



УКРАЇНА

(19) UA (11) 18118 (13) A

(51) G 01 N 21/20, 21/62

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДБез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-ХІІ від 23.XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ КІЛЬКОСТЕЙ КРЕМНІЮ В ОБ'ЄКТАХ, ЩО ЙОГО  
МІСТЯТЬ

1

(21) 96103812  
(22) 04.10.96  
(24) 01.07.97  
(46) 31.10.97. Бюл. № 5  
(47) 01.07.97  
(72) Гребенюк Микола Миколайович, Потапова Валентина Григорівна, Бланк Аврам Борисович  
(73) Інститут монокристалів НАН України (UA)  
(57) Способ определения малых количеств кремния в содержащих его объектах, вклю-

2

чающий прибавление к анализируемому раствору раствора модификатора матрицы, нагревание раствора в графитовой трубчатой печи, покрытой слоем карбида циркония, до перевода кремния в газовую фазу и измерение атомного поглощения кремния при длине волны 251,6 нм с последующим определением искомой концентрации кремния по градуировочному графику, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что в качестве модификатора матрицы используют нитрат железа (III) в количестве 4–20 мкг.

Предлагаемое изобретение относится к области аналитической химии, а именно к атомно-абсорбционным электротермическим методам определения кремния и может быть использовано для определения малых количеств кремния в содержащих его объектах, преимущественно в чистых щелочногалогенидных солях и монокристаллах на их основе.

Для определения примесных содержания кремния в различных объектах наиболее часто используются следующие методы: спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия.

Спектрофотометрические методы определения кремния основаны главным образом на образовании гетерополикомплексов, где центральным атомом является кремний,

а координированными группами – полианионы молибдата. Кремний определяют либо в виде желтого кремнемолибденового комплекса  $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$ , либо после восстановления – в виде синих комплексов.

Фотометрические методы являются достаточно чувствительными и позволяют определять 0,1 мг/л  $SiO_2$  (без экстракции) и 0,01 мг/л  $SiO_2$  при экстракции синего комплекса. Линейность градуировочного графика сохраняется в интервале содержаний от 0,5 до 100 мг/л  $SiO_2$  для желтого комплекса и от 0,1 до 20 мг/л  $SiO_2$  для синих комплексов.

Недостатком метода является то, что в растворах, близких к нейтральным, кремневая кислота подвергается полимеризации. При определенной ее степени прекращается образование желтого кремнемолибденового комплекса. От pH раствора также

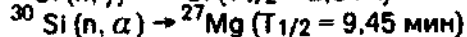
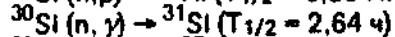
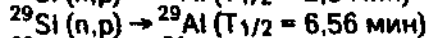
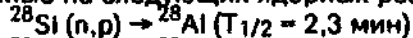
(19) UA (11) 18118 (13) A

зависит соотношение форм желтого комплекса  $\alpha$  и  $\beta$ . Поэтому необходимо строго придерживаться одинаковых условий проведения реакции (рН и времени) при построении градуировочного графика и проведении анализа. В зависимости от применяемого восстановителя получают различные кремнемолибденовые комплексы, спектры поглощения которых могут довольно сильно отличаться. Спектрофотометрическому определению кремния мешают большие количества катионов циркония, титана и олова (IV), а также присутствие в растворе фторидов, фосфатов, арсенатов, германатов (Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. - М.: Химия, 1974. - С.360).

Для атомно-эмиссионного определения кремния используют ультрафиолетовый участок спектра, где наблюдается до 20-25 линий нейтрального атома кремния. В качестве источников возбуждения применяют дугу переменного тока, дуговой аргоновый плазматрон, индукционную плазму. Оптимальная температура возбуждения 6000 К. Присутствие более 0,001% кремния в любой пробе легко устанавливается по характерной группе линий: 250,7; 251,4; 251,6; 251,9; 252,4; 252,9 нм. Ошибка определения кремния спектральным методом колеблется от 2 до 20%.

Недостатками метода являются: перекрывание аналитических линий кремния линиями других элементов; высокое значение холостого опыта, что делает практически невозможным определение кремния при его содержаниях ниже  $10^{-4}\%$  (Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа. - М.: Недра, 1978).

Разработаны нейтронно-активационные методы определения кремния, основанные на следующих ядерных реакциях



Пробы облучают в канале реактора тепловыми, надтепловыми или быстрыми нейтронами. Через некоторое время измеряют  $\gamma$ -излучение образовавшихся радионуклидов на  $\gamma$ -спектрометре с Ge(Li) - или NaJ(Tl)-сцинтилляционным детектором.

Нейтронно-активационные методы позволяют достичь пределов обнаружения кремния от  $n \cdot 10^{-7}\%$  до  $n\%$  при относительной погрешности 0,1-10%.

Недостатками метода являются: сложность и высокая стоимость оборудования, длительность одного определения (до не-

скольких часов), а также необходимость работы с радиоактивными веществами (Хализова В.А., Столярова И.А., Хитров В.Г., Сорокин И.В. Определение кремния и алюминия в минеральном сырье. - М.: Недра, 1982. - С.278).

Наиболее близким к предложенному по принципу и достигаемому эффекту является атомно-абсорбционный электротермический способ определения кремния (Nater E.A., Bureau R.G. // Anal. chim. acta., 1989. - V.220. - № 1. - P.83-92), заключающийся в том, что к анализируемому раствору, содержащему кремний, прибавляют раствор модификатора матрицы, содержащий 0,2 моль/л MeF, где Me = Li, Na, K, Cs, и 0,2 моль/л HF, полученный раствор выдерживают 4 часа в сушильном шкафу при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  для повышения скорости реакции фторирования (образования гексафторосиликат-иона  $\text{SiF}_6^{2-}$ ), помещают в графитовую печь, поверхность которой покрыта слоем карбида циркония, и нагревают по следующей программе: озоление -  $1100-1300^{\circ}\text{C}$ ; атомизация -  $2500^{\circ}\text{C}$ . Атомную абсорбцию регистрируют при длине волны 251,6 нм. Концентрацию кремния в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику. Абсолютный предел обнаружения кремния из водных растворов равен 50 пг.

Способ реализации авторами только для водных растворов кремния. Присутствие в анализируемом растворе даже небольших количеств (0,83 ммоль/л) посторонних веществ, таких как фталевая, щавелевая, борная кислоты уменьшает аналитический сигнал кремния на 29, 10 и 8% соответственно, а следовательно и чувствительность определения кремния.

Основными недостатками известного способа являются: снижение чувствительности определения кремния в присутствии посторонних веществ, что затрудняет его использование для анализа реальных объектов; сложность и длительность анализа, связанные с необходимостью предварительного введения модификатора матрицы в анализируемый раствор; высокая химическая активность применяемых веществ (фтороводородная кислота, фториды), что приводит к быстрому износу печей.

Задачей изобретения является разработка высокочувствительного способа определения кремния, применимого к анализу реальных объектов, позволяющего упростить и ускорить процесс анализа, увеличить срок службы графитовых печей.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе определения кремния, включающем прибавление к анализируемому раствору раствора модификатора матрицы, нагревание раствора в графитовой трубчатой печи, покрытой слоем карбида циркония, до перевода кремния в газовую фазу и измерение атомного поглощения кремния при длине волны 251,6 нм с последующим определением искомой концентрации кремния по градуировочному графику, согласно изобретению в качестве модификатора матрицы используют нитрат железа (III) в количестве 4–20 мкг.

Под воздействием высокой температуры графитовой печи нитрат железа претерпевает ряд химических превращений, включающий разложение до оксида и последующее его восстановление углеродом до металлического железа. Железо, в свою очередь, связывает образующийся на поверхности печи элементарный кремний в легколетучие силициды, ускоряя таким образом процесс переноса атомов кремния в газовую фазу, что препятствует образованию трудноразложимого карбида кремния и увеличивает аналитический сигнал, а следовательно чувствительность определения кремния. Механизм положительного воздействия нитрата железа (III) на атомизацию кремния довольно прост и поэтому мало подвержен влиянию посторонних веществ, что дало возможность значительно расширить область использования данного модификатора матрицы при анализе реальных объектов. Все описанные превращения происходят непосредственно в объеме графитовой печи во время измерений, поэтому, в отличие от способа-прототипа, отпадает необходимость предварительного введения модификатора матрицы в анализируемый раствор и нагревания полученной смеси, что значительно упрощает процедуру и сокращает время анализа. Кроме того, нитрат железа (III), в отличие от фторидов, практически не влияет на скорость износа графитовых печей. Использование количества нитрата железа (III) меньших 4 мкг приводит к ухудшению чувствительности определения кремния, а введение его в количествах больших 20 мкг значительно увеличивает сигнал холостого опыта. Предел обнаружения кремния в водных растворах по предлагаемому способу находится на уровне способа-прототипа, для реальных объектов он в два раза выше и составляет приблизительно 100 пг.

Способ осуществляется следующим образом.

В графитовую печь, покрытую слоем карбида циркония, вводят 4–20 мкг нитрата железа (III), затем прибавляют анализируемый раствор. Печь нагревают по программе, включающей высушивание, озоление и атомизацию пробы. Атомное поглощение кремния измеряют при длине волны 251,6 нм и определяют искомую концентрацию кремния по градуировочному графику.

Для лучшего понимания сущности изобретения приводим следующие примеры.

**Пример 1.** Определение кремния в растворах силиката натрия.

В графитовую печь, покрытую слоем карбида циркония, с помощью микропипетки вводят последовательно 10–50 мкл раствора нитрата железа (III) с концентрацией железа 0,1 г/л и 20 мкл раствора, содержащего 0,005–0,6 мг/л кремния в виде силиката натрия. Нагрев печи осуществляют по стандартной программе, состоящей из следующих стадий: высушивание раствора, озоление, атомизация, очистка печи. Температура стадии атомизации – 2400°C. Атомное поглощение кремния регистрируют на стадии атомизации при длине волны 251,6 нм. Концентрацию кремния определяют по градуировочному графику, построенному в координатах концентрация кремния – атомное поглощение кремния по сигналам, полученным при измерении градуировочных растворов с известным содержанием кремния. Абсолютный предел обнаружения кремния равен 50 пг (спектрофотометр "Сатурн" с электротермическим атомизатором "Графит-2").

**Пример 2.** Определение кремния в растворах хлорида калия.

К навеске анализируемого образца хлорида калия, содержащего 0,02–0,6 мг/л кремния, добавляют рассчитанный объем воды, необходимый для получения раствора с концентрацией хлорида калия 10 г/л. В графитовую печь последовательно вводят 10–20 мкл раствора нитрата железа, содержащего 0,1 г/л железа, и 20 мкл анализируемого раствора. Температуру озоления устанавливают равной 900–1000°C, температуру атомизации – 2400°C. Для учета неспецифического поглощения используют корректор фона. Неизвестную концентрацию кремния находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика используют градуировочные растворы с известными содержаниями кремния, лежащими в диапазоне 0,02–0,6 мг/л кремния, и концентрацией хлорида калия 10 г/л. Абсолютный предел обнаружения кремния равен 100 пг, относительный предел обнаружения –  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. % (спект-

рофотометр "Сатурн" с электротермическим атомизатором "Графит-2").

**П р и м е р 3.** Определение кремния в растворах йодида цезия.

К навеске исследуемого образца йодида цезия, содержащего 0,02–0,6 мг/л кремния, добавляют рассчитанный объем воды, необходимый для получения раствора с концентрацией йодида цезия 50 г/л. В графитовую печь вводят 10–20 мкл раствора нитрата железа (III), содержащего 0,1 г/л железа, и 20 мкл анализируемого раствора. Температуру озоления устанавливают равной 900°C, температуру атомизации – равной 2400°C. Для учета неселективного поглощения используют корректор фона. Неизвестную концентрацию кремния находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика используют градуировочные растворы с известными содержаниями кремния, лежащими в диапазоне 0,02–0,6 мг/л, и концентрацией йодида цезия 50 г/л. Абсолютный предел обнаружения кремния равен 100 пг, относительный предел обнаружения –  $1 \cdot 10^{-5}$  мас. % (спект-

рофотометр "Сатурн" с электротермическим атомизатором "Графит-2").

По сравнению с прототипом атомно-абсорбционный электротермический способ определения кремния с использованием в качестве модификатора матрицы нитрата железа (III) позволяет:

5 1. В 2–3 раза повысить чувствительность определения кремния за счет ускорения процесса переноса кремния в газовую фазу в виде легколетучих силицидов железа.

10 2. Сократить время и упростить процедуру анализа, так как нитрат железа (III) можно вводить в анализируемый раствор как предварительно, так и непосредственно во время измерений.

15 3. Увеличить срок службы графитовых печей за счет исключения из анализа агрессивных веществ (фтороводородная кислота, фториды).

20 25 Способ был опробован с положительными результатами при анализе сырья и монокристаллов хлорида калия и йодида цезия и может успешно использоваться для анализа различных высокочистых материалов.

Упорядник

Техред Е.Копча

Коректор М.Самборська

Замовлення 4267

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8