

Поряд з необхідною чутливістю (0.03мкг/см^3) розроблена методика селективна, оскільки в інтервалі позитивних значень потенціалів, в якому відбувається електророзчинення золота, з металів можуть окиснюватися тільки паладій і платина.

РЕЗЮМЕ

Досліджені процеси електрохімічної інверсії електропозитивних металів (ртуть, срібло, золото) за допомогою програмно-комп'ютерного приладу М-ХА1000-5 на імпрегнованих графітових електродах. Проведена кореляція між основними теоретичними положеннями методу інверсійної хронопотенціометрії і програмними параметрами інверсії золота, срібла і ртуті. Розроблено методику визначення золота у відходах мікросхем.

РЕЗЮМЕ

Исследован процесс электрохимической инверсии электроположительных металлов (ртуть, серебро, золото) с помощью программно-компьютерного прибора М-ХА1000-5 на импрегнированных графитовых электродах. Проведена корреляция между основными теоретическими положениями метода инверсионной хронопотенциометрии и программными параметрами инверсии золота, серебра и ртути. Разработана методика определения золота в отходах микросхем.

SUMMARY

Process of electrochemical inversion for electropositive metals (mercury, silver, gold) with the using of program-computered device of М-ХА1000-5 on filled graphite electrodes was investigated. Correlation between the basic theoretical positions of inversion chronopotentiometric method and program parameters of inversion of gold, silver and mercury was submitted. The method of gold determination in waste products of microcircuits was developed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Карнаухов О. І. Теорія інверсійної хронопотенціометрії із заданим опором ланцюга / О. І. Карнаухов, В. М. Галімова, К. Р. Галімов // Науковий вісник НАУ. – 2000. – №32. – С 204-209.
2. Пньов В. В. Теорія вольтамперометрії із заданим опором ланцюга / В. В. Пньов, О. І. Карнаухов // Укр. хім. журнал. – 1977. - №5. – С 483–487.
3. Карнаухов А. И. Инверсионно – хронопотенциометрическое определение электроположительных металлов / А. И. Карнаухов, Б. В. Йосипчук, С. В. Кавецкий // Укр. хим. журнал. – 1990. – №12. – С. 1287–1291
4. Elving P. I. The Graphite electrode in improved technique for voltammetry and chronopotentiometry / P. I. Elving, D. L. Smith // *Analyt. chem.* – 1960. – Vol. 32 – С. 1848–1850.
5. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик [и др.] / [пер. с англ.] Под ред. Е. Я. Неймана. – М.: Химия, 1990. – 240с.

Поступило до редакції 11.12.2009 р.

В. Я. Коваль, Г. І. Каричковська
Уманський національний університет садівництва

УДК 546.35:536.495

УТВОРЕННЯ НЕРОЗЧИННОГО ПОЛІФОСФАТУ КАЛІЮ ПРИ НАГРІВАННІ ДО 225°C ТА ДОДАВАННІ СЕЧОВИНИ

При вивченні конденсованих фосфатів важливе місце відводиться поліфосфату калію $(\text{KPO}_3)_n$. Методи одержання поліфосфатів базуються на нагріванні KN_2PO_4 при високій температурі. Процес конденсації KN_2PO_4 досить складний і швидкість його зростає з підвищенням температури. Він починається при 166°C з утворенням дифосфату калію, при підвищенні температури до 200°C утворюються трифосфати, тетрафосфати та інші високомолекулярні поліфосфати. За даними різних авторів початок процесу дегідратації проходить при різних температурах. Нашими дослідженнями встановлено, що при 200°C KN_2PO_4 перетворюється на $(\text{KPO}_3)_n$. Протягом 2.5 год. утворюється 2.5%, а за 75 год. – 34% нерозчинного у воді поліфосфату калію. Склад продуктів поліконденсації залежить від температури і часу нагрівання. Термографічні дослідження підтвердили, що утворення поліфосфату калію починається при 200°C з утворенням $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ як проміжного продукту. В температурному інтервалі 225-250°C проходить плавлення кристалів KN_2PO_4 , що приводить до зменшення поверхні і утворення щільної плівки, яка сповільнює процес виділення води і утворення поліфосфатів.

Важливе значення у дослідженні процесу конденсації KN_2PO_4 має виявлення впливу різних добавок на його термічну дегідратацію. Досліджено вплив $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на термічну дегідратацію KN_2PO_4 [1].

При взаємодії сечовини з дигідрофосфатом калію у різних співвідношеннях утворюються сполуки, до складу яких входить нітроген, фосфор і калій [2]. Такі сполуки можна використовувати як мінеральні добрива.

Метою нашого дослідження було вивчення кінетики взаємодії сечовини з KH_2PO_4 у різних співвідношеннях і встановлення складу продуктів реакції при 225°C .

Визначення процентного вмісту нерозчинного поліфосфату калію в зразках проводили гравіметрично. За допомогою хроматографічного аналізу визначали якісний склад розчинних поліфосфатів у зразках після нагрівання при 225°C протягом певного періоду.

Для проведення досліджень використовували двічі перекристалізований KH_2PO_4 і сечовину марки ч.д.а.

Розраховану кількість KH_2PO_4 і сечовини, розчиняли в мінімальній кількості води, а після цього розчин випаровували і висушували при 120°C . Потім зразки подрібнювали, пропускали через сита з розміром отворів 0.25 мм і зберігали над P_2O_5 . Таким чином були одержані зразки чистого KH_2PO_4 з добавкою сечовини 1) KH_2PO_4 ; 2) 99.5 мол. % KH_2PO_4 і 0.5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 3) 99 мол. % KH_2PO_4 і 1 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 4) 97 мол. % KH_2PO_4 і 3 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 5) 95 мол. % KH_2PO_4 і 5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 6) 50 мол. % KH_2PO_4 і 50 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Для встановлення початку і кінця процесу конденсації зразків KH_2PO_4 з сечовиною їх поміщали в піч при 225°C і в ході термічного розкладу зважували. Зміна маси зразків проходила до повного розкладу і виділення CO_2 , NH_3 і H_2O . Після закінчення процесу конденсації зразок діставали з печі, охолоджували, подрібнювали і проводили гравіметричний і хроматографічний аналізи. Для гравіметричного дослідження брали 3 г зразка, поміщали в муфельну піч, температура якої становила 225°C з коливанням $\pm 1^\circ\text{C}$. Тигель з досліджуванним зразком підвішували до аналітичних терезів і в процесі розкладу зважували до постійної маси, що вказувало на кінець виділення CO_2 , NH_3 і H_2O . Нагрівання зразка проводили протягом 50 год. Реакція відбувалася за схемою: $n\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + n\text{KH}_2\text{PO}_4 = (\text{KPO}_3)_n + n\text{NH}_3 + n\text{CO}_2$.

Таблиця 1

Масова частка виділеного CO_2 , NH_3 і H_2O при 225°C , %

Час, хв.	KH_2PO_4	99,5% KH_2PO_4 і 0,5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99% KH_2PO_4 і 1% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	97% KH_2PO_4 і 3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	95% KH_2PO_4 і 5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	50% KH_2PO_4 і 50% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
60	20	30	33	36	50	84
120	27	35	35	60	63	89
200	27	35	35	62	64	90
300	27	35	35	62	64	95

Дані табл. 1 свідчать, що процес термічного розкладу зразків найактивніше проходить протягом перших двох годин.

Таблиця 2

Кількість нерозчинного поліфосфату калію у зразках з добавкою сечовини в залежності від часу нагрівання при 225°C

Час нагрівання, год	KH_2PO_4	99,5% KH_2PO_4 і 0,5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	99% KH_2PO_4 і 1% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	97% KH_2PO_4 і 3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	95% KH_2PO_4 і 5% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	50% KH_2PO_4 і 50% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1/3	немає	немає	немає	немає	сліди	2.4
2/3	немає	немає	немає	2.0	5.7	41.5
1	сліди	немає	немає	9.0	13.5	61.2
2	7.9	сліди	3.4	50.8	51.4	70.5
3	13.6	2.0	7.5	58.0	56.3	70.8
5	25.6	10.8	19.1	66.3	61.2	71.5
7	29.1	14.3	23.0	67.0	63.9	75.1
13	31.2	22.1	27.6	69.0	66.5	78.1
24	31.9	22.3	30.9	70.8	73.2	79.2
48	31.9	39.7	34.7	72.5	74.6	81.9

Для визначення складу продуктів термічного перетворення зразки поміщали в муфельну піч при 225°C , витримуючи відповідний проміжок часу, потім виймали з печі, охолоджували, подрібнювали, зважували, розчиняли у воді, фільтрували на фільтрі Гуча і визначали вміст нерозчинного поліфосфату. Якісний склад розчинних фосфатів визначали хроматографічним методом.

Дані табл. 2 свідчать, що кількість нерозчинних поліфосфатів залежить від часу нагрівання і кількості доданої сечовини. Найбільша кількість нерозчинного поліфосфату утворюється у зразках з домішками 3; 5 і

50 мол. % сечовини. За 48 год. утворюється 72.5, 74.6 і 81.9% нерозчинного поліфосфату калію, а у зразках чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і з добавкою 0.5, 1.0 мол % сечовини за цей же проміжок часу утворилося, відповідно 31.9, 39 і 34.7% $(\text{KPO}_3)_n$. Даний факт пояснюється тим, що при нагріванні чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з домішкою 0.5 і 1.0 мол. % сечовини проходить сплавлення, яке зменшує швидкість процесу термічного розкладу (табл. 1). У зразках з 3, 5 і 50 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ виділяється значна кількість газів, які перешкоджають спіканню.

Результати хроматографічного аналізу зразків $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з добавкою сечовини, нагрітих при 225°C свідчать про утворення сумішей речовин. Так, поліконденсація $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ проходить з утворенням проміжних продуктів ди-, три-, триметафосфатів, які утворюються вже через 40 хв. і зникають впродовж 12 год. Через 2 год. нагрівання утворюються високомолекулярні олігофосфати, розчинні у воді. В зразках з домішкою 0.5-3 мол % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ склад продуктів нагрівання майже однаковий. За 5 год. в продуктах нагрівання виявлені ди-, три- і триметафосфати, але відсутні олігофосфати. В зразку з добавкою 5 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ди- і трифосфати містяться протягом 3 год., а у зразку 50 мол. % сечовини низькомолекулярні поліфосфати – протягом 1 год., а олігомери присутні протягом 48 год. нагрівання.

РЕЗЮМЕ

В інтервалі температур $225\text{--}250^\circ\text{C}$ проходить плавлення кристалів $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, що зумовлює зменшення поверхні і появу щільної плівки, яка сповільнює процес виділення води і утворення поліфосфатів. Зі збільшенням маси доданої сечовини в зразках зростає кількість нерозчинного у воді поліфосфату калію $(\text{KPO}_3)_n$, який утворюється внаслідок дегідратації $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і його поліконденсації. Продукти розкладу $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з додаванням сечовини не містять нітрогену, оскільки при високій температурі суміш розкладається з утворенням CO_2 , H_2O , NH_3 і $(\text{KPO}_3)_n$.

РЕЗЮМЕ

В интервале температур $225\text{--}250^\circ\text{C}$ происходит плавление кристаллов $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, которое приводит к уменьшению поверхности и образованию плотной пленки, замедляющей процесс выделения воды и образования полифосфатов. С увеличением массы прибавленной мочевины в образцах возрастает количество нерастворимого в воде полифосфата калия $(\text{KPO}_3)_n$, который образуется при дегидратации чистого $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и его поликонденсации. Продукты расщепления $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с добавлением мочевины не содержат атомов азота в связи с тем, что при высокой температуре смесь расщепляется с образованием CO_2 , H_2O , NH_3 и $(\text{KPO}_3)_n$.

SUMMARY

In the interval of temperatures of $225\text{--}250^\circ\text{C}$ there is melting of crystals of $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, which results in diminishing to the surface and formation of dense tape slowing the process of selection of water and formation of polyphosphates. With the increase of mass of the added urea the amount of polyphosphates potassium of insoluble in water increases in standards)n, which appears during dehydration of clean $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and his polycondensats. The products of breaking of $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ from a adding of urea do not contain the atoms of nitrogen in sanctify with a high temperature a mixture fissions with formation of triphosphates.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коваль В. А. Влияние добавки аммонийдидовородфосфата на процесс поликонденсации калийдидовородфосфата при 200°C / В. А. Коваль // Журн. неорг. химии. – 1989. – Т.34, №7. – С. 1727–1731.
2. Домбровський Н. М. Влияние различных факторов на процесс полимеризации триметафосфата калия в твердом состоянии / Н. М. Домбровський, В. А. Коваль // Неорганические материалы. – 1976. – Т.12, №4. – С. 738–741.

Поступило до редакції 17.03.2009 р.