

**КОСВЕННЫЙ ЭКСТРАКЦИОННО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ФОСФОРА
В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

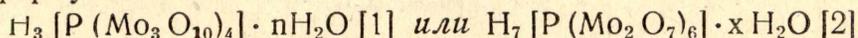
Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. Б. СОКОЛОВИЧ, Г. А. ДЕТКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

При фотометрическом определении фосфора используют обычно желтую фосфорномолибденовую гетерополиоксису, гетерополиоксисы, ионы молибдена, в которых частично заменены ванадием или вольфрамом, а также синие продукты восстановления гетерополиоксисов.

Наибольшей чувствительностью отличаются методы, основанные на колориметрировании фосфорномолибденовой сини, экстрагированной органическими растворителями. Однако и в этом случае, как следует из литературных данных и проверено нашими опытами, чувствительность не превышает 10^{-5} %.

Гетерополиоксисы относят к комплексным соединениям. Химизм образования и ряд важнейших свойств их до сего времени не достаточно изучены. Состав фосфорномолибденовой гетерополиоксисы выражают формулами



Состав фосфорномолибденовой сини точно не установлен. Считают, что фосфорномолибденовая синь представляет собой комплексное сочетание кислородных соединений шестивалентного молибдена и молибдена низших степеней окисления с фосфорной кислотой [3].

Из всех предлагаемых для фосфорномолибденовой гетерополиоксисы и фосфорномолибденовой сини формул следует, что с одним ионом фосфора координируется 12 ионов молибдена.

И. П. Онуфриенко [4] в целях повышения чувствительности определения следов мышьяка предложил колориметрировать окрашенные соединения, которые может давать молибден, входящий в состав мышьяковомолибденовой сини, в частности роданидный комплекс молибдена.

Мы решили повысить чувствительность определения фосфора в олове высокой чистоты тем же приемом, т. е. путем разрушения фосфорномолибденовой сини, связывания освободившегося молибдена в роданидномолибденовый комплекс и колориметрирования его.

Для восстановления шестивалентного молибдена до пятивалентного чаще всего пользуются хлористым оловом [5]. Однако роданидный комплекс молибдена отличается большей прочностью окраски, если применяются менее сильные, чем хлористое олово, восстановители, например иодистый калий, тиомочевина, аскорбиновая кислота, ацетон и др.

Тананаев и Лохвицкая [6] указывают, что восстанавливать шестивалентный молибден до пятивалентного в кислой среде может роданид-ион, а также подчеркивают зависимость устойчивости окраски роданида молибдена от кислотности среды.

Резник, Гансбург и Сачко [7] предлагают ускоренный вариант роданидного метода определения молибдена, основанный на реакции между молибденом и роданидом без восстановителя в присутствии сернокислой меди в солянокислой среде.

При содержании молибдена порядка $10^{-3}\%$ и менее чувствительность определения и устойчивость роданидного комплекса может быть повышена путем экстрагирования роданида молибдена органическими растворителями.

Мы решили после разрушения фосфорномолибденовой сини переводить содержащийся в ней молибден в роданидный комплекс по методике Резника [7], применив визуальное экстракционно-колориметрическое окончание.

Предварительно были выяснены оптимальные условия образования сини (восстановитель, pH, температура и др.). Оказалось, что лучшим восстановителем в водной среде является сернокислый гидразин, среда 0,3—0,6 нормальная по серной кислоте, нагревание при температуре около 100°C в кипящей водяной бане. Присутствие следов олова мешает. Окраска сини слабеет, становится неустойчивой. При большем содержании олова растворы мутнеют. В описанных условиях образуются сини фосфорномолибденовой и мышьякномолибденовой гетерополикислот. Кремневых гетерополикислот и синей не получается. В качестве экстрагента роданидного комплекса был выбран изоамиловый спирт.

Предлагаемый нами метод основан на разложении навески анализируемого олова соляной кислотой, бромистоводородной кислотой и бромом, удалении олова, мышьяка и переведении кремния в малоактивный осадок SiO_2 , переведении фосфора в фосфорномолибденовую синь, экстрагировании комплекса изоамиловым спиртом, реэкстракции и разрушении его аммиаком, переведении освобождающегося молибдена в роданидный комплекс, экстрагировании комплекса изоамиловым спиртом и сравнении интенсивности окраски экстракта со стандартной шкалой, имитированной смесью растворов бихромата калия и хлорида кобальта.

Определению мешают олово и из примесей, обычно встречающихся в олове высокой чистоты, мышьяк, кремний и трехвалентное железо. Олово удаляется в виде хлорного или бромного олова трехкратным выпариванием с HCl и HBr . Мышьяк восстанавливается бромистоводородной кислотой до трехвалентного состояния и удаляется в виде хлористого или бромистого мышьяка. Кремний при выпаривании с кислотами переходит в малоактивный осадок SiO_2 . Мешающее действие трехвалентного железа устраняют восстановлением его до двухвалентного, восстановление катализируют ионами двухвалентной меди.

Метод позволяет определять 0,01 мкг фосфора в олове высокой чистоты. Чувствительность метода при граммовой навеске олова составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$.

Относительная ошибка определения $\pm 10\text{—}20\%$.

Разложение навески анализируемого олова и удаление олова и мышьяка в пяти параллельных пробах длится около 6 часов. Экстракционно-колориметрическое окончание около 4 часов.

Необходимые реактивы и растворы

1. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-53, перегнанная в кварцевом аппарате. Хранится в полиэтиленовом сосуде.

2. Бромистоводородная кислота, ч. д. а., ГОСТ 2062-43 и бром дополнительно очищаются 3-кратной перегонкой в кварцевом аппарате. Перегнанная бромистоводородная кислота хранится в полиэтиленовом сосуде, бром — в кварцевой склянке.

3. Серная кислота, х. ч., выдерживающая пробу Савалля, ГОСТ 4204-48. 5*N* раствор готовится смешением 28 мл концентрированной кислоты с 172 мл бидистиллята. 0,5*N* раствор готовится разбавлением 5*N* раствора. К последнему раствору прибавляют по 0,1 г аскорбиновой кислоты на каждые 100 мл раствора.

4. Аммиак водный, ч. д. а., ГОСТ 3760-47.

5. Изоамиловый спирт, ч. д. а., ГОСТ 5830-51. Перегнан в кварцевом аппарате.

6. Соляная кислота изопиестическая. Для получения такой кислоты в большой эксикатор наливают концентрированную соляную кислоту ч. д. а., ниже уровня подставки из фторопласта. На подставку ставится широкая чашка из полиэтилена или фторопласта, наполненная бидистиллятом, и эксикатор плотно закрывают крышкой. Насыщение воды парами HCl длится 3—4 суток. Нормальность получаемой таким образом кислоты, очищенной от следов металлов, примерно равна 9—10.

7. Молибдат аммония, 1%-ный раствор. Готовится растворением 1 г очищенного перекристаллизацией молибдата аммония в 100 мл 5*N* серной кислоты.

Очистка молибдата аммония от следов фосфора и мышьяка проводится следующим образом: 30 г соли ч. д. а. растворяют в минимальном количестве бидистиллята с добавкой концентрированного аммиака до слабого запаха. После растворения основной массы соли, не обращая внимания на остающийся осадок, прибавляют к раствору 1 г нит-

Таблица 1

Проверка точности определения фосфора
на стандартных растворах

Взято фосфора, <i>мкг</i>	Найдено фосфора, <i>мкг</i>	Абсолютная ошибка, <i>мкг</i>	Относительная ошибка, %
0,15	0,13	-0,02	-13,3
0,05	0,04	-0,01	-20,0
0,05	0,05	0,0	0,0
0,10	0,09	-0,01	-10,0
0,10	0,11	+0,01	+10,0
0,05	0,05	0,0	0,0
0,05	0,05	0,0	0,0
0,10	0,10	0,0	0,0
0,10	0,10	0,0	0,0
0,05	0,06	+0,01	+20,0
0,15	0,10	-0,05	-33,3

рата магния, растворенного в 5 мл бидистиллята. Раствор нагревают и выдерживают при 40°C 20 мин., прибавляют 1—2 мл концентрированного аммиака и дают отстояться 12 часов.

Раствор фильтруют, немного упаривают, охлаждают и прибавляют при помешивании концентрированного аммиака до сильного помутне-

ния раствора. Выпавшим кристаллам молибдата аммония дают отстояться, затем фильтруют и промывают 2 раза концентрированным аммиаком, переносят в стакан, растворяют в минимальном количестве воды, фильтруют в чистый стакан и вновь выделяют кристаллы молибдата аммония добавлением концентрированного аммиака и этилового спирта. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают этиловым спиртом, сушат и сохраняют в бюксе.

Таблица 2

Проверка точности определения фосфора методом добавок

Содержание фосфора в навеске, мкг	Добавлено фосфора, мкг	Найдено фосфора, мкг	Относительная ошибка, %
0,0344	0,05	0,090	+6,63
0,0344	0,05	0,070	-17,06
0,0344	0,05	0,085	+0,71
0,0344	0,05	0,085	+0,71
0,0344	0,05	0,080	-5,21
0,0344	0,05	0,065	-13,51
0,0344	0,05	0,060	-28,91
0,0344	0,05	0,750	-11,13

8. Серноокислый гидразин, ч. д. а. 0,15%-ный раствор готовится растворением 0,15 г препарата в 100 мл бидистиллята.

Таблица 3

Результаты параллельных определений фосфора в образце олова высокой чистоты

Найдено фосфора, %	Среднее значение, %	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$+0,06 \cdot 10^{-6}$	+1,74
$3,5 \cdot 10^{-6}$		$+0,06 \cdot 10^{-6}$	+1,74
$3,5 \cdot 10^{-6}$		$+0,06 \cdot 10^{-6}$	+1,74
$4,0 \cdot 10^{-6}$		$+0,56 \cdot 10^{-6}$	+16,28
$3,5 \cdot 10^{-6}$		$+0,06 \cdot 10^{-6}$	+1,74
$3,5 \cdot 10^{-6}$		$+0,06 \cdot 10^{-6}$	+1,74
$3,0 \cdot 10^{-6}$		$-0,44 \cdot 10^{-6}$	-12,79
$3,0 \cdot 10^{-6}$		$-0,44 \cdot 10^{-6}$	-12,79

9. Калий роданистый, ч. д. а., ГОСТ 4139-48, 50%-ный раствор готовится растворением 50 г препарата в 100 мл бидистиллята. После нагревания до комнатной температуры и получасового отстаивания раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 4.

10. Медь сернокислая, х. ч., ГОСТ 4165-48, 0,4%-ный раствор готовится растворением 0,4 г соли в 100 мл бидистиллята. 0,04%-ный раствор готовится перед употреблением соответствующим разбавлением 0,4%-ного раствора.

11. Калий двуххромовокислый, х. ч., 2%-ный и 0,5%-ный растворы.

12. Кобальт хлористый, х. ч., 5%-ный и 15%-ный растворы.

13. Стандартные растворы фосфора.

Исходный стандартный раствор фосфора с содержанием фосфора 1000 мкг/мл готовится из $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ х. ч. Предварительно весовым методом устанавливают процентное содержание фосфора в препарате и исходя из этих данных рассчитывают навеску соли. Титр приготовленного раствора проверяют тем же весовым методом, т. е. осаждением фосфора из объема 50 мл приготовленного раствора в виде MgNH_4PO_4 и прокаливанием его до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, фактор пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на фосфор равен 0,2783. Исходный стандартный раствор хранится в полиэтиленовом сосуде.

Рабочие стандартные растворы фосфора с содержанием фосфора 1 мкг/мл и 0,1 мкг/мл готовят каждый раз непосредственно перед употреблением, соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора бидистиллятом.

Посуда и оборудование

1. Кварцевые чашечки с носиками для разложения навески анализируемого олова. Диаметр 5—6 см, высота 2,5—3,0 см.

2. Кварцевые делительные воронки емкостью 20—25 мл.

3. Кварцевые колбы с пришлифованными пробками для хранения растворов.

4. Полиэтиленовые склянки для хранения растворов и бидистиллята.

5. Колориметрические цилиндрики с пришлифованными пробками емкостью 5 и 12 мл.

6. Пипетки лабораторные с делениями на 1,2 и 5 мл.

7. Столик, покрытый тефлоном, на котором разлагают навеску олова и удаляют олово, мышьяк и избыток кислот при температуре 80—90°C.

8. Электролампа для сушки на 500 ватт.

9. Термометр для контролирования температуры на столике.

10. Шкафчик из оргстекла, в котором производят разложение навески анализируемого олова и удаление олова и мышьяка. Ширина шкафчика 26 см, высота от поверхности столика, покрытого тефлоном, 32 см.

11. Мерные колбы на 25, 50, 100 и 1000 мл.

Посуда перед употреблением моется хромовой смесью, пропаривается, прополаскивается дистиллятом и бидистиллятом.

Особое внимание должно быть обращено на то, чтобы колориметрические цилиндрики одинаковых емкостей имели одинаковый внутренний диаметр. Маленькие цилиндрики лучше иметь кварцевые.

Подготовка проб олова к анализу

Олово высокой чистоты при отборе проб должно быть защищено от пальцев рук тонкой полиэтиленовой пленкой.

Для удобства отбора пробы и ускорения разложения навески анализируемое олово переводят в тонкие листочки. Для этого в высокий фарфоровый стакан, вымытый хромовой смесью, водой, очищенной

соляной кислотой и вновь водой, помещается 5—10 г олова, и стакан нагревается на электроплитке несколько выше температуры плавления олова. Расплавленное олово выливается с 20-сантиметровой высоты по каплям на чистую белую глазурованную плитку.

Если олово не слишком перегрето, то при этом получают тонкие листочки толщиной от 0,1 до 0,2 мм и средним весом в 1 г. С помощью пластмассового пинцета их собирают в бюкс с притертой крышкой.

Из полученных листочков олова отбирают пробу для анализа. Взятую пластмассовым пинцетом пробу помещают на часовое стекло, обрабатывают двумя каплями соляной кислоты, обмывают бидистиллятом, сушат сушильной лампой в шкафчике из оргстекла и взвешивают на аналитических весах. Взвешенную пробу сталкивают в кварцевую чашечку для разложения навески. Затем взвешивают на аналитических весах часовое стекло и по разности веса часового стекла с оловом и пустого стекла узнают вес олова.

Ход анализа

К граммовой навеске олова в кварцевой чашечке с носиком, покрытой часовым стеклом и погруженной наполовину в холодную воду, добавляют 3 мл соляной кислоты, насыщенной бромом, затем осторожно по каплям вносят под часовое стекло бром до полного растворения олова (1,5—2,0 мл), после чего добавляют 2,5 мл бромистоводородной кислоты.

По прекращении бурной реакции часовое стекло снимают, обмывают и чашечку ставят под сушильную лампу на столик, покрытый тефлоном, в шкафчик из оргстекла для дальнейшего разложения навески и удаления олова и мышьяка.

Раствор выпаривают до чуть влажного остатка, добавляют 1 мл соляной кислоты (1 : 1) и 1 мл бромистоводородной кислоты и выпаривают до сухого остатка при температуре 80—90°C. К сухому остатку прибавляют 1 мл соляной кислоты (1 : 1), 5 мл бидистиллята, 1 каплю 5 N серной кислоты и выпаривают до удаления запаха хлористого водорода. Затем содержимое чашечки с помощью 2,5—3 мл горячего бидистиллята переносят в колориметрический цилиндр с притертой пробкой, прибавляют 0,25 мл 1%-ного раствора молибденовокислого аммония в пятинормальной серной кислоте, 0,1 мл 0,15%-ного раствора сернокислого гидразина, перемешивают и ставят на 10 минут в кипящую водяную баню для образования фосфорномолибденовой сини.

Цилиндр затем охлаждают и экстрагируют фосфорномолибденовую синь, встряхивают одну минуту с 0,4 мл изоамилового спирта. Содержимое колориметрического цилиндра переводят в делительную воронку емкостью 20 мл. Цилиндр ополаскивают 1 мл изоамилового спирта, который также спускают в делительную воронку. Содержимое воронки встряхивают одну минуту и после отстаивания нижний слой отбрасывают.

Для отмывания спиртового слоя от избытка молибдата аммония в воронку вносят 4 мл 0,5 N серной кислоты, к которой добавлено 0,1 г аскорбиновой кислоты на 100 мл раствора, и встряхивают одну минуту. После отстаивания кислотный слой спускают на выброс. Промывание повторяют четыре раза. Затем тщательно отмывают носик воронки от следов промывных вод бидистиллятом.

Для реэкстракции и разрушения фосфорномолибденовой сини спиртовый экстракт обрабатывают 1,5 мл бидистиллята с добавкой одной капли 25%-ного водного раствора аммиака при одноминутном

встряхивании. Реэкстракцию повторяют трижды, собирая водные аммиачные реэкстракты после отстаивания слоев в колориметрический цилиндр емкостью 12 мл. Объем реэкстрактов не должен превышать пяти мл.

Для образования роданидномолибденового комплекса в колориметрический цилиндр к водноаммиачному реэкстракту прибавляют 2,8 мл 10 N изопиестической соляной кислоты, 0,2 мл 0,04%-ного свежеприготовленного раствора сульфата меди, 2 мл 50%-ного раствора роданистого калия, доводят объем бидистиллятом до 10 мл и перемешивают. Через 10 минут добавляют в колориметрический цилиндр 1 мл изоамилового спирта и при одноминутном встряхивании экстрагируют роданидномолибденовый комплекс.

Окраску спиртового слоя после 30 минут стояния сравнивают со стандартной шкалой. Окраска спиртового раствора роданидномолибденового комплекса устойчива около 3 часов. Параллельно ведут и холостую пробу.

Приготовление стандартной шкалы

Из исходного стандартного раствора фосфора с содержанием 1000 мкг фосфора в 1 мл готовят растворы, содержащие 1 и 0,1 мкг фосфора в 1 мл. Разбавление ведут бидистиллятом.

В ряд кварцевых чашечек, применяемых для разложения навесок олова, вносят объемы стандартного раствора, соответствующие количествам фосфора 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,15 мкг.

Содержимое каждой чашечки проводят через все стадии обработки навески олова (выпаривание с соляной кислотой, бромистоводородной кислотой и бромом, получение фосфорномолибденовой сини, реэкстракция, образование роданида молибдена, экстрагирование его изоамиловым спиртом). При этом используют те же самые реактивы и в тех же количествах, которые употребляются при работе с навесками олова. Так получают стандартную шкалу, интенсивность окраски каждой точки которой соответствует определенному количеству фосфора.

Получение подобной стандартной шкалы трудоемко. Окраска же роданидномолибденового комплекса, экстрагированного изоамиловым спиртом, устойчива всего лишь около трех часов. Поэтому интенсивность окраски каждой точки шкалы нами имитировалась смесью растворов бихромата калия и хлорида кобальта.

Для имитирования интенсивности окрасок экстрагированного изоамиловым спиртом роданида молибдена, полученного из фосфорномолибденовой сини с количеством фосфора от 0,00 до 0,125 мкг, пользуются 0,5%-ным раствором бихромата калия и 5%-ным раствором хлорида кобальта, с количеством фосфора от 0,125 мкг и более 2%-ным раствором бихромата калия и 15%-ным раствором хлорида кобальта.

Стандартная шкала, приготовленная таким образом, устойчива более месяца. Проверять ее приходится лишь в случае использования при анализе новой партии реактивов.

Точность метода проверена на стандартных растворах фосфора, проведенных через все стадии анализа (табл. 1), и методом добавок (табл. 2).

Результаты параллельных определений фосфора в олове высокой чистоты приведены в табл. 3.

Выводы

Разработан визуальный экстракционно-колориметрический метод косвенного определения фосфора в олове высокой чистоты по роданиду

молибдена. Чувствительность метода — $1,10_{-6}$ %. Относительная ошибка определения $\pm 10-20\%$. Затрата времени на пять параллельных анализов около 10 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. М., Госхимиздат, 247, 1951.
 2. Р. И. Алексеев. Количественное разделение и определение анионов фосфорной, мышьяковой и кремниевой кислот посредством избирательного извлечения. Заводская лабор., 11, 122, 2—3, 1945.
 3. Колориметрические (фотоколориметрические) методы определения неметаллов. Сб. под ред. Бусева А. И., М., Изд. иностр. лит. 12, 1963.
 4. И. П. Онуфриенок, З. Н. Терешкова. Методика определения мышьяка в олове высокой чистоты. Отчет по хоздоговору № 68/61, Томск, 1962.
 5. С. Ю. Файнберг, Н. А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов. Гос. науч.-тех. изд. литературы по черн. и цветн. металлург., М., 386, 1963.
 6. Н. А. Таңанаев, А. П. Лохвицкая. К вопросу о колориметрическом определении молибдена в виде роданового комплекса. Заводская лабор., 11, 6, 1, 1945.
 7. Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, В. В. Сачко. Ускоренный вариант роданидного метода определения молибдена. Завод. лабор., 28, 277, 3, 1962.
-