

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛАХ

Optimal conditions of titrimetric determination of microquantities of silver in polycomponent brines in presence of a great number of chloride-, bromide-, iodide ions are found. Interfering action of mercury, lead, copper and zinc cations is removed. Modified method of quantitative titrimetric determination of silver in highly-mineralized natural brines is developed.

Подземные рассолы—многокомпонентные системы, поэтому экспериментальное определение в них содержания микроколичеств элементов—процесс трудоемкий [1]. При низких содержаниях отдельных элементов в высокоминерализованных рассолах их количественное определение осложняется повышенной чувствительностью к большим вариациям солевого состава, pH раствора, изменениям температуры и давления, возникающим при выделении элементов из растворов и отделении их от других компонентов [2].

Присутствие в рассолах больших количеств хлорид-ионов, а также значительных количеств бромид- и иодид-ионов позволяет судить о том, что серебро в данной среде находится в виде продуктов взаимодействия ионов Ag^+ с галогенид-ионами. В условиях высокой минерализации не представляется возможным априорно оценить степень влияния отмеченного взаимодействия на состояние ионов серебра и протекание основной химической реакции, используемой при титриметрическом определении. Определение может также осложняться присутствием в рассоле органических веществ, природа которых достаточно сложна и оценка их влияния затруднена [3—6]. Известно, что количественному определению серебра в природных водах и рассолах мешает присутствие катионов ртути, свинца, меди, цинка.

Т а б л и ц а 1

Влияние способа предварительной обработки
на результаты количественного определения серебра
титриметрическим методом в природных рассолах
($n = 4$, $p = 0,95$)

Минерализация рассола, г/л	Содержание серебра, г/л·10 ⁻¹	
	1	2
177	0,48±0,02	0,46±0,02
242	0,28±0,01	0,30±0,02
313	0,32±0,02	0,38±0,02
353	0,38±0,02	0,44±0,02
585	0,36±0,01	0,40±0,01

П р и м е ч а н и я: 1—смесь концентрированных серной и азотной кислот; 2—смесь персульфата аммония и серной кислоты (1:1).

Настоящая работа посвящена изучению оптимальных вариантов титриметрического определения микроколичеств серебра в поликомпонентных рассолах и разработке модифицированной методики количественного анализа.

С целью устранения влияния органических компонентов и галогенид-ионов на определение серебра исследуемые образцы рассолов обрабатывали смесью концентрированных серной ($\rho = 1,84$ г/см³) и азотной ($\rho = 1,4$ г/см³) кислот, а также 25%-м раствором персульфата аммония и разбавленной серной кислоты (1:1).

Исследования показали, что если минерализация рассолов составляла до 300 г/л, то при обработке их смесью концентрированных кислот получались удовлетворительные результаты определения серебра титриметрическим методом. При повышении общего содержания солей от 300 до 500 г/л для предварительной обработки проб целесообразнее использовать смесь персульфата аммония и разбавленной серной кислоты (табл. 1), так как результаты определения серебра резко снижались.

Возможно, это связано с увеличением скорости выпадения осадка хлорида серебра.

Установлено, что с увеличением общей минерализации рассолов, т. е. с возрастанием содержания хлорид-ионов, результаты определения серебра становятся нестабильными, искажаются. Вероятно, в присутствии повышенных концентраций хлорид-ионов растворимость хлорида серебра достигает минимума, поэтому в подобных случаях необходимо проводить его предварительное концентрирование.

Устранение влияния мешающих катионов ртути, свинца, меди и цинка на результаты определения серебра в высокоминерализованных рассолах достигали путем связывания их в комплексные соединения трилоном Б. Для этого использовали растворы трилона Б с концентрацией 0,05—0,1 моль/л. Проведенные испытания показали, что трилон Б в концентрации 0,08 М полностью связывал ионы тяжелых металлов в комплексы (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты определения микроколичеств серебра
в природных рассолах
в присутствии сопутствующих элементов
($n = 5$, $p = 0,95$)

№ п/п	Введено, моль/л $\cdot 10^{-2}$	Найдено, моль/л $\cdot 10^{-2}$
I	1. 1,83 \pm 0,05	1,72 \pm 0,05
	2. _____	1,79 \pm 0,05
II	1. 2,58 \pm 0,10	2,46 \pm 0,10
	2. _____	2,53 \pm 0,10
III	1. 5,12 \pm 0,010	4,68 \pm 0,12
	2. _____	5,07 \pm 0,12
IV	1. 6,40 \pm 0,15	6,01 \pm 0,15
	2. _____	6,28 \pm 0,15

Примечания: 1—0,05 М трилон Б; 2—0,08 М трилон Б.

По итогам выполненных исследований предложена следующая модифицированная методика титриметрического определения серебра в высокоминерализованных рассолах: к 3—10 мл анализируемого рассола приливали 2 мл 25 %-го раствора персульфата аммония и 15 мл серной кислоты (1:1). Полученную смесь кипятили в течение 20 мин, затем раствор охлаждали до комнатной температуры, доводили до объема 100 мл, добавляли 2 мл 0,08 М раствора трилона Б и титровали 0,1 М раствором роданида калия в присутствии двойной соли сульфата аммония и железа (II). Результаты титриметрического определения серебра в природных рассолах согласуются с данными, полученными стандартным фотометрическим методом 7 (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Результаты сравнительного определения серебра
в высокоминерализованных рассолах Припятской впадины
($n = 4$, $p = 0,95$) титриметрическими и фотометрическими
методами

Площадь и № скважины	Минерализация рассола, г/л	Содержание серебра, г/л $\cdot 10^{-1}$	
		титриметрический метод	фотометрический метод
Сводская, 2	320,5	0,18 \pm 0,06	0,20 \pm 0,04
В-Выступовичская, 12	320,8	0,20 \pm 0,06	0,19 \pm 0,04
Октябрьская, 13	343,0	0,14 \pm 0,06	0,15 \pm 0,02
Вересницкая, 2	353,8	0,17 \pm 0,06	0,16 \pm 0,04
Ю-Валавская, 35	355,0	0,28 \pm 0,06	0,25 \pm 0,04
Ю-Вишанская, 30	415,0	0,24 \pm 0,05	0,24 \pm 0,05

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокоминерализованные природные рассолы нефтяных месторождений содержат повышенные количества серебра по сравнению с поверхностными природными водами (0,6—2,5 мкг/л). Изученные рассолы могут служить перспективным источником промышленного химического сырья при условии разработки эффективного метода концентрирования и выделения серебра.

Список литературы

1. Прокофьев А. К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 484.
2. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Концеева И. Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 5. С. 1594.
3. Ramadevi P., Naidu V. V., Naidu G. R. K. // Journ. Radioanal. and Nucl. Chem. Zett. 1988. V. 128. № 4. P. 257.
4. Davis A. T. // Journ. Imag. Technol. 1990. V. 16. № 2. P. 91.
5. Торгов В. Г., Корда Т. М., Терентьева Л. А. // Благородн. мет.: химия и анал. Новосибирск, 1989. С. 4.
6. Дрозд Л. Е., Нейман Е. Л. // Деп. в ВИНТИ 18.04.89. № 2514-B89.
7. Моросопова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроцикл. соединений. Иваново, 1988. Ч. 2. С. 283.

УДК 621:793.3:315

Л. И. СТЕПАНОВА, Л. В. БАРКОВСКАЯ, О. Г. ПУРОВСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК Ni-W-P НА ПОВЕРХНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Bath compositions and conditions for electroless Ni-W-P alloy plating on semiconductor GaAs have been investigated.

Ni alloy with tungsten (7 mol. %) and phosphorus (9 mol. %) films with good adhesion to GaAs surface have been plated from a hot (80—90 °C) neutral or weakly alkaline (pH 7—9) solution that contained sodium citrate as a ligand of Ni²⁺ ions.

Практическому использованию химически осажденных пленок металлов часто препятствуют трудности обеспечения удовлетворительной адгезии их к подложке. Дополнительные трудности возникают в тех случаях, когда подложка может подвергаться частичному растворению в растворах металлизации (примером может служить полиимидная пленка, подтраиваемая в процессе химического осаждения меди). Поэтому условия осаждения металлических пленок, обеспечивающие их хорошее качество при использовании какой-либо подложки, могут оказаться неприемлемыми при необходимости осуществления осаждения на подложку другого химического состава.

В данной статье рассматриваются результаты выполненного нами исследования, цель которого заключалась в выяснении особенностей осаждения пленок Ni-W-P на поверхность монокристаллов арсенида галлия—полупроводникового соединения, которое в последние годы начало приобретать все большее практическое значение для решения различных задач радиоэлектроники.

Заметим, что в известных работах по химическому осаждению пленок Ni-W-P они наносились на металлы или керамику [1—8], а в работе [9], посвященной химической металлизации GaAs, на его поверхность наносились пленки Ni из гидразиновых растворов, причем условия подготовки поверхности не обсуждались. Ряд рассмотренных в статье результатов характеризует закономерности формирования пленок Ni-W-P, не зависящие от природы подложки.

В данном исследовании использовались пластины арсенида галлия полуизолирующего типа, ориентированные в направлении [111], толщиной 300 мкм. Перед осаждением сплава подложки кипятились последовательно в двух порциях диметилформамида по 5 мин, промывались теплой и холодной проточной водой и ополаскивались в дистиллированной воде, после чего подвергались травлению.

Активирование протравленных подложек перед химическим осаждением проводилось путем ее последовательной обработки в растворе хлорида олова (1 мин), дистиллированной воде (10—20 с), растворе