УДК 669.782 : 546.821.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

# КРЕМНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ

## Метод определения титана

Crystal silicon.
Method of titanium determination

# ГОСТ 19014.4—73*

Взамен
ГОСТ 2178—54
в части разд. VI

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 23 июля 1973 г. № 1804 срок введения установлен

с 01.01.75

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15 августа 1984 г. № 2874 срок действия продлен

до 01.01.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотоколориметрический метод определения титана (при массовой доле титана от 0,1 до 0,4%) в кристаллическом кремнии.

Метод основан на образовании желтого комплекса титана с диантипирилметаном в кислой среде, интенсивность окраски которого подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Мешающее влияние трехвалентного железа устраняется восстановлением его аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора — сернокислой меди.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 19014.0—73.

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Диантипирилметан, раствор с массовой долей 5% в 1 н. растворе соляной кислоты.

Аскорбиновая кислота (витамин С), свежеприготовленный раствор с массовой долей 2%.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой долей 5%.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

* *Переиздание (ноябрь 1985 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июле 1979 г., августе 1984 г. (ИУС 8—79, 11—84)*

gost.e-ecolog.ru

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:2 и 1:19.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Титана двуокись.

Стандартный раствор титана.

Раствор А: готовят следующим образом: 0,1670 г прокаленной при 600—700°С двуокиси титана сплавляют при 900—950°С с двадцатикратным количеством пиросернокислого калия. Плав выщелачивают при нагревании 100 см$^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$. Затем приливают 10 см$^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см$^3$ раствора А содержит 0,1 мг титана.

Если раствор получился мутный, его фильтруют и определяют массовую долю титана в фильтрате весовым методом.

Для этого отбирают 100—200 см$^3$ фильтрата в стакан вместимостью 300 см$^3$, нагревают и осаждают титан, добавляя аммиак до появления запаха. Затем раствор нагревают до коагуляции осадка, фильтруют и промывают водой с аммиаком 9—10 раз. Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный фарфоровый или кварцевый тигель, озоляют, прокаливают и взвешивают осадок двуокиси титана.

Раствор Б; готовят перед применением следующим образом: 25 см$^3$ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$ и доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1 : 19.

В том случае, если раствор А прозрачный и содержит 0,1 мг титана в 1 см$^3$, в 1 см$^3$ раствора Б содержится 0,01 мг титана. Если же в растворе А массовая доля титана определялась весовым методом, то массовая доля титана в растворе Б определяется в соответствии с результатом весового метода и будет несколько ниже, чем 0,01 мг/см$^3$.

## 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Для проведения анализа используют раствор, приготовленный, как указано в п. 3.1 ГОСТ 19014.1—73.

Если исходный раствор получился мутным, часть его отфильтровывают через сухой фильтр средней плотности в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

В зависимости от массовой доли титана отбирают 5—10 см$^3$ фильтрата (если раствор прозрачный, отбирают аликвотную часть непосредственно из мерной колбы вместимостью 250 см$^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, разбавляют водой до 50 см$^3$, затем приливают при перемешивании 15 см$^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, 5 см$^3$ раствора аскорбиновой кислоты, две капли раствора сернокислой меди и охлаждают до комнатной температуры. Через

3—4 мин приливают 10 см³ раствора диантипирилметана, доливают до метки водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре (область светопропускания 400 нм). Раствором сравнения служит вода.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую долю титана находят по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 см³ стандартного раствора Б. Добавляют по 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют водой до 50 см³, затем во все колбы приливают по 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:2, и далее анализ проводят, как указано в п. 3.1.

По полученным значениям оптических плотностей и известным содержаниям титана в растворах строят градуировочный график.

## 4. ПОДСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

4.1. Массовую долю титана $(X)$ в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{mV \cdot 100}{m_1 V_1 \cdot 1000},$$

где $m$ — количество титана, найденное по градуировочному графику, мг;

$V$ — объем исходного раствора, см³;

$V_1$ — аликвотная часть раствора, см³;

$m_1$ — навеска кремния, г.

4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,02 абс. % при массовой доле титана от 0,1 до 0,4%.

**Изменение № 3 ГОСТ 19014.4—73 Кремний кристаллический. Метод определения титана**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27.06.89 № 2091**

**Дата введения 01.01.90**

Наименование стандарта. Заменить слово: **«Метод»** на **«Методы»**; «Method» на «Methods».

Вводную часть изложить в новой редакции: **«Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения титана (при массовой доле от 0,10 до 0,40 %) в кристаллическом кремнии».**

Стандарт дополнить разделом — 1*а*:

**«1а. Фотометрический метод**

Сущность метода состоит в образовании желтого комплекса титана с диантипирилметаном в сернокислой среде и измерении оптической плотности раствора при длине волны 385 нм.

Мешающее влияние трехвалентного железа устраняется восстановлением его аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора—сернокислой меди».

Раздел 2. Первый абзац изложить в новой редакции: «Фотоэлектроколориметр типа ФЭК 56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типа СФ-26, СФ-16 или аналогичные»;

второй абзац. Заменить значение: «1 н. растворе» на «раствор с молярной концентрацией 1 моль/дм$^3$»;

третий абзац. Исключить слова: «(витамин С)»;

дополнить абзацем (после восьмого): «Титан металлический по ГОСТ 19807—74»;

десятый абзац. Заменить значение: 10 на 100; после слова «перемешивают» дополнить словами: «или 0,1000 г металлического титана растворяют в 15 см$^3$ серной кислоты, разбавленной 1:2, после растворения окисляют азотной кислотой, добавляемой по каплям. Раствор выпаривают до паров серного ангидрида, растворяют в воде, добавляют 100 см$^3$ раствора серной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, содержащую 100 см$^3$ раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до метки водой и перемешивают»;

одиннадцатый, двенадцатый, четырнадцатый абзацы исключить;

дополнить словами (после тринадцатого): «1 см$^3$ раствора Б содержит 0,01 мг титана».

Пункт 3.1. Второй абзац. Заменить слова: «средней плотности» на «синяя лента»;

третий абзац. Заменить слова: «(область светопропусканий 400 нм)» на «или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 385 нм»;

пятый абзац изложить в новой редакции: «По значению оптической плотности испытуемого раствора с учетом контрольного опыта определяют массу титана по градуировочному графику».

Пункт 3.2. Второй абзац после слов «раствора Б» дополнить словами: «что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,12 мг титана»;

дополнить абзацем (после второго): «Раствором сравнения служит раствор, в который титан не добавлялся»;

третий абзац. Заменить слова: «содержаниям» на «массам».

Раздел 4. Наименование изложить в новой редакции: **«4. Обработка результатов».**

Пункт 4.1. Экспликация. Заменить слова: «количество» на «масса», «найденное» на «найденная», «аликвотная часть» на «объем аликвотной части», «навеска» на «масса навески».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в таблице.

| Массовая доля титана, % | Допускаемые расхождения сходимости, % | Допускаемые расхождения воспроизводимости, % |
|---|---|---|
| От 0,10 до 0,40 включ. | 0,02 | 0,03 |

Метод используют при разногласиях в оценке качества кремния кристаллического».

Стандарт дополнить разделами — 5—8:

**«5. Атомно-абсорбционный метод**

Сущность метода состоит в измерении атомной абсорбции титана при длине волны 365,4 нм в пламени закись азота-ацетилен.

**6. Аппаратура, реактивы и растворы**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями типа «Перкин Элмер», «Сатури» или аналогичный.

Лампа с полым катодом для титана.

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

Закись азота в баллонах медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный при 400 °С.

Смесь для сплавления: смешивают натрий углекислый и натрий тетраборнокислый в соотношении 6:1 (по массе).

Титан металлический по ГОСТ 19807—74.

Стандартный раствор титана: 0,5000 г титана помещают в стакан вместимостью 400 см$^3$, небольшими порциями добавляют 50 см$^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор нагревают до полного растворения титана. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, содержащую 100 см$^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см$^3$ раствора содержит 0,001 г титана.

Раствор-фон: 160 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 1000 см$^3$, смачивают водой и осторожно небольшими порциями приливают 700 см$^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После прекращения выделения углекислого газа, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

## 7. Проведение анализа

7.1. Для проведения анализа используют раствор, приготовленный, как указано в п. 7.1 ГОСТ 19014.1—73.

В полученных растворах проб, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика измеряют значение атомной абсорбции титана при длине волны 365,4 нм в пламени закись азота-ацетилен.

Массу титана в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику, который строят при каждой съемке. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

7.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 250 см³ приливают по 50 см³ растворафона. Затем вводят 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см стандартного раствора, что соответствует 0; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010 г титана. Растворы доливают водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию растворов, как указано в п. 7.1.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массам титана строят градуировочный график.

## 8. Обработка результатов

8.1. Массовую долю титана ($X_1$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где $m_1$ — масса титана в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

$m_2$ — масса титана в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

$m$ — масса навески пробы, г.

8.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в таблице».

(ИУС № 11 1989 г.)

gost.e-ecolog.ru