

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРИД-ИОНОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Л.П. Экспериандова, Н.А. Степаненко

НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины,
Украина, 61001, Харьков, просп. Ленина, 60
eksperiand@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 5 августа 2008 г.

Найдены оптимальные условия растворения монокристаллов германата висмута, а также оксида и йодида таллия, используемых для выращивания монокристаллов. Предложено германат висмута растворять в боратном буфере, а оксид висмута в смеси азотной и лимонной кислот, в обоих случаях выдерживая $2 > \text{pH} > 1$. Йодид таллия растворяют в разбавленной HNO_3 , образующийся йод удаляют отгонкой. Разработаны фототурбидиметрические методики определения хлорид-ионов до $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в монокристалле германата висмута, а также до $1 \cdot 10^{-3}$ мас. % и до $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в порошках оксида висмута и йодида таллия, соответственно. Методики характеризуются удовлетворительными метрологическими параметрами.

Ключевые слова: определение хлоридов, фототурбидиметрия, германат висмута, оксид висмута, йодид таллия.

Экспериандова Людмила Петровна - канд. хим. наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник отдела аналитической химии НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины.

Область научных интересов: спектрофотометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, акваметрия, тест-анализ, элементный органический анализ, кристаллизационное концентрирование, пробоподготовка.

Автор свыше 150 публикаций.

Степаненко Наталья Александровна - ведущий инженер НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины.

Область научных интересов: элементный органический анализ, спектрофотометрия, кристаллизационное концентрирование.

Функциональными (ФМ) называют материалы, являющиеся основой электронной, лазерной, сканнирующей, информационной, медицинской и других новейших отраслей современной техники [1]. При определенном уровне содержания основных компонентов, легирующих добавок и микропримесей в веществе могут проявляться новые свойства ФМ. В частности, одной из вредных микропримесей при выращивании некоторых монокристаллов являются хлориды, которые могут провоцировать выделение новой фазы и тем самым нарушать структуру кристалла [2, с. 355]. Поэтому необходим контроль содержания в ФМ микропримеси хлоридов на разных этапах технологического процесса.

Для прямого определения малых содержаний хлорид-ионов в разных объектах применяют ионную хроматографию [3-5], электрохимические методы, в том числе ионоселективные электроды [6, 7], потенциометрическое титрование [8], инверсионную вольтамперометрию [9], а также методы с использованием микропипет [10, 11]. Среди косвенных методов можно отметить атомно-абсорбционную спектрометрию [12], масс-спектрометрию [13] и капиллярный электрофорез [14]. Однако все эти методы требуют специального, зачастую дорогостоящего, оборудования. Наиболее простым и доступным является фототурбидиметрическое определение содержания ионов Cl^- в виде суспензии AgCl [1].

Целью данной работы была разработка методик определения до $n \cdot 10^{-4}$ мас. % хлорид-ионов в ФМ и

сырье для их получения. Объектами анализа выступали монокристаллы германата висмута, порошок оксида висмута, служащий сырьем для выращивания этого монокристалла, а также йодид таллия, используемый в качестве легирующей добавки при выращивании монокристаллов NaI(Tl)

АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы реагенты высокой степени чистоты, бидистиллированная вода, а также оксид висмута, монокристаллы германата висмута и йодид таллия, не содержащие хлоридов. Измерение светопоглощения исследуемых растворов производили при помощи спектрофотометра СФ-26. Статистическую обработку полученных результатов проводили в соответствии с рекомендациями [15] для достоверной вероятности 0, 95.

Методика построения градуировочного графика. К навеске анализируемого вещества, не содержащего хлориды, добавляют известные количества хлорид-ионов. После растворения и охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл, туда же вводят 2 мл этиленгликоля, 1 мл 0,1 %-ного раствора нитрата серебра и доводят водой до метки. Через 15 мин при толщине поглощающего слоя 5 см измеряют на длине волны 370 нм светопоглощение образовавшейся суспензии относительно контрольной пробы,

содержащей все указанные реактивы, кроме стандартного раствора хлоридов. Строили градуировочный график в координатах: оптическая плотность (Y) – концентрация хлоридов (X, мкг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общей трудностью всех рассматриваемых методик определения является способ переведения анализируемых объектов в раствор. Так, например, обычно применяемое сплавление **германата висмута** ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) с бурой и последующим растворением плава в минеральной (азотной) кислоте приводит к потере хлоридов из-за высокой летучести GeCl_4 (температура кипения $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$), а непосредственное растворение объекта в царской водке делает невозможным последующее определение хлоридов [1]. Мы предложили растворять измельченные кристаллы в боратном буферном растворе при температуре $t \leq 80^\circ\text{C}$. Следует подчеркнуть, что кислотность получаемого раствора должна находиться в интервале $2 > \text{pH} > 1$. В этих условиях не происходит растворение образующейся суспензии AgCl , светопоглощение которой является аналитическим сигналом, и не наступает гидролиз солей висмута с образованием его гидроксида (последний из-за своей малой растворимости влияет на значение светопоглощения). При этом навеска анализируемого вещества лимитировалась низкой растворимостью $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

При анализе **оксида висмута** (Bi_2O_3) растворение вели в азотной кислоте с добавлением лимонной кислоты, предотвращающей гидролиз висмута, в результате которого в присутствии хлоридов образуется труднорастворимое соединение BiOCl , что приводит к искажению результатов анализа. Кислотность раствора так же, как и в случае германата висмута, должна лежать в пределах $2 > \text{pH} > 1$.

Особенностью подготовки к анализу **йодида таллия** (Tl) является необходимость удаления I^- , также образующего суспензию с AgNO_3 . Его удаляют отгонкой в виде I_2 при растворении Tl в разбавленной HNO_3 (1:5). Полноту отгонки проверяли добавлением 1-2 капли 30%-ной перекиси водорода. Заметим, что в растворе после растворения и охлаждения пробы до комнатной температуры из-за превышения растворимости

образующегося нитрата таллия появляется осадок, наличие которого, однако, не мешает определению хлоридов. При проведении анализа пользовались градуировочными графиками, построенными заранее. Уравнения этих графиков при определении хлоридов в германате висмута (1), оксиде висмута (2) и йодиде таллия (3) имели вид:

$$Y=0,013X, \quad (1)$$

$$Y=0,0001X^2+0,0007X, \quad (2)$$

$$Y=0,00002X^2+0,00069X. \quad (3)$$

Следует отметить, что образующаяся в результате аналитической реакции суспензия хлорида серебра достигает своего максимального светопоглощения за 15 мин и сохраняет стабильность в течение еще 20-30 мин.

Правильность разработанных методик и сходимость результатов оценивали по способу «введено-найденно» (таблица). Из таблицы видно, что случайные погрешности, характеризуемые относительным стандартным отклонением s_r , удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методам определения микропримесей, а систематические погрешности по t -критерию незначимы. При этом предел определения хлоридов, соответствующий относительному стандартному отклонению $s_r = 0,3$, составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в монокристалле германата висмута, $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, в оксиде висмута и $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в йодиде таллия.

В кварцевый стакан помещают навеску 0,5 г тонкоизмельченного кристалла **германата висмута**, взятую с погрешностью не более 0,001 г. Прибавляют 25 мл буферного раствора, содержащего 30 г/л борной и 170 мл/л азотной кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на магнитной мешалке ($t \approx 80^\circ\text{C}$). Когда проба растворится, раствор упаривают на водяной бане до 20 мл ($t \approx 80^\circ\text{C}$) и охлаждают. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Измерение светопоглощения производят через 15-20 мин относительно контрольной пробы, содержащей все указанные реагенты, кроме нитрата серебра.

Таблица

Метрологические характеристики методик определения хлоридов в разных объектах (n – число опытов, $f = n - 1$)

Введено, а мкг	Объект анализа					
	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$		Bi_2O_3		Tl	
	Найдено, $b = \sum b_i/n$, мкг	$t_{\text{РАСЧ.}}$	Найдено, $b = \sum b_i/n$, мкг	$t_{\text{РАСЧ.}}$	Найдено, $b = \sum b_i/n$, мкг	$t_{\text{РАСЧ.}}$
10	Не вводили	–	9,3 ($s_r = 0,20$)	1,19 ($f = 8$)	8,9 ($s_r = 0,21$)	1,66 ($f = 7$)
20	21,3 ($s_r = 0,09$)	1,65 ($f = 6$)	18,4 ($s_r = 0,26$)	0,98 ($f = 7$)	Не вводили	–
30	Не вводили	–	31,8 ($s_r = 0,23$)	0,81 ($f = 10$)	29,8 ($s_r = 0,21$)	0,10 ($f = 7$)
40	43,4 ($s_r = 0,12$)	1,91 ($f = 8$)	40,8 ($s_r = 0,13$)	0,50 ($f = 10$)	42,1 ($s_r = 0,22$)	0,62 ($f = 7$)
60	Не вводили	–	Не вводили	–	62,1 ($s_r = 0,11$)	0,88 ($f = 7$)
80	Не вводили	–	Не вводили	–	78,7 ($s_r = 0,13$)	0,36 ($f = 7$)

Примечания: $t_{\text{РАСЧ.}} = (|1 - Z| \cdot n^{1/2})/s_r < t(0,95; f)$, где $Z = (\sum a/b)/n$; $t(0,95;6) = 2,45$; $t(0,95;7) = 2,36$; $t(0,95;8) = 2,31$; $t(0,95;10) = 2,23$.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований **разработаны следующие методики определения хлоридов.**

Навеску 1 г **оксида висмута**, взятую с погрешностью не более 0,001 г, помещают в коническую колбу. Прибавляют 5 мл воды, 1 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты, 2 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают смесь до полного растворения. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Измерение светопоглощения производят через 15-20 мин относительно контрольной пробы, содержащей все указанные реагенты, кроме нитрата серебра. В коническую колбу помещают 2 г **йодида таллия**, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г. Прибавляют 15 мл раствора азотной кислоты (1 : 5) и отгоняют йод при нагревании; полноту отгонки проверяют, добавляя 1-2 капли 30%-ной перекиси водорода. После охлаждения раствор над

образовавшимся осадком путем декантации переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, 3-4 раза промывают осадок малыми порциями воды, и далее поступают так же, как при построении градуировочного графика. Измерение светопоглощения производят через 15-20 мин относительно контрольной пробы, содержащей все указанные реагенты, кроме нитрата серебра.

ВЫВОДЫ

Подобраны оптимальные условия растворения порошкообразных Bi_2O_3 и TII, а также монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Разработаны фототурбидиметрические методики определения хлорид-ионов до $5 \cdot 10^{-3}$ мас. % в монокристалле германата висмута, а также до $1 \cdot 10^{-3}$ мас. % и до $5 \cdot 10^{-4}$ мас. % в порошках оксида висмута и йодида таллия соответственно. Случайные погрешности лежат в пределах, допустимых при определении микропримесей, а систематические незначимы

ЛИТЕРАТУРА

1. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. 352 с.
2. Функциональные материалы для науки и техники / Под ред. В.П. Семиноженко. Харьков: Институт монокристаллов, 2001. 624 с.
3. Kumar S.D. Chloride analysis in magnesium metal using ion chromatography with conductometric detection / Kumar S.D., Tripathi V.S., Shenoy N., Maiti B. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1046, № 1-2. P. 155-158.
4. Капинус Е.Р. Ионнохроматографическое определение анионов F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} в водных растворах на уровне 10^{-9} - 10^{-8} % / Капинус Е.Р., Ревельский И.А., Улогов В.О., Леликов Ю.А. // Вестник МГУ. Сер. 2. 2004. Т. 45, № 4. С. 246-249.
5. Čičkarič Dragana. Development of ion chromatography methods for the determination of trace anions in ultra pure water from power plants / Čičkarič Dragana, Deršek-Timotič Ivana, Onjia Antonije, Rajaković Ljabinika. // J. Serb. Chem. Soc. 2005. V. 70, № 7. P. 995-1003.
6. Бебешко Г.И. Ускоренное определение хлорид-ионов в водной вытяжке из почв и грунтов методом прямой ионометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 7. С. 24.
7. Li X. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode / Li X., Ju M., Li X. // Sens. and Actuators B. 2004. V. 97, № 1. P. 144-147.
8. Zhang Limin. Определение концентрации Cl^- в растворе платинирования сульфата меди // Diandu yu tushi = Electroplat. and Finish. 2004. V. 23, № 5. P. 51-52.
9. Venault L. Determination of chloride in room-temperature ionic liquids (RTIL) / Venault L., Moisy Ph., Caniffi B., Maurin J. // Тез. докл. Международная конференция "Физико-химические основы новейших технологий XXI века", Москва, 2005. М: Граница. 2005. С. 93-94.
10. Пат. 6740225 США. Method for determining the amount of chlorine and bromine in water / Hatnaway Brown School, Gurry B., Shao M., Dudik L., Liu C.-C. Заявл. 06.03.2001. Оpubl. 25.05.2004.
11. Prest Jeff E. Analysis of chloride, bromide and iodide using miniaturized isochrophoresis on a planar polymer chip / Prest Jeff E., Daldock Sara J., Fidden Peter R., Goddard Nicholas J., Treves Brown Bernard J. // Analyst. 2005. V. 130, № 10. P. 1375-1382.
12. Zhu Wei-jun. Определение следовых количеств Cl^- в CaCO_3 косвенной атомно-абсорбционной спектроскопией // Xuzhou shifan daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Xuzhou Norm. Univ. Natur. Sci Ed. 2005. V. 23, № 1. P. 53-55.
13. Li Yu-ping. Quantification of chloride ion impurities in ionic liquids using ICP-MS analysis / Li Yu-ping, Zhang Yi, Qi Tao, Liu Keling // Guangpuxue yu guangpu fenxi = Spectrosc. and Spectral Anal. 2004. V. 24, № 11. P. 1428-1431.
14. Pereira Elisabete A. Indirect determination of chloride and sulfate ions in alcohol fuel by capillary electrophoresis / Pereira Elisabete A., Stevanato Alessandra, Cardoso Arnaldo A., Tavares Marina F. M. // Anal. and Bioanal. Chem. 2004. V. 380, № 1. P. 178-182.
15. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

DETERMINATION OF TRACES OF CHLORIDE IN THE INORGANIC FUNCTIONAL MATERIALS

L.P. Eksperiandova, N.A. Stepanenko

The optimum conditions for dissolving single crystals of bismuth germanate, as well as of bismuth oxide and thallium iodide have being used for the crystal growth are found. It is proposed to dissolve the bismuth germanate in the borate buffer solution and the bismuth oxide in the mixture of nitric and citric acid under $2 > \text{pH} > 1$. Thallium iodide one can dissolve in the diluted nitric acid, and then the resulting iodine is removing by means of distillation. There were developed phototurbidimetric techniques for the determination of chlorides in the single crystals of bismuth germanate (up to $5 \cdot 10^{-4}$ wt %), as well as in the powders of bismuth oxide (up to $1 \cdot 10^{-3}$ wt %) and thallium iodide (up to $5 \cdot 10^{-4}$ wt %). These techniques are characterized by satisfactory metrological parameters.

Key words: chloride determination, phototurbidimetry, bismuth germanate, bismuth oxide, thallium iodide.