

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ Cu В МАТЕРИАЛАХ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛЮМИНОФОРОВСообщение 1. Определение меди в трехокиси сурьмы
и в деминерализованной воде*)

Л. Г. БАЛЕЦКАЯ, М. С. ЗАХАРОВ, Х. А. ЛЕЛЬЧУК, В. М. ПИЧУГИНА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В производстве некоторых люминофоров используются высоко-чистые трехокись сурьмы и деминерализованная вода. Содержание примесей меди в них не должно превышать 10^{-6} — 10^{-5} %. Определение таких количеств меди в последнее время с успехом производится методом амальгамной полярографии с накоплением [1, 2]. В данной работе и приводятся результаты исследований по разработке амальгамно-полярографических методик определения 10^{-6} — 10^{-5} % меди в указанных материалах.

Для определения меди в трехокиси сурьмы методом амальгамной полярографии с накоплением избыток сурьмы необходимо удалять.

Т а б л и ц а 1

Проверка потерь Cu в ходе анализа Sb_2O_3

№ п.п.	Температура выпаривания	Взято мкг Cu	Найдено мкг Cu	% определения Cu
1		0,2	0,19	95
2	240°	0,2	0,2	100
3	250°	0,2	0,19	95
4		0,2	0,2	100
5		0,2	0,2	100
6		0,2	0,19	95
7				
8	260°	0,2	0,17	85
9	270°	0,2	0,19	95
10		0,2	0,18	90
11		0,2	0,17	85
12		0,2	0,2	100

Из различных испытанных нами способов отделения основной массы сурьмы от меди мы остановились на отгонке в виде SbCl_3 .

Выпаривание сурьмы проводилось нами с чистой концентрированной соляной кислотой. Чистую соляную кислоту, получаемую перегонкой, для этих целей нельзя применять, так как ее концентрация после перегонки достигает лишь 6N и в ней происходит гидролиз сурьмы. Мы использовали чистую соляную кислоту, полученную изопиестическим методом.

К остатку после удаления Sb добавлялся электролит, и полученный раствор полярографировался.

Нами выяснена оптимальная температура выпаривания. Для проверки отсутствия улетучивания микроколичеств меди с хлоридом сурьмы определенное ее коли-

*) Деминерализованная вода — это чистая вода, получаемая ионным обменом.

чество добавлялось к навеске Sb_2O_3 перед ее растворением, а в параллельную пробу эта добавка делалась непосредственно в электролизер. В качестве холостого анализа в этом случае был анализ навески Sb_2O_3 без добавки меди. Результаты этих исследований представлены в табл. 1. Условия опытов: время электролиза 10 мин, радиус капельного ртутного электрода 0,04 см, объем раствора 2 мл, концентрация меди $1 \cdot 10^{-7}$ М, чувствительность прибора $8 \cdot 10^{-8}$ а/мм.

Из табл. 1 видно, что при температурах выше 250°C наблюдается разбрызгивание раствора и потери примеси. Поэтому в дальнейшем выпаривание сурьмы проводилось при 250°C . В окиси сурьмы могут присутствовать висмут и свинец, у которых анодные зубцы лежат близко к анодному зубцу меди, последние в определенных концентрациях могут помешать полярографированию меди. В связи с этим нами было изучено амальгамно-полярографическое поведение меди, висмута, свинца и сурьмы в ряде электролитов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Потенциал пиков анодных элементов в некоторых электролитах

№ п.п.	Электролит	Потенциалы пиков анодных зубцов (нас. к. з.)			
		Cu	Pb	Bi	Sb
1	0,1 N ацетат аммония + 0,1 N винная к-та	0,0	-0,4	+0,03	—
2	0,1 N винная к-та + 0,1 N NH_4OH + 0,1 N тартрат К	-0,3	-0,4	-0,15	—
3	0,6 М KNO_3	+0,05	—	+0,05	—
4	0,1 М K_2CO_3	-0,15	—	—	—
5	0,1 М H_2SO_4	+0,05	—	+0,05	—
6	0,1 М Na_2SO_4	+0,1	—	+0,1	—
7	0,2 М NH_4OH + 0,1 N тартрат К	-0,3	-0,5	-0,16	—
8	2 М NH_4OH	-0,45	-0,6	-0,2	—
9	0,25 М NH_4 тартрат	+0,05	-0,4	—	—

Из табл. 2 видно, что лучшими фонами для полярографирования меди являются 0,25 М NH_4 тартрат и 0,2 М NH_4OH + 0,1 М К тартрат: на первом фоне висмут и сурьма совсем не дают анодных зубцов, а потенциал пика анодного зубца свинца лежит далеко от пика анодного зубца меди.

Как известно [3], глубина анодного зубца зависит от потенциала электролиза. Для достижения наибольшей чувствительности методики анализа необходимо накопление вещества в капле проводить при таком потенциале, при котором получается анодный зубец наибольшей глубины. С этой целью нами изучена зависимость глубины анодного зубца меди от потенциала электролиза в растворах 0,2 М NH_4OH + 0,1 М К тартрат и 0,25 М NH_4 тартрат. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

При разработке методики определения меди в окиси сурьмы в качестве фона для полярографирования по вышеуказанным соображениям нами был выбран раствор 0,25 М NH_4 тартрат.

Предварительные анализы заводской пробы Sb_2O_3 показали, что в последней содержится значительное количество свинца (порядка 10^{-3} — 10^{-2} %), который при неправильном выборе потенциала электролиза мешает определению меди. По этим соображениям потенциал

электролиза в последующих исследованиях был выбран равным $-0,4$ в (нас. к. э.) При этом потенциал достигается диффузионный ток ме-

ди, свинец же выделяется на электроде в незначительном количестве.

Калибровочный график для меди в чистом растворе $0,25$ М NH_4 тартрат и в анализируемом имеет вид прямой (рис. 3), следовательно, определение примеси меди можно производить методом добавок.

На основании проведенных исследований предлагается следующая методика определения меди в Sb_2O_3 . Необходимые реактивы: чистая соляная кислота, полученная изопиестическим методом; чистый раствор $0,25$ М NH_4 тартрата. Этот раствор получается смешением рассчитанных количеств тридистиллата, аммиака, очищенного изопиестическим методом, и винной кислоты.

Анализ. $0,2$ г окиси сурьмы помещается в предварительно проверенный на чистоту

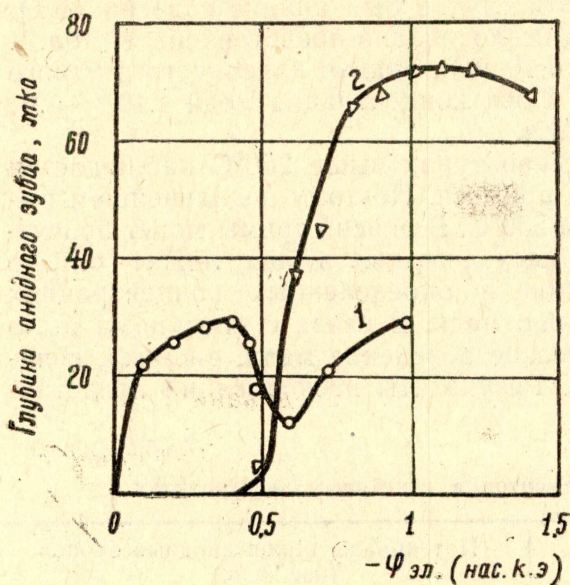


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца меди и свинца от потенциала электролиза на фоне $0,25$ М NH_4 тартрат: кривая 1—для меди, кривая 2—для свинца. Условия опытов: 1. $C=1,5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л, $V=2$ мл; $S=1 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\tau=10$ мин. 2. $C=4 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $V=3$ мл; $S=1 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\tau=7$ мин.

ту¹⁾ кварцевый стаканчик и растворяется в $1,5$ мл чистой концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор при 250°C выпаривается, добавляется еще 1 мл HCl и выпаривание повторяется. После выпаривания в стаканчик заливается 2 мл $0,25$ М NH_4 тартрата (фон), в течение 10 мин при $-0,4$ в (нас. к. э.) проводится электролиз при одновременном пропускании через раствор очищенного от кислорода азота и полярографирование в области потенциалов $-0,4 \div -0,05$ в (нас. к. э.). При потенциале $-0,25$ в производится остановка потенциометрического барабана на время, необходимое для полного растворения накопившегося в капле свинца. После растворения свинца полярографирование продолжается, содержание меди в окиси сурьмы оценивается методом добавок.

По разработанной методике нами были проведены анализы одного из образцов окиси сурьмы. Результаты анализов и их статистическая обработка приведены в табл. 3.

Чувствительность методики, оцененная по трехкратной дисперсии при разработанных условиях, составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %. В случае необходимости повышения чувствительности методики определения меди нужно увеличить навеску окиси сурьмы или увеличить время электролиза.

Для определения меди в деминерализованной воде нами предлагается два варианта методики. В качестве фона в этой методике использовался $0,25$ М NH_4 тартрат. По первому варианту готовится раствор

¹⁾ Чистота стаканчиков проверяется методом амальгамной полярографии с накоплением. Для проверки в отмытый стаканчик заливается фон ($0,25$ М NH_4 тартрат), проводится электролиз и полярографирование. Если на анодной полярограмме не получается зубцов, то стаканчик является чистым.

0,25 М NH_4 тартрат на тридистиллате и на деминерализованной воде. Для анализа в один стаканчик заливается 2 мл фона, приготовленного на тридистиллате (холостой опыт), а в другие стаканчики заливается

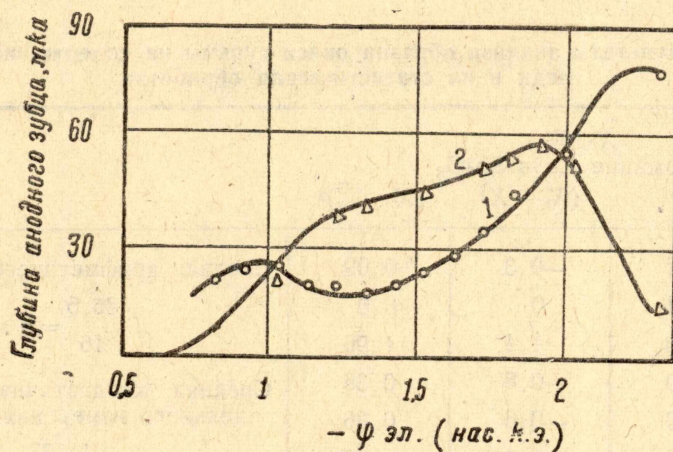


Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца меди и свинца на фоне 0,2 М $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 \text{ N K}$ тартрат: кривая 1 — для меди, кривая 2 — для свинца. Условия опытов: 1. $C = 3 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $V = 2$ мл; $S = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\tau = 7$ мин. 2. $C = 4 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $V = 2$ мл; $S = 1 \cdot 10^{-8}$ а/мм.

раствор, приготовленный на деминерализованной воде. После этого все растворы полярографируются. Электролиз проводится в течение 10 минут. Во время электролиза производится продувка растворов азотом. Содержание меди в деминерализованной воде оценивается методом добавок. Чувствительность методики, оцененная по трехкратной дисперсии с искусственными добавками меди, при разработанных условиях составляет $4 \cdot 10^{-7}\%$.

По второму варианту методики 10 мл деминерализованной воды заливается в кварцевый стаканчик, и при 120°C вода выпаривается в выпарительной камере [4]. Во избежание разложения солей меди во все пробы, перед выпариванием, включая и холостую, добавляется по капле химически чистая серная кислота концентрации 1:4. Выпаривание проводится до влажного остатка. К остатку заливается 2 мл раствора 0,25 М NH_4 тартрат, стаканчик вставляется в электролизер, в течение 10 минут проводится электролиз (одновременно с электролизом осуществляется продувка раствора азотом) и полярографирование. Параллельно проводится холостой опыт. Содержание меди оценивается методом добавок.

Для проверки отсутствия потерь микроколичеств меди во время анализа определенное количество ее добавлялось к деминерализованной воде перед выпариванием, а в параллельную пробу эта добавка дела-

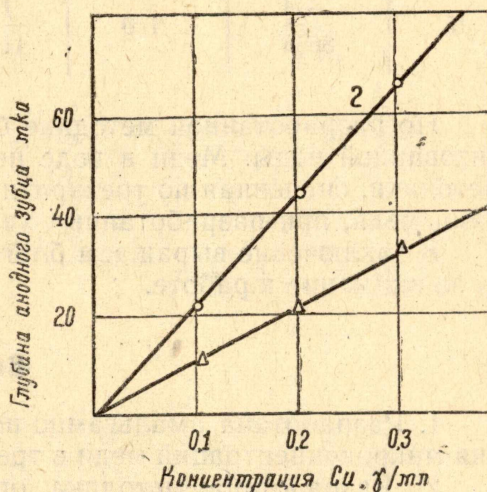


Рис. 3. Калибровочный график меди. 1 в чистом растворе 0,25 М NH_4 тартрат. 2 в анализируемом растворе. Условия опытов: $S = 1,5 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\tau = 7$ мин; $\varphi = -0,5$ в (нас. к. э.).

лась непосредственно в электролизер. Результаты этих исследований показали, что полнота определения Cu составляет 90—100%. Такая точность определения является вполне удовлетворительной при определении микроколичеств веществ.

Таблица 3

Результаты анализа образца окиси сурьмы на содержание меди и их статистическая обработка

№ п.п.	$X \cdot 10^5$ содержание Cu в Sb_2O_3 $(X - \bar{X})$ $(X - \bar{X})^2$			
1	5,7	—0,3	0,09	Средняя арифметическая: $\frac{86,5}{16} = 5,4$
2	5,4	0	0,0	
3	4,0	1,4	1,96	
4	6,0	—0,6	0,36	Средняя квадратичная ошибка отдельного измерения: $\sigma = \frac{11,87}{16} = 0,8$
5	6,0	—0,6	0,36	
6	5,0	0,4	0,16	
7	4,0	1,4	1,96	Наиболее возможная ошибка: $\Delta = 3\sigma = 0,8 \cdot 3 = 2,4$
8	6,0	—0,6	0,36	
9	6,0	—0,6	0,36	
10	6,5	1,1	1,21	Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического: $\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{0,8}{\sqrt{16}} = 0,2$
11	7,0	1,6	2,56	
12	5,0	0,4	0,16	
13	5,0	0	0,16	$X_{\text{ист}} = (5,4 \pm 0,2) 10^{-5} \%$
14	6,0	0,6	0,31	
15	4,4	1,0	1,0	
	86,5		11,87	

По разработанной методике был выполнен ряд анализов деминерализованной воды. Меди в воде не было обнаружено. Чувствительность методики, оцененная по трехкратной дисперсии с искусственными добавками меди, при разработанных условиях составляет $4 \cdot 10^{-7} \%$.

В заключение выражаем благодарность профессору А. Г. Стромбергу за внимание к работе.

Выводы

1. Разработана амальгамно-полярографическая методика определения микроконцентраций меди в трехокиси сурьмы.

2. Разработана методика определения микроконцентраций меди и в деминерализованной воде. В результате проведенных исследований предлагается методика определения меди в Sb_2O_3 с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6} \%$ и в деминерализованной воде с чувствительностью $4 \cdot 10^{-7} \%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лаборатория, 27, 3, (1962).
2. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Заводская лаборатория, 31, 261 (1964).
3. М. С. Захаров. Заводская лаборатория, 30, 15, (1964).
4. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. С. Смородин, В. М. Пичугина. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., 5—6, 72, (1963).