



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259455

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 21/27

(22) Přihlášeno 11 04 86
(21) PV 2648-86.M

(40) Zveřejněno 15 02 88
(45) Vydáno 14 04 89

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK JOSEF RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob fotometrického stanovení nedostatku kyslíku

Způsob fotometrického stanovení nedostatku kyslíku v materiálech pro výrobu monokryсталů na bázi oxidu vizmutitého, za použití 2,2-dipyridilu nebo 1,10-fenantrolinu ve vodném prostředí, při kterém se na zkoumanou látku působí v inertní plynné atmosféře, za teploty v rozmezí 85 °C až 95 °C a v prostředí koncentrované 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 stanovení kyslíkové nestechiometrie, to jest stanovení množství kyslíku v oxidické látce jako je oxidu vizmutitý a materiály od něho odvozené, například germaničitany.

Je známo, že zahřátím dochází k odštěpení atomárního kyslíku z pevné fáze oxidu vizmutitého. Stejný jev lze zjistit u sloučenin obsahujících vizmutité ionty v pozitivní valenci, například u germaničitanů vizmutitých při zahřívání na vyšší teplotu. K tomu dochází při přípravě polykrystalické nebo monokrystalické fáze například u fáze $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ při teplotě t. t. $1\,044\text{ }^\circ\text{C}$, dále u Bi_2Ge_5 při teplotě $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ nebo u fáze $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_{20}$ (Dusif A.: Anal. Chem. 30, 1161 (1958), Aurivillius a spol.: Acta chem. Scand. 18, /1964/ 155), Bernstein J. L.: Crystal Growth /1967/ 145). Uvedené materiály jsou ceněny pro své piezoelektrické, elektrooptické a elastooptické vlastnosti, a používají se při výrobě pamětí k záznamu informací při velmi vysokých a mikrovlnných frekvencích (Spencer E. G. a kol.: Appl. Phys. Lett. 9/8/290 /1960/), anebo elektrooptických polovodičů (Douglas G. G. a kol.: J. Appl. Phys. 39/4 /1968/ 2133). Fyzikální vlastnosti jsou dány chemickým složením, tepelným zpracováním, množstvím přítomných nečistot nebo obsahem dopujících prvků jako například vzácnými zeminami, které pak slouží jako materiály laserové, termoluminiscenční nebo fluorescenční, například ve směsi s germaničitanem lithným nebo olovnatým kterým v současné světové technice je věnována mimořádná pozornost (Einger F. W. a kol.: Electr. Lett 7, 13 /1971/; Dudger C. O. Chem. Abstr. 76 /1972/).

Při zpracování uvedených materiálů se však ukázalo, že jejich optické a elektrické vlastnosti se různí podle délky a druhu zahřívání, přičemž zvláště výrazné je to při přípravě krystalů dlouhodobým procesem. Krystal z počátku čirý v závislosti na délce zahřívání hnědne až fialoví vlivem odštěpování atomárního kyslíku, přičemž zbarvení krystalu je optickým ukazatelem nedostatku kyslíku v krystalu. Po vyhodnocení deficitu kyslíku v krystalických oxidických materiálech byl navržen optický postup na základě proměření spektra tenkých výbrusů a integraci plochy zjištěných pásů, pokud tyto pásy přísluší elektronovým poruchám. (Smakula A.: Physik 59, 603 /1930/). Optické postupy dle A. Smakuly mají však nevýhody: nejsou vhodné pro práškové materiály, dále u monokrystalických materiálů není snadné z optických měření které pásy přísluší elektronovým poruchám, a stanovení materiálové a optické konstanty pro jednotlivé pásy je složité. Příprava vzorků z bulkových monokrystalů je velmi náročná, navíc krystaly musí být dokonale transparentní protože zkalení působí rozptyl v UV a ve viditelném spektru. Naproti tomu optický postup má vyšší citlivost měření a možnost stanovení až 10^{15} poruch na cm^3 .

Ukázalo se proto jako vhodné a účelné, aby byl vyřešen pracovní postup který nebude mít nevýhody dosud známých metod. Uvedený cíl je dosažen tímto vynálezem, jehož předmětem je způsob fotometrického stanovení nedostatku kyslíku v materiálech pro výrobu monokrystalů na bázi oxidu vizmutitého za použití 2,2'-dipyridilu nebo 1,10-fenantrolinu jako komplexotvorných látek ve vodném prostředí. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se na zkoumanou látku působí v inertním plynné atmosféře, za teploty v rozmezí 85 až $95\text{ }^\circ\text{C}$ a v prostředí koncentrované 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 počet elektronových poruch od 10^{17} výše, je možnost použití pro práškové nebo krystalinické materiály rozpustné ve vodě a v kyselině chlorovodíkové. Další výhodou je časová nenáročnost, neboť doba stanovení trvá nejvýše jednu hodinu. V porovnání s optickým postupem provedeným s pevným vzorkem v UV i IČ oblasti tato metoda poskytuje integrální hodnotu počtu elektronových poruch. Optický způsob práce naproti tomu energeticky rozlišuje jednotlivé druhy elektronových poruch.

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

P ř í k l a d 1

Stanovení nedostatku kyslíku v oxidu vizmutitém.

Do suché odměrné baňky na 50 ml se odváží 150 mg zkoumaného materiálu. Z baňky se vzduch vytěsni dusíkem přidá se 1 ml roztoku FeCl_3 (1 ml = 0,5 mg Fe^{3+}) a 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Obsah baňky za nepřerušného přívodu dusíku nad hladinu roztoku se zahřeje do rozpuštění vzorku. Pak se baňka ochladí, zazátkuje a vloží do obalu nepropustného pro světlo. K roztoku se přidá 5 ml 0,1% vodného roztoku 2,2'-dipyridilu, 15 ml tlumivého roztoku (obsahujícího 10 % vlnanu sodného a 20 % octanu sodného) a 4 ml amoniaku zřed. 1+1. pH roztoku má být v rozmezí 3,5 až 5,5; baňka se doplní vodou po značku. Roztok se proměřuje v kyvetách o délce 5 cm při vlnové délce 510 nm. Cejchovní křivka se sestrojí na bázi 0 až 150 μg železnaté soli jako je síran, které se rozdělí do 4 odměrných baněk po 50 ml, přidá se 5 ml kyseliny chlorovodíkové konc. 5 ml 0,1% vodného roztoku 2,2'-dipyridilu načež se postupuje stejně jako je uvedeno výše. Nedostatek kyslíku se vypočte z nalezeného množství Fe^{2+} v analyzovaném vzorku přepočtem na hmot. % kyslíku nebo kovového vizmutu.

P ř í k l a d 2

Stanovení nedostatku kyslíku v trigermaničitanutetravizmutitém

Do suché odměrné baňky na 50 ml se vpraví 150 mg jemně rozetřeného vzorku, na to se z baňky vytěsni vzduch proudem dusíku, přidá se 1 ml FeCl_3 (1 ml se rovná 5 mg) a 4 ml konc. kyseliny chlorovodíkové. Obsah se zahřeje k varu, po rozpuštění vzorku se baňky ochladí, vloží do obalu nepropustného pro světlo a uzavře. Do baňky se na to přidá 1 ml 0,25% vodného roztoku 1,10-fenantrolinu, 15 ml tlumivého roztoku obsahujícího 10 % vlnanu sodného a 20 % octanu sodného a dále se postupuje stejně jako je uvedeno v příkladě 1.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob fotometrického stanovení nedostatku kyslíku v materiálech pro výrobu monokrystalů na bázi oxidu vizmutitého, za použití 2,2'-dipyridilu nebo 1,10-fenantrolinu jako komplexotvorných látek ve vodném prostředí, vyznačený tím, že se na zkoumanou látku působí v inertní atmosféře, za teploty v rozmezí 85 až 95 °C a v prostředí koncentrované kyseliny chlorovodíkové železitou solí jako je chlorid, načež se obsah vytvořených železnatých iontů vyhodnotí po přidávku 2,2'-dipyridilu nebo 1,10-fenantrolinu ve formě komplexu fotometricky.