

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ БОРА В ОЛОВЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, В. А. ИВАШИНА

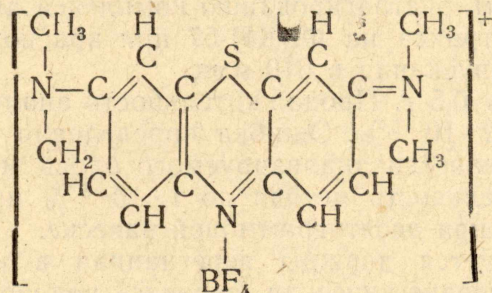
(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В литературе нет описания методов определения микроколичеств бора в олове высокой чистоты. В поисках высокочувствительного метода нами исследована возможность и условия применения для этой цели наиболее чувствительных реактивов, используемых для фотометрического определения микроколичеств бора в других объектах. Из всех изученных реактивов и различных вариантов окончания определения лучшим оказался метиленовый голубой при экстракционно-фотометрическом окончании с 1,2 дихлорэтаном в качестве экстрагента. В результате исследования разработана методика определения следов бора в олове высокой чистоты с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5}\%$ при навеске анализируемого олова 0,5 г.

Метиленовый голубой $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ относится к обратимым окислительно-восстановительным индикаторам. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал его при pH 7 равен +0,011, при pH 0 +0,53 в. Восстановленная форма бесцветная, окисленная форма синяя [1].

Для определения микроколичеств бора [2—4] используется способность метиленового голубого давать в кислой среде при pH 1 с тетрафторборат-ионом окрашенный в синий цвет комплекс, экстрагируемый 1,2 дихлорэтаном. Состав комплекса и условия определения от 0,2 до 25 мкг бора в стали изучены Пастором и сотрудниками [3]. Каралова и Немодрук [4] использовали этот комплекс для экстракционно-фотометрического определения бора в тетрафториде урана с чувствительностью $8 \cdot 10^{-5}\%$.

По данным Пастора [3], состав комплекса тетрафторбората с метиленовым голубым 1 : 1, структурная формула

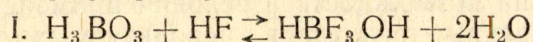


Наши опыты показали, что олово мешает определению бора с метиленовым голубым и должно быть полностью удалено из анализируемого раствора. В предлагаемой нами методике олово удаляют после разложения навески соляной кислотой и пергидролем в виде тетрахлорида олова трехкратным выпариванием при температуре, не превышающей 90°C. Более высокую температуру нельзя допускать, так как образующийся в этих условиях белый игольчатый осадок не удаляется при дальнейшем выпаривании с соляной кислотой и делается невозможным определение бора этим методом.

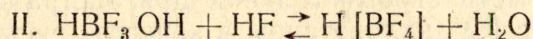
Определению бора этим методом мешают также как окислители, так и восстановители. Окислители переводят метиленовый голубой в его синюю окисленную форму, восстановители — в бесцветную восстановленную форму.

Дихлорэтановые экстракты комплекса тетрафторборат-иона с метиленовым голубым в интервале концентраций бора 0—5 мкг после центрифугирования их на электрической центрифуге ЦУМ-1 при 7000 об/мин подчиняются закону Ламберта — Бера.

Механизм и скорость превращения борной кислоты в тетрафторборат-ион изучили Бабко и Марченко [5], влияние концентрации HF на скорость процесса — Пастор и сотрудники [3]. По данным Бабко, процесс идет в две стадии. Практически мгновенно идет первая стадия с образованием гидрофторборной кислоты.



Образование тетрафторборной кислоты по второй стадии процесса каталитически ускоряются ионами водорода.



От кислотности раствора и концентрации HF зависит и сдвиг равновесия этого процесса. Чем больше кислотность раствора и концентрация HF, тем скорее и полнее бор превращается в $[\text{BF}_4]^-$

Наши опыты показали, что при прибавлении к сухому остатку после удаления из анализируемого раствора 3 мл 5N серной кислоты, 2 мл воды и 5 мл 5% раствора плавиковой кислоты достаточно одного часа для практически полного превращения бора в тетрафторборат-ион при комнатной температуре.

Пастор и сотрудники [3] фотометрировали дихлорэтановые экстракты комплекса при светофильтре с максимумом пропускания в 660 мкм, Каралова и Немодрук [4] — при светофильтре с максимумом пропускания в 656 мкм. В наших опытах более точные и воспроизводимые данные получались при светофильтре с максимумом пропускания в 610 мкм.

Методика определения микропримеси бора в олове высокой чистоты сводится к разложению навески анализируемого олова соляной кислотой и пергидролем, удалению олова трехкратным выпариванием с HCl, переводению бора в $[\text{BF}_4]^-$ и затем в окрашенный комплекс с метиленовым голубым, экстрагированию комплекса дихлорэтаном и фотометрированию экстракта на ФЭКН-57 при красном светофильтре № 7 с максимумом пропускания в 610 мкм.

Навеска олова 0,5 г. Продолжительность анализа 4 часа. Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-5} \%$. Ошибка определения $\pm 0,1$ мкг.

Увеличением навески анализируемого олова можно соответственно повысить чувствительность метода до $1 \cdot 10^{-5} \%$ при граммовой навеске и до $1 \cdot 10^{-6} \%$ при десятиграммовой навеске.

Вода используется дважды перегнанная в кварцевом аппарате, соляная кислота изопиестическая, перекись водорода 30%-ный раствор

х. ч., дихлорэтан дважды перегнанный, метиленовый голубой 0,002 М раствор в бидистилляте, серная кислота х. ч., плавиковая кислота ч. д. а., перегнанная в присутствии маннита, маннит ч. д. а. 1%-ный раствор. Разложение навески и удаление олова проводится в шкафчике из оргстекла под сушильной электролампой.

Олово высокой чистоты при отборе проб должно быть защищено от пальцев рук тонкой полиэтиленовой пленкой. Для удобства отбора пробы и ускорения разложения навески анализируемого олова его переводят в тонкие листочки, получение таких листочков описано нами ранее.

Ход анализа

К навеске олова в пределах 0,5 г в чашечке из кварца или из стекла, не содержащего бора, прибавляют 5 мл изопиестической соляной кислоты и по каплям при помешивании 25 капель 30%-ной перекиси водорода. После растворения навески добавляют 1 мл 1%-ного раствора маннита и раствор выпаривают досуха в шкафчике из оргстекла под сушильной лампой при температуре, не превышающей 90°C. К сухому остатку добавляют 1 мл соляной кислоты и выпаривают досуха, добавляют еще 1 мл этой кислоты и в третий раз выпаривают досуха. Затем остаток обрабатывают 3 мл 5 N серной кислоты, раствор переносят в полиэтиленовый цилиндр, остатки раствора в чашке смывают 2 мл бидистиллята, добавляют 5 мл 5%-ного раствора плавиковой кислоты и оставляют стоять при комнатной температуре на 1 час.

После этого к анализируемому раствору добавляют 2 мл 0,002 М раствора метиленового голубого, 10 мл 1,2 дихлорэтана, плотно закрывают полиэтиленовый цилиндр крышкой, тщательно перемешивают одну минуту и после разделения фаз отбирают сухой пипеткой с грушей дихлорэтановый экстракт, переносят его в центрифужную пробирку и центрифугируют в течение 1 минуты на электрической центрифуге ЦУМ-1 при 7000 об/мин.

Отцентрифужированный экстракт фотометрируют на фотоколориметре-нефелометре ФЭКН-57 в кювете с толщиной слоя 3 мм при красном светофильтре № 7 с максимумом пропускания в 610 мкм, раствором сравнения служит бидистиллят.

Содержание бора в анализируемом олове в мкг находят по калибровочному графику, процентное содержание бора вычисляют по формуле.

$$\%B = \frac{B_0}{10000 N}$$

где %B — процент бора в анализируемом олове; B_0 — вес бора в навеске олова в мкг; N навеска бора в г.

Построение калибровочного графика

Из исходного стандартного раствора бора, содержащего 1000 мкг бора в 1 мл, готовят рабочие растворы, содержащие 10 мкг/мл и 1 мкг/мл. Разбавление ведут бидистиллятом.

В 10 маленьких чашек из кварца или из стекла, не содержащего бора, вносят соответствующие объемы стандартных рабочих растворов с количеством бора 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг. В каждую чашку прибавляют по 5 мл изопиестической соляной кислоты, 10 капель 30%-ной перекиси водорода, 1 мл 1%-ного раствора маннита, растворы выпаривают досуха под сушильной электролампой

в шкафчике из оргстекла при температуре 90—95°C. К каждому сухому остатку добавляют 3 мл 5 N серной кислоты, раствор переносят в полиэтиленовый цилиндр, чашку смывают 2 мл бидистиллята, прибавляют 5 мл 5%-ного раствора плавиковой кислоты и оставляют стоять при комнатной температуре 1 час.

Таблица 1
Зависимость оптической плотности от количества бора

Количество бора, мкг	0,0	0,1	0,3	0,7	1,0	2,0	3,0	5,0
Оптическая плотность	0,336	0,372	0,381	0,395	0,41	0,45	0,49	0,59

Таблица 2
Проверка точности метода на стандартных растворах бора, проведенных через все стадии анализа олова высокой чистоты

Взято бора, мкг	Найдено бора, мкг	Абсолютная ошибка, мкг	Относительная ошибка, %
0,5	0,45	-0,05	-10
1,0	1,05	+0,05	+5
1,5	1,5	0	0
2,0	1,85	-0,15	-7,5
2,5	2,52	+0,02	+0,8

Таблица 3
Проверка точности и воспроизводимости метода на образце олова высокой чистоты

Навеска олова, г	Найдено бора, %	Среднее значение, %	Отклонение от среднего, %
0,4872	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	-8,1
0,5110	$3,9 \cdot 10^{-4}$		+5,4
0,532	$3,5 \cdot 10^{-4}$		-5,4
0,5084	$3,6 \cdot 10^{-4}$		-2,7
0,5072	$3,9 \cdot 10^{-4}$		+5,4
0,5047	$3,9 \cdot 10^{-4}$		+5,4

К раствору в цилиндре добавляют 2 мл 0,002 M раствора метиленового голубого и 10 мл дихлорэтана, цилиндр закрывают и тщательно перемешивают 1 минуту. После разделения фаз сухой пипеткой с грушей отбирают дихлорэтановый экстракт, переносят его в центрифужную пробирку и центрифугируют в течение 1 минуты на электрической центрифуге ЦУМ-1 при 7000 об/мин.

Отцентрифужированный экстракт фотометрируют на фотоколориметре ФЭКН-57 в кювете с толщиной слоя 3 мм при красном свето-

фильтре № 7 с максимумом пропускания в 610 мкм. Раствором сравнения служит бидистиллят.

В табл. 1 приведены данные, полученные нами для интервала концентрации 0—5 мкг бора.

Точность и воспроизводимость метода проверена на стандартных растворах бора и на образце олова высокой чистоты с содержанием бора $3,70 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 2, 3).

В выполнении экспериментальной части работы участвовала студентка Г. Н. Дембовская.

Выводы

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения микроколичества бора в олове высокой чистоты по оптической плотности дихлорэтановых экстрактов внутрикомплексного соединения тетрафтороборат-иона с метиленовым голубым.

Чувствительность метода $2 \cdot 10^{-5}\%$ при навеске олова 0,5 г. Продолжительность анализа 4 часа. Ошибка определения $\pm 0,1$ мкг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реактивы и препараты. Справочник под общей редакцией В. И. Кузнецова. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
2. L. Ducret. Anal. Chim. Acta, 17, 213, 1957.
3. L. Pasztor, I. D. Bode, Q. Fernando. Anal. Chem., 32, 277, 1960.
4. З. К. Каралова, А. А. Немондрук. Журн. анал. химии, 18, вып. 5, 615, 1963.
5. А. К. Бабко, И. В. Марченко. Зав. лабор., 26, 11, 1202, 1960.