УДК 669.782:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КРЕМНИЙ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ

Метод определения дихлорсилана, трихлорсилана, тетрахлорида кремния, 1, 3, 3, 3-тетрахлордисилоксана, 1, 1, 3, 3-тетрахлордисилоксана, пентахлордисилоксана, гексахлордисилоксана, гексахлордисилана

Silicon tetrachloride. Method of dichlorsilane, trichlorsilane, silicon tetrachloride, 1, 3, 3, 3-tetrachlordisiloxane, 1, 1, 3, 3-tetrachlordisilane, pentachlordisiloxane, hexachlordisiloxane, hexaclordisilane determination

ГОСТ 26239.6—84

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13 июля 1984 г. № 2490 срок действия установлен

с 01.01.86
до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает хроматографический метод определения дихлорсилана от 0,1 до 10 %, трихлорсилана от 0,1 до 50 %, тетрахлорида кремния от 30 до 95 %, 1,3,3,3-тетрахлордисилоксана от 0,02 до 2 %, 1, 1, 3, 3-тетрахлордисилоксана от 0,02 до 2 %, пентахлордисилоксана от 0,02 до 2 %, гексахлордисилоксана от 0,02 до 2 %, гексахлордисилана от 0,02 до 2 % в четыреххлористом кремнии при суммарном содержании 1,3,3,3-тетрахлордисилоксана, 1,1,3,3-тетрахлордисилоксана, пентахлордисилоксана, гексахлордисилоксана и гексахлордисилана в четыреххлористом кремнии от 0,02 до 10 %.

Метод основан на хроматографическом разделении компонентов в режиме программируемого нагрева колонки с последующим детектированием по теплопроводности и расчетом массовых долей определяемых компонентов по площадям хроматографических пиков с учетом коэффициентов относительной чувствительности детекторов к определяемым компонентам.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 26239.0—84.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

gost.e-ecolog.ru

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, регистрирующим устройством, блоком осушки газа-носителя, шприцевой системой ввода образцов и блоком программирования температуры термостата колонок.

Колонки хроматографические стеклянные или металлические длиной 4 м, диаметром 2—4 мм.

Интегратор электронный И-02.

Ловушка стеклянная (см. ГОСТ 26239.6—84) с таблетированной гидроокисью калия, ч.д.а.

Насос форвакуумный ВН 461М.

Шкаф сушильный вакуумный на температуру до 200 °С.

Весы аналитические.

Секундомер по ГОСТ 5072—79.

Шприцы хроматографические со шкалой 0—0,01 $см^3$.

Бюксы стеклянные — 5—10 $см^3$.

Стаканы стеклянные вместимостью 200 $см^3$.

Чашки фарфоровые диаметром 50 мм.

Воронка стеклянная с отростком диаметром 2—4 мм.

Пробоотборник вместимостью 50—100 $см^3$ с фторопластовым краном (см. ГОСТ 26239.6—84).

Стеклоткань.

Трубка фторопластовая диаметром 5 мм.

Носители твердые силанизированные: хроматон N-AW, сферохром-2, цветохром 1КДМДХС фракции зернением 0,250—0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиметилсилоксановый каучук SE-30.

Трихлорсилан очищенный с массовой долей примесей не более 0,01 %.

Шланги вакуумные ПХВ с внутренним диаметром 8 мм.

Тетрахлорид кремния очищенный с массовой долей примесей не более 0,01 %.

Гексахлордисилоксан хроматографически чистый с массовой долей примесей не более 0,01 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Эфир диэтиловый, х. ч.

Хлороформ медицинский по ГОСТ 20015—74.

Ангидрон.

Фосфора пятиокись.

Цеолит Na 5X.

Газ-носитель — гелий газообразный, ос.ч.

Азот жидкий по ГОСТ 9293—74.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление сорбента и заполнение хроматографических колонок

Твердый носитель — хроматон N-AW, сферохром-2 или цветохром 1КДМДХС просушивают в сушильном шкафу при температуре 120—130 °С в течение 5—6 ч. Высушенный носитель (100 г) взвешивают в фарфоровой чашке с погрешностью не более 0,01 г.

Неподвижную фазу в количестве 10 % от массы твердого носителя взвешивают в стакане с погрешностью не более 0,01 г и растворяют в хлороформе (10 см³ на 1 г неподвижной фазы).

Заливают твердый носитель в фарфоровой чашке раствором неподвижной фазы в хлороформе и тщательно перемешивают. Затем растворитель испаряют при непрерывном перемешивании, нагревая при 50 °С на закрытой электроплитке в вытяжном шкафу.

Хроматографические колонки перед заполнением прочищают ватным тампоном на проволоке и промывают последовательно ацетоном, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. По окончании промывки колонку сушат при 100—120 °С при продувке газом-носителем в течение 30 мин.

Один конец чистой высушенной колонки закрывают тампоном из стеклоткани и соединяют вакуумным шлангом ПХВ с линией форвакуумной откачки. Через другой конец проводят заполнение колонки сорбентом с помощью воронки при непрерывной откачке и легкой вибрации колонки. Следует заполнять колонку до уровня на 3—5 мм ниже торца. По окончании заполнения второй конец колонки также закрывают тампоном из стеклоткани. Качество заполнения стеклянных колонок проверяют визуально. При наличии пустот их устраняют легким встряхиванием колонки. Металлические колонки заполняют дозированным по объему количеством сорбента.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и кондиционируют — продувают сухим газом-носителем в течение 5—6 ч при 250 °С. Нагрев до 250 °С проводят со скоростью 10—15 °С/мин.

Для сушки газа-носителя на линии подачи газа устанавливают две колонки: первая по ходу газа-носителя заполняется ангидроном, вторая пятиокисью фосфора (10 %) в смеси с цеолитом (90 %). Кондиционированную колонку подсоединяют к детектору.

3.2. Приготовление градуировочной смеси

Приготовление градуировочной смеси тетрахлорида кремния и гексахлордисилоксана проводят смешиванием компонентов в пробоотборнике.

Взвешивают пробоотборник. Заливают в пробоотборник 20 см³ чистого тетрахлорида кремния. Откачивают форвакуумным насосом для удаления избытка тетрахлорида кремния наружную по-

лость крана. Взвешивают пробоотборник с тетрахлоридом кремния на аналитических весах и по разности масс определяют количество введенного в пробоотборник тетрахлорида кремния m_1 в граммах. Вводят в пробоотборник 10 см³ гексахлордисилоксана и также весовым методом определяют его количество m_2 в граммах. Массовые доли компонентов в смеси (Q_i) в процентах вычисляют по формуле

$$Q_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2} \cdot 100,$$

где m_i — масса i-го компонента в смеси, г.

Градуировочную смесь хранят в пробоотборнике, не допуская длительного контакта смеси с атмосферой.

3.3. Определение коэффициентов относительной чувствительности

Определение коэффициентов относительной чувствительности проводят по хроматограмме градуировочной смеси, приготовленной по п. 3.2.

3.3.1. *Снятие хроматограммы градуировочной смеси*

Включение и вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Рабочий режим хроматографа:

Параметр	Номинальное значение
Ток детектора	90—100 мА
Начальная температура колонки	30—40°С
Скорость программируемого нагрева колонки	3—4 °/мин
Температура термостата детектора	130°С
Температура испарителя	115—145 °С
Объемная скорость газа-носителя (гелия)	30—40 см³/мин
Скорость ленты потенциометра	600 мм/ч
Время выхода прибора на режим	2 ч
Предельная температура нагрева хроматографических колонок	130 °С

После выхода прибора на режим проводят тренировку хроматографической колонки путем введения шприцем 5—7 доз градуировочной смеси объемом $5 \cdot 10^{-3}$ см³.

В хроматографическую колонку готового к работе прибора вводят градуировочную смесь. Введение градуировочной смеси проводят с помощью шприца. Часть градуировочной смеси из пробоотборника отливают в бюкс. Из бюкса смесь отбирают шприцем. Объем вводимой дозы составляет $5 \cdot 10^{-3}$ см³.

Одновременно с введением в испаритель хроматографа дозы градуировочной смеси включают блок программирования температуры и производят регистрацию хроматограммы с помощью самописца. Идентификацию компонентов производят по порядку выхода пиков. В указанных условиях первым из колонки элюируется тетрахлорид кремния.

Площади хроматографических пиков (S_i) тетрахлорида кремния и гексахлордисилоксана в вольтах на секунду определяют с помощью электронного интегратора.

Расчет коэффициента относительной чувствительности ($K_{Si_2OCl_6}$) для гексахлордисилоксана по тетрахлориду кремния проводят по формуле

$$K_{Si_2OCl_6} = \frac{Q_{Si_2OCl_6} \cdot S_{SiCl_4}}{S_{Si_2OCl_6} \cdot Q_{SiCl_4}}.$$

Процедуру снятия хроматограммы градуировочной смеси, определения площадей хроматографических пиков и расчета $K_{Si_2OCl_6}$ проводят трижды. Затем вычисляют среднее арифметическое результатов этих трех определений $\overline{K}_{Si_2OCl_6}$.

Допустимое расхождение крайних значений $K_{Si_2OCl_6}$ составляет 4 %. В случае бо́льших расхождений определение коэффициента относительной чувствительности проводят заново.

3.3.2. Для вычисления коэффициентов относительной чувствительности по тетрахлориду кремния для остальных компонентов используют выражение

$$K_i \approx 1 + \frac{\overline{K}_{Si_2OCl_6} - 1}{2}(n-4),$$

где K_i — коэффициент относительной чувствительности по тетрахлориду кремния для i-го компонента;

n — число атомов хлора в молекуле i-го компонента.

3.4. Подготовка анализируемой пробы

Пробоотборник откачивают до остаточного давления 10^{-1} тор (13 Па). К откачанному пробоотборнику присоединяют фторопластовую трубочку диаметром 5 мм. Свободный конец трубочки погружают в емкость с пробой и открывают кран пробоотборника. Проба засасывается в пробоотборник. Закрывают кран и откачивают наружную полость крана пробоотборника форвакуумным насосом для удаления избытка пробы. Отобранную пробу переливают в бюкс.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Рабочий режим хроматографа при проведении анализа должен быть идентичен режиму, установленному при регистрации хроматограммы градуировочной смеси (см. п. 3.3). Введение дозы пробы проводят с помощью шприца. Объем вводимой шприцем дозы должен составлять $(5—10)\cdot10^{-3}$ см^3. Регистрацию пиков хроматограммы производят в положении аттенюатора, обеспечивающем нахождение максимума пика в оптимальном интервале шкалы потенциометра. Площади хроматографических пиков (S_i) всех компонен-

тов пробы определяют с помощью электронного интегратора. Запись хроматограммы и определение значений S_i всех компонентов повторяют трижды.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Идентификация компонентов пробы проводится по порядку выхода и по относительным удерживаемым объемам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Компонент	Время удерживания, мин	Относительный удерживаемый объем
Дихлорсилан	1,00	0,71
Трихлорсилан	1,95	1
Тетрахлорид кремния	3,55	2,31
1, 3, 3, 3-тетрахлордисилоксан	5,62	4,00
1, 1, 3, 3-тетрахлордисилоксан	7,89	5,86
Пентахлордисилоксан	11,32	8,08
Гексахлордисилоксан	14,74	11,48
Гексахлордисилан	18,31	14,40

Примечание. Приведенные в табл. 1 значения получены при следующих условиях: колонка длиной 4 м, диаметром 2 мм, насадка 10 % SE-30 на цветохроме 1КДМДХС 0,25—0,30 мм, начальная температура колонки 30 °С, скорость нагрева колонки 3 °С/мин, газ-носитель — гелий, расход гелия — 30 см³/мин.

5.2. Массовые доли определяемых компонентов (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^{n} K_i \cdot S_i} \cdot 100,$$

где K_i — коэффициент относительной чувствительности для i-го компонента по тетрахлориду кремния;

S_i — площадь хроматографического пика i-го компонента, В/с;

n — число компонентов в пробе.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

5.3. Разность между наибольшим и наименьшим из результатов трех параллельных определений с доверительной вероятностью $P=0,95$ не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений трех результатов параллельных определений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Компонент	Массовая доля компонента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Дихлорсилан	0,1	0,034
	0,5	0,09
	1,0	0,13
	5,0	0,3
	10,0	0,3
Трихлорсилан	0,1	0,02
	1,0	0,12
	5	0,2
	10	0,3
	50	1,8
Тетрахлорид кремния	30	0,8
	50	1,2
	70	1,8
	95	1,9
1, 3, 3, 3-тетрахлордисилоксан, 1, 1, 3, 3-тетрахлордисилоксан, Пентахлордисилоксан Гексахлордисилоксан Гексахлордисилан	0,02	0,01
	0,1	0,02
	0,5	0,03
	2,0	0,3

5.4. Правильность результатов анализа контролируют по синтетическим смесям. Для этого по п. 3.2 готовят две смеси состава, близкого к составам, указанным в табл. 3.

Таблица 3

Номер смеси	Массовая доля компонентов в смеси, %		
	трихлорсилана	тетрахлорида кремния	гексахлордисилоксана
1	30,0	60,0	10,0
2	20,0	79,5	0,5

По смеси *1* с использованием методики, приведенной в п. 3.3, определяют коэффициенты относительной чувствительности по тетрахлориду кремния для гексахлордисилоксана и трихлорсилана. Затем по разд. 4 проводят анализ смеси *2* и по разд. 5 рассчитывают содержание в ней трихлорсилана, тетрахлорида кремния и гек-

сахлордисилоксана, используя при расчете коэффициенты относительной чувствительности, полученные на смеси *1*.

Анализ считают правильным, если абсолютная величина разности между средним результатом трех параллельных определений и содержанием компонентов в смеси *2* с доверительной вероятностью $P=0{,}95$ не превышает 0,3 % для трихлорсилана, 0,8 % — для тетрахлорида кремния и 0,01 % —для гексахлордисилоксана.

Изменение № 1 ГОСТ 26239.6—84 Кремний четыреххлористый. Метод определения дихлорсилана, трихлорсилана, тетрахлорида кремния, 1, 3, 3, 3-тетрахлордисилоксана, 1, 1, 3, 3-тетрахлордисилоксана, пентахлордисилоксана, гексахлордисилоксана, гексахлордисилана

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.06.90 № 1847

Дата введения 01.01.91

Вводная часть. Заменить слова: «тетрахлорида кремния от 30 до 95 %» на «тетрахлорида кремния от 30 до 100 %».

(Продолжение см. с. 116)

(Продолжение изменения к ГОСТ 26239.6—84)

Раздел 2. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

gost.e-ecolog.ru

Вывод. Заменить значение для предельной температуры нагрева: 130 °С на 180 °С.

(ИУС № 10 1990 г.)