

реакционную смесь с обратным холодильником в течение 1 ч, затем охлаждают и прибавляют 1 г едкого кали. После кипячения в течение 0,5 ч отгоняют избыток гидразингидрата и нагревают реакционную смесь при 180—190 °С 1 ч. Охлаждают, разбавляют 10-кратным объемом воды и экстрагируют продукт реакции хлороформом. После высушивания над сульфатом натрия, отделения осушителя и упаривания растворителя выделяют тетрагидрофуран ХХІХ в виде желтого масла.

Список литературы

1. Kang S. H., Hong C. J. // *Tetrahedron Lett.* 1987. V. 28. № 6. P. 675.
2. Martin A. S., Rovirosa J., Mynoy O. // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. № 31. P. 4063.
3. Iuthrie A. E., Semple J. E., Joullie M. M. // *Journ. Org. Chem.* 1982. V. 47. № 12. P. 2369.
4. Uemura D., Hirata Y. // *Tetrahedron Lett.* 1975. № 21. P. 1697.
5. Amos B., Smith I. I. I., Levenberg R. A., Jerris P. J., Scarborough R. M., Wovrilich P. M. // *Journ. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 6. P. 1501.
6. Jiantureo M. A., Friedel P., Jiammarino A. S. // *Tetrahedron.* 1964. V. 20. № 7. P. 1763.
7. Chen K.-N., Loullie M. M. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. № 4. P. 393.
8. Пат. 7391278 Япония // С. А. 1974. V. 80. 942559t.
9. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., 1975. С. 146.
10. Pierre J. L., Chautemps P. // *Tetrahedron Lett.* 1972. № 42. P. 4371.
11. Chautemps P., Pierre J. L. // *Bull. Soc. Chim. France.* 1974. № 12. P. 2899.
12. Станншевский Л. С., Тищенко И. Г., Гузиков А. Я. // *ЖОрХ.* 1970. Вып. 6. № 8. С. 1565.

УДК 541.183.5:543.70

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, Л. М. ОВСЯНКО, Е. А. АКИНЧИЦ,
А. А. АБУГОФФА (ЛИВИЯ), О. О. ЗАВАДСКАЯ

СОРБЦИОННО-КОЛОРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Важнейшим следствием работ по исследованию кинетики ионного обмена в селективных системах, где обмену сопутствуют химические реакции, является доказательство правомерности образования резкой подвижной границы в фазе сорбента [1]. Установлено, что для большинства таких систем скорость реакции намного выше скорости диффузии и влияние реакции на кинетику процесса может быть охарактеризовано равновесными параметрами. В приложении к обмену в динамических условиях можно постулировать формирование обостренного фронта зоны сорбированного компонента при сочетании трех факторов: высокой селективности обмена, обмена за счет химической реакции и снижения роли внутридиффузионного процесса. Последнее достигается применением сорбентов типа «оболочка-ядро», т. е. поверхностно-слоистых сорбентов.

Нами исследована возможность использования поверхностно-слоистых сорбентов, функционирующих по принципу обменного осаждения, для концентрирования, разделения и количественного определения следов тяжелых металлов на примере наиболее токсичных ионов металлов — ртути, свинца и кадмия. С этой целью было синтезировано три сорбента, в которых инертным носителем (ядром) служили гранулы оксида алюминия, а в качестве поверхностного сорбционно-активного слоя — сульфид цинка, гидроксид магния и основной карбонат магния (сорбенты А-SZ, А-МО и А-МОС соответственно).

Предварительными опытами было установлено, что при фильтровании через микроколонку с сорбентом А-SZ (диаметр 2 мм, высота

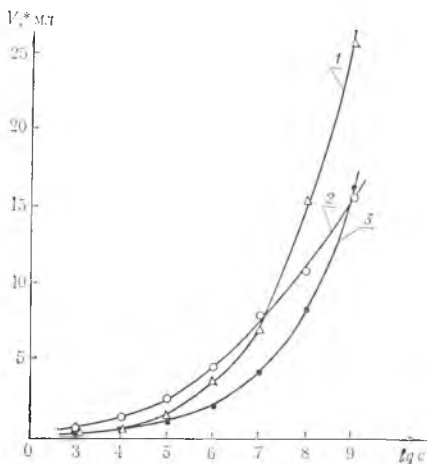


Рис. 1. Зависимость между объемом фильтруемого раствора и обратным логарифмом концентрации ионов кадмия (1), свинца (2), ртути (3)

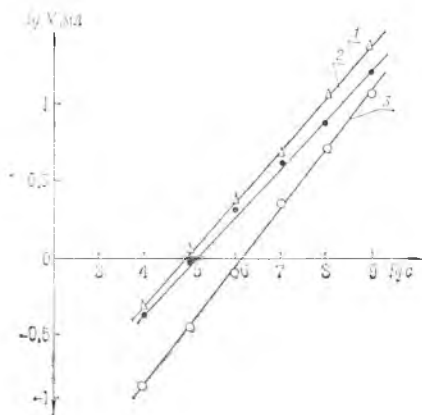


Рис. 2. Зависимость логарифма объема фильтруемого раствора от обратного логарифма концентрации ионов ртути при значениях рН 6 (1), 3 (2) и 2 (3)

10 мм) растворов солей ртути (II), свинца (II) или кадмия (II) в верхней части колонки образуется четко выраженная окрашенная зона черного или желтого цвета. Объем фильтруемого раствора, необходимый для появления наблюдаемой зоны, зависит от концентрации иона металла в растворе. Следовательно, возникновение окрашенной зоны в колонке можно рассматривать как аналитический сигнал.

На рис. 1 приведены графики зависимости объема V^* , соответствующего появлению сигнала, от обратного логарифма концентрации c ионов ртути, свинца и кадмия в растворе. Как видно, чувствительность величины V^* к изменению концентрации металлов проявляется в весьма широком интервале концентраций, от 10^{-3} до 10^{-9} моль/л. Этот интервал можно считать рабочей областью, в которой обеспечивается нахождение концентрации иона металла по измеренному значению V^* .

Если полулогарифмическая связь между c и V^* выражается кривой линией (что доставляет известные неудобства при градуировке), то в логарифмической форме зависимость между этими величинами прямолинейна (рис. 2), т. е. описывается уравнением $\lg c = \lg V_0^* + n \lg V^*$, где V_0^* — объем фильтруемого раствора, отвечающий $c = 1$ моль/л, n — угловой коэффициент (тангенс угла наклона градуировочного графика). Необходимо отметить, что градуировочные графики в логарифмической форме представляют интерес для тех случаев анализа, когда предполагается изменение концентрации определяемого компонента в широком диапазоне. В приложении к конкретным объектам анализа, где изменение c ограничивается одним-двумя десятичными порядками, возможно использование соотношений $c_1/c_2 = V_1^*/V_2^*$ и $c_1 V_1^* = c_2 V_2^*$, где индексы 1 и 2 относятся к двум опытам, выполненным в идентичных условиях. Эти соотношения являются основными в титриметрическом анализе, что дает возможность отнести предлагаемый метод к числу разновидностей титриметрической хроматографии [2]. К нему применимо, на наш взгляд, название «метод индикации», поскольку существует аналогия с методами титриметрического анализа, в которых точка стехиометричности устанавливается на основе оценки той или иной физической величины.

Существует возможность нахождения концентрации ионов металлов по высоте окрашенной зоны колонки. В данном случае через колонку пропускается заданный объем (напр., 10 мл) исследуемого раствора со скоростью 1 мл/мин. Концентрация металла определяется путем сравнения со шкалой, приготовленной по стандартным растворам в идентичных

условиях (метод сравнения). Рабочая область концентраций по данному методу находится в пределах 10^{-3} — 10^{-6} моль/л.

Уровень воспроизводимости результатов определения концентраций металлов предлагаемыми методами существенно различается (рис. 3). Метод индикации характеризуется воспроизводимостью вполне удовлетворительной — относительные стандартные отклонения находятся в пределах 0,025—0,05. Особый интерес представляет тот факт, что воспроизжимость возрастает с уменьшением концентрации. Это крайне важно с точки зрения анализа микроэлементов. Для метода сравнения воспроизжимость заметно ниже. Стандартные отклонения изменяются в интервале 0,11—0,26, причем сильно возрастают с разбавлением раствора. Этот метод, как видно, следует отнести к числу полуколичественных методов анализа.

Оценка селективности исследуемых методов анализа, т. е. парциальной чувствительности по отношению к различным ионам металлов, в первом приближении возможна на основании сведений о растворимости продуктов, образующихся в фазе сорбента в результате обменного осаждения. Другие факторы, например, образование нейтральных комплексов в растворе между сорбируемым катионом и анионом осадка [3], следует учитывать при сравнимых величинах констант растворимости осадков конкурирующих в обменном процессе катионов. В нашем случае взаимные помехи могут возникать при наличии в анализируемом растворе смесей катионов, образующих окрашенные сульфиды, растворимость которых ниже растворимости сульфида цинка. Такие смеси следует разделять. Для этой цели могут быть использованы колонки с поверхностно-слоистыми сорбентами. Так, выделение кадмия из смеси мешающих катионов достигается с помощью микроколонки с сорбентом А-SZ. Смесь сначала сорбируется на колонке, затем из нее селективно элюируется кадмий раствором HCl (рис. 4). С помощью раствора HNO₃ элюи-

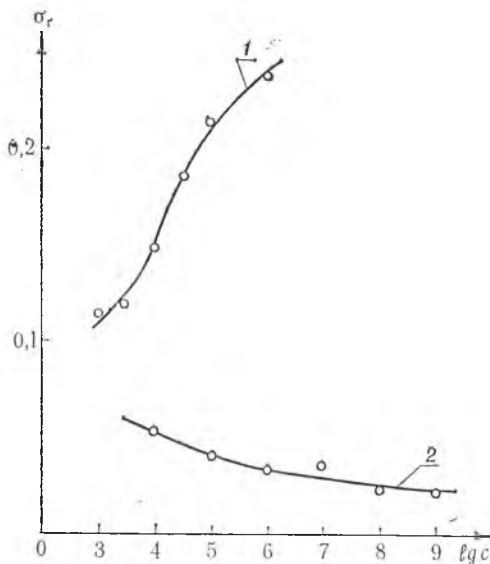


Рис. 3. Относительные стандартные отклонения при определении концентрации ионов ртути по методу сравнения (1) и методу индикации (2). $P = 0,95$, $n = 5$

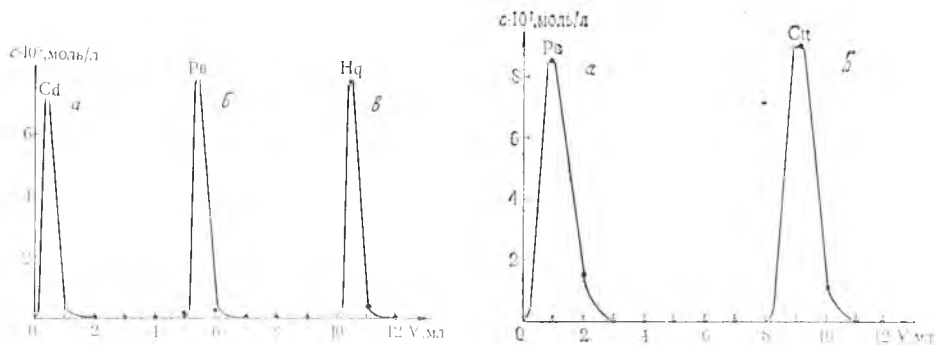


Рис. 4. Разделение ионов кадмия, свинца и ртути на сорбенте А = SZ. Элюенты: а — 1МHCl; б — 1МHNO₃; в — HCl, HNO₃ (кош.), 3 : 1

Рис. 5. Разделение ионов свинца и меди на сорбенте А-МО. Элюенты: а — 1МNaOH; б — 1МHCl

руется свинец совместно с другими металлами, сульфиды которых растворимы в HNO_3 , но нерастворимы в HCl . К ним относятся медь, олово, сурьма, мышьяк, висмут, серебро. На колонке при этом остается ртуть, сульфид которой в HNO_3 не растворяется. Десорбируется ртуть с помощью смеси концентрированных растворов HNO_3 и HCl (1 : 3).

Для выделения свинца из смеси металлов, полученной при разделении на А-SZ, нами использованы сорбенты А-МОС и А-МО. На микроколонке с А-МОС из этой смеси сорбируются только свинец (II) и медь (II). После их элюирования с помощью 0,5 мл 1 М HCl и нейтрализации элюата до pH 4—6 эти металлы сорбируются на колонке с А-МО, затем последовательно элюируются растворами NaOH и HCl (рис. 5).

Нами установлено, что на колонке А-SZ исследуемые ионы количественно (относительные стандартные отклонения не выше 0,05) извлекаются из растворов объемом 0,1—1 л при концентрациях 10^{-8} — 10^{-9} моль/л. Коэффициенты концентрирования достигают величин 10^3 — 10^4 .

Таким образом, с помощью системы микроколонок с поверхностно-слоистыми сорбентами обеспечивается выделение и количественное определение ионов ртути (II), свинца (II) и кадмия (II). Эти же колонки при необходимости могут быть использованы и в целях концентрирования.

Список литературы

1. Калинина А. И., Семеновская Т. Д., Колотинская Е. В. // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1989. С. 4.
2. Алексовская В. Н., Чуглова К. П., Андреева Л. П. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. С. 611.
3. Артюхин П. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 11. Вып. 4. С. 3.

УДК 621.793.3

В. П. БОБРОВСКАЯ, Н. М. БИРЮКОВА, В. Г. СОКОЛОВ

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО МАСКИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Одним из наиболее простых и перспективных методов изготовления фотошаблонов, используемых в производстве элементов и схем радио- и электронной аппаратуры, является метод, основанный на индуцированном лазерным излучением удалении маскирующего покрытия (лазерное гравирование). В настоящее время в качестве маскирующего покрытия (МП) наиболее широко используют слои хрома либо молибдена, полученные методом вакуумного напыления, а также оксида железа.

В [1, 2] показана возможность использования тонких (0,1—0,2 мкм) пленок никеля, получаемых методом химического осаждения из растворов, в качестве МП для изготовления фотошаблонов. Следует отметить, что существенным преимуществом метода химической металлизации по сравнению с методом вакуумного напыления металлов является более низкая стоимость получаемых металлических покрытий и отсутствие принципиальных трудностей при нанесении металлического слоя на подложки больших габаритов (до 500×600 мм²). Однако поскольку известные и используемые на практике в настоящее время ванны химического никелирования [3, 4] обладают высокой скоростью металлизации (10—20 мкм/ч)*, а толщина пленок, находящих применение в качестве маскирующих покрытий,—десятые доли микрона, возникает необходимость в подборе условий, обеспечивающих простоту управления (регулируемые скорости, толщины и т. д.) процессом осаждения.

* Температура, при которой проводится осаждение никеля с указанной скоростью, составляет 70—80 °С.