

чествах, соизмеримых с золотом, и даже при ≤ 100 -кратном избытке не мешают определению золота. Мешают сильные окислители, вызывающие ХЛ силоксена.

Таким образом, разработанный метод обладает высокой чувствительностью и достаточной избирательностью. Преимуществом его по

Т а б л и ц а 2

Определение золота в растворе

Введено Au, мкг	Найдено Au, \bar{x} ($n=4$), мкг	Стандартное отклонение S_x , мкг	Доверительный интервал $\Delta \bar{x}$ ($P=0,95$)	Относительная ошибка, %
0,019	0,021	0,003	0,005	14
0,098	0,091	0,004	0,006	7

сравнению с люминольной реакцией [8] является несколько более низкий предел обнаружения и то, что реакция ведется в кислой среде, когда отсутствуют различные побочные процессы, например гидролиз, затрудняющие проведение ХЛ реакций.

1. *Kautsky H.* Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen. — Z. anorg. und allg. Chem., 1921, 117, N 3, S. 209—242.
2. *Volumetric determination of sulfate by titration of excess lead nitrate with potassium chromate using siloxene indicator* / F. Kenny, R. B. Kurtz, J. Beck. — Anal. Chem., 1957, 29, p. 543—546.
3. *Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М.* Хемилюминесцентный анализ. — К.: Техника, 1966. — 250 с.
4. *Калиниченко И. Е., Игольников В. Е.* Прибор для хемилюминесцентного анализа. — Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 614—616.
5. *Бабко А. К., Григоренко Ф. Ф., Дубовенко Л. И.* Хемилюминесценция при реакции силоксена с различными окислителями. — Там же, 1968, 34, № 10, с. 1055—1059.
6. *Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Мацibuра Г. С.* Взаимодействие золота (III) с тиокстоном Михлера. — Журн. аналит. химии, 1979, 34, № 6, с. 1088—1094.
7. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 248 с.
8. *Луковская Н. М., Богословская Т. А.* Хемилюминесцентное определение микроколичеств золота. — Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 268—273.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 14.03.83

УДК 543.064

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЦИНКА В СУЛЬФАТЕ МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОСОЖДЕНИЕМ С ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ МАРГАНЦА

В. Т. Чуйко, В. М. Шпикула, Н. В. Царева

Определение примесей цинка в солях меди связано с существенными трудностями. С помощью наиболее чувствительного из числа фотометрических методов — дитизинового — можно определить не менее 10 мкг цинка в присутствии 10 г меди [1]. Для повышения чувствительности этого метода мы применили концентрирование цинка из аммиачных растворов солей меди соосаждением с гидратированным диоксидом марганца.

При выборе условий концентрирования использовали радиометрический метод определения цинка. Навеску соли меди растворяли, объем раствора доводили до 1 л и исреводили медь в аммиачный комплекс прибавлением аммиака, избытком которого доводили рН до 9,6—9,8. К полученному раствору добавляли 1 г сульфата марганца в растворе и образовавшийся осадок гидратированного диоксида марганца отде-

ляли фильтрованием. Так повторяли три раза. В очищенный таким образом раствор соли меди вводили радиоизотоп Zn^{65} и снова 1 г сульфата марганца. Результаты определения Zn в зависимости от концентрации $CuSO_4$ приведены ниже:

Масса меди, г в 1000 мл	100	50	25	10	5
Активность осадка, в % к общей	28	45	75	91	100

Как следует из представленных данных, практически полное соосаждение цинка происходит при содержании около 5 г сульфата меди в 1 л раствора, однако с увеличением концентрации меди оно уменьшается, что можно объяснить следующим образом. Цинк и медь сорбируются гидратированным диоксидом марганца по ионообменному механизму [2]. Но константа нестойкости аммиаката меди значительно меньше, чем цинка [3], поэтому ионы цинка преимущественно удерживаются осадком. С увеличением содержания меди концентрация ее акваионов повышается, что и приводит, вследствие конкурирующего их действия, к уменьшению соосаждения цинка при данном количестве осадка диоксида марганца.

Степень соосаждения цинка и меди с гидратированным диоксидом марганца, как выяснилось, зависит от pH раствора, величина которого, в свою очередь, определяется концентрацией аммиака. С увеличением pH раствора соосаждение меди уменьшается, а цинка — повышается, достигая предельной величины при pH 9,6—9,8 (табл. 1).

Таблица 1
Соосаждение Zn в зависимости от pH раствора*

pH	Масса Mn в осадке, ммоль	Масса Cu в осадке, мг	Zn в осадке, %
8,6**	0,20	3,6	40
9,1	0,70	2,0	89
9,6	0,97	1,6	96
9,8	1,00	1,5	95

* К 100 мл 0,025 М аммиачного раствора соли меди добавлено 5 мкг Zn ; ** для ускорения выделения осадка раствор подогревали до $\sim 60^\circ$.

Таблица 2
Определение Zn в сульфате меди

Масса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/л	Введено Zn , мкг	Найдено Zn , %*
1	2	97
1	1	97
2	5	97
2	1	95
3,5	2	90
3,5	0,5	96
5	2	95

* Среднее из трех определений.

При разработке методики применяли следующие реактивы: соляную кислоту и раствор аммиака, приготовленные изотермической перегонкой в эксикаторе; 20 %-ный раствор тиосульфата, очищенный дитизином; насыщенный раствор тиомочевины марки «ос.ч.»; 25 %-ный раствор сульфата марганца (pH которого доводили аммиаком до 5,5), очищенный дитизином; буферный раствор, содержащий 130 г ацетата натрия и 57 мл уксусной кислоты в 1 л и очищенный дитизином; 0,02 %- и 0,002 %-ный раствор дитизона в четыреххлористом углероде; стандартные растворы цинка в кислоте.

Навеску соли меди (2—5 г) растворяли в воде, добавляли аммиак до растворения образовавшегося осадка, разбавляли водой до концентрации меди 0,025 моль/л и устанавливали pH 9,6. К полученному раствору добавляли раствор сульфата марганца (0,15 г $MnSO_4$ на 100 мл 0,025 М раствора соли меди). После энергичного встряхивания в течение 3 мин осадок отделяли центрифугированием и растворяли при нагревании в небольшом количестве соляной кислоты. Объем доводили водой до 15—20 мл, нагревали до кипения и добавляли к нему для отделения соосадившейся меди 2—3 мл 20 %-ного раствора тиосульфата. После охлаждения осадок сульфида меди отделяли фильтрованием, промывали $\sim 0,01$ н. раствором соляной кислоты, переводили фильтрат

в делительную воронку и определяли в нем цинк методом экстракционного титрования [4]. Для этого к анализируемому раствору добавляли 10 мл ацетатного буфера, 1 мл раствора тиомочевины и экстрагировали из него цинк раствором дитизона порциями по 1 мл, сильно взбалтывая каждый раз в течение 1 мин до тех пор, пока последняя порция раствора не становилась после экстракции зеленой.

Все операции с параллельными опытами повторяли, но к концу титровали медленно, прибавляя только по 0,3 мл раствора дитизона. Титр раствора дитизона устанавливали по растворам холостого опыта, в которые вводили количества цинка, близкие к определяемым. Результаты определения цинка в искусственных смесях приведены в табл. 2.

1. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов.— М.: Мир, 1964.—854 с.
2. *Чуйко В. Т.* До питання про співосадження домішок металів, що утворюють труднорозчинні гідроксиди з гідроксидами металів.— Наук. зап. Черкас. пед. ін-ту, 1957, **11**, с. 335—342.
3. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.—328 с.
4. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.— М.; Л.: Химия, 1965.—921 с.

Днепропетровский университет
Тернопольский педагогический институт

Поступила 30.12.82