

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЕДИ В ЛЮМИНОФОРЕ Л-34 И ХЛОРНОЙ КИСЛОТЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Л. Г. БАЛЕЦКАЯ, М. С. ЗАХАРОВ, Х. А. ЛЕЛЬЧУК, Л. Н. ДУДЕНКО

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Для перевода люминофора Л-34 в растворенное состояние был опробован ряд минеральных кислот: HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, H_3PO_4 , горячая H_2SO_4 , HCl , HClO_4 .

Лучшим растворителем люминофора оказалась 7N соляная кислота.

В качестве активатора в состав люминофора входит 2% Sb_2O_3 . В присутствии такого количества сурьмы медь в растворенном люминофоре определить невозможно, так как сурьма и медь восстанавливаются при одинаковых потенциалах. Попытка определить медь методом АПН с перенесением [1] не принесла желаемых результатов.

Во время электролиза вместе с медью восстанавливается сурьма. Сурьма плохо растворима в ртути [2], ее содержание в люминофоре на несколько порядков больше, чем меди. При восстановлении ионы сурьмы покрывают ртутный электрод пленкой, которая экранирует электрод и мешает анодному растворению меди. По указанным причинам возникла необходимость в отделении микроконцентраций меди от основной массы люминофора. По литературным данным [3], полное отделение меди в солянокислой среде можно достигнуть экстракцией ацетилацетоном. Проведены исследования по выяснению полноты экстрагирования меди ацетилацетоном в хлороформе при различных значениях pH раствора. Нужно значение pH раствора получают добавлением соответствующих количеств 1 M NH_4OH . В делительную воронку добавлялись раствор люминофора и известные количества 1 M NH_4OH . Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что наиболее полное извлечение меди (до 100%) ацетил-ацетоном в хлороформе наблюдается при значении pH 4—5. Следует отметить, что при растворении люминофора иногда остается небольшой нерастворимый осадок. Качественный анализ осадка показал наличие окислов сурьмы. Этот осадок составляет не более 5% исходной навески. Исследования показали, что определяемое содержание меди в люминофоре при проведении анализа в присутствии осадка и без осадка колеблется в пределах ошибок опыта (10—15%). При спектральном анализе осадка следов меди не было обнаружено.

Описание определения

В кварцевом стаканчике (проверенном на чистоту) емкостью 10 мл растворяют 0,35 г люминофора в 5 мл 7N HCl соляной кислоты. Раствор

выпаривается при температуре 180—200° в выпарительной камере [4]. После выпаривания осадок растворяют в 10 мл 0,5 NHCl и содер-

Таблица 1

Результаты исследований полноты отделения микроколичеств меди от люминофора Л-34 экстракцией ацетилацетоном в хлороформе при различных значениях рН. Условия опытов: навеска люминофора 0,35 г, чувствительность гальванометра $1 \cdot 10^{-8}\%$ а/мм, время электролиза 7 мин., $\varphi_{эл.} = -1$ в (нас. к. э.), $W = 333$ мв/мин, $V = 3$ мл

Значение рН раствора	Глубина зубца в холостой пробе, мм	Глубина зубца в пробе + добавка 0,15 мкг/мл Си	Глубина зубца в пробе + добавка Си 0,15 мкг/мл + +доб. 0,15 мкг/мл Си в электролизер	Процент извлечения меди
рН 1	нет зубца	нет зубца	нет зубца	0%
рН 2	3	5	16	13
рН 2	14	24	44	50
рН 3	13	27	46	68,5
3	14	28	48	70
рН 4-5	20	37	56	90
	20	37	56	90
	20	37	58	81

жимое стаканчика выливают в чистую делительную воронку. Стаканчик споласкивается 2 мл тридистиллата и раствор переносят в делительную воронку, рН раствора в воронке доводят 1 М NH₄OH до значения 4,5. К содержимому воронки добавляют 4 мл ацетилацетона в хлороформе (1:4) и экстрагируют в течение 3 минут, нижнюю фазу переводят в стаканчик. В воронку добавляют 2 мл хлороформа и экстрагируют в течение 3 минут, чтобы собрать оставшийся ацетилацетон. Органическую фазу выпаривают при 250°. Во избежание разложения солей меди при выпаривании к остатку добавляют 1 мл HBr и вновь выпаривают. После выпаривания в охлажденный стаканчик добавляют 2 мл 0,25 М NH₄-тартрата [5], стаканчик помещают в электролизер, проводят электролиз при потенциале — 1 в (нас. к. э.) и полярографирование.

Содержание примесей оценивается методом добавок. Чувствительность методики, оцененная по трехкратной дисперсии, составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Определение меди в хлорной кислоте

Была исследована возможность определения микроколичеств меди непосредственно в хлорной кислоте. Определить следы меди, используя в качестве электролита хлорную кислоту, не представляется возможным. Хлорная кислота является сильным окислителем и на поверхности ртутного электрода образуются окисные пленки ртути, которые сильно пассивируют электрод. Это приводит к большой невоспроизводимости результатов. По этим причинам для определения меди хлорную кислоту необходимо удалять выпариванием. Исследования показали, что при выпаривании при температурах выше 250—270° наблюдается потеря микропримесей. При дальнейших исследованиях выпаривание проводили при температурах 250—270°. Для переведения окислов меди, которые могут образоваться при выпаривании хлорной кислоты, в соль к остатку добавляется 1 мл HBr и выпаривание повторяется.

После выпаривания в стаканчик приливают 2 мл 0,25 М NH₄-тар-
трата и раствор полярографируют.

Изучена возможность потерь микроколичеств меди при выпарива-
нии хлорной кислоты при заданном температурном режиме. Перед вы-
париванием в стаканчик с хлорной кислотой делалась добавка меди,
холостым опытом служила проба без добавки меди. Содержание меди
определяли методом стандартных добавок.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Исследование потерь микроколичеств меди при выпаривании хлорной кислоты.
Условия опытов: время электролиза 10 мин, потенциал электролиза — 1 в (нас. к. э.),
чувствительность гальванометра $4 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$, радиус ртутной капли — 0,04 см,
объем фона — 2 мл

	Взято $\text{мкг } 10^{-2}$ меди	Найдено $\text{мкг } 10^{-2}$ меди	% определения меди
1	1,92	1,8	98
2	1,92	2	100
3	1,92	1,65	86
4	1,92	1,8	95
5	1,92	2	100
6	1,92	1,76	93
7	1,92	2	100
8	1,92	1,94	100
9	1,92	1,88	99
10	1,92	1,89	99
11	1,92	1,9	100

Таблица 3

Результаты анализа хлорной кислоты на содержание меди.
Условия опытов: $\varphi_{\text{эл}} = -1 \text{ в}$ (нас. к. э.), время электролиза — 10 мин, $S = 4 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$
 $R = 0,04 \text{ см}$, $Y = 2 \text{ мл}$.

№ пп	Содержание меди $x \cdot 10^{+7} \% \text{ в}$ хлорной кислоте	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
1	6	-0,6	-0,36
2	6,5	-1,1	1,21
3	6,5	-1,1	1,21
4	5	0,4	0,16
5	5,1	0,3	0,09
6	5,8	-0,4	0,16
7	5,5	-0,1	0,01
8	5,4	0	0
9	4,9	0,5	0,25
10	4,6	0,8	0,64
11	4,5	0,9	0,81
12	5,4	0	0
65,2			4,8

Из таблицы 2 видно, что потери микроколичеств меди не превышают 15%, что является допустимым при определении микроколичеств. Предлагается методика определения меди в хлорной кислоте высокой чистоты. 10 мл хлорной кислоты заливается в кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту. При 250—270° кислота выпаривается в выпарительной камере. Выпаривание проводится досуха в течение часа. К остатку после выпаривания добавляется 1 мл НВг и раствор вновь выпаривается досуха. К остатку после выпаривания приливают 2 мл 0,25 М NH₄-тартрата, стаканчик вставляется в электролизер, в течение 10 минут проводится электролиз при потенциале — 1 в (нас. к. э.) при непрерывном пропускании азота и полярографирование.

По разработанной методике были проведены анализы одного из заводских образцов хлорной кислоты. Результаты анализа и их статистическая обработка приведены в табл. 3.

$$\text{Средняя арифметическая } \frac{62,5}{12} = 5,4.$$

Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения:

$$\frac{4,8}{12} = 0,4.$$

Наиболее возможная ошибка: $\Delta = 3\sigma = 0,4 \cdot 3 = 1,2$.

Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,4}{12} = 0,11,$$

$$\chi_{\text{ист}} = (5,4 \pm 0,11) \cdot 10^{-7} \%.$$

Чувствительность методики определения меди в хлорной кислоте составляет $1 \cdot 10^{-7} \%$.

Выводы

1. Разработана методика определения меди в люминофоре Л-34. Чувствительность методики $1 \cdot 10^{-5} \%$.

2. Разработана методика определения меди в хлорной кислоте высокой чистоты. Чувствительность методики $1 \cdot 10^{-7} \%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Каплин, М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, Изд. ИРЕА, Москва, 1963, 92.
2. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Определение растворимости сурьмы в ртути методом АПН, ЖАХ, 1965 (в печати).
3. Дж. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Научно-технич. изд., Л., 1960.
4. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. С. Смородинов, В. М. Пичугина. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, 5—6, изд. ИРЕА, Москва, 1963, 92.
5. Л. Г. Балецкая, М. С. Захаров, Х. А. Лельчук, В. М. Пичугина. Определение микроконцентрации меди в материалах, применяемых в производстве люминофоров. Изв. ТПИ, 1965 г. (в печати).