

**ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА
В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ В ВИДЕ
ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ**

В. Б. СОКОЛОВИЧ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, О. А. ДРЕЛИНА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Фотометрическое определение фосфора основано главным образом на колориметрировании желтой фосфорномолибденовой или фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислот, а также синих продуктов их восстановления, так называемых церулиокислот и синей. Строение этих соединений недостаточно выяснено. Некоторые авторы [1] указывают, что церулиокислоты и сини представляют собой комплексные сочетания кислородных соединений шестивалентного молибдена и молибдена низших степеней окисления с фосфорной кислотой. Состав их не постоянен, окраска не устойчива. В молекулах сини соотношение M_o^{VI} и M_o^V более постоянно, чем в молекулах церулиокислот, что обуславливает большую глубину и прочность окраски сини.

Растворы сини характеризуются максимумом поглощения при 650—700 мкм, растворы «синего гетерополисоединения» (церулиокислоты) — при 820—830 мкм [2].

Большая чувствительность определения фосфора достигается при колориметрировании синих соединений, особенно с применением экстракции.

По поводу условий получения фосфорномолибденовой гетерополикислоты в литературе приводятся различные и противоречивые данные. Рекомендуется избыток молибдена с соотношением молибдена и фосфора от 16 : 1 до 250 : 1, кислотность от 0,2 до 0,8 *N*. Указывается на необходимость отсутствия ионов олова, арсената, нитрата, больших количеств трехвалентного железа и вольфрамата.

В качестве восстановителей гетерополикислот до синей рекомендуется хлористое олово [4, 5], сернокислый гидразин, аскорбиновая кислота, гидрохинон и многие другие.

В качестве экстрагентов гетерополикислот и синей чаще всего используются диэтиловый эфир [6, 7], изоамиловый спирт, бутанол, смесь бутилацетата с этилацетатом и прочие.

В предварительных исследованиях нами был выяснен способ разложения навески олова с практически полным удалением олова при сохранении фосфора в твердом остатке, подобран экстрагент и восстановитель.

В качестве экстрагента выбран диэтиловый эфир, наилучшим восстановителем фосфорномолибденовой гетерополикислоты до сини в эфирной среде оказалось хлористое олово.

Было установлено, что на протекание процесса восстановления, оптическую плотность получающейся сини, устойчивость окраски сини большое влияние оказывает способ приготовления раствора хлористого олова, так как от него зависит кислотность среды.

Наиболее устойчивый синий продукт восстановления фосфорномолибденовой гетерополиокислоты с наибольшим значением оптической плотности получался при использовании свежеприготовленного 0,2%-ного раствора хлористого олова в соляной изопиестической кислоте (1:1).

Окраска сини развивалась почти мгновенно и сохранялась без существенных изменений около суток.

Было также выяснено, что в условиях принятой нами методики содержание пентавалентного мышьяка с соотношением As:P, равным 1:1 и меньшим, не влияет на результат определения. При большем содержании мышьяка плотность колориметрируемой сини увеличивается. Содержание кремния даже при соотношении Si:P, равном 1000:1, не изменяет оптической плотности колориметрируемой сини.

С учетом литературных данных и результатов наших предварительных исследований был разработан метод определения следов фосфора в олове высокой чистоты.

Метод основан на разложении навески олова соляной кислотой, бромом и бромистоводородной кислотой с трехкратным выпариванием при температуре 80—90°C (что сопровождается практически полным удалением олова, мышьяка и переводением кремния в малоактивную форму двуокиси кремния), растворении твердого остатка в малом объеме соляной кислоты (1:3), получении путем нагревания с молибдатом аммония при pH 1,7—1,9 фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, которая экстрагируется диэтиловым эфиром и в экстрагенте восстанавливается хлористым оловом до молибденовой сини. Синь колориметрируется на фотоколориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 в кюветах 5 см при красном светофильтре № 8 с максимумом пропускания 656 мкм. Раствором сравнения может служить или чистый эфир или эфир, содержащий все реактивы и 5 мкг фосфора. Разложение навески и удаление олова длится 2—2,5 часа, фотометрическое окончание около 1 часа. Относительная ошибка определения около 10%. Чувствительность — 0,1 мкг или в пересчете на граммовую навеску — 1—10⁻⁵ %.

При выполнении анализов использовались дважды перегнанная вода и реактивы х. ч. и ч. д. а., которые дополнительно очищались перекристаллизацией или перегонкой [11]. Эфир очищался от перекисей и перегонялся. Соляная кислота — изопиестическая. Стандартные растворы фосфора готовились из гидроортофосфата натрия, в котором предварительно весовым путем устанавливалось процентное содержание фосфора [8]. Исходный стандартный раствор Na₂HPO₄:

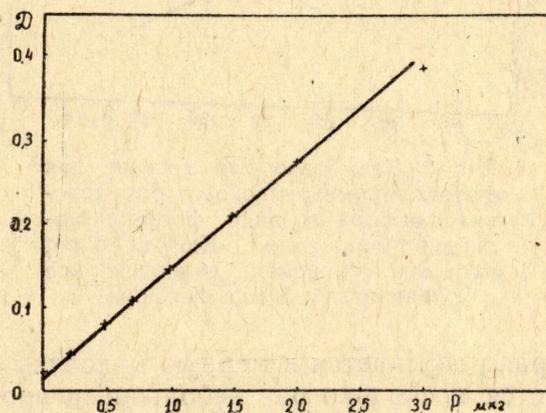


Рис. 1. Калибровочный график для фотоколориметрического определения фосфора в виде фосфорномолибденовой сини. Кювета 5 см, раствор сравнения — эфир.

$12\text{H}_2\text{O}$ содержал 1000 мкг фосфора в 1 мл. Титр его после приготовления проверялся весовым путем.

Стандартные растворы с содержанием 1 и 0,1 мкг фосфора в 1 мл готовились разбавлением исходного стандартного раствора непосредственно перед употреблением.

Растворы реактивов хранились в полиэтиленовых или кварцевых склянках.

Посуда при выполнении анализа использовалась главным образом кварцевая, которая перед употреблением мылась хромовой смесью, пропаривалась, прополаскивалась дистиллятом и бидистиллятом.

Построение калибровочных графиков

Из исходного стандартного раствора фосфора, с содержанием 1000 мкг фосфора в 1 мл, готовится раствор, содержащий 1 мкг в 1 мл. Разбавление ведется бидистиллятом. Калибровочный график строится для количеств от 0 мкг до 3 мкг фосфора.

Для построения калибровочного графика в ряд кварцевых стаканчиков вносится по 20 мл бидистиллята, 0,22 мл соляной кислоты (1:3), требуемый объем стандартного раствора фосфора и 1,25 мл 10%-ного водного раствора молибдата аммония.

Содержимое каждого стаканчика подогревается до начала кипения, охлаждается и переводится в делительную воронку, куда добавляется

2,5 мл изопиестической HCl , 8,5 мл диэтилового эфира, которым при энергичном встряхивании воронки в течение 1,5—2 минут экстрагируется фосфорномолибденовая гетерополикислота.

После разделения слоев небольшими порциями кислотного слоя дважды ополаскивается стаканчик, промывные воды сливаются обратно в воронку. После повторного встряхивания и отстаивания кислотный слой сливается, а эфирный дважды промывается соляной кислотой (1:9) порциями по 2,5 мл.

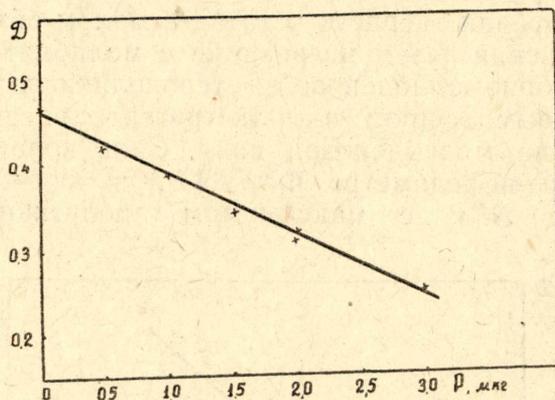


Рис. 2 Калибровочный график для фотоколориметрического определения фосфора в виде фосфорномолибденовой сини. Кювета 5 см, раствор сравнения содержит все реактивы и 5 мкг фосфора.

Промытый эфирный экстракт спускается в мерную колбочку емкостью 25 мл, воронка промывается несколько раз небольшими порциями эфира, который присоединяется к основному экстракту.

Для восстановления фосфорномолибденовой гетерополикислоты до сини в каждую мерную колбочку к эфирному экстракту прибавляется по 0,2 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора хлористого олова в изопиестической соляной кислоте (1:1). Содержимое колбочки доводится эфиром до метки, взбалтывается и через 3—5 минут колориметрируется на фотоколориметре-нефелометре ФЭКН-57 в кюветах 5 см при красном светофильтре № 8 с максимумом пропускания при 656 мкм.

Раствором сравнения может служить или чистый диэтиловый эфир, или эфир, содержащий все реактивы и 5 мкг фосфора.

При работе по второму варианту показания оптических плотностей

отсчитываются на более точном участке шкалы, что способствует повышению точности определения.

При построении калибровочных графиков на горизонтальной оси откладывается содержание фосфора, на вертикальной — оптические плотности растворов сини.

В табл. 1 и на графике 1 приводятся полученные нами данные для двузамещенного фосфорнокислого натрия х. ч. при использовании в ка-

Таблица 1

Зависимость оптической плотности от концентрации фосфора.
Раствор сравнения — диэтиловый эфир

Содержание фосфора, мкг	0,0	0,2	0,5	0,7	1,0	2,0	3,0
Оптическая плотность	0,017	0,045	0,082	0,104	0,143	0,272	0,384

честве раствора сравнения этилового эфира, в табл. 2 и на графике 2 — при использовании в качестве раствора сравнения эфира, содержащего все реактивы и 5 мкг фосфора.

Таблица 2

Зависимость относительной оптической плотности от концентрации фосфора. Раствор сравнения — эфир, содержащий 5 мкг фосфора и все реактивы

Содержание фосфора, мкг	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Относительная оптическая плотность	0,454	0,418	0,388	0,346	0,320	0,248

Ход анализа олова высокой чистоты

Подготовка проб олова к анализу проводится, как указывалось нами ранее [9].

Для выполнения анализа к навеске олова ~ 1 г в кварцевой чашечке диаметром 5—6 см, высотой 2,5—3,0 см покрытой часовым стеклом и погруженной наполовину в холодную воду, добавляется 2 мл концентрированной соляной кислоты, 1,5 мл брома [10] и 2,5 мл брома бромистоводородной кислоты. После прекращения бурной реакции стекло снимается, обмывается, и стаканчик помещается под лампу на столик, покрытый тефлоном для дальнейшего разложения навески и удаления олова и мышьяка.

Сначала выпаривание проводится при температуре 80—90°C до чуть влажного остатка. Затем содержимое чашечки смачивается 1 мл соляной кислоты (1 : 1) и 1 мл бромистоводородной кислоты и выпаривается досуха в тех же условиях. После чего выпаривание досуха повторяется еще раз с 0,5 мл соляной кислоты (1 : 1).

К сухому остатку прибавляется 0,22 мл соляной кислоты (1 : 3), 20 мл бидистиллята и 1,25 мл 10% водного раствора молибдата аммония. рН смеси устанавливается 1,7—1,9.

Содержимое чашечки подогревается до начала кипения, охлаждается и переводится в делительную воронку, куда добавляется 2,5 мл 10_N изопиестической соляной кислоты и 8,5 мл диэтилового эфира. Образовавшаяся при нагревании с молибдатом аммония фосфорномо-

либденовая гетерополикислота экстрагируется эфиром при энергичном встряхивании делительной воронки в течение 1,5—2 минут. После полного разделения слоев небольшими порциями кислотного слоя дважды ополаскивается чашечка. Раствор после ополаскивания снова сливается в делительную воронку. После повторного встряхивания и разделения слоев кислотный слой спускается на выброс, а эфирный слой дважды промывается соляной кислотой (1 : 9) порциями по 2,5 мл.

Таблица 3

Проверка точности определения фосфора в виде фосфорномолибденовой сини на стандартных растворах

Взято фосфора, мг	Найдено фосфора, мг	Абсолютная ошибка, мг	Относительная ошибка, %
2	1,85	-0,15	-7,5
2	1,87	-0,13	-6,5
2	1,93	-0,07	-3,5
1	0,91	-0,09	-9,0
1	0,925	-0,075	-7,5
2	1,99	-0,01	-0,5
1	0,975	-0,025	-2,5
2	2,37	+0,37	+18,5
2	2,04	+0,04	+2,0
2	1,70	-0,30	-15,0
2	1,97	-0,03	-1,5

Промытый эфирный экстракт спускается в мерную колбочку емкостью 25 мл, делительная воронка дважды ополаскивается эфиром, который сливается в ту же колбочку.

Таблица 4

Результаты параллельных определений фосфора в образце олова высокой чистоты

Найдено фосфора, %	Среднее значение, %	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$-0,12 \cdot 10^{-5}$	-6,25
$2,0 \cdot 10^{-5}$		$+0,08 \cdot 10^{-5}$	+4,14
$1,8 \cdot 10^{-5}$		$-0,08 \cdot 10^{-5}$	-4,14
$2,2 \cdot 10^{-5}$		$+0,28 \cdot 10^{-5}$	+14,58
$1,9 \cdot 10^{-5}$		$-0,02 \cdot 10^{-5}$	-1,03
$2,0 \cdot 10^{-5}$		$+0,08 \cdot 10^{-5}$	+4,14
$1,75 \cdot 10^{-5}$		$-0,17 \cdot 10^{-5}$	-8,85

К эфирному экстракту прибавляется 0,2 мл 2%-ного свежеприготовленного раствора хлористого олова. Содержимое колбочки доводится эфиром до метки и тщательно взбалтывается. Получающаяся почти мгновенно фосфорномолибденовая синь через 3—5 минут колориметри-

руется на ФЭК-Н-57 в кюветах 5 см при красном светофилтре № 8 с максимумом пропускания 656 мкм. Раствором сравнения может служить либо чистый диэтиловый эфир, либо эфир, содержащий все реактивы и 5 мкг фосфора.

Холостая проба проводится через все стадии разложения навески и фотометрируется в аналогичных условиях.

Точность разработанной методики нами проверялась на чистых солях фосфора, проведенных через все стадии обработки навески олова, методом добавок и параллельными определениями фосфора в образцах олова высокой чистоты. Некоторые из полученных данных приводятся в табл. 3 и 4.

Выводы

Разработана методика определения следов фосфора в олове высокой чистоты в виде фосфорномолибденовой сини с чувствительностью $1 \cdot 10^{-5}\%$. Относительная ошибка $\pm 10\%$. Затрата времени на определение 3—3,5 часа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Алексеев. Количественное разделение и определение анионов фосфорной, мышьяковой и кремниевой кислот посредством избирательного извлечения. Зав. лабор., 11, 122, 2—3, 1945.
2. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Сб. под ред. Бусева А. И., М., Изд. иностр. лит. 12, 1963.
3. А. К. Бабко, С. С. Шановская. Применение фосфорномолибденового и кремнемолибденового комплексов для колориметрического определения фосфора и кремния. Зав. лабор., 18, 1417, 12, 1952.
4. S. P. Raichoudhuri. К колориметрическому определению фосфора. I. and Proc. Inst. Chemists, 32, 123, 3, 1960.
5. W. S. Clabauqh, A. Jackson. Разделение и определение фосфата, силиката и арсената. I. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 201, 5, 1959.
6. M. Logan. Новый метод разделения малых количеств фосфата, силиката и арсената. Chem. Rundschau, 12, 479, 18, 1959.
7. В. М. Пешкова, М. И. Громова. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. М., Изд. Мос. ун-та, 148, 1961.
8. Анализ минерального сырья. Сб. под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. Л., Госхимиздат, 239, 1956.
9. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколович, О. А. Дрелина. Фотоколориметрический метод определения следов алюминия в олове высокой чистоты с эриохромцианином. Изв. ТПИ, 128, 111, 1964.
10. А. А. Фёдоров, Ф. В. Линкова. Определение микроколичеств алюминия и фосфора в металлическом хrome. Зав. лаборатория. 26, 535, 5, 1960.
11. Ю. Л. Лельчук, В. Б. Соколович, Г. А. Деткова. Косвенный экстракционно-колориметрический метод определения микроколичеств фосфора в олове высокой чистоты. Изв. ТПИ, 148, 144, 1966.