



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254535

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 21/27

(22) Přihlášeno 25 04 86

(21) PV 3001-86.T

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK JOSEF RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob fotometrického stanovení kovového olova v materiálech pro výrobu monokrystalů

Způsob fotometrického stanovení kovového olova v materiálech pro výrobu monokrystalů na bázi chloridu olovnatého za použití 2,2'-dipyridylu nebo 1,10-fenantrolinu ve vodném prostředí přičemž se na zkoumanou látku působí v inertní plynné atmosféře za teploty v rozmezí 85 až 95 °C a v prostředí koncentrované nebo zředěné kyseliny chlorovodíkové železitou solí jako je chlorid, načež obsah železnatých iontů vytvořených interakcí železitých iontů na zkoumanou látku se vyhodnotí fotometricky.

Vynález se týká způsobu fotometrického stanovení kovového olova v materiálech pro výrobu monokrystalů. Přesněji řečeno předmětem vynálezu je způsob stanovení kovového olova v chloridu olovnatém, jeho monokrystalech nebo technických prvcích z nich zhotovených.

V současné světové technice je chlorid olovnatý ve formě monokrystalů považován za perspektivní látku k zhotovení optických prvků. Jako sloučenina je tepelně málo stabilní, již nad 55 °C dochází k váhovému úbytku, do 200 °C je tepelný rozklad pomalý, při vyšších teplotách pak rychle vzrůstá. K rozkladu dochází za nerovnovážných podmínek, tedy tehdy, je-li vznikající halogen z povrchu odstraňován buď ve vakuu nebo jiném nerovnovážném prostředí. Rozsah rozkladu je přímo závislý na okolní plyné atmosféře, vlhkosti, stupni znečištění nebo na kvalitě dopujícího prvku. Rovněž záření krátkých vlnových délek při dopadu na chlorid olovnatý vede ke vzniku nestechiometrického chloridu olovnatého za uvolnění plynného chloru z povrchu. Termický i fotolytický rozklad se projevuje tmavnutím, při vyšších koncentracích kovového olova dokonce zčernáním vzorku. Z fázového diagramu olovo-chlorid olovnatý je zřejmé, že se olovo rozpouští v chloridu olovnatém až do koncentrace 10 % hmot., ale nevytváří s ním sloučeniny. (De Vries K.J., van Santen J.H.: *Physica* 30 (1964) 2 051; Verwey J.F.: *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 163; Tennant W.C.: *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3 523).

Při posuzování chemického chování chloridu olovnatého je z hlediska pěstování krystalů důležité znát stupeň narušení stechiometrie například hydrolyzou, to jest vědět obsah kyslíkových nebo hydroxylových aniontů ve výchozím materiálu, ale je nutné u krystalů zhotovovaných pro optické účely znát i stupeň valenčního narušení, který vede ke snížení optické propustnosti materiálu, dále k jeho změnám v elektrických vlastnostech apod. Příprava optických vzorků z bulkových krystalů je velmi náročná, navíc krystaly musí být dokonale transparentní, protože zkalení působí rozptýl v UV nebo ve viditelné oblasti spektra.

Ukázalo se proto vhodné a účelné, aby byl vyřešen kvantitativní chemický postup umožňující rychlým a jednoduchým analytickým chemickým způsobem stanovit stupeň valenční změny vzniklé v procesu zahřívání taveniny při přípravě krystal chloridu olovnatého nebo stanovit stupeň narušení materiálu v důsledku fotolýzy. Uvedený cíl je dosažen tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob fotometrického stanovení kovového olova v chloridu olovnatém za použití 2,2'-dipyridylu nebo 1,10-fenantrolinu ve vodném prostředí nebo po extrakci iontového asociátu železnatých iontů s 1,10-fenantrolínem a chloristanem do směsi nitrobenzen-chloroform.

Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se na zkoumanou látku působí v inertní atmosféře, za teploty 85-95 °C a v prostředí koncentrované nebo zředěné kyseliny chlorovodíkové železitou solí jako je chlorid, načež obsah železnatých iontů vytvořených interakcí železitých iontů na zkoumanou látku se vyhodnotí fotometricky.

Výhodou tohoto řešení, kterým je možno stanovit obsah kovového olova v chloridu olovnatém při jeho obsahu vyšším než $1 \cdot 10^{-3}$ hmot. procent, je možnost použití pro práškové nebo krystalinické materiály. Další výhodou je časová nenáročnost, neboť doba stanovení trvá nejvýše 30 minut. Při tomto postupu se pracuje s malými množstvími vzorku pohybujícími se mezi 20-150 mg, nejsou proto zapotřebí nákladná zařízení ani nedostupné chemikálie.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoli způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

Stanovení stop kovového olova v chloridu olovnatém

Do suché odměrné baňky na 50 ml se odváží 100 mg zkoumaného materiálu. Z baňky se vzduch vytěsňuje dusíkem, přidá se 1 ml roztoku chloridu železitého FeCl_3 (1 ml = 0,5 mg) a 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Obsah baňky se za nepřerušného přívodu dusíku nad hladinu zahřeje do rozpuštění vzorku. Pak se baňka ochladí, zazátkuje a vloží do obalu nepropustného pro světlo. K roztoku v baňce se přidá 5 ml 0,1 % vodného roztoku 2,2'-dipyridylu, 15 ml tlu-

mivého roztoku (obsahujícího 10 % vlnanu sodného a 20 % octanu sodného) a 4 ml amoniaku zřed. 1+1. Hodnota pH roztoku má být v rozmezí 4,5 až 6, načež se baňka doplní vodou po značku. Roztok se proměňuje v kyvetách 5 cm při vlnové délce 530 nm. Cejchovní křivka se sestrojí na bázi 0 až 150 μg železnaté soli jako je síran, které se rozdělí do 4 odměrných baněk na 50 ml, přidá se 5 ml konc. kyseliny chlorovodíkové, 5 ml 0,1% vodného roztoku 2,2'-dipyridylu, načež se postupuje stejně jako je uvedeno výše. Obsah přítomného kovového olova ve vzorku se vypočte z nalezeného množství Fe^{2+} v analyzovaném vzorku přepočtem na váhová % kovového olova.

P ř í k l a d 2

Stanovení kovového olova extrakčním postupem.

Postupuje se shodně jako v příkladu 1, namísto dipyridylu se použije roztok 1,10-fenantrolinu 0,1 % vodný. Po přidavku tlumivého roztoku a úpravě pH se roztok z baňky kvantitativně převede do dělicí nálevky na 100 ml, do které se přidá 1 ml nasyceného chloristanu alkalického kovu nebo amonia a 15 ml směsi nitrobenzenchloroform v poměru 1+5. Dělicí baňka se uzavře a roztok se po dobu 1 minuty extrahuje. Filtrací přes vatou se organická fáze zbaví vody a fotometricky proměňuje za analogických podmínek jako v příkladu 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob fotometrického stanovení kovového olova v materiálech pro výrobu monokrystalů na bázi chloridu olovnatého za použití 2,2'-dipyridylu nebo 1,10-fenantrolinu ve vodném prostředí vyznačený tím, že se na zkoumanou látku působí v inertní plynné atmosféře za teploty v rozmezí 85 až 95 °C a v prostředí koncentrované nebo zředěné kyseliny chlorovodíkové železitou solí jako je chlorid, načež obsah železnatých iontů vytvořených interakcí železitých iontů na zkoumanou látku se vyhodnotí fotometricky.