskaya⁽¹⁰⁾ faz a eliminação do silício na presença de manitol, o qual forma um composto estável com o boro.

Uma análise espectrográfica direta de silício metálico ou quartzo^(2,4,6,8,11,13) possui o inconveniente da interferência espectral das bandas moleculares de SiO, principalmente na região onde se localizam as principais linhas analíticas do boro. Esse espectro molecular pode ser evitado pela excitação da amostra em atmosfera isenta de oxigênio, empregando-se, por exemplo, uma câmara de atmosfera controlada e os gases nitrogênio⁽⁸⁾ ou argônio^(6,11).

Neste trabalho, foram desenvolvidos dois métodos de análise espectrográfica, segundo a excitação direta da matriz:

PARTE I: Determinação de B, Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Ag em silício metálico.

PARTE II: Determinação de Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn e Fe em quartzo natural.

PARTE I: DETERMINAÇÃO DE B, Mg, Al, P, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu e Ag EM SILÍCIO METÁLICO.

EXPERIMENTAL

Preparação de Padrões e Amostras:

Compostos utilizados:

- Silício metálico grau solar^(*)
- H₃BO₃, MgO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, Mn₃O₄, Fe₂O₃, NiO, CuO, AgCl, NaF e Pd (esponja) de pureza espectrográfica, da Johnson Matthey Chemicals.
- NH₄H₂PO₄ p.a. (QEEL).
- Grafita em pó, grau SP-2, da National Carbon Co.

Uma análise prévia do silício grau solar mostrou uma maior pureza em relação ao da Johnson-Matthey.

Triturou-se o silício em almofariz de ágata pois a contaminação não é significativa⁽¹⁸⁾.

Prepararam-se oito padrões com os teores das impurezas nas faixas relacionadas na Tabela I. Fez-se um concentrado com homogeneização em almofariz de ágata. Nas diluições posteriores utilizou-se um agitador mecânico.

Tabela I

Faixas dos Teores das Impurezas nos Padrões de Silício Metálico

ELEMENTO	TEOR (µg/g)
P, Fe	18 - 2000
Al, Ca, Ti	9 - 1000
B, Mg, Mn, Ni, Cu, Ag	4,6 - 500

(*) cedido pelo Eng. Vitor Hugo Bolzan, UNICAMP/FEC/DEM-MGE.

Adicionaram-se aos padrões 8% de NaF. Em seguida, foram misturados com grafita, na proporção 1:1 (m/m). A grafita foi preparada previamente com 600 $\mu\text{g/g}$ de Pd para ser empregado como padrão interno.

As amostras submetidas à análise foram preparadas de modo idêntico aos padrões (trituração, adição de NaF e mistura com grafita).

Condições experimentais e curvas analíticas

A Tabela II resume as condições experimentais estabelecidas para o método proposto.

Tabela II

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica de Impurezas em Silício Metálico

Espectrógrafo de Emissão	Montagem Ebert, de 3,4m, Modelo Mark IV, da Jarrel-Ash Co.
Rede de Difração	590 linhas/mm
Eletrodos	Procedência: National Carbon Co. Anodo: AGKSP-L4030 Catodo: Barra de Grafita (AGKSP-L3803), com 3 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento. Pedestal: AGKSP-L3919
Carga	10 mg da mistura 1:1 (m/m) entre amostra contendo 8% NaF e grafita contendo 600 $\mu\text{g/g}$ Pd.
Corrente	25 A, arco D-C, estabilizada em 230 V.
Gás	Câmara atmosférica com gás Argônio (fluxo de 2 litros por minuto)
Pré-arco	0 segundos
Tempo de Exposição	90 segundos
Largura da Fenda do Espectrógrafo	10 μ
Transmitância do Filtro Óptico	42,1%
Distância entre os eletrodos ("gap")	4 mm
Região de Comprimento de Onda	222 a 345 nm, 2ª ordem do espectro
Emulsão Fotográfica	SA-1 (Kodak)
Revelação	3 minutos, 18°C, revelador D-19 da Eastman Kodak.
Microfotômetro Comparador Digital	Modelo 23 - 110, da Jarrell-Ash Co.

Construíram-se as curvas analíticas para os diversos elementos utilizando-se uma linha espectral do Pd como padrão interno. Para o elemento B, o Pd não se mostrou adequado como padrão interno; empregou-se, nesse caso, uma linha espectral do Si, com bons resultados. As linhas espectrais estão relacionadas na Tabela III.

Precisão do Método

Queimaram-se 20 eletrodos com o padrão contendo os seguintes teores de impurezas: 200 $\mu\text{g/g}$ de P e Fe, 100 $\mu\text{g/g}$ de Al, Ca e Ti e 50 $\mu\text{g/g}$ de B, Mg, Mn, Ni, Cu e Ag. Os desvios padrões relativos referentes a essas medidas estão na Tabela III.

A exatidão do método proposto não foi avaliada por não se dispor de um material de referência com certificado. Todavia, analisou-se uma amostra de silício de grau metalúrgico pelo método espectrográfico descrito e por fluorescência de raios-X; os resultados obtidos estão na Tabela IV.

Tabela III

Análise Espectrográfica de Silício Metálico. Linhas Espectrais Utilizadas, Padrão Interno, Limites Inferiores de Determinação e Precisão do Método Referente a um Valor Intermediário da Curva Analítica

ELEMENTO	LIMITE INFERIOR DE DETERMINAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
PADRÃO INTERNO		
<u>B 249,678 nm</u> Si 257,713 nm	4,5	7,0
<u>Mg 277,983 nm</u> Pd 276,309 nm	12,5	13
<u>Al 308,216 nm</u> Pd 311,404 nm	29	23
<u>P 255,328 nm</u> Pd 276,309 nm	36	14
<u>Ca 317,933 nm</u> Pd 311,404 nm	19	14
<u>Ti 323,452 nm</u> Pd 311,404 nm	9,0	17
<u>Mn 279,827 nm</u> Pd 276,309 nm	4,5	12
<u>Fe 272,090 nm</u> Pd 276,309 nm	36	24
<u>Ni 305,082 nm</u> Pd 311,404 nm	4,5	10
<u>Cu 327,396 nm</u> Pd 311,404 nm	5,5	10
<u>Ag 328,168 nm</u>	4,5	45

Tabela IV

Análise de uma Amostra de Silício Metálico, Grau Metalúrgico, por Espectrografia de Emissão (EEO) e Fluorescência de Raios-X (FRX)

ELEMENTO	TEOR ($\mu\text{g/g}$)	
	EEO	FRX
B	13,0	—
Mg	57,0	—
Al	440	556
P	89,0	—
Ca	727	436
Ti	105	—
Mn	400	291
Fe	1690	1679
Ni	52,0	33,0
Cu	40,0	82,0
Ag	33,0	24,0

(—): não analisado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas estão representadas nas Figuras 1, 2 e 3. Constatou-se um teor residual para vários elementos presentes no silício usado para a preparação dos padrões; 8 $\mu\text{g/g}$ de Mg, 20 $\mu\text{g/g}$ de Al, 10 $\mu\text{g/g}$ de Ca e 1 $\mu\text{g/g}$ de Cu. Esses valores residuais, portanto, limitam a determinação desses elementos a níveis mais baixos. As curvas analíticas foram devidamente corrigidas em relação aos teores residuais, com exceção do elemento Fe, também detectado como residual, porém com teor pequeno e pouco significativo em relação ao limite de determinação estabelecido.

Devido ao alto desvio padrão relativo obtido para a prata (Tabela III), sua análise é considerada semi-quantitativa.

Os outros elementos apresentaram uma precisão na faixa de 7% a 24%, a qual é coerente com o tipo de técnica empregada.

Os limites inferiores de determinação para alguns elementos (Mg, Al e Ca) podem ser melhorados em função de um silício da maior pureza para a confecção dos padrões.

Na análise da amostra de silício apresentada na Tabela IV, foram detectadas outras impurezas como Sn, Ba, V e Ga. Este método pode ser expandido para abranger também a análise desses elementos. Comparando-se os resultados de análise dessa amostra por espectrografia de emissão e por fluorescência de raios-X, verifica-se que não estão muito discordantes entre si. A amostra analisada por fluorescência de raios-X foi passada por peneira de cobre, daí o teor mais alto desse elemento em relação ao resultado da análise espectrográfica.

O método descrito é adequado para o controle analítico da qualidade no processo de purificação de silício metálico. Já foi utilizado diversas vezes para a análise de amostras provenientes dos Laboratórios de Materiais de Grau Eletrônico (MGE) da UNICAMP.

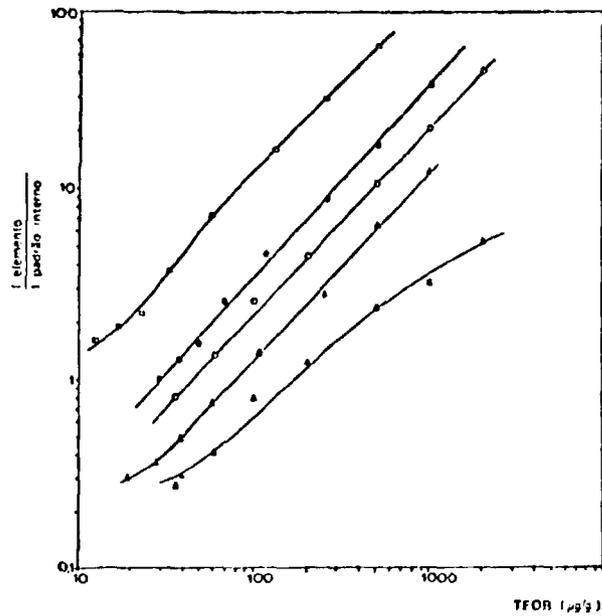


Figura 1 - Análise Espectrográfica de Silício Metálico

Curvas analíticas: Mg 277,983 nm/Pd 276,309 nm (□)
 Al 308,216 nm/Pd 311,404 nm (●)
 P 255,328 nm/Pd 276,309 nm (○)
 Ca 317,933 nm/Pd 311,404 nm (▲)
 Fe 272,090 nm/Pd 276,309 nm (△)

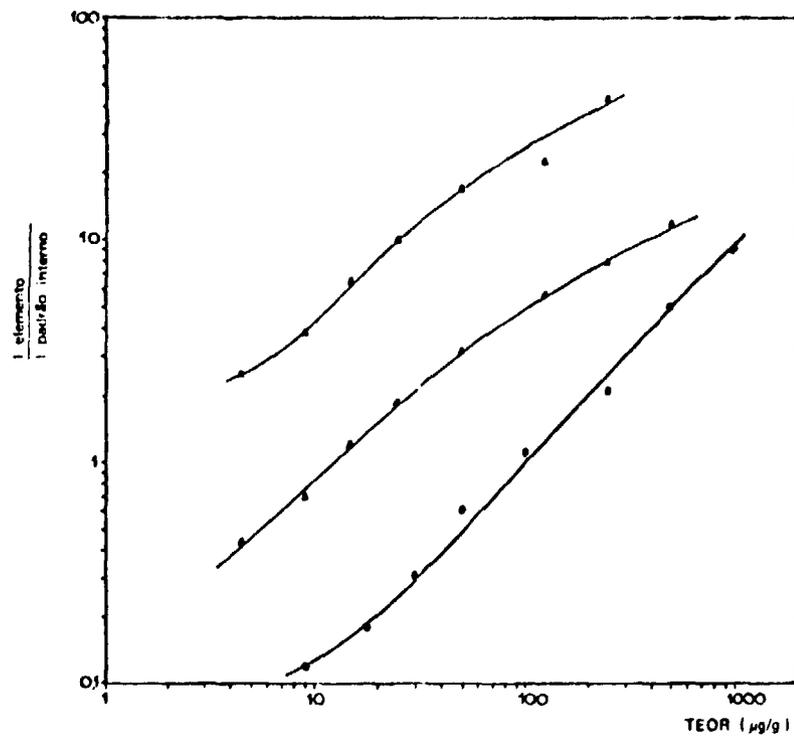


Figura 2 - Análise Espectrográfica de Silício Metálico

Curvas analíticas: Ag 328,168 nm (▲)
 Mn 279,827 nm/Pd 276,309 nm (△)
 Ti 323,452 nm/Pd 311,404 nm (●)

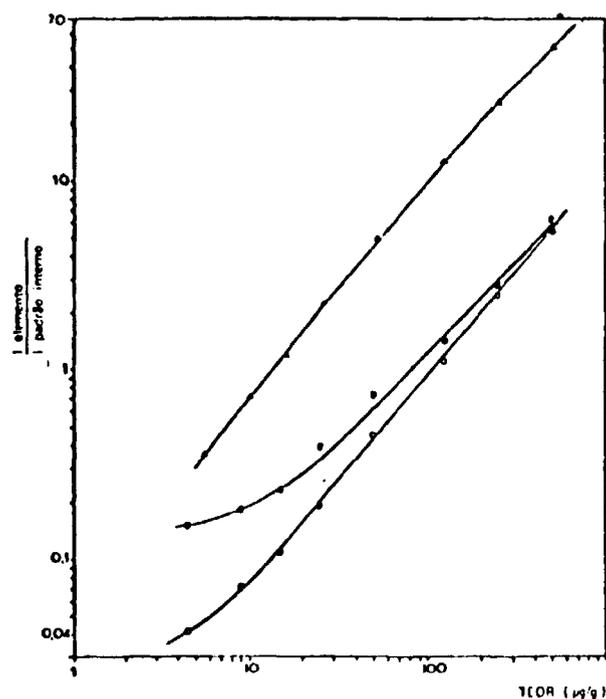


Figura 3 – Análise Espectrográfica de Silício Metálico
 Curvas analíticas: Cu 327,396 nm/Pd 311,404 nm (▲)
 Ni 305,082 nm/Pd 311,404 nm (●)
 B 249,678 nm/Si 257,713 nm (○)

PARTE II: DETERMINAÇÃO DE Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn e Fe EM QUARTZO NATURAL

EXPERIMENTAL

Preparação de padrões e amostras:

Compostos utilizados:

- MgO, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, Mn₃O₄, Fe₂O₃, CaO, SiO₂, Pd (esponja) e NaF: pureza espectrográfica, da Johnson Matthey Chemicals.
- grafita em pó, grau SP-2, da National Carbon Co.
- quartzo natural.

Ahrens⁽¹⁾ e Török⁽⁹⁾ descrevem que os padrões preparados a partir de óxido de silício amorfo e a partir de quartzo natural (cristalino) provocam respostas analíticas diferentes. O emprego de um tampão espectroquímico conveniente, no entanto, pode anular esse efeito da matriz.

O difratograma em Câmara de Guiniê do óxido de silício da Johnson Matthey constatou o caráter amorfo deste.

Preparou-se um concentrado a partir dos óxidos das impurezas e do óxido de silício amorfo, por homogeneização em almofariz de ágata. Por diluição desse concentrado com o SiO₂ amorfo, prepararam-se nove padrões, com teores de impurezas dentro das faixas apresentadas na Tabela V.

Tabela V

Faixas dos Teores das Impurezas nos Padrões de Óxido de Silício

ÓXIDO IMPUREZA	TEOR ($\mu\text{g/g}$)
MgO, Al ₂ O ₃ , CaO	2,5 - 1000
TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	0,5 - 200

Em outra etapa, prepararam-se três padrões em matriz de quartzo natural. O quartzo em pó foi obtido por trituração de cristais incolores e transparentes (menor quantidade de impurezas) previamente selecionados. Esses cristais são colocados em frascos de poliestireno com uma bola de metacrilato e pulverizados em agitador mecânico (modelo Wig-L-Bug, da Crescent Dental MFG-Co). O pó de quartzo é peneirado em tela de nylon de 200 mesh e, depois, calcinado a 700°C.

Adicionaram-se, a todos os padrões, 20% de NaF e 30% de grafita, esta preparada previamente com 0,2% de Pd para ser empregado como padrão interno.

As amostras são preparadas de modo idêntico aos padrões, no que concerne à trituração e à mistura com os tampões espectroquímicos.

Condições Experimentais e Curvas Analíticas

A Tabela VI apresenta as condições experimentais estabelecidas, com exceção dos itens comuns ao método descrito na PARTE I (Tabela II).

Tabela VI

Condições Experimentais para a Determinação Espectrográfica de Impurezas em Quartzo Natural

Eletrodo	Anodo: AGKSP-L4031
Carga	12 mg da mistura 5:3:2 entre amostra: grafita (0,2% Pd): NaF
Tempo de exposição	100 segundos

Construíram-se as curvas analíticas para os diversos elementos, referentes aos padrões preparados com óxido de silício amorfo, utilizando-se uma linha espectral do Pd ou uma do Si, como padrão interno, conforme o elemento impureza considerado.

Precisão do Método

Queimaram-se vinte eletrodos com o padrão contendo os seguintes teores de impurezas: 100 $\mu\text{g/g}$ de MgO, Al₂O₃ e CaO e 20 $\mu\text{g/g}$ de TiO₂, Cr₂O₃, MnO e Fe₂O₃ em SiO₂ amorfo. Os desvios padrões relativos resultantes estão discriminados na Tabela VII.

Verificação do Efeito da Matriz:

O quartzo em pó (branco) e os padrões preparados com esta matriz foram queimados conforme as condições experimentais descritas na Tabela VI. Os valores nominais e os obtidos estão na Tabela VIII.

Tabela VII

Análise Espectrográfica de Quartzo. Linhas Espectrais Utilizadas, Padrão Interno, Limites Inferiores de Determinação e Precisão do Método Referente a um Valor Intermediário da Curva Analítica

ÓXIDO	ELEMENTO	LIMITE INFERIOR DE DETERMINAÇÃO ($\mu\text{g/g}$)	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
	PADRÃO INTERNO		
MgO	Vg277,983nm	5,0	12
	Si257,713nm		
Al ₂ O ₃	Al208,216nm	15	19
	Pd311,404nm		
CaO	Ca317,933nm	40	21
	Pd311,404nm		
TiO ₂	Ti334,941nm	5,0	33
	Pd311,404nm		
Cr ₂ O ₃	Cr283,563nm	2,0	17
	Si257,713nm		
MnO	Mn279,482nm	0,5	20
	Si 257,713nm		
Fe ₂ O ₃	Fe259,837nm	15	32
	Si257,713nm		

II.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas estão representadas nas Figuras 4 e 5. Os limites inferiores de determinação relacionados na Tabela VII foram fixados em função das curvas analíticas. Constatou-se um teor residual de algumas impurezas no óxido de silício usado na preparação dos padrões: 10 $\mu\text{g/g}$ de Al₂O₃, 15 $\mu\text{g/g}$ de CaO, 10 $\mu\text{g/g}$ de Fe₂O₃ e traços de MgO. As curvas analíticas foram corrigidas para esses teores residuais (exceto para o MgO).

As determinações de TiO₂ e Fe₂O₃ podem ser interpretadas semi-quantitativamente, devido aos seus desvios padrões relativos altos (Tabela VII).

O teor de Fe₂O₃ (20 $\mu\text{g/g}$), correspondente ao padrão usado para o cálculo da precisão, é baixo, próximo ao limite de detecção (Figura 4); possivelmente, para teores mais altos a precisão das medidas será maior.

Tabela VIII

Análise de Padrões Preparados em Matriz de Quartzo: Interpolação em Curvas Analíticas Correspondentes aos Padrões Preparados em Matriz de Óxido de Silício Amorfo

ÓXIDO	BRANCO ($\mu\text{g/g}$)	PADRÃO 4 ($\mu\text{g/g}$)		PADRÃO 3 ($\mu\text{g/g}$)		PADRÃO 1 ($\mu\text{g/g}$)	
		NOMINAL	ENCONTRADO	NOMINAL	ENCONTRADO	NOMINAL	ENCONTRADO
MgO	10,3	50,0	45,6	100	86,2	500	396
Al ₂ O ₃	307	50,0	370	100	434	500	948
CaO	<40,0	50,0	59,0	100	86,0	500	426
TiO ₂	< 5,00	10,0	11,8	20,0	21,7	100	126
Cr ₂ O ₃	n.d.	10,0	7,70	20,0	20,1	100	88,8
MnO	n.d.	10,0	8,75	20,0	20,4	100	90,3
Fe ₂ O ₃	<15,0	10,0	<15,0	20,0	24,8	100	86,0

OBS.: n.d. = não detectado

Os valores obtidos para os padrões preparados com quartzo em pó, pela interpolação nas curvas construídas com os padrões preparados com óxido de silício amorfo (Tabela VIII), são da mesma ordem de grandeza dos valores nominais. Apesar das diferenças existentes entre as propriedades físicas do quartzo e do óxido de silício amorfo, não se verificou o efeito da matriz. Os teores de Al_2O_3 encontrados são altos devido à grande quantidade desse óxido no pó de quartzo utilizado para a preparação dos padrões.

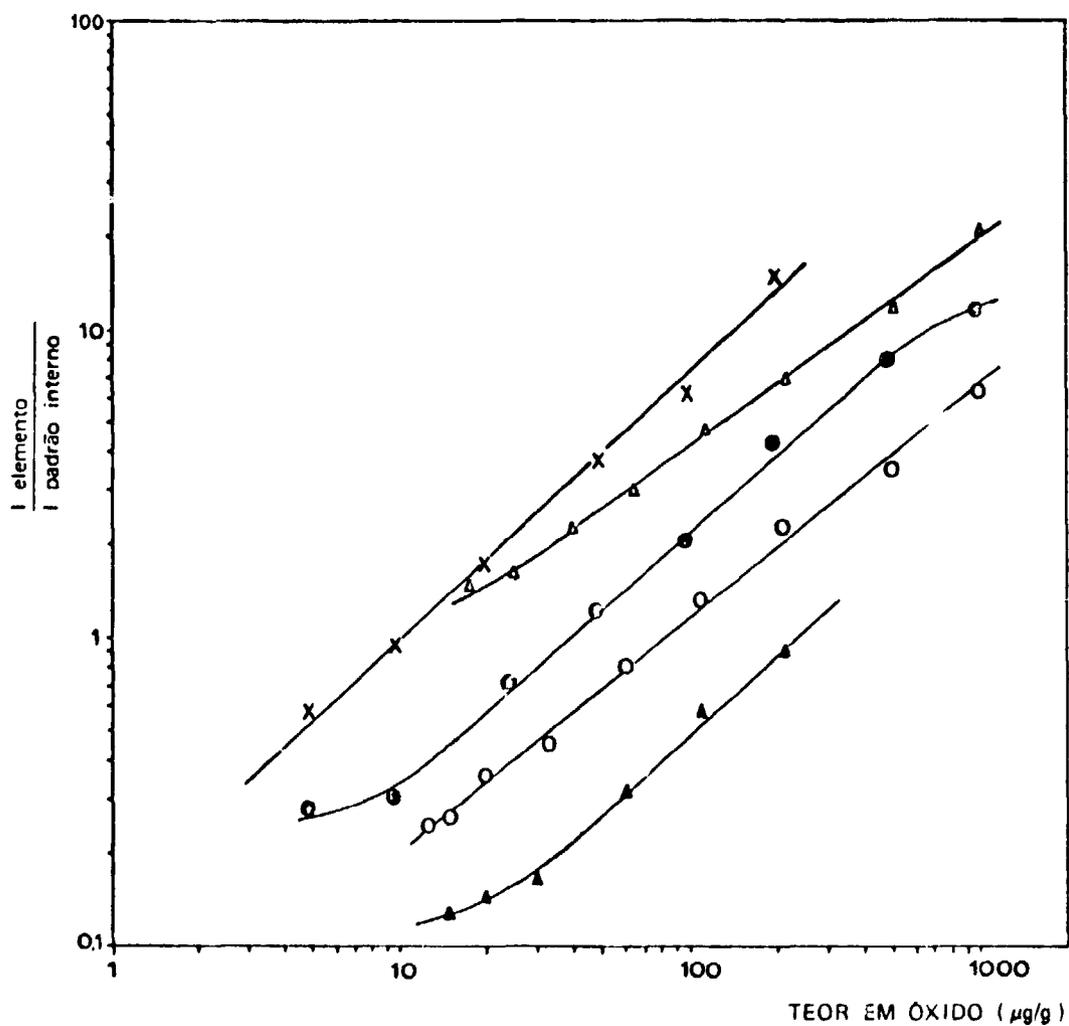


Figura 4 - Análise Espectrográfica de Quartzo Natural. Determinação de TiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 em SiO_2

Curvas analíticas: Ti 334,941 nm/Pd 311,404 nm (X)
 Ca 317,933 nm/Pd 311,404 nm (Δ)
 Mg 277,983 nm/Si 257,713 nm (●)
 Al 308,216 nm/Pd 311,404 nm (○)
 Fe 259,837 nm/Si 257,713 nm (▲)

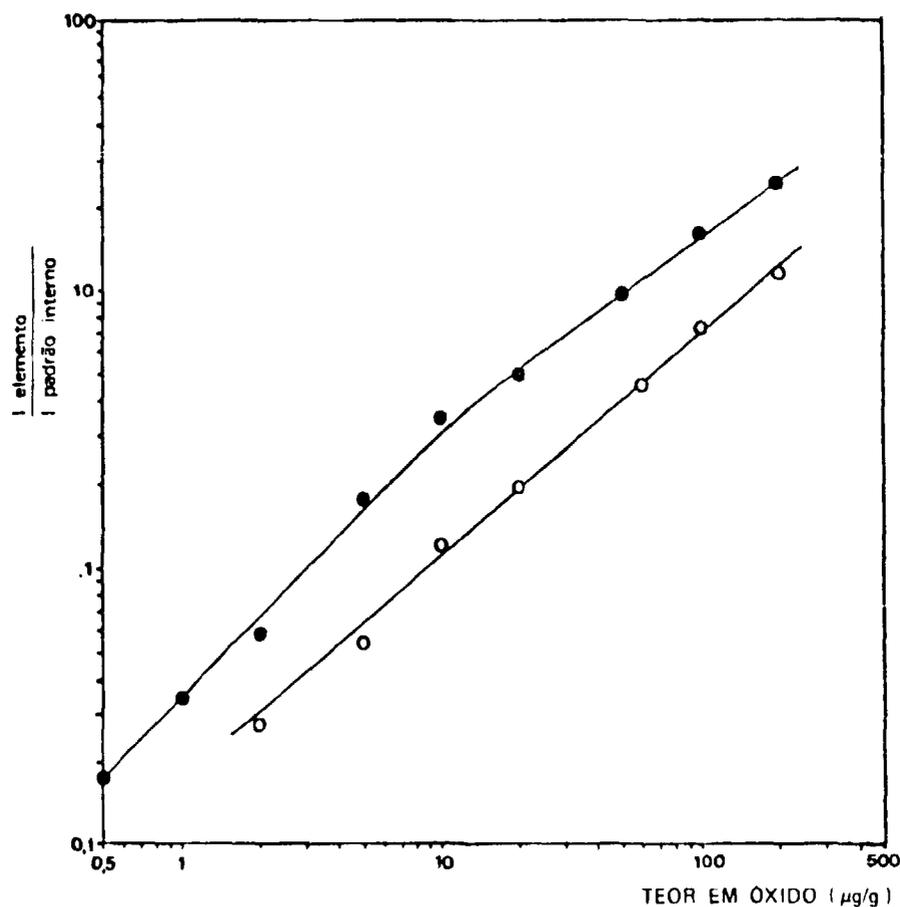


Figura 5 - Análise Espectrográfica de Quartzo Natural. Determinação de MnO e Cr₂O₃ em SiO₂
 Curvas analíticas: Mn 279,482 nm/Si 257,713 nm (●)
 Cr 283,563 nm/Si 257,713 nm (○)

CONCLUSÃO

Os dois métodos analíticos descritos, para as faixas de teor das impurezas estipuladas, apresentaram bons resultados para análise por arco de corrente contínua sem pré-concentração das impurezas. Porém, deve-se recorrer a um processo químico para a eliminação da matriz quando se deseja obter sensibilidades da ordem de 10^{-1} a 10^{-2} µg/g.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Vera Lúcia Ribeiro Salvador pela análise de uma amostra de silício metálico por fluorescência de raios-X e ao Nelson Batista de Lima pelo difratograma do óxido de silício em Câmara de Guiniê, ambos do Departamento de Processos Especiais - ME/MEC - IPEN.

Pelo apoio constante, os agradecimentos são estendidos ao Dr. Spero Penha Morato e ao Dr. Cláudio Rodrigues, chefe do Departamento de Processos Especiais e Diretor de Materiais Nucleares deste Instituto, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L. H. & TAYLOR, S. R. *Spectrochemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1961. p. 122.
2. GOIKHMAN, V. Y.; IZHAK, A. P.; GNEDASHEVSKAYA, E. S. Quantitative analysis of quartz sands by a spectrographic method. *Steklokeran*, 7:35-6, 1972 apud *Chem. Abstr.*, 77:117419z, 1972.
3. KARYAKIN, A. V.; SEMENOVA, L. F.; OZHEGOV, P. I. Separation of base and impurities by heterogeneous fluorination reactions. *J. Anal. Chem. USSR*, 32:726-31, 1977.
4. LITOMISKÝ, J.; KOLÍNSKÝ, M.; NORÁČEK, S. Emission spectrographic determination of iron in very pure quartz. *Z. Anal. Chem.*, 232(4):251-60, 1967 apud *Anal. Abstr.*, 16:612, 1969.
5. MORACHEVSKII, Y. W.; ZIL'BERSHTEIN, K. I.; PIRYUTKO, M. M.; NIKITINA, O. N. Spectrographic determination of impurities in semiconductor silicon after chemical enrichment. *J. Anal. Chem. USSR*, 17:612-7, 1962.
6. MORRISON, G. H. & RUPP, R. L. Determination of traces of boron in silicon. *Anal. Chem.*, 29(6):892-5, 1957.
7. PEIZULAEV, S. I.; KARABASH, A. G.; KRAUZ, L. S.; KOSTAREVA, F. A.; SMIRNOVA-AVERINA, N. I.; BABINA, F. L.; KONDRAT'ÉVA, L. I.; VORONOVA, E. F.; MESHKOVA, V. M. Spectral method of determining trace impurities. *Ind. Lab.*, 24:816-24, 1958.
8. SHVANGIRADZE, R. R. & MOSGOVAYA, T. A. Spectrographic determination of calcium magnesium, copper, aluminium, iron, titanium and boron in highly pure silicon. *J. Anal. Chem. USSR*, 12:725-30, 1957.
9. TÖRÖK, T.; MIKA, J.; & CEGUS, E. *Emission spectrochemical analysis*. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978. P. 191.
10. VASILEVSKAYA, L. S.; KONDRASHINA, A. I.; SHIFRINA, G. G. A chemical and spectroscopic method of determination boron in silicon and silicon compounds. *Ind. Lab.*, 28:713-15, 1962.
11. VECSERNYES, L. Spektrochemische Bestimmung von Spureverunreinigungen in Reinstsilicium. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 239:294-303, 1968.
12. VIVARAT-PERRIN, J. & BORRNIER, E. Determination spectrographique de traces d'impuretés dans le silicium. *Chim. Anal.*, 48(9):511-4, 1966.
13. ZAWADSKI, Z. Spectrographic analysis of quartz. *Chem. Anal.*, 12(2):417-22, 1967 apud *Analyt. Abstr.*, 15:3949, 1968.
14. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; KALITEEVSKII, N. I.; RAZUMOVSKII, A. N.; FEDOROV, Y. F. The use of a hollow cathode discharge for analyzing impurities in silicon. *Ind. Lab.*, 28:42-3, 1962.
15. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; LEGEZA, S. S.; SEMOV, M. P. Chemicospectrographic analysis of thin plates of semiconductor silicon. *J. Anal. Chem., USSR*, 28(7):1174-9, 1973.
16. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; NIKITINA, O. N.; NANAROKOV, A. V.; PANTELEEV, E. S. Determination of impurities in special purity silicon dioxide by a spectrographic method after preliminary concentration. *J. Anal. Chem. USSR*, 19:907-10, 1964.

17. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; PIRYUTKO, M. I.; EVTUSHENKO, T. P.; SAKHARNOVA, I. L.; NIKITINA, O. N. Spectral analysis of high purity silicon. *Ind. Lab.*, 25:1547-9, 1959.
18. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; PIRYUTKO, M. I.; NIKITINA, O. N.; FEDOROV, Y. F. Some methods of spectrochemical analysis for semiconductor grade silicon. *Ind. Lab.*, 28:718-9, 1962.
19. ZIL'BERSHTEIN, K. I.; PIRYUTKO, M. I.; NIKITINA, O. N.; FEDOROV, Y. F.; NENAROKOV, A. V. Rapid chemical enrichment process for silicon for use in spectral analysis. *Ind. Lab.*, 29:1395-4, 1963.