

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. Б. СОКОЛОВИЧ, Е. А. КУРЫШЕВА

### ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ АЛЮМИНИЯ В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Существующие химические методы определения следов алюминия в олове высокой чистоты длительны, трудоемки, обладают низкой чувствительностью, плохой воспроизводимостью и требуют большую навеску анализируемого олова. Используемый в настоящее время спектральный метод имеет чувствительность  $3 \cdot 10^{-4} \%$ . Погрешность определения на пороге чувствительности метода велика.

В поисках более чувствительного и более точного метода мы изучили имеющиеся литературные данные по вопросу люминесцентного определения алюминия с салицилаль-орто-аминофенолом, экспериментально доказали возможность использования этого реактива для определения следов алюминия в олове высокой чистоты и установили все детали метода при содержании алюминия в пределах  $4 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-7} \%$ .

Салицилаль-орто-аминофенол был предложен в 1953 году Хольцбехом [1] для обнаружения и полуколичественного определения следов алюминия. Условия количественного люминесцентного определения следов алюминия с этим реактивом подробно изучил Божевольнов [2], количественные методы определения следов алюминия в уксуснокислом натрии, в перекиси водорода, в кислотах соляной, серной, азотной и фтористоводородной разработали Божевольнов и Янишевская [3], в солях свинца — Климов, Дидковская и Козаченко [4], в красном фосфоре — Янышева, Сазонова и Капилович [5].

По данным Божевольнова [3], кроме алюминия никакие другие катионы при содержании их до 25 мкг в 5 мл раствора с салицилаль-орто-аминофенолом не вызывают флуоресценции. Гасят флуоресценцию комплекса алюминия с салицилаль-орто-аминофенолом медь и железо в количествах больших 0,1 мкг в 5 мл.

На чистых солях и смесях солей мы изучили влияние олова и его виннокислого комплекса на ход люминесцентного определения следов алюминия. Опыты показали, что олово должно быть полностью удалено. Следы его вызывают усиление флуоресценции комплекса алюминия, а заметные количества приводят к выпадению продуктов гидролиза его солей, делающих невозможным измерение интенсивности свечения комплекса алюминия. Попытки устранения мешающего влияния олова связыванием его в виннокислый комплекс положительных результатов не дали.

Из нескольких вариантов, проверенных нами, лучшим оказался метод удаления олова в виде хлорного олова при разложении навески анализируемого олова смесью очищенных от следов металлов соляной кислоты, бромистоводородной кислоты и брома. Трехкратное выпаривание раствора досуха после добавления каждый раз соляной кислоты позволяет практически полностью удалить олово из анализируемого раствора.

В ходе исследования нами проверены влияние обычно встречающихся примесей в олове высокой чистоты на ход люминесцентного определения алюминия с салицилаль-орто-аминофенолом, эффективность очистки от следов алюминия ацетатной буферной смеси на анионите ЭДЭ-10 с помощью люмогаллиона по методике, описанной Божевольновым, влияние рН раствора и время выдерживания комплекса на интенсивность его свечения, установили необходимость строгого регулирования чувствительности люминесцентной установки перед каждой серией измерений, изучили условия определения алюминия методом калибровочного графика и методом добавок и ряд других условий, обеспечивающих высокочувствительное определение следов алюминия этим методом.

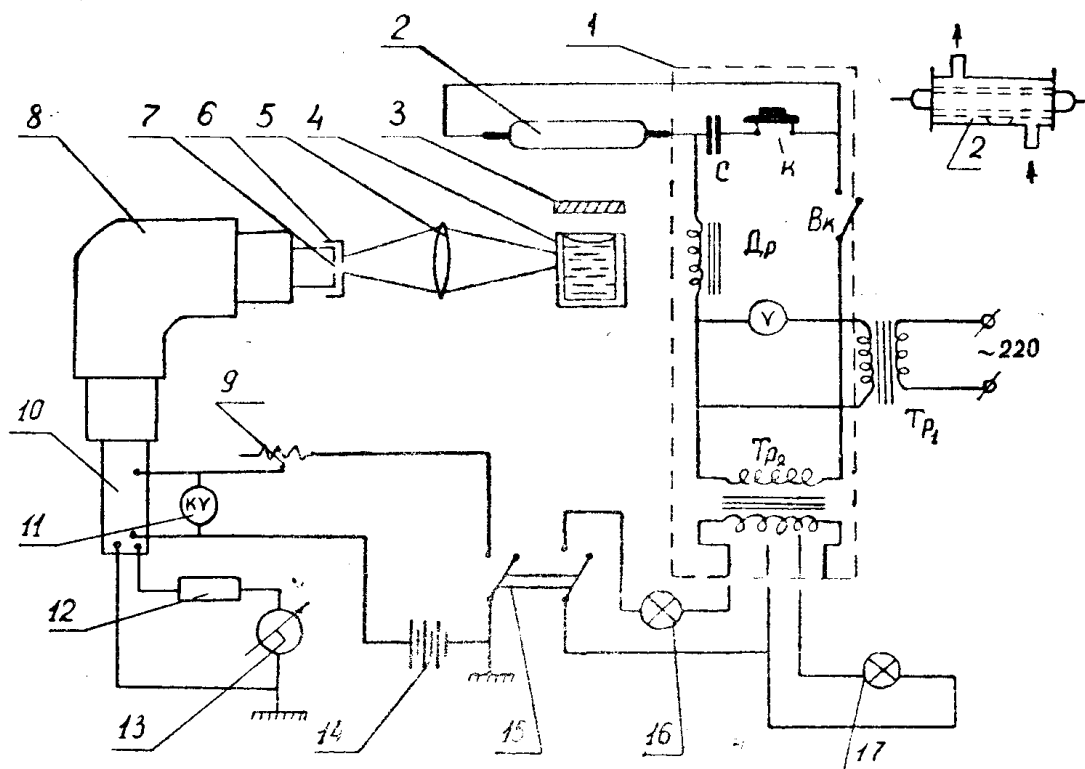


Рис. 1. Схема люминесцентной установки: 1) схема включения лампы ПРК-2; 2) лампа ПРК-2 с водяным охлаждением; 3) светофильтр УФС-3; 4) кювета с анализируемым раствором; 5) ахроматический конденсатор с  $F=94$  мм; 6) фигурная диафрагма; 7) монохроматор УМ-2; 8) гасящее сопротивление; 9) фотоумножитель ФЭУ-19М; 10) киловольтметр типа М4; 11) нагрузка ФЭУ-19М; 12) милливольтмикроамперметр М 198/2; 13) набор батарей до 1600 в; 14) включатель типа тумблер; 15) сигнальная лампочка включения типа ФЭУ-19М; 16) лампочка освещения.

В результате исследования разработана методика люминесцентного определения следов алюминия в олове высокой чистоты с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7} \%$  при граммовой навеске анализируемого олова.

Метод основан на разложении навески анализируемого олова смесью соляной кислоты, бромистоводородной кислоты и брома, удалении олова трехкратным выпариванием раствора с соляной кислотой при температуре 85—90°C, растворении сухого остатка в возможно малом количестве соляной кислоты, разбавлении раствора до определенного объема ацетатной буферной смесью, очищенной от следов алюминия люмогаллионом на анионите ЭДЭ-10, добавлении к аликвотной части раствора 0,1%-ного ацетонового раствора салицилаль-орто-аминофенола и определении содержания алюминия на люминесцентной установке по интенсивности свечения образующегося комплекса при 520 *мμ*.

Наша люминесцентная установка состоит из ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, светофильтра УФС-3, универсального монохроматора УМ-2, фотоумножителя ФЭУ-19М и милливольт-микроамперметра М 198/2. Схема прибора приведена на рис. 1.

При содержании меди и железа в олове высокой чистоты менее  $5 \cdot 10^{-4}\%$  люминесцентное окончание определения может быть выполнено или по калибровочному графику или методом добавок, при более высоких содержаниях — только методом добавок.

Соляная кислота, бромистоводородная кислота и бром очищаются от следов металлов трех-четырёхкратной перегонкой в кварцевом перегонном аппарате.

Для очистки ацетатной буферной смеси от следов алюминия на каждые 100 *мл* смеси добавляется по 5 *мл* 0,1%-ного водного раствора люмогаллиона. Раствор выдерживается 1 час и затем пропускается через хроматографическую колонку, наполненную анионитом ЭДЭ-10 со скоростью 130 *мл/см<sup>2</sup>* в час.

Разложение навески и удаление олова длится 3,5—4 часа, люминесцентное окончание — 1,5—2 часа. Ошибка определения не превышает 20—25% относительных.

Таблица 1

Проверка точности люминесцентного определения алюминия методом добавок

| Взято Al<br><i>мкг</i> | Найдено Al<br><i>мкг</i> | Абсолютная<br>ошибка,<br><i>мкг</i> | Относительная<br>ошибка, % |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| 0,300                  | 0,324                    | +0,021                              | +8,0                       |
| 0,300                  | 0,288                    | −0,012                              | −4,0                       |
| 0,300                  | 0,273                    | −0,027                              | −9,0                       |
| 0,200                  | 0,229                    | +0,029                              | +14,5                      |
| 0,200                  | 0,222                    | +0,022                              | +11,0                      |
| 0,200                  | 0,213                    | +0,013                              | +6,5                       |
| 0,200                  | 0,191                    | −0,009                              | −4,5                       |
| 0,200                  | 0,201                    | +0,001                              | +0,5                       |
| 0,200                  | 0,180                    | −0,020                              | −10,0                      |
| 0,200                  | 0,232                    | +0,032                              | +16,0                      |
| 0,020                  | 0,017                    | −0,003                              | −15,0                      |
| 0,020                  | 0,022                    | +0,002                              | +10,0                      |

В табл. 1 приведена часть данных, полученных нами при проверке точности метода на стандартном растворе соли алюминия, проведен-

ном через все стадии обработки навески олова высокой чистоты, в табл. 2 — результаты параллельных определений следов алюминия в двух образцах олова высокой чистоты.

Таблица 2

Результаты параллельных определений алюминия в олове высокой чистоты люминесцентным методом

| № проб | Найдено Al %         | Ср. значение, %      | Отклонение от среднего, % | Отклонение от среднего, % |
|--------|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| 22     | $5,5 \cdot 10^{-5}$  | $6,7 \cdot 10^{-5}$  | $-1,2 \cdot 10^{-5}$      | -17,9                     |
|        | $5,2 \cdot 10^{-5}$  |                      | $-1,5 \cdot 10^{-5}$      | -22,4                     |
|        | $6,2 \cdot 10^{-5}$  |                      | $-0,5 \cdot 10^{-5}$      | -7,4                      |
|        | $7,2 \cdot 10^{-5}$  |                      | $+0,5 \cdot 10^{-5}$      | +7,4                      |
|        | $6,3 \cdot 10^{-5}$  |                      | $-0,4 \cdot 10^{-5}$      | -5,9                      |
|        | $11,0 \cdot 10^{-5}$ |                      | $+4,3 \cdot 10^{-5}$      | +64,2                     |
| 28     | $1,22 \cdot 10^{-4}$ | $1,28 \cdot 10^{-4}$ | $-0,6 \cdot 10^{-5}$      | -4,6                      |
|        | $1,16 \cdot 10^{-4}$ |                      | $-1,2 \cdot 10^{-5}$      | -9,3                      |
|        | $1,55 \cdot 10^{-4}$ |                      | $+2,7 \cdot 10^{-5}$      | +21,1                     |
|        | $1,35 \cdot 10^{-4}$ |                      | $+0,7 \cdot 10^{-5}$      | +5,4                      |
|        | $1,10 \cdot 10^{-4}$ |                      | $-1,8 \cdot 10^{-5}$      | +14,0                     |

### Ход анализа

К навеске олова в пределах 1 г в широком и низком кварцевом стаканчике емкостью 50—60 мл, покрытом часовым стеклом и погруженном наполовину в холодную воду, добавляют 2 мл соляной кислоты, 2,5 мл бромистоводородной кислоты и осторожно по каплям 1,5 мл брома. После прекращения бурной реакции часовое стекло снимается, обмывается и стаканчик переносят на покрытый тефлоном столик для дальнейшего разложения навески и удаления олова под сушильной электролампой при температуре 85—90°C. Первое выпаривание производят до чуть влажного остатка. К остатку добавляют 1 мл соляной кислоты (1:1) и выпаривают досуха, добавляют еще 0,5 мл соляной кислоты и в третий раз выпаривают досуха.

При содержании алюминия в пределах  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$  сухой остаток смачивают 6 каплями соляной кислоты (1:4), переводят очищенной люмогаллионом ацетатной буферной смесью с pH 5,4 в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят этим раствором до метки. Из полученного раствора берут 2,5 мл и в мерной колбе разбавляют до 25 мл ацетатной буферной смесью с pH 5,8—6,0.

Аналогичные операции повторяют и с пустой пробой, куда добавляются все те же реактивы, в таких же количествах и такой же последовательности.

При содержании алюминия в пределах  $10^{-6}$ — $10^{-7}\%$  определение его ведут из всей навески олова. В этом случае после смачивания сухого остатка 6 каплями соляной кислоты (1:4) добавляют 9,7 мл

ацетатной буферной смеси, с тем, чтобы общий объем раствора равнялся 10 мл.

При окончании определения методом добавок в 4 тщательно вымытые конические колбочки дают по 4,7 мл ацетатной буферной смеси с рН 5,8—6,0. В первую колбочку добавляют 5 мл пустой пробы, во вторую — 5 мл раствора пробы олова, в третью — 5 мл раствора олова и добавку известного количества алюминия, в четвертую — 5 мл раствора пробы олова и другую добавку известного количества алюминия. Затем в каждую из этих колбочек добавляют по 0,3 мл 0,1%-ного ацетонового раствора салицилаль-орто-аминофенола, закрывают их пробками, защищенными тонкой полиэтиленовой пленкой, тщательно перемешивают и через 50 минут измеряют интенсивность свечения комплекса алюминия на люминесцентной установке при 520 мμ.

Содержание алюминия в аликвоте определяют по формуле

$$B_{Al} = \frac{D_{Al} (I_H - I_0)}{I_{H+D} - I_H},$$

где  $B_{Al}$  — вес алюминия в аликвотной части раствора (5 мл) в мкг;  
 $D_{Al}$  — вес добавленного алюминия в мкг;  
 $I_H$  — показания милливольтмикроамперметра в мА при измерении интенсивности свечения анализируемой пробы;  
 $I_0$  — показания милливольтмикроамперметра в мА при измерении интенсивности свечения пустой пробы;  
 $I_{H+D}$  — показания милливольтмикроамперметра в мА при измерении интенсивности свечения анализируемой пробы с добавкой известного количества алюминия.

Вычисляют вес алюминия, исходя из добавки известного количества алюминия в третью колбочку и интенсивности свечения этого раствора, затем повторяют вычисление, исходя из добавки алюминия в четвертую колбочку и интенсивности свечения соответствующего раствора. Для определения процента алюминия в анализируемом олове берут среднюю арифметическую из этих двух величин.

Процент алюминия в анализируемом олове вычисляют по формуле:

$$\% Al = \frac{B_{Al} \cdot V_H \cdot 10^{-4}}{V_a \cdot H},$$

где  $B_{Al}$  — вес алюминия в мкг в аликвотной части раствора;  
 $V_H$  — объем, в котором растворена вся навеска олова (250 мл);  
 $V_a$  — объем аликвота (5 мл);  
 $H$  — вес навески олова в граммах.

При содержании меди и железа в анализируемом олове менее  $5 \cdot 10^{-4}\%$  определение алюминия может быть выполнено по калибровочному графику. В этом случае в тщательно вымытую коническую колбочку вносится 4,7 мл очищенной люмогаллионной ацетатной буферной смеси с рН 5,8—6,0, 5 мл анализируемой пробы, 0,3 мл 0,1%-ного ацетонового раствора салицилаль-орто-аминофенола, тщательно перемешивается и через 50 минут измеряется интенсивность свечения раствора.

Аналогичные операции проводятся с пустой пробой. От показания прибора для пробы олова отнимают показания прибора для пустой пробы и по этим данным устанавливают на калибровочном графике, полученном по этой же методике для стандартного раствора алюминия, истинное содержание в аликвотной части раствора пробы.

## Выводы

Разработана методика люминесцентного определения следов алюминия в олове высокой чистоты с салицилаль-орто-аминофенолом. Чувствительность метода  $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7} \%$ . Ошибка определения не превышает 20—25% относительных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Константинова-Шлезингер. Люминесцентный анализ. Госиздат физико-математ. литер., М., 172, 1961.
  2. Е. А. Божевольнов, В. М. Янишевская. Определение алюминия люминесцентным методом в веществах высокой степени чистоты. Сб. «Методы люминесцентного анализа», Минск, АН БССР, 59, 1960.
  3. Е. А. Божевольнов, В. М. Янишевская. Определение алюминия люминесцентным методом. Журнал Всесоюзного хим. общества им. Д. И. Менделеева, 5, 356, 1960.
  4. В. В. Климов, О. С. Дидковская, В. Н. Козаченко. Определение алюминия в солях свинца по норме  $1 \cdot 10^{-5}$ . Тезисы докладов конференции по получению и анализу веществ особой чистоты. 24, Горький, 1961.
  5. В. С. Янышева, З. А. Сазонова, С. Б. Капилович. Определение алюминия. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 4, 57, ИРЕА, 1962
-