

При отделении урана от железа, титана и циркония порядок сливания растворов был такой же, как и в предыдущем случае, только с введением в водную фазу маскирующего лиганда — 0,15 г щавелевой кислоты. После взбалтывания и отстаивания фазы разделяли; 1 мл экстракта переносили в мерную колбу на 25 мл, добавляли 1 мл 1 М азотной кислоты, 2 мл 0,05 %-ного раствора арсената 1 и доводили до метки ацетоном для гомогенизации фаз. Для приготовления раствора сравнения поступали аналогично, вводя чистый экстрагент и раствор реактива. Оптическую плотность растворов измеряли на ФЭК-56; светофильтр № 8, толщина слоя 1 см.

В водной фазе титан определяли с пероксидом водорода, железо — с сульфосалициловой кислотой, цирконий — с ализарином.

1. *Экстракция* (сб. статей).— М.: Госатомиздат, 1962.— Вып. 2.— 380 с.
2. *Novák M., Havel A.* Extraction of metals by fatty acids. 1. Distribution ratios of Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , UO_2^{2+} and of some fission products in the extraction by palmitic acid and paraffin melt.— *J. inorg. nucl. chem.*, 1967, **29**, N 2, p. 531—539.
3. *Nakasuka N., Hirose K., Tanaka M.* Extraction of uranium (VI) with capric acid.— *Ibid.*, 1973, **35**, N 1, p. 265—269.
4. *Галкина Л. Л.* Отделение редкоземельных элементов от тория, скандия и урана экстракцией *n*-масляной кислотой.— *Радиохимия*, 1966, **8**, № 3, с. 358—360.
5. *Konstantinova M., Mareva St., Jordanov N.* Solvent extraction of uranium (VI) with triocetylphosphine oxide in the presence of fatty acids.— *Analyt. chim. acta*, 1974, **68**, N 1, p. 237—242.
6. *Madic S., Koehly G.* Extraction de l'uranium hexavalent de milieux nitriques par des melanges de nitrate de tri-laurylammonium et d'acides carboxyliques en solution dans le *t*-butylbenzene.— *J. inorg. nucl. chem.*, 1976, **38**, N 7, p. 2081—2084.
7. *Сухан В. В.* Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1980.—40 с.
8. *Пятницкий И. В., Сухан В. В., Франковский В. А.* Сольватация экстрагирующихся соединений при извлечении меди капроновой и бромкапроновой кислотами. Сообщение 7.— *Журн. аналит. химии*, 1973, **28**, № 9, с. 1696—1705.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 04.02.83

УДК 543.423.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ В СУЛЬФИДАХ ЦИНКА И КАДМИЯ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В. Т. Мищенко, Л. И. Ковальчук, Л. А. Овчар, Н. А. Скрипник,
В. А. Селезнева, Н. Б. Силина, Л. П. Шилова

Сульфиды цинка и кадмия широко используются при синтезе катодно- и электролюминофоров, а также люминофоров специального назначения. При этом к полупроводниковой основе люминофоров предъявляются высокие требования. Так, для люминофоров на основе сульфида цинка, в которых оптимальная концентрация активатора находится на уровне $n \cdot 10^{-2} \%$, глубина очистки по хромоформным примесям должна быть 10^{-4} — 10^{-6} [1]. Железо, кобальт, никель и медь, образующие в полупроводниках глубокие электронные ловушки, часто называют «ядами» люминесценции [2]. Поэтому разработка высокочувствительных методов определения микропримесей в сульфидах цинка и кадмия весьма актуальна.

Предварительная обработка анализируемых сульфидов цинка и кадмия растворами минеральной кислоты и окислителя приводит к переводу их в сульфаты. Это позволило нам провести некоторые модельные опыты на растворах сульфатов этих элементов.

Литературные [3, 4], а также наши экспериментальные данные позволяют заключить, что при использовании одного и того же реактива — 1-нитрозо-2-нафтола — можно экстрагировать все четыре определяемые элемента (рис. 1). При этом оптимальные значения рН укладываются в интервал 5,5—7,5. Такое значение рН не вызывает никаких затруднений при работе с раствором сульфата кадмия, поскольку катион последнего начинает гидролизываться при рН ~ 8 и выше. Катион

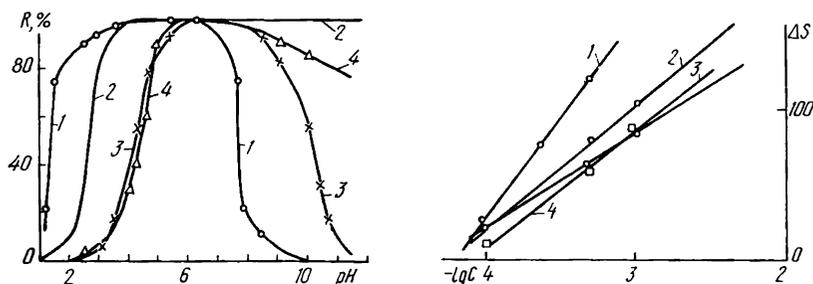


Рис. 1. Зависимость степени экстракции R/Co (1), Cu (2), Fe (3) и Ni (4) от рН раствора водной фазы. $C_{\text{Лиг}} = 5,8 \cdot 10^{-2}$ (1); $1 \cdot 10^{-2}$ (2, 4); $2,5 \cdot 10^{-4}$ М (3); $C_{\text{Me}} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ (1); $1,25 \cdot 10^{-4}$ (2); $6,1 \cdot 10^{-5}$ (3); $2,5 \cdot 10^{-4}$ М (4).

Рис. 2. Градуировочные графики для определения Cu (1), Ni (2), Co (3) и Fe (4) в сульфате цинка. Интенсивность линий определялась при различных λ , нм: 1 — 327,3; 2 — 305,08; 3 — 304,4; 4 — 271,9.

цинка гидролизывается при рН ~ 6. Поэтому в последнем случае экстракцию примесей желательно проводить в интервале рН водной фазы 5,5—5,8. Этим и вызвана необходимость вводить буферный раствор в анализируемый раствор сульфата цинка.

В работе применяли реактивы квалификации «ос. ч.», дважды перегнанные органические растворители (спирты и хлороформ) и дважды перекристаллизованный из раствора в гептане 1-нитрозо-2-нафтол. Последний использовали в виде 0,4 %-ного раствора в этаноле. Водные растворы готовили на бидистилляте. Ацетатный буферный раствор (950 мл 2 н. $\text{CH}_3\text{COONa} + 50$ мл 2 н. $\text{CH}_3\text{COOH} + 30$ мл 2 н. раствора NaOH) и 20 %-ный раствор гидроксиламина очищали экстракционным методом с 1-нитрозо-2-нафтолом, как и при экстракции примесей металлов. Стандартные растворы солей последних готовили согласно ГОСТу 4212-76. Вскрытие образцов и экстракционное концентрирование примесей проводили в специально подготовленном вытяжном шкафу в кварцевой и фторопластовой посуде, соблюдая требования при работе с веществами особой чистоты. Введение в раствор перекиси водорода в качестве окислителя сульфид-иона является нежелательным, поскольку ее остаток может разрушать вводимый затем реактив. Использование для этой цели брома в смеси с четыреххлористым углеродом (2 : 3) [5] дает вполне удовлетворительные результаты. Чтобы ускорить процесс восстановления образующегося при этом трехвалентного железа до двухвалентного, был применен гидроксиламин [6]. Экстрагентом служила смесь изоамилового и изобутилового спиртов с хлороформом в соотношении 1 : 1 : 15 [7].

Навеску 2 г сульфида цинка или кадмия смачивали 2—3 мл воды, прибавляли 10 мл соляной кислоты и растворяли при нагревании. Раствор упаривали до объема 2—3 мл, охлаждали, прибавляли 1,5 мл смеси брома с четыреххлористым углеродом (2 : 3), закрывали стакан часовым стеклом и оставляли на 1,5—2 ч, затем упаривали до сухого остатка, прибавляли 5—10 мл воды, 3—5 капель перекиси водорода и снова раствор упаривали досуха.

К сухому остатку прибавляли 15 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл раствора гидроксиламина гидрохлорида, 2 мл спиртового раствора 1-нитрозо-2-нафтола, перемешивали, давали отстояться 15 мин. Величина рН, контролируемая с помощью рН-метра, для раствора суль-

фата цинка должна составлять 5,4—5,7. При его большем значении к раствору добавляли по каплям разбавленную (1 : 20) соляную кислоту. В случае необходимости pH повышали, вводя 0,2 н. раствор ацетата натрия. Для анализа растворов солей кадмия такая корректировка, как правило, не требуется.

Раствор переносили в делительную воронку емкостью 100—200 мл и экстрагировали образовавшиеся нитрозо-нафталатные комплексы примесных элементов спиртово-хлороформной смесью порциями дважды по 7,5 мл, а затем еще раз 5 мл. При этом водная фаза должна стать бесцветной или предельно слабоокрашенной в желтый цвет. В противном случае проводили еще одну экстракцию 5 мл смеси. Продолжительность каждой экстракции 1—2 мин.

Экстракты объединяли и фильтровали через сухой бумажный беззольный фильтр (для удаления капелек водной фазы) в кварцевый тигель, добавляли 100 мг графитового порошка и упаривали досуха под инфракрасной лампой. Остаток обрабатывали 2 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривали досуха и прокаливали в муфельной печи при 400—450° (для удаления органических веществ) в течение 5 мин. Остаток тщательно перемешивали стеклянной палочкой.

Для учета количества примесей, вносимых с химическими реактивами, через все стадии анализа проводили холостой опыт. Спектры фотографировали на спектрографе СТЭ-1 с трехлинзовой системой освещения щели и трехступенчатым ослабителем. Источник возбуждения — дуга постоянного тока (15 А, 220 В), ширина щели спектрографа равна 10 мк, экспозиция — 90 с. Использовали графитовые электроды: нижний — 4,0×6,0 мм; верхний — заточен на конус с кратером 1,8×8,0 мм. Каждую пару электродов подвергали очистке обжигом в дуге постоянного тока при 15 А в течение 15 с.

В кратер нижнего электрода помещали 50 мг концентрата пробы на графитовом порошке или 50 мг образца сравнения. К каждому анализируемому составу предварительно примешивали по 5 мг хлористого серебра. Верхний электрод заполняли смесью из хлористого натрия (5 %) и графитового порошка.

Образцы сравнения готовили на основе спектрально чистого графитового порошка. Головной образец содержал 0,5 % каждого из определяемых элементов. Последующие образцы готовили разбавлением головного графитовым порошком. Спектры фотографировали на фотопластинках СП тип II, чувствительностью 15—17 ед. ГОСТ. Градуировочные графики строили в координатах разность почернений аналитической линии и фона ΔS — логарифм концентрации (C , %) (рис. 2).

Проверка химико-спектрального метода определения Fe, Co, Ni, Cu (навеска ZnSO₄ или ZnS—2 г, K=20)

Номер опыта	Характеристика пробы	Количество проб	Найдено, мас. % (усредненные значения)			
			Fe	Ni	Co	Cu
1	ZnSO ₄ («ч. д. а.»)	2	1·10 ⁻⁵	2,1·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁵
2	ZnSO ₄ («ч. д. а.»)+по 5·10 ⁻⁵ % Fe, Co, Ni, Cu	1	6,5·10 ⁻⁵	7,0·10 ⁻⁵	4,5·10 ⁻⁶	7,5·10 ⁻⁵
	Разность*		5,5·10 ⁻⁵	4,8·10 ⁻⁵	4,0·10 ⁻⁵	5,8·10 ⁻⁵
	Отклонение**		+10,0	-3,0	-20,0	+17,0
3	ZnSO ₄ (очищ.)+по 2,5·10 ⁻⁵ % Fe, Co, Ni и Cu	2	2,5·10 ⁻⁵	2,7·10 ⁻⁵	2,05·10 ⁻⁵	2,4·10 ⁻⁵
	Отклонение**		0	+8,0	-17,0	-4,0
4	ZnS (очищ.)+по 5·10 ⁻⁵ % Fe и Co; 3·10 ⁻⁵ % Ni и 5·10 ⁻⁶ % Cu	5	5,6·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵	4,2·10 ⁻⁶
	Отклонение**		+12,0	+14,7	-17,6	-16,0

* Разность данных опытов 2 и 1; ** от введенного количества, отн. %.

Концентрацию примеси рассчитывали по формуле $X = \frac{M(B-N)}{m}$, где M — массовая доля концентрата, г; B — массовая доля примесей в концентрате, %; N — массовая доля примесей в холостом опыте, %; m — масса навески препарата, г.

Аналитические линии и предел обнаружения примесных элементов (он рассчитан с учетом коэффициента концентрирования K примесных элементов, равного 20) следующие: Fe — 3020,6 и 2718,0 Å ($5 \cdot 10^{-6}$ %), Co — 3044,0 ($5 \cdot 10^{-6}$), Ni — 3050,8 ($3 \cdot 10^{-6}$), Cu — 3247,5 и 3274,9 Å ($5 \cdot 10^{-7}$ %), то есть предел обнаружения определяемых примесей предлагаемым методом примерно на порядок ниже, чем заводские требования по чистоте сульфатов цинка и кадмия (Fe — $5 \cdot 10^{-5}$, Cu — $5 \cdot 10^{-6}$, Ni и Co — $1 \cdot 10^{-5}$ %).

Точность метода была проверена путем введения в пробы добавок примесных металлов и их определения. Добавки вводили в пределах $2,5 \cdot 10^{-5}$ — $5,0 \cdot 10^{-5}$ %. Как следует из таблицы, добавки найдены с ошибкой не более 20 %, что можно признать вполне удовлетворительным.

Для сравнения мы провели опыты по определению примесных элементов экстракционно-спектрофотометрическим методом, который базируется на групповом извлечении примесей, их разделении и определении спектрофотометрическим методом по известным индивидуальным цветным реакциям [6]. В пробы сульфатов цинка и кадмия, содержащие по 1 г основного вещества, вводили $5 \cdot 10^{-5}$ % каждого примесного элемента ($n=3 \div 10$). Экстракцию проводили так же, как описано выше. Введенные добавки найдены с относительной ошибкой 6—17 %. Примерно такие же ошибки дает предлагаемый нами химико-спектральный метод анализа (таблица), позволяющий в заводских условиях проводить анализ более быстро и с меньшим числом используемых реактивов, чем экстракционно-спектрофотометрический.

1. Гугель Б. М. Люминофоры для электровакуумной промышленности.— М.: Энергия, 1967.— 105 с.
2. Левитин В. Л. Фотолуминесценция жидких и твердых веществ.— М.: Гостехиздат, 1951.— 306 с.
3. Стары И. Экстракция хелатов.— М.: Мир, 1966.— 392 с.
4. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш.— М.: Мир, 1975.— 531 с.
5. Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— 340 с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.— М.: Мир, 1971.— 501 с.
7. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование.— М.: Наука, 1971.— 272 с.

Физико-химический институт АН УССР, Одесса
ВНИИлюминофоров, Ставрополь

Поступила 18.01.83

УДК 541.49:546.73

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОБАЛЬТА (II) С *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭРИОХРОМАЗУРОЛА S И ТЕТРАБРОМФЕНОЛСУЛЬФОФТАЛЕИНА

Н. Л. Шестидесятная, Л. В. Гаевская

Разнолигандные комплексные соединения применяются широко в практике химического анализа [1]. Для Co (II) известны комплексные соединения с гетероциклическими аминами и анионами оксиксантеновых и 1,2-диоксидантрахиноновых красителей [2—5]. Представляло интерес исследовать взаимодействие кобальта в присутствии *o*-фенантролина с кислотными красителями трифенилметанового ряда, отличающихся по своей природе и наличию хелатообразующих групп.