

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СЛЕДОВ КРЕМНИЯ С ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ 10^{-5} — $10^{-6}\%$**

Г. А. ДЕТКОВА, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК

(Представлена научным семинаром кафедры аналит. химии)

Требования к чувствительности методов определения микропримесей в материалах высокой чистоты непрерывно повышаются. Следы кремния обычно определяются фотометрически в виде кремне-молибденовой сини после экстракции ее тем или иным органическим экстрагентом [1—5]. Однако чувствительность этих методов при навеске анализируемого вещества в 1 г не превышает $10^{-4}\%$.

В кремне-молибденовой сини на 1 атом кремния приходится 12 атомов молибдена и весовое содержание последнего в 41 раз больше кремния. Нами изучены условия количественного выделения молибдена из кремне-молибденовой сини и косвенного фотометрического определения кремния по выделенному молибдену после перевода его в роданидный комплекс. Этот же путь был нами ранее [6—8] использован для повышения чувствительности определения следов фосфора в олове высокой чистоты.

В результате исследования разработана методика фотометрического определения следов кремния в олове высокой чистоты с чувствительностью 10^{-5} — $10^{-6}\%$.

Метод основан на разложении навески олова смесью соляной и бромистоводородной кислот и брома, удалении олова и содержащегося в нем мышьяка трехкратным выпариванием с соляной кислотой, переводе кремния в кремне-молибденовую синь, экстракции ее изоамиловым спиртом, разрушении сини и фотометрировании освобождающегося молибдена в виде роданидного комплекса.

Фактор пересчета молибдена на кремний равен 0,0244. Основные операции выполнялись в полиэтиленовой, фторопластовой и платиновой посуде. Разложение навески и выпаривание проводили под лампой в боксе из оргстекла. Все реактивы квалификации х. ч. Соляная кислота и гидрат окиси аммония очищались изотермической перегонкой при обычной температуре в полиэтиленовом приборе, бромистоводородная кислота — перегонкой в фторопластовом перегонном аппарате, бром — четырехкратной перегонкой в кварцевом аппарате. Едкий натр получен из натрия и особо чистой воды в полиэтиленовом сосуде. Молибдат аммония очищен от следов фосфора, мышьяка и кремния по ранее [9] описанной нами методике.

В работе использованы водные растворы серной кислоты 2 и 10N, соляной кислоты 3,6 и 9N, едкого натра 20%-ный, молибдата аммония 10%-ный, роданида калия 50%-ный, сульфата меди 0,04%-ный, лимон-

ной кислоты 50%-ный, двухлористого олова 0,5%-ный в 2N соляной кислоте. Аммиачный буферный раствор получен смешением в равных объемах 0,1N растворов аммиака и хлористого аммония.

Исходный стандартный раствор кремния с титром 0,5 мг/мл готовился из силиката натрия ч. д. а. Титр установлен весовым методом [10]. Рабочие стандартные растворы кремния с титрами 10 и 1 мкг/мл готовились в день употребления соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

Ход анализа. К навеске олова в пределах 1 г во фторопластовой чашке добавляют 2 мл 9N соляной кислоты, 2,5 мл бромистоводородной кислоты и осторожно по каплям 2 мл брома. После растворения олова раствор выпаривают при 90—100°C. Затем дважды добавляют по 1 мл 6N соляной кислоты и каждый раз выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 10 каплях едкого натра, раствор переносят с помощью 5—6 мл воды в полиэтиленовый стаканчик, нейтрализуют

Таблица 1

Проверка точности метода на стандартных растворах кремния

Кремний, мкг		Ошибка	
Взято	Найдено	абсолютная, мкг	относительная, %
0,2	0,18	-0,02	-10
0,2	0,23	+0,03	+15
0,2	0,20	0	0
0,2	0,19	-0,01	-5
0,1	0,088	-0,012	-12
0,1	0,115	+0,015	+15
0,1	0,093	-0,007	-7

Таблица 2

Результаты параллельных определений кремния в олове высокой чистоты

№ определения	Найдено кремния, %	Среднее значение, %	Отклонение от среднего, %
1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	+29
2	$1,5 \cdot 10^{-6}$		-22,7
3	$2,0 \cdot 10^{-6}$		+3,1
4	$2,0 \cdot 10^{-6}$		+3,1
5	$1,8 \cdot 10^{-6}$		-7,2
6	$1,84 \cdot 10^{-6}$		-5,1

ют серной кислотой, добавляют 0,75 мл раствора молибдата аммония, нагревают 5 мин, прибавляют 1 мл раствора лимонной кислоты и снова нагревают 5 мин. Охлаждают, дают 1,5 мл 10N серной кислоты, переносят в делительную воронку емкостью 20—25 мл и экстрагируют комплекс кремния двумя порциями изоамилового спирта по 2 мл.

К объединенным экстрактам добавляют 1 мл 2N серной кислоты 0,2 мл раствора хлористого олова и встряхивают 30 сек. После разделения слоев сливают водный слой. Изоамиловый экстракт промывают 4 раза 2N серной кислотой, прополаскивают носик воронки бидистиллятом и реэкстрагируют кремне-молибденовую синь тремя порциями аммиачного буфера по 1,5 мл каждая. Реэкстракт собирают в мерной колбе емкостью 25 мл, добавляют 1 мл едкого натра и кипятят 5 мин для разрушения сини и освобождения молибдена.

К охлажденному раствору дают 9 мл 6N соляной кислоты, 0,5 мл 0,04%-ного раствора сульфата меди, 5 мл роданистого калия, 3N соляной кислоты до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной слоя 5 см при синем светофильтре с максимумом пропускания в 453 мкм. Нулевой раствор готовят так же, как и при построении калибровочного графика. Глухой опыт проводят через все стадии анализа, его оптическую плотность отнимают от оптической плотности анализируемого раствора. Весовое содержание кремния в олове узнают умножением веса молибдена на фактор пересчета 0,0244.

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колбочках емкостью 25 мл дают 5, 10, 15, 20 и 25 мкг молибдена, по 1 мл едкого натра, по 9 мл 6N соляной кислоты, 0,5 мл раствора сульфата меди, 5 мл роданистого калия, 3N соляной кислоты до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность на ФЭКН-57 в кюветах с толщиной слоя 5 см при синем светофильтре с максимумом пропускания в 453 мкм. Нулевой раствор готовят в колбочке емкостью 50 мл прибавлением двойного объема всех реактивов, кроме стандартного раствора молибдена.

Выводы

Разработана методика определения следов кремния в олове высокой чистоты с чувствительностью 10^{-5} — 10^{-6} ‰ при однограммовой навеске олова.

Продолжительность анализа 5 часов. Относительная ошибка в пределах $\pm 15\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Перевод с англ. под редакцией А. И. Бусева. Изд. ИЛ., 34—68, М., 1963.
2. Р. И. Алексеев. Количественное разделение анионов фосфорной, мышьяковой и кремневой кислот посредством избирательной экстракции. Заводская лаборатория, 2—3, 122 (1945).
3. Н. А. Филиппова, Л. И. Кузнецова. Колориметрическое определение малых количеств фосфора, мышьяка и кремния в меди. Заводская лаборатория, № 5, 536—546 (1950).
4. G. N. Harrison. Фотометрическое определение следов кремния в никеле. Metallurgia, 66, № 398, 300 (1962).
5. Соно Кинъя, Ватанавэ Хирото, Мицуками Йосимити. Экстракционно-фотометрическое определение ультрамикрочастиц кремния в воде. Реферативный журнал. Химия, 20 Г, 124 (1963).
6. В. Б. Соколов, Ю. Л. Лельчук, Г. А. Деткова. Доклады на Всесоюзной конференции по получению и анализу веществ особой чистоты. Горький, 57, 1963.
7. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколов, Г. А. Деткова, И. П. Онуфриенко, З. Н. Терешкова, В. А. Ивашина. Доклады на Всесоюзном совещании по аналитической химии полупроводниковых веществ. Кишинев, 47, 1965.
8. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколов, Г. А. Деткова. Методы анализа веществ высокой чистоты. АН СССР, изд. «Наука», 349, М., 1965.
9. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколов, Г. А. Деткова. Получение и анализ веществ особой чистоты. Изд. «Наука», 268, М., 1966.
10. В. Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 691, М., 1957.