



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 277

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 33/20

(21) PV 10246-87.V

(22) Přihlášeno 30 12 87

(40) Zveřejněno 12 05 89

(45) Vydáno 1.10.1990

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK JOSEF RNDr. CSc.,
VYHLÍDKA PAVEL ing., PRAHA

(54)

Způsob polarografického stanovení peroxidického kyslíku

(57) Selektivní způsob kvantitativního stanovení peroxidického kyslíku v pevných materiálech na bázi oxidu barya spočívá v katalytickém rozkladu peroxidu vodíku vzniklého loužením práškového vzorku vodným roztokem elektrolytu za přítomnosti oxidu manganického nebo platinové černi, aniž je ovlivněn valenční stav.

Vynález se týká stanovení nízkých obsahů peroxidického kyslíku v pevných práškových materiálech na bázi oxidu barya ve směsi s oxidy těžkých kovů (například oxidy titanu, mědi, kobaltu, niklu, zirkonia, vzácných zemin a dalšími). Takové stanovení je požadováno při hodnocení kvantitativní bilance valenčního stavu iontů tvořících hlavní složky nebo účelně dopované příměsi v základním materiálu, jehož požadované fyzikální vlastnosti se docilují tepelným zpracováním v oxidační atmosféře, například vzduchu, kyslíku nebo oxidu dusíku. Tímto tepelným zpracováním lze například docílit kvantitativní oxidaci iontu kobaltu na trojmocenství nebo chromu na čtyřmocenství v monokrystalické nebo polykrystalické práškové matici titaničitanu barnatého. Určení valenčních stavů vedle peroxidického kyslíku je požadováno také ve směsných materiálech oxidu barya, mědi a vzácných zemin.

Kvalitativní detekci valenčních stavů spolu s peroxidickou skupinou v monokrystalech zmíněných materiálů lze realizovat optickými metodami v UV-VIS nebo IR oblasti. Pro kvantitativní vyhodnocení valenčních stavů iontů v pevných práškových látkách se obvykle využívá chemických nebo fyzikálně chemických roztokových metod. U materiálů na bázi oxidu barnatého však použití těchto metod pro stanovení valenčních stavů iontů je rušeno přítomností peroxidu bárya, který se tvoří při přípravě a

chladnutí pevných vzorků v atmosféře obsahující kyslík. Při převodu takových vzorků do roztoku vzniká peroxid vodíku, který se v kyselých nebo neutrálních roztocích chová vůči přítomným redox systémům jako redukční nebo oxidační činidlo. To pak ovlivňuje pozitivně nebo negativně stanovený výsledný valenční stav.

Současně je znám rozklad peroxidu vodíku v přítomnosti některých kovů nebo jejich oxidů, jako jsou oxid chromitý, oxid manganičitý na atomární kyslík, který tak může být z roztoku odstraněn nebo polarograficky detekován.

Podstatou vynálezu je selektivní způsob kvantitativního stanovení peroxidického kyslíku v pevných materiálech na bázi oxidu barya spočívající ve kvantitativním vyloužení peroxidického kyslíku ve formě peroxidu. Analyzovaný vzorek se louží ve vodném roztoku elektrolytu prostém vzdušného kyslíku, obsahující 0,01 až 0,5 molu chloridu amonného, 0,001 až 0,05 molu chelatotvorné látky s jednou nebo více iminodioctovými skupinami na alifatickém nebo cyklickém skeletu například kyseliny ethylendiamintetraoctové EDTA, kyseliny cyklohexan N, N, N, N - tetraoctové CDTA, kyseliny triethylentetraminhexaoctové TTHA a jemně dispergovaný katalyzátor oxid manganičitý nebo platínovou čern v množství 1 až 50 mg ve 100 ml roztoku, při pH roztoku 4,5 až 7,5. Množství uvolněného kyslíku se kvantitativně vyhodnotí z proudového signálu kyslíku na rtuťové kapkové elektrodě při potenciálu $-0,1$ vV proti nasycené kalomelové elektrodě SCE.

Výhodou navrženého postupu podle vynálezu je jednoduchý

způsob kvantitativního stanovení peroxidického kyslíku v pevných látkách, aniž je ovlivněn valenční stav. Postup umožňuje stanovení až tisícinových obsahů peroxidického kyslíku a je o dva až tři řády citlivější než stanovení optickými metodami a nevyžaduje transparentnost vzorku. Je možné použít malých navážek (cca 40 mg). Postup umožňuje stanovit korekci při chemickém stanovení valenční bilance.

Postup vyžaduje přísné dodržování časových a experimentálních podmínek (například míchání). Omezená rozpustnost kyslíku v definovaném objemu elektrolytu a snaha rozpuštěného kyslíku vyrovnat svou tenzi s plynnou fází nad roztokem se projeví průkazně po 45 min od vložení vzorku do 50 ml odvzdušněného elektrolytu, což se projeví snížením proudové odezvy kyslíku. Způsob podle vynálezu je blíže popsán na konkrétních příkladech.

Příklad 1

Stanovení peroxidického kyslíku v titaničitanu barnatém bez příměsí a s příměsí 2,5 % molárních kobaltu, jednak přímo po tavbě, jednak po žíhání krystalů v kyslíku při 830°C po dobu 4 hodin.

Jemně rozetřený práškový vzorek se naváží v množství 10 až 100 mg na skleněnou destičku o rozměrech cca 10 x 10 mm. Destička se umístí do Petriho misky zakryté víčkem a vloží do exikátoru. Exikátor se evakuuje rotační vývěvou na cca 3 kPa, napustí plynným dusíkem a znovu evakuuje. Tato operace se opakuje cca 5 x, aby se odstranil ze vzorku sorbovaný vzdušný kyslík. V 50 ml odměrné baňce se smísí 5 ml 1 M chloridu amonného a 2 ml

0,1 M kyseliny triethylentetraminhexaoctové zneutralizované hydroxidem sodným na pH 6, 0,5 ml 0,5 % želatiny a baňka se doplní vodou po značku. Roztok se převede do polarografické nádoby, přidá se cca 20 mg oxidu manganického a vzdušný kyslík se z roztoku odstraní probubláváním dusíkem po dobu 20 min. Pak se provede záznam polarografické křivky podle níže uvedených podmínek. Po provedení záznamu odvzdušněného elektrolytu se vhodí do roztoku skleněná podložka s navážkou vzorku, roztok pod inertní atmosférou se promíchá míchadlem cca 1 min a po 20 min se provede polarografický záznam uvolněného kyslíku, Pak se roztok znovu vybublá 20 min dusíkem a znovu registruje polarografická křivka (kontrola slepého pokusu). K roztoku se přidá konstantní přídavek 0,1 až 0,5 ml čerstvě připraveného roztoku peroxidu vodíku (1 ml = cca 0,5 mg peroxidu vodíku H_2O_2), jehož přesná hodnota byla stanovena v zásobním roztoku peroxidu vodíku cerimetricky, manganometricky nebo jodometricky, a znovu se registruje záznam polarografické křivky - vyhodnocení metodou konstantního přídávku.

Polarografické podmínky: režim DPP, potenciálový rozsah + 0,1 až -0,4 V (SCE), velikost kapky 80 ms, doba kapky 1 s, citlivost $5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-1}$, puls -50 mV, nárůst napětí 5 mV s^{-1} .

Byly nalezeny následující hodnoty:

$BaTiO_3$ bez příměsí: nalezeno po tavně $< 0,003 \% \text{ hmot. } O_2^{2-}$

nalezeno po žíhání v kyslíku 0,122; 0,128;

0,118 % hmot. O_2^{2-}

$BaTiO_3$ s příměsí 0,27 % hmot. kobaltu:

nalezeno po tavně 0,073 a 0,075 % hmot. Co^{3+} , $< 0,003 \% \text{ hmot. } O_2^{2-}$

nalezeno po žíhání v kyslíku 0,25 % hmot Co^{3+} a 0,151; 0,160 % hmot.

peroxidického kyslíku O_2^{2-} .

Příklad 2

Stanovení peroxidického kyslíku v supravodivých materiálech na bázi oxidu barya, yttria, mědi, kdy měď může být přítomna částečně v trojmocenství.

Cca 40 mg přesně odváženého vzorku jemně rozetřeného se odplyní postupem uvedeným v příkladu 1. Po zpolarografování odvzdušněného nosného elektrolytu o složení 0,5 M chlorid amonný + 0,05 M kyselina 1,2-diamino-cis-cyklohexan-N,N,N,N'-tetraoctová zneutralizovaná hydroxidem sodným na pH 5 + 0,01% želatina + 50 mg platinové černě, pH elektrolytu 6, se do téhož elektrolytu vloží skleněná destička a odplyněným vzorkem a dále se postupuje podle příkladu 1.

Byly nalezeny následující hodnoty:

$Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{13} \pm x$	0,376; 0,371 % hmot. O_2^{2-}
$Zr Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{15} \pm x$	0,056; 0,060 % hmot. O_2^{2-}
$Sm_2 Y_2 Ba_4 Cu_6 O_{16} \pm x$	0,037; 0,038 % hmot. O_2^{2-}

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob polarografického stanovení peroxidického kyslíku po jeho katalytickém rozkladu ve vodném roztoku za přítomnosti oxidu manganičitého nebo platinové černi, v práškových materiálech na bázi oxidu barya ve směsi s oxidy těžkých kovů zba-vených sorbovaného vzdušného kyslíku, vyznačený tím, že analyzo- vaný jemně rozetřený vzorek materiálu se louží ve vodném roz- toku elektrolytu prostém vzdušného kyslíku, obsahujícím 0,01 až 0,5 molu chloridu amonného 0,001 až 0,05 molu chelatotvorné látky s jednou nebo více iminodioctovými skupinami na alifa- tickém nebo cyklickém skeletu a jemně dispergovaný katalyzátor oxid manganičitý nebo platinovou čern v množství 1 až 50 mg ve 100 ml roztoku, při pH roztoku 4,5 až 7,5, načež se množství uvolněného kyslíku kvantitativně vyhodnotí z proudového signálu kyslíku na rtuťové kapkové elektrodě při potenciálu -0,1 V proti nasycené kalomelové elektrodě SCE.