



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 435

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 09 83
(21) (PV 6336-83)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 27/26,
C 01 G 28/00

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 02 88

(75)
Autor vynálezu

LEXA JIŘÍ RNDr., PLZEŇ; ŠTULÍK KAREL ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob stanovení 0,0001 až 0,1 % hmot. arsenu

Účelem řešení bylo vyvinout citlivou a rychlou metodu stanovení malých množství arsenu. Cíle se dosáhne tak, že po oddělení arsenu od rušících prvků jeho extrakcí ve formě bromidu arsenitého do organické fáze tvořené toluenem se arsen zpět extrahuje z organické fáze do vodné fáze základního elektrolytu. Obsah arsenu se stanoví galvanostatickou rozpouštěcí analýzou s modifikovanou zlatou filmovou elektrodou.

Vynález se týká způsobu stanovení 0,0001 až 0,1 % hmot. arsenu.

Dosud jsou nízké obsahy arsenu v technickém železe stanovovány spektrofotometricky po předchozím oddělení arsenu od rušivých prvků, nejčastěji destilací nebo extrakcí bromidu arsenitého. Arsen lze také stanovit anodickou rozpouštěcí voltametrií nebo potenciometrickou rozpouštěcí analýzou se zlatou kovovou nebo filmovou elektrodou. Pokud byla zlatá filmová elektroda připravena současnou elektrodeposicí zlata a arsenu na nosiči, pak při rozpouštěcím stanovení tohoto prvku byly v základním elektrolytu vždy přítomny zlatité ionty.

Hlavními nevýhodami dosavadních způsobů je malá citlivost spektrofotometrického stanovení arsenu, omezující použití těchto metod pro obsahy vyšší než 0,001 % hmot., velká pracnost a časová náročnost. Stanovení arsenu anodickou rozpouštěcí voltametrií se zlatou filmovou elektrodou je sice citlivé, ale výsledky měření se obtížně zpracovávají. Stanovení arsenu potenciometrickou rozpouštěcí analýzou vyžaduje přítomnost iontů v základním elektrolytu.

Uvedené nevýhody nemá způsob stanovení 0,001 až 0,1 % hmot. arsenu elektrochemickou rozpouštěcí analýzou se zlatou filmovou elektrodou, připravenou současnou elektrodopozicí zlata a arsenu na nosiči podle předkládaného vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že po oddělení arsenu od rušivých prvků jeho extrakcí ve formě bromidu arsenitého do organické fáze tvořené toluenem a zpětné extrakci do vodné fáze základního elektrolytu se obsah arsenu stanoví galvanostatickou rozpouštěcí analýzou.

Postup stanovení galvanostatickou rozpouštěcí analýzou podle vynálezu se snadno automatizuje, výsledky měření se snáze zpracovávají a odpadá nutnost přidávat zlatité ionty do základního elektrolytu.

Hlavní myšlenka vynálezu spočívá v odstranění rušivého vlivu matričních prvků selektivní extrakcí arsenu do organické fáze a reextrakcí do vodné fáze základního elektrolytu, ve kterém se tento prvek stanoví citlivou galvanostatickou rozpouštěcí analýzou. Přímé stanovení galvanostatickou rozpouštěcí analýzou, bez uvedeného dělicího kroku, není možné vzhledem k významnému rušivému vlivu řady matričních prvků.

Pro extrakci arsenu lze využít takových extrahentů, které selektivně a s vysokým výtěžkem oddělují arsen ve formě kovalentního bromidu od matričních prvků technického železa. K tomuto účelu byl vybrán toluen, který při poměrně nízké toxicitě extrahuje za uvedených podmínek bromid arsenitý s prakticky kvantitativním výtěžkem.

Způsob podle vynálezu umožňuje během 3 hodin přesně stanovit obsah arsenu prakticky ve všech typech běžných a speciálních ocelí. Způsob stanovení je pracovní nenáročný, využívá běžné analytické operace i běžné chemikálie. Výsledky měření se snadno zpracovávají. Poloautomatické zařízení pro galvanostatickou rozpouštěcí analýzu lze případně vyrobit i vlastními prostředky.

Vynález je možné využít prakticky ve všech analytických laboratořích při analýzách technického železa, včetně všech typů slitinových ocelí pro jadernou energetiku. Vzhledem k vysoké selektivitě použitého extrakčního dělení, lze metodou podle předkládaného vynálezu stanovit arsen také v celé řadě dalších kovových materiálů, např. ve slitinách mědi, niklu, kobaltu, cínu atd.

Příklad

0,200 g vzorku se rozpustí ve 100 ml kádince, zakryté sklem, v 10 ml směsi kyseliny chlorovodíkové a dusičné. Po rozpouštění se přidá 20 ml kyseliny sírové (1 + 1) a odpaří do prvních dýmů kyseliny sírové. Poté se stěny kádinky opláchnou vodou, přidají se 2 ml kyseliny mravenčí (1,22) a odpaření do prvních dýmů kyseliny sírové se opakuje. Po převedení roztoku do 25 ml odměrné baňky se kádinka vypláchne do baňky 1 ml 1 M síranu železnatého, přidá se 5 ml 4 M bromidu draselného, ochladí se na teplotu místnosti, přidá se 1,00 ml toluenu a doplní vodou po značku tak, aby organická fáze byla pod značkou. Extrahuje se obrácením a protřepáváním odměrné baňky po dobu 2 minut. Po rozdělení fází se odpipetuje 0,500 ml organické fáze do 10 ml odměrné baňky se základním elektrolytem - 7 M kyselinou chlorovodíkovou. Arsen se reextrahuje do vodné fáze několikrát opakovaným obrácením a protřepáním odměrné baňky. Po rozdělení fází se část vodné fáze nasaje do elektrolytické nádoby.

Předběžná elektrolýza se provede při potenciálu -0,100 nebo -0,350 V (SKE), po dobu 50 až 200 sekund. Rozpouští se proudem 2 až 12 mA, dokud potenciál elektrody nedosáhne hodnoty +0,300 V (SKE). Cyklus nahromadění (rozpouštění) se opakuje dvakrát a obsah arsenu se zjistí z druhé rozpouštěcí křivky. Po každém stanovení se elektrolytická nádoba propláchne ethanolem a pak vodou. Provede se slepá zkouška. Po odečtení slepé zkoušky se

obsah arsenu vyhodnotí z kalibrační křivky, jejíž směrnice se kontroluje současně s analýzou vzorků.

Pracovní modifikovaná zlatá filmová elektroda se připraví takto: Disková elektroda ze skelného uhlíku (plocha disku asi $0,2 \text{ cm}^2$) se přebrousí suspenzí aluminy ($1 \mu\text{m}$), promyje vodou, odmastí acetonem a elektrolyticky se pokryje zlatem při potenciálu $-0,050 \text{ V}$ (SKE) po dobu 10 minut v míchaném roztoku 7 M kyseliny chlorovodíkové, obsahující $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M Au}^{3+}$ a $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ As}^{3+}$. Poté se odpojí potenciostat a elementární arsen se rozpustí s povrchu elektrody oxidací zlatitými ionty přítomnými v roztoku.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob stanovení $0,0001$ až $0,1 \%$ hmot. arsenu elektrochemickou rozpouštěcí analýzou se zlatou filmovou elektrodou, připravenou elektrodeposicí zlata a arsenu na nosiči, vyznačený tím, že v měřeném vzorku se oddělí arsen od rušících prvků jeho extrakcí ve formě bromidu arsenitého do organické fáze tvořené toluenem, načež se arsen zpětně extrahuje z organické fáze do vodné fáze základního elektrolytu a obsah arsenu se stanoví galvanostatickou rozpouštěcí analýzou.