

Zastosowanie metody błękitu krzemomolibdenowego do spektrofotometrycznego oznaczania śladowych ilości krzemu w węglanie litu i pięciotlenku niobu

Węglan litu i pięciotlenek niobu są materiałami wyjściowymi do syntezy niobianu litu. Monokryształy niobianu litu wykorzystywane są do produkcji filtrów pośredniej częstotliwości wizji z falą akustyczną powierzchniową.

Reakcją charakterystyczną dla krzemu jest tworzenie kompleksów z molibdenianami. Monomeryczna cząsteczka kwasu krzemowego (H_4SiO_4) reaguje z kwasem molibdenowym w środowisku słabo kwaśnym (pH 1-2) tworząc żółty, rozpuszczalny w wodzie heteropolikwas β -molibdenokrzemowy $H_4(SiMo_{12}O_{40})aq$, którego zabarwienie stanowi często podstawę spektrofotometrycznego oznaczania krzemu [1, 2, 3].

Na powyższej reakcji oparta jest również druga, bardziej czuła, metoda spektrofotometrycznego oznaczania krzemu polegająca na redukcji kwasu molibdenokrzemowego do intensywnie zabarwionego błękitu krzemomolibdenowego [4, 5, 6, 7].

Najczęściej stosowanymi reduktorami są: chlorek lub szczawian cynawy [6, 7, 8, 9, 10], żelazo II (sól Mohra) [11], hydrazyna [12], kwas askorbinowy [13] i inne [14].

Redukcję kwasu molibdenokrzemowego do błękitu krzemomolibdenowego na ogół prowadzi się po ekstrakcyjnym wydzieleniu go odpowiednim, tlenowym rozpuszczalnikiem organicznym, np. alkoholem amylovym, z fazy wodnej, co zmniejsza możliwość redukcji samego kwasu molibdenowego do błękitu [15].

Zastosowanie opisanych po krótkce metod wymaga wstępnego przeprowadzenia krzemu w postać monomeru kwasu krzemowego. Monomer kwasu krzemowego uzyskuje się przez stąpanie badanych materiałów z alkaliami (KOH, sodą, metaboranem litu) [8, 16, 17], lub ogrzewanie roztworu badanego po uprzednim zalkalizowaniu ługiem sodowym albo potasowym. Kwas monokrzemowy można również otrzymać przez ogrzewanie wydzielonej wcześniej krzemionki z rozcieńczonym kwasem fluorowodorowym.

W prezentowanej pracy przedstawione zostaną badania nad sposobem przeprowadzania węglanu litu i pięciotlenku niobu do roztworu wodnego w taki sposób, aby następnie możliwe było oznaczenie krzemu w tych materiałach metodą błękitu krzemomolibdenowego. Zaproponowane zostaną również optymalne warunki dla spektrofotometrycznego oznaczania śladowych ilości krzemu w węglanie litu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki, roztwory, aparatura

Roztwór wzorcowy krzemu: $0,1 \text{ mg Si/cm}^3$; $0,2140 \text{ g}$ wyrażonego SiO_2 stopiono z 2 g Na_2CO_3 , wyługowano wodą destylowaną, rozcieńczono do 900 cm^3 , zakwaszono 1 M H_2SO_4 do pH $1,5$ i uzupełniono do 1 dm^3 ; roztwory robocze otrzymywano przez odpowiednie rozcieńczenie wodą roztworu wzorcowego.

Molibdenian amonowy, 10% roztwór doprowadzony amoniakiem do pH $7,4 \pm 0,1$.

Alkohol izoamylowy cz.d.a (destylowany w temperaturze 131°C).

Chlorek cynawy 50% roztwór w 6 M HCl .

Roztwór wzorcowy litu $0,005 \text{ g Li/cm}^3$; $1,3310 \text{ g}$ Li_2CO_3 sp.cz. rozpuszczono w 4 M HNO_3 i uzupełniono do 100 cm^3 wodą destylowaną.

Spektrofotometr SFR-1, pehametr.

Spektrofotometryczne oznaczanie krzemu w węglanie litu

Sposób wykonania

Odwagę $0,5000 \text{ g}$ Li_2CO_3 rozpuścić w 4 M HNO_3 dodawanym kroplami aż do całkowitego rozpuszczenia próbki (7 cm^3). Następnie roztwór odparować prawie do sucha, dodać 6 cm^3 $0,7 \text{ M}$ roztworu KOH i ogrzewać pod przykryciem około 1 godziny w temperaturze 90°C . Do otrzymanego roztworu dodać (po wystudzeniu) 1 cm^3 10% -procentowego roztworu molibdenianu amonowego i doprowadzić $0,5 \text{ M}$ roztworem H_2SO_4 do pH $1,4 \pm 0,1$. Po upływie 10 minut roztwór przenieść do rozdzielacza, dodać 10 cm^3 roztworu H_2SO_4 (1+4) i ekstrahować dwukrotnie 15-mililitrowymi porcjami alkoholu izoamylowego. Połączone ekstrakty przemyć przez wytrząsanie w ciągu 15 sekund 10 cm^3 $0,5 \text{ M}$ roztworem H_2SO_4 . Fazę organiczną przenieść do kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 , dodać 4 krople 50% -procentowego roztworu chlorku cynawego, $0,8 \text{ cm}^3$ H_2SO_4 stężonego, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i mieszać aż do zaniku zmętnienia. Po upływie 10 minut (od momentu dodania SnCl_2) zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali $\lambda = 750 \text{ nm}$, w kuwetach o grubości 2 cm , względem ślepej próby.

Krzywą wzorcową oraz ślepą próbę należy sporządzić wykonując wszystkie opisane wyżej operacje pobierając kolejno: 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ml roztworu wzorcowego krzemu ($5 \mu\text{g Si/cm}^3$) oraz wprowadzając do każdego punktu po 1 cm^3 roztworu wzorcowego litu.

Wszystkie operacje wykonywać w teflonowych lub polietylenowych naczyniach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzenie próbek do roztworu

Przeprowadzono badania mające na celu opracowanie najkorzystniejszego sposobu przeprowadzania próbek do roztworu.

Metodę stapiania węglanu litu z alkaliami odrzucono, ze względu na duże ilości wprowadzanego w odczynnikach krzemu (wysoka ślepa próba) oraz trudności związane z ługowaniem stopu. Badane próbki przeprowadzono do roztworu za pomocą kwasu azotowego.

Ustalono, że dla 0,5-gramowej odważki węglanu litu stosować należy 4M kwas azotowy w ilości 7 cm³, dodawany małymi porcjami aż do całkowitego rozpuszczenia próbki.

Pięciotlenek niobu można przeprowadzić do roztworu jedynie przez stapianie. Za najlepsze topniki uznano wodorotlenek potasowy i pirosiarczan potasowy, których optymalne ilości ustalono na 1,5-krotny nadmiar w stosunku do masy próbki (dla KOH) i 6-krotny nadmiar (w przypadku K₂S₂O₇). Stop żugowano wodą.

Metoda spektrofotometrycznego oznaczania krzemu za pomocą błękitu krzemomolibdenowego wymaga wstępnego przeprowadzenia krzemu w postać monomerycznej cząsteczki kwasu krzemowego. Przy zaproponowanym sposobie rozpuszczania węglanu litu przejście krzemu w postać monomerycznej cząsteczki kwasu krzemowego uzyskiwano przez wygrzewanie w roztworze wodorotlenku potasowego.

Reakcję z molibdenianem amonowym wywoływano w roztworze o pH 1,4 ± 0,2 (doprowadzając do odpowiedniego pH kwasem siarkowym). Powstały kwas molibdenokrzemowy ekstrahowano alkoholem izoamylowym.

Badano różne odczynniki redukujące kwas molibdenokrzemowy do błękitu krzemomolibdenowego. Stosowano chlorek cynawy, sól Mohra, kwas cytrynowy, hydrazynę. Ze względu na najlepszą powtarzalność wyników, małe ilości wprowadzonego odczynnika, trwałość barwy w określonym czasie wybrano chlorek cynawy.

Przeprowadzone próby wykazały wpływ makroskładnika Li I na wyniki oznaczeń krzemu. Wykreślono krzywą wzorcową wprowadzając 0,005 g litu (1000-krotny nadmiar w stosunku do krzemu). Wprowadzenie większych ilości litu nie powodowało znaczących różnic w absorbancji.

Ze względu na zaobserwowane ujemne odchylenia od prawa Beera zakres wykreślonej krzywej wzorcowej dla węglanu litu wynosi 2,5 ± 20 µg Si.

Ewentualny wpływ żelaza III niwelowano kwasem cytrynowym, który wprowadzano po utworzeniu kompleksu molibdenokrzemowego w ilości 1 ml 15-procentowego roztworu.

W przypadku próbek pięciotlenku niobu sprowadzenie pH roztworu (po stopieniu i wyżugowaniu wodą) do pH 1,4 (warunek powstania kwasu molibdenokrzemowego) powodowało wytrącanie się amorficznego osadu wodorotlenku niobu. Zbadano możliwość przeprowadzenia niobu w kompleks winianowy, szczawianowy lub cytrynianowy. Stosując kompleksowanie przed wywołaniem barwnej reakcji z molibdenianem nie obserwowano żółtego zabarwienia świadczącego o powstawaniu kwasu molibdenokrzemowego. Zastosowane do kompleksowania niobu kwasy organiczne prawdopodobnie blokują wywołanie reakcji a tym samym powodują osłabienie barwy aż do całkowitego jej zaniku. Próby kompleksowania w odwrotnej kolejności (po obniżeniu pH roztworu do 1,4) również nie dały pozytywnych rezultatów.

Zbadano możliwość oznaczenia krzemu w roztworze po oddzieleniu osadu wodorotlenku niobu (przez odwirowanie) oraz bez jego oddzielania przez pobieranie roztworu do oznaczania krzemu z nad osadu.

Wyniki doświadczeń wskazują na to, że zarówno w jednym jak i w drugim przypadku następuje zatrzymywanie krzemu przez osad. Różnice w absorbancji dla takich samych stężeń krzemu były rzędu 150%.

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE KRZEMU

Stosując przyjęty tok postępowania analitycznego przeprowadzono 5-krotne oznaczenie krzemu w ośmiu próbkach węglanu litu. Średnie wyniki zestawiono w tabelicy 1. Dokładność oznaczeń sprawdzono na próbce nr. 5 i 6 metodą dodatku wzorca, co ilustruje tablica 2.

Tablica 1. Oznaczenie krzemu w węglanie litu

Nr próbki	Oznaczono* Si%·10 ⁴	Średnie odchylenie standardowe \bar{x} · 10 ⁴	Przedział ufności · 10 ⁴ (poziom istotności $\alpha = 0,05$)
1	3,06	0,15	3,06 ±0,42
2	4,52	0,18	4,52 ±0,50
3	5,08	0,12	5,08 ±0,33
4	5,04	0,15	5,04 ±0,42
5	5,06	0,14	5,06 ±0,39
6	4,84	0,16	4,84 ±0,44
7	3,20	0,13	3,20 ±0,36
8	4,12	0,19	4,12 ±0,52

* Średnie wyniki pięciu oznaczeń

Tablica 2. Sprawdzenie dokładności metodą dodatku wzorca

Nr próbki	Odważka [g]	Wprowadzono Si [μg]	Oznaczono łącznie Si [μg]	Odzysk [%]
5	0,5091	5	7,45	95,0
	0,5080	5	7,50	97,0
	0,5022	5	7,60	102,4
6	0,5113	5	7,40	97,2
	0,5039	5	7,35	96,3
	0,4996	5	7,30	95,0

W prezentowanym opracowaniu zbadano możliwość zastosowania spektrofotometrycznej metody opartej na reakcji tworzenia barwnego heteropolikwasu molibdenokrzemowego do oznaczania śladowych ilości krzemu w materiałach stosowanych w elektronice.

Opracowano sposób przeprowadzania próbek do roztworu oraz technikę przeprowadzania krzemu w postaci monomerycznej cząsteczki kwasu krzemowego. Ustalono optymalne warunki ekstrakcji, redukcji i pomiaru absorpcji.

Zaproponowany sposób analizy zastosowano do oznaczania krzemu w produkcyjnych próbkach węglanu litu.

Granica oznaczalności krzemu w węglanie litu za pomocą powyższej metody wynosi 5·10⁻⁵%. Odzysk dodatku jest rzędu 90-100% przy procedurze roztwarzania, przeprowadzania w postać monomeryczną, ekstrakcji, redukcji i oznaczania.

Przeprowadzone odnośnie pięciotlenku niobu badania, potwierdziły przewidywane trudności. Podjęte prace wskazują na niemożność zastosowania metody błękitu krzemomolibdenowego w tym materiale. Trudności te spowodowane są specyficznymi właściwościami niobu (niemożność skompleksowania w założonych warunkach, absorbowanie krzemu przez amorficzny osad wodorotlenku niobu).

BIBLIOGRAFIA

1. Shink R.D.: Anal. Chem., 37, 1965, 764
2. Kuzmienko N.W., Turowskaja S.W., Popowa H.S.: Zaw. Łab., 52/8/, 1986, 84
3. Khaber I.A., Smagunowa A.N., Belkina W.A.: Zaw. Łab., 51/8/, 1985, 27-9
4. Szachowa Z.B., Drochowa E.N., Czujan N.K.: Ż. Anal. Chim., 21, 1966, 706
5. Czudakow F.P., Klitino J.W., Mołotowa N.T.: Ż. Anal. Chim., 21, 1966, 1089
6. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, Warszawa: PWN 1979
7. Mazarienko B.A., Flintikowa G.W.: Zaw. Łab., 24, 1958, 663
8. Kocer Azmi, Yuksal Mithat: Spectrosk. Derg., 5/1/, 1984, 10-21
9. Eckert G.: Ż. Anal. Chim., 421, 1958
10. Kratochwil W.: Chem. Listy, 59, 1965, 672
11. Gorłowa M.W., Ustyngow G.P.: Sowrem. Metody Chim. Spektrol. Anal. Mater., 189-91, 1967
12. Szafran J.F., Pałowa M.W., Titowa S.A.: Chemiczieskiye reaktywy i preparaty, Moskwa: I.Z.D., 1966
13. Julietti R.J.: J. Brit. Ceram. Soc., 51, 1968, 47-58
14. Dorokhow E.N., Grachewa N.A., Drachewa L.W.: Ż. Anal. Chim., 43, 1988, 265-8
15. Szkarwaski Y.F., Lyndchak K.A., Czernogorenko U.B.: Zaw. Łab., 51/2/, 1985, 5-6
16. Reay P.F., Bannet W.D.: Anal. Chim. Acta, 198, 1987, 145-52
17. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia Analityczna, Warszawa: PWN, 1976
18. Hłowacek I., Hłowackowa J.: Czech. C.S., 327 522 Dec. Appl., 83/6/, 1986, 189
19. Mueller E., Stahlberg R.: Anal. Chem., 322/4/, 1985, 401-3