

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БОРА В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. А. ИВАШИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В литературе нет описания методов определения микроколичеств бора в олове высокой чистоты. Для люминесцентного определения следов бора в других объектах [1—4] используется свойство спиртового раствора бензоина давать с бором в слабощелочной среде комплексное соединение, флуоресцирующее ярко-голубым светом при действии на раствор ультрафиолетовым или фиолетовым светом.

Этот метод был подробно изучен Уайтом с сотрудниками [2, 3] и позднее усовершенствован Щербовым, Коржевой и Пономаренко [4], применившими его для определения бора в некоторых видах минерального сырья.

Бензоин, как реактив для люминесцентного определения микроколичеств бора, выгодно отличается от первоначально предложенного для этой цели ализарина [5, 6], позже хинализарина [7], 1-амино-4-оксиантрахинона [8] и резацетофена [9]. В отличие от бензоина, образующего с бором флуоресцирующий комплекс в слабощелочном спиртовом растворе все вышеперечисленные реактивы образуют соответствующие флуоресцирующие соединения с ним в концентрированных серноокислых и фосфорноокислых растворах, что менее удобно для практического использования этих реакций.

Отношение бора к бензоину в флуоресцирующем комплексе 1:1. Интенсивность флуоресценции комплекса зависит от рН среды, от количества добавленного бензоина и от содержания спирта в растворе. Наибольшая яркость свечения наблюдается в 95% растворе этилового спирта при рН 12,8. Для поддержания рН раствора и повышения устойчивости комплекса используется глициновый буфер [10—12].

На интенсивность свечения бор-бензоинового комплекса влияет ряд факторов, связанных с фотохимическими изменениями как комплекса; так и избыточного, не связанного в комплекс, бензоина [2, 13]. В связи с этим в методике люминесцентного определения микроколичеств бора в олове высокой чистоты, разработанной нами, до момента измерения интенсивности комплекса анализируемый раствор защищают от попадания ультрафиолетовых лучей, при подготовке всех сравниваемых растворов строго соблюдается постоянство всех условий, определение бора выполняется методом добавок.

Высокая степень селективности реакции бора с бензоином доказана Уайтом, Щербовым и сотрудниками [2—4]. Кроме бора флуоресци-

рующие соединения с бензоином образуют лишь бериллий и германий, а в присутствии магния и кремнезема — сурьма и цинк. Однако некоторые элементы в той или иной мере тушат флуоресценцию комплекса и должны поэтому быть удалены из анализируемого раствора. К таким элементам относятся алюминий, железо, марганец, ванадий и хром.

Бор — бензоиновый комплекс обладает наибольшей устойчивостью при рН 12,8. В этих условиях определению бора мешает также олово.

Для отделения бора от элементов, мешающих его определению, широко используется метод отгонки бора в виде борнометилового эфира. Однако этот метод длителен, требует специальной кварцевой аппаратуры и сравнительно большого расхода метилового спирта. Кроме этого, в условиях отделения микроколичеств бора точность метода невелика.

Испробовав различные способы маскировки и удаления олова и микропримесей тяжелых металлов в нем, мы остановились на удалении их в виде сульфидов сероводородом. Для очистки сероводорода от возможных примесей бора пропускали его через промывную склянку с 0,01% раствором маннита.

В ходе исследования изучено влияние рН раствора, концентраций бензоина и спирта, времени выдерживания комплекса перед измерением интенсивности флуоресценции и способ окончания определения на точность, воспроизводимость и чувствительность определения микроколичеств бора этим методом.

Вода используется дважды перегнанная в кварцевом аппарате, соляная кислота изопиестическая, перекись водорода х.ч. 30% раствор, этиловый спирт очищается перегонкой, едкий натр х.ч., маннит ч. д. а., натрий хлористый х.ч., глицин ч. д. а. Выпаривание проводилось под сушильной электролампой в шкафчике из оргстекла.

Глициновый буферный раствор с рН 12,8 получают смешением в строго определенных объемах раствора глицина и хлористого натрия с децинормальным раствором едкого натра. Первый раствор готовят растворением 0,75 г глицина и 0,60 г хлористого натрия в 100 мл бидистиллята, второй раствор — растворением 2 г едкого натра в 500 мл бидистиллята. Для получения глицинового буфера с рН 12,8 пипеткой отбирают 25 мл первого раствора, переносят их в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают до метки второго раствора и тщательно перемешивают.

Глициновый буфер хранят в полиэтиленовом сосуде. Раствор сохраняется без заметных изменений не больше 14 дней.

Стандартный раствор бора с содержанием 1000 мкг бора в 1 мл готовят растворением 0,5715 г борной кислоты х.ч. в 100 мл бидистиллята. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг бора в 1 мл готовят в день его применения соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора бидистиллятом.

Ход анализа

К навеске олова высокой чистоты в пределах 0,5 г в кварцевом стакане емкостью 100—120 мл прибавляют 5 мл изопиестической соляной кислоты и по каплям на холоду при перемешивании 30% раствор перекиси водорода. После полного растворения навески прибавляют 30 мл бидистиллята и в течение 30 минут пропускают умеренный ток сероводорода из аппарата Киппа. Для очистки сероводорода от возможных следов бора после аппарата Киппа ставят промывную склянку с 0,01% раствором маннита. Затем осадок отстаивается 10—15 ми-

нут и раствор фильтруют через фильтр с синей лентой в платиновую чашку, осадок промывают несколько раз декантацией, переносят на фильтр и промывают еще 2—3 раза бидистиллятом.

Фильтрат и промывание воды нейтрализуют 10 *N* NaOH до pH 5,6—6,0 и выпаривают под лампой в шкафчике из оргстекла при 95—90° почти досуха. Остаток растворяют в 8 мл воды, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют до метки этилового спирта и тщательно перемешивают.

После прибавления спирта из раствора выпадает белый осадок солей. Его отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4.

Определение бора заканчивается методом добавок. В связи с этим отбирают из отфильтрованного раствора 4 аликвота по 5 мл каждый и переносят их в мерные колбочки емкостью 25 мл. К трем из них добавляют разные по величине добавки бора (от 0,5 до 2 мкг). Затем в каждую колбочку добавляют по 1 мл глицинового буфера, 10 мл спирта, 3 мл 0,5% спиртового раствора бензоина, доводят спиртом до метки и тщательно перемешивают.

Одновременно готовят нулевой раствор, к которому прибавляют все перечисленные реактивы в тех же количествах и в той же последовательности, что и в анализируемый раствор.

Интенсивность флуоресценции всех пяти растворов измеряют через 20 минут в 20 мм кюветах при длине волны 420 мк, ширине входной щели монохроматора 1,15 мм, выходной щели 0,8 мм и напряжении на фотоумножителе 1500 в. Стабильность работы люминесцентной установки каждый раз проверяют и регулируют с помощью стандартного раствора бисульфата хинина.

Измерение интенсивности флуоресценции нужно проводить при минимальной экспозиции растворов под ультрафиолетовым светом, так как под действием ультрафиолетовых лучей интенсивность флуоресценции комплекса постепенно снижается. В связи с этим до момента измерения кювету следует закрывать сверху пластинками из жести или другого материала, не пропускающего ультрафиолетовых и фиолетовых лучей.

Для повышения чувствительности рекомендуется измерение интенсивности флуоресценции проводить с использованием зеркала для экранирования свечения от нерабочих стенок кюветы.

Содержание бора в аликвоте в мкг вычисляют по формуле:

$$B_6 = \frac{D_6 (I_a - I_0)}{I_{a+d} - I_a}$$

где B_6 — вес бора в аликвоте (5 мл) в мкг;

D_6 — вес добавленного бора в мкг; I_a — показание микроамперметра при измерении интенсивности свечения аликвота анализируемой пробы; I_{a+d} — показание микроамперметра при измерении интенсивности свечения аликвота анализируемой пробы с данной добавкой бора; I_0 — показание микроамперметра при измерении интенсивности свечения нулевого раствора.

Из 3 значений B_6 , получаемых по этой формуле с учетом каждой добавки бора, берут среднюю арифметическую величину и вычисляют процент бора в анализируемом олове по формуле:

$$\%B = \frac{B_6 \cdot V_n \cdot 10^{-4}}{V_a \cdot H}$$

где B_6 — вес бора в мкг в аликвотной части раствора;

V_n — объем раствора, в котором растворена навеска олова, мл;

V_a — объем аликвота в мл; H — навеска олова в г.

Таблица 1
Проверка точности определения бора на стандартных растворах, проведенных через все стадии анализа

Взято бора, мг	Найдено бора, мг	Абсолютная ошибка, мг	Относительная ошибка в %
0,25	0,20	-0,05	-20,0
0,25	0,28	+0,03	+12,0
0,50	0,525	+0,025	+4,7
0,50	0,46	-0,04	-8,0
1,00	1,00	0	0
3,00	3,30	+0,30	+10,0

Таблица 2
Проверка точности определения бора методом добавок

Содержание бора в навеске, мг	Добавлено бора, мг	Найдено бора, мг	Относительная ошибка в %
1,22	0,50	2,0	+16,3
	0,50	1,8	+4,65
	1,00	2,1	-5,40
	2,00	3,16	-1,86
	5,00	6,35	+2,10
	10,00	12,00	+6,90

Таблица 3
Результаты параллельных определений бора в двух образцах олова высокой частоты

№ образцов	Найдено бора, %	Среднее значение, %	Отклонение от среднего, %
24	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-5}$	$+2 \cdot 10^{-7}$
	$4,45 \cdot 10^{-5}$		$+7 \cdot 10^{-7}$
	$5,10 \cdot 10^{-5}$		$+7,2 \cdot 10^{-6}$
	$3,16 \cdot 10^{-5}$		$-1,22 \cdot 10^{-5}$
	$4,82 \cdot 10^{-5}$		$+4,4 \cdot 10^{-6}$
29	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$-7,1 \cdot 10^{-6}$
	$2,44 \cdot 10^{-4}$		$-1,1 \cdot 10^{-7}$
	$2,62 \cdot 10^{-4}$		$+1,7 \cdot 10^{-6}$
	$2,44 \cdot 10^{-4}$		$-1 \cdot 10^{-7}$
	$3,00 \cdot 10^{-4}$		$+5,5 \cdot 10^{-6}$

Для вычисления процентного содержания бора в анализируемом олове можно вместо двух вышеприведенных формул пользоваться следующей общей формулой, учитывающей, что объем аликвота 5 мл, а объем раствора, в котором растворена вся навеска, равен 25 мл.

$$\%B = \frac{D_b (I_a - I_0)}{H(I_{a+d} - I_a) \cdot 2000}.$$

Точность разработанной методики проверена на стандартных растворах бора, проведенных через все стадии анализа (табл. 1) и методом добавок (табл. 2). Результаты параллельных определений бора в образце олова высокой чистоты приведены в табл. 3.

Люминесцентная установка состоит из ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, светофильтра УФС-6, универсального монохроматора УМ-2, фотоумножителя ФЭУ-10М, высоковольтного стабилизатора ВС-22 и милливольтмикроамперметра М198/2.

Выводы

Разработана методика люминесцентного определения бора в олове высокой чистоты бензоином. Чувствительность метода $5 \cdot 10^{-5} \%$. Относительная ошибка определения не превышает 20%. Продолжительность анализа 5 часов. Навеска олова в пределах 0,5 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Radley, *Analyst* 63, 266, 1938.
2. Ch. E. White, A. Weissler, *Busher. Anal. Chem.* 19, 802, 1947.
3. Ch. E. White, D. E. Hoffman, *Anal. Chem.* 29, 1105, 1957.
4. Д. П. Щербов, Р. Н. Коржева, А. И. Пономаренко. Методы люминесцентного анализа, материалы 8 Совещания по люминесценции, изд. АН БССР, Минск, стр. 37, 1960.
5. P. W. Dankwort, I. Eisenbrand. *Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht*, Leipzig, 1956.
6. L. Szablledy, St. Tanay. *Z. Anal. Chem.*, 107, 26, 1956.
7. L. Rosenthaler, *Mikochim.*, 23, 191, 1937.
8. I. A. Radley, *Analyst.*, 69, 47, 1944.
9. Brozozowski, Janowski. *Z. Anal. Chem.*, 171, 49, 1959.
10. Q. Elliot, I. A. Radley, *Analyst*, 80, 1018, 62—69, 1961.
11. Д. Д. Щербов, Р. Н. Плотникова. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 4, изд. ИРЕА, М., стр. 65, 1962.
12. Г. И. Кучмистая. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 4, изд. ИРЕА, М., стр. 69, 1962.
13. Е. А. Божевольнов. Труды ИРЕА, вып. 22. Госхимиздат. стр. 60, 1958.