

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТИТАНА В ЛЮМИНОФОРЕ Л-34

Ю. А. КАРБАИНОВ, Н. К. ТРОЦЕНКО, С. Н. ВОЮШ

(Представлена научно-методическим семинаром неорган. кафедр ХТФ)

По заданию завода необходимо было разработать методику по определению титана в люминофоре Л-34 с чувствительностью 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Данная задача является достаточно трудоемкой, во-первых, потому, что сам люминофор Л-34 является тяжелым объектом для анализа из-за его ограниченной растворимости в большинстве широко используемых растворителей. Во-вторых, стандартный раствор титана готовится, как правило, из двуокиси титана TiO_2 , и здесь неизбежна операция сплавления TiO_2 с соответствующим реактивом, что усложняет и удлиняет анализ.

В литературе описан сравнительно небольшой ряд электролитов, который может быть использован в качестве фоновых растворов при полярографическом определении титана в различных объектах. Так, в последнее время широкое применение при определении больших количеств титана (до 1%) нашли лишь пиррофосфорнокислые растворы [1—5]. Правда, известны и другие смеси, такие, например, как 0,1 М $KCNS$ в 0,25 М H_2SO_4 [6], 2 М H_3PO_4 [7], 2 М CH_3COONa + 0,1 М трилон Б [8], 0,2 М лимонная кислота + 0,1 М $KCNS$ [8], однако они используются реже.

Для определения же микроколичеств титана наиболее подходящими фоновыми растворами показали себя растворы щавелевой кислоты в серной при различной концентрации того и другого компонентов, например, 0,2 М $H_2C_2O_4$ в 0,5 М H_2SO_4 ; 0,1 М $H_2C_2O_4$ в 1 М H_2SO_4 [9]. В нашей работе в качестве фонового раствора использовалась смесь 0,2 М $H_2C_2O_4$ в 0,25 М H_2SO_4 . Данная смесь использовалась потому, что здесь были получены устойчивые и хорошо воспроизводимые результаты по титану.

Для отделения титана от сопутствующих ему примесей (Mn, Fe, Cu и др.) могут быть использованы два пути: экстракция и осаждение титана в виде малорастворимого соединения, например, гидроокиси.

В наших исследованиях подробно изучены обе эти возможности и на основании проведенных исследовательских работ предлагаются две методики определения микроколичеств титана в люминофоре Л-34.

1. Методика экстракционно-полярографического определения микроколичеств титана в люминофоре Л-34 основана на отделении титана от основы экстракцией его хлороформом в виде комплекса с оксихинолином с последующим полярографированием после разрушения комплекса на оксалатном фоне.

2. Ускоренная методика определения следов титана в люминофоре Л-34, основанная на предварительном отделении титана от основы в виде гидроокиси, растворении полученного осадка и обработке раствором 20%-ным солянокислым гидразином при нагревании (для восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}) с последующим полярографированием на оксалатном фоне.

Экстракционно-полярографический метод определения микроколичеств титана в люминофоре Л-34

Для выполнения анализов проб люминофора Л-34 этим методом использовались следующие реактивы: соляная кислота, квалификации х. ч. (уд. в. 1,184). Орто-оксихинолин квалификации ч. дополнительно очищался двухкратной перекристаллизацией из кипящего водного раствора (бидистиллята). После охлаждения оксихинолин выпадал в осадок, который отфильтровывался и тщательно просушивался; используемый в опытах хлороформ подвергался двухкратной фракционированной перегонке над $CaCO_3$. Опыт показал, что процент извлечения титана хлороформом в сильной мере зависит от чистоты последнего, от наличия в нем побочных продуктов. Щавелевая кислота использовалась квалификации х. ч. Серная кислота х. ч. дальнейшей очистке не подвергалась.

Ход анализа

0,3 г люминофора Л-34 растворяется в 3 мл концентрированной HCl ($d=1,184$). Нерастворившийся остаток отфильтровывается, озоляется, после чего к нему прибавляется минимальное количество сухого надсернистого калия и остаток сплавляется при сильном прокаливании его в пламени газовой горелки в течение 3—5 мин. Содержимое тигля охлаждается, растворяется в 1—2 мл конц. HCl и смешивается с исходным анализируемым раствором. После растворения навески к раствору прибавляется 5 мл 0,02 М раствора трилона Б, и смесь нейтрализуется концентрированным $NaOH$ до pH 5, после чего осадок отфильтровывается, промывается 2—3 раза бидистиллятом и отбрасывается. Фильтрат переносится в мерную колбу на 100 мл, с помощью раствора $NaOH$ pH смеси доводится до значения 8—9, после чего доводится водой до метки. Содержимое переносится в делительную воронку емкостью ≈ 200 мл и экстрагируется 10 мл 1%-ного раствора оксихинолина в хлороформе дважды по 2 минуты каждый раз. По окончании экстракции хлороформенный слой отделяется, переносится в платиновую или кварцевую чашку и в присутствии 0,1—0,15 г щавелевой кислоты осторожно упаривается до сухого остатка, который затем слегка озоляется (щавелевая кислота здесь используется для предотвращения солетучивания титана). К остатку после озоления добавляется минимальное количество сухой Na_2CO_3 и сильно прокаливается в пламени газовой горелки. Охлаждается, растворяется в 5 мл 0,2 М $H_2C_2O_4 + 0,25$ М H_2SO_4 и полярографируется в интервале потенциалов — 0,2—0,7 в. Фоновый раствор перед анализом очищается от кислорода продувкой его азотом в течение 10—15 мин. Общая продолжительность анализа (две параллельные и одна холостая пробы) 4—5 часов. Содержание титана определяется методом добавок стандартного раствора. Чувствительность методики $5 \cdot 10^{-4}\%$, относительная ошибка не более 10—15%.

По данной методике проведены анализы заводских проб люминофора Л-34. Результаты анализов и их статистическая обработка приведены в первой строке табл. 1, там же показаны условия полярографирования.

Таблица 1

Результаты статистической обработки данных полярографического анализа
проб люминофора Л-34 на содержание титана

№ п.п.	Измеряемая величина	Число измерений n	Средняя арифметическая величина, %	Ошибка средней арифметической, $S_{\bar{x}}$	Уровень надежности, P	Параметр, τ_p	Точность средней, ϵ	Относит. ош. (точность опыта), %
1 ¹	%-ное содержание титана в люминофоре Л-34	16	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,043$	0,05	2,131	$\pm 0,092$	3,2
2 ²	%-ное содержание титана в люминофоре Л-34	23	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,045$	0,05	2,074	$\pm 0,093$	3,3

¹ Условия полярографирования: чув. по прибору $6 \cdot 10^{-8}$ а/мм; объем анализируемого раствора 5 мл; характеристика капилляра $M^{2/3} \tau^{1/6} = 1,74$ мг^{2/3} сек.^{-1/2}.

² Условия полярографирования: объем анализируемого раствора 10 мл; остальные условия те же, что и выше.

Ускоренная методика полярографического определения микроколичеств титана в люминофоре Л-34

При выполнении анализов заводских проб люминофора Л-34 этим методом использовались те же реактивы, что и описанные в [10].

Ход анализа

Навеска люминофора Л-34 в 0,3 г растворяется в 3—5 мл концентрированной HCl ($d=1,184$). Полученный раствор отфильтровывается, фильтр с содержимым озоляется в тигле, после чего к нему прибавляется минимальное количество сухого надсернистого калия и остаток сплавляется при сильном прокаливании его в пламени газовой горелки в течение 2—3 мин. Содержимое тигля охлаждается и растворяется в 1—2 мл концентрированной HCl. Полученный раствор смешивается с исходным анализируемым. Смесь нейтрализуется концентрированной NaOH, после чего дополнительно еще вводится 20 мл 20%-ной NaOH и нагревается до температуры 50°C. К нагретой смеси приливается 15—20 мл H₂O и смесь доводится до 100°C. Через 10—15 мин. осадок гидроокиси титана отфильтровывается, содержимое фильтра промывается 1—2 раза горячей водой, после чего несколько раз холодной, до нейтральной среды промывных вод. Отмытый осадок растворяется в 10 мл 0,2 М H₂C₂O₄ + 0,25 М H₂SO₄. К полученному раствору прибавляется 4—5 капель 20%-ного солянокислого гидразина, и его нагревают до 100°C, охлаждают, переносят в электролизер и анализируют. Содержание титана определяется методом стандартных добавок. Общая продолжительность анализа (две параллельные и одна холостая пробы) не более 2,5 часов. Чувствительность методики равна $5 \cdot 10^{-4}\%$. Относительная ошибка — не более 10—15%.

По данной методике так же, как и по предыдущей, проведены анализы заводских проб люминофора Л-34. Результаты анализа и их статистическая обработка приведены во второй строке табл. 1, там же даны и условия полярографирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Курбатов. Журнал аналитической химии, 6, 743 (1959).
2. S. Kumag. Cents. Grass and Ceram. Res. Inst., 1, 18 (1958).
3. Д. И. Курбатов, И. С. Скорынина. Журнал аналитической химии, 6, 711 (1962).
4. Д. И. Курбатов. Тр. ин-та химии Уральского филиала АН СССР, 7, 167 (1963).
5. Д. И. Курбатов. Там же, 7, 171 (1963).
6. Вань Чжень. РЖ хим. 6, 19108 (1959).
7. Сарваш, Мацан, Тергей. РЖ хим. 18, 64116 (1959).
8. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ. М., 1959.
9. Б. Биверс, Брейер. I. Electroanalyt. chem., 1, 39 (1959).
10. Ю. А. Карбаинов, Н. К. Троценко, С. Н. Воюш. Изв. ТПИ (в печати).