

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1-І-21-28

УДК (UDC) 543.24:546.273

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕКОТОРЫХ СЛОЖНЫХ БОРАТОВ

© Людмила Васильевна Гудзенко

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, Украина; e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Статья поступила 23 марта 2017 г.

Предложены микроволновый и традиционный способы растворения шихты и монокристаллов сложных боратов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Показаны преимущество и перспективность применения микроволнового нагрева при переведении указанных сложных боратов в раствор. Разработаны методики определения макрокомпонентов Ca, Y, Nd, Gd, B в сложных боратах. Бор определяли титрованием комплексной борноглицериновой кислоты щелочью без предварительного разделения компонентов, мешающее влияние иттрия, неодима и гадолиния устраняли маскированием ЭДТА. Итрий, неодим и гадолиний определяли прямым комплексонометрическим титрованием в уротропиновом буферном растворе с индикатором ксиленоловым оранжевым. В системе B – Ca – Y кальций определяли путем обратного комплексонометрического титрования в среде хлоридно-аммиачного буферного раствора с индикатором эриохромом черным Т. В системах B – Ca – Nd и B – Ca – Gd Ca предварительно отделяли экстракцией 0,015 – 0,02 М раствором 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолона-5 (ФМБП) в бутилацетате, добавляя ЭДТА для устранения мешающего влияния РЗЭ. Правильность определения основных компонентов в сложных боратах подтверждена путем анализа модельных растворов методом «введено – найдено» и реальных образцов методом варьирования навесок.

Ключевые слова: сложные бораты; микроволновое разложение; экстракция макроколичеств кальция; 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП).

FEATURES OF DETERMINING THE MAIN COMPONENTS OF COMPLEX BORATES

© Lyudmila V. Gudzenko

Institute for Single Crystals, 60 Nauky Ave., Kharkiv 61001, Ukraine; e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

Submitted March 23, 2017.

Microwave and traditional methods of dissolving charge and single crystals of complex borates $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ are proposed. The advantages and prospects of using microwave heating for solubilization of complex borates are shown. Procedures for determination of the macrocomponents Ca, Y, Nd, Gd, B in complex borates are developed. Correctness of determination of the main components in complex borates is confirmed on model solutions in spiking tests method and on the real samples using the method of sample weight variation.

Keywords: complex borates; microwave heating; extraction of macroquantities of calcium; 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 (PhMBP).

Сложные соединения на основе бора, ниобия, кремния и некоторых других элементов обладают уникальными свойствами и могут быть использованы в различных областях современной техники [1]. Сложные бораты, как правило, представляющие собой кристаллы и стекла, прозрачны в области ультрафиолета и способны преобразовывать длинноволновое (инфракрасное) лазерное излучение в коротковолновое (ультрафиолетовое). Такие бораты представляют интерес и как потенциальные материалы для детектирования тепловых нейтронов. Среди сложных

боратов перспективными являются монокристаллы $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ [2, 3]. Распространенный метод синтеза боратов включает спекание смесей оксидов и/или карбонатов, где исходные компоненты смешивают в стехиометрических соотношениях (с введением небольшого избытка V_2O_5 из-за повышенной летучести бора) и прокаливание в несколько стадий при разных температурах. В процессе твердофазного синтеза боратной шихты и при последующем выращивании монокристаллов по методу Чохральского происходит частичное испарение

простых оксидов, входящих в состав боратного соединения, что может привести к образованию целого ряда примесных фаз. Они могут вызвать нарушение стехиометрии монофазного соединения и, как следствие, привести к получению некачественных кристаллов. Как правило, основное влияние на свойства сложных боратов оказывает соотношение в них макрокомпонентов. Даже небольшое отклонение от заданной стехиометрии (коэффициента морфотропности) сильно сказывается на свойствах данных материалов. Поэтому необходимо контролировать содержание основных компонентов в таких тройных системах, как В – Са – Y, В – Са – Nd, В – Са – Gd, что является сложной аналитической задачей и требует использования надежных и точных (с ошибкой не более 0,1 – 0,2 % масс.) методов анализа.

Цель работы — изучение условий и сравнение микроволнового и традиционного способов растворения монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ и исходной шихты, полученной путем твердофазного синтеза, а также разработка высокоточных методик определения основных компонентов в указанных сложных боратах.

В работе использовали следующие реагенты: Y_2O_3 , Nd_2O_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , H_3BO_3 , HNO_3 ($\rho \approx 1,391 \text{ г/см}^3$), HCl ($\rho \approx 1,185 \text{ г/см}^3$), NaOH , ЭДТА, ZnSO_4 , аммиак водный 25 %-ный, глицерин, уротропин (квалификации хч или осч). Оксиды прокаливали при 850°C , карбонат кальция высушивали при 110°C . Рабочие растворы готовили растворением точных навесок, используя Y_2O_3 , Nd_2O_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 и H_3BO_3 . Концентрацию иттрия, неодима и гадолиния в рабочем растворе устанавливали объемным методом. Модельные растворы, имитирующие состав сложных боратов, готовили из рабочих растворов. ФМБП (квалификации ч) перекристаллизовывали из гептана. Изоамиловый спирт, бутилацетат, хлороформом, метилизобутилкетон (квалификации хч) использовали без дополнительной очистки. Образцы разлагали в микроволновой системе MDS-2000 (CEM Corporation, США) и закрытых тefлоновых стаканах (автоклавах) UDV-10 вместимостью 100 см^3 . Тefлоновые стаканы рассчитаны на максимальное контролируемое давление 120 psi (8 атм.) и максимальную температуру 200°C .

Любая аналитическая процедура обязательно включает пробоподготовку. Как правило, в нее входит этап растворения твердой пробы (вскрытие), который может вносить дополнительный вклад в общую погрешность анализа. Известно, что переводение в раствор неорганических боратов представляет определенную трудность, по-

этому, чтобы минимизировать общую погрешность, важно найти оптимальные условия растворения. Для вскрытия неорганических соединений бора обычно используют сплавление с карбонатами щелочных металлов и щелочами, растворение в кислотах [4]. При этом процедуры вскрытия шихты и монокристаллов сложных боратов при переведении их в раствор различаются. Экспериментально установлено, что порошкообразная шихта наиболее легко и быстро растворяется при нагревании в разбавленной HNO_3 , тогда как порошок, полученный измельчением монокристалла в агатовой ступке, даже при продолжительном нагревании растворяется лишь частично. Для его полного растворения требуется нагревание в смеси HCl и HNO_3 . При этом необходимо учитывать, что некоторые соединения бора летучи, поэтому крайне важно при вскрытии анализируемого материала добиться максимальной полноты переведения бора в борную кислоту. Следует отметить, что литературные данные, относящиеся к изучению летучести борной кислоты в смеси HCl и HNO_3 , часто имеют противоречивый характер. В последние годы пробоподготовку разных объектов все чаще проводят, используя микроволновый нагрев [5, 6]. Микроволновое излучение — один из видов неионизирующего электромагнитного излучения. Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла. В отличие от термического нагрева, являющегося только внешним, нагрев микроволновым полем является и внешним, и внутренним. Локальный внутренний нагрев каждой частицы пробы приводит к ее разрушению и, следовательно, к увеличению площади контакта с реакционными смесями. Растворение сложных боратов в микроволновом поле ранее не исследовали. Мы сравнили три способа пробоподготовки: два традиционных способа растворения пробы при нагревании и способ с использованием микроволнового нагрева. В первом случае $0,1 \text{ г}$ порошка исследуемого продукта помещали в коническую колбу, прибавляли 10 см^3 раствора HNO_3 (1:2) и $0,5 \text{ см}^3$ раствора HCl . Содержимое нагревали в открытой колбе на электрической плитке в течение 15 – 20 мин, не допуская кипения раствора. Во втором случае аналогичную навеску порошка образца помещали в коническую колбу, добавляли те же количества кислот, подсоединяли колбу к обратному холодильнику. Колбу, закрытую холодильником, нагревали на электрической плитке в течение 15 – 20 мин. В случае микроволнового нагрева использовали микроволновую систему MDS-2000. Мощность и время нагрева микровол-

новой печи подбирали экспериментально, ориентируясь на полноту и длительность вскрытия пробы. Время нагрева изменяли от 5 до 20 мин с помощью автоматического режимного устройства печи. В тefлоновый стакан помещали навеску порошка, добавляли указанные выше количества кислот, стакан закрывали и выдерживали в микроволновой системе в течение выбранного времени. По результатам проведенных исследований найдены следующие оптимальные условия растворения сложного бората в условиях микроволнового нагрева: 0,1 г порошка исследуемого материала, реакционная смесь кислот, 10 мин нагрева при 70 % от мощности печи и давлении 70 psi. Содержание бора в растворах, полученных разными способами, контролировали алкаиметрически. Найденное содержание бора ($n = 3$; $P = 0,95$) составило (% масс.): $6,2 \pm 0,1$ ($s_r = 0,01$), $6,5 \pm 0,1$ ($s_r = 0,01$), $6,5 \pm 0,1$ ($s_r = 0,009$) для первого, второго и третьего способов растворения соответственно. Анализ полученных результатов показывает, что при растворении навески сложного бората в смеси кислот в открытой системе наблюдаются незначительные потери бора, поэтому целесообразно применять второй и третий способы. Использование микроволнового нагрева обеспечивает более эффективное переведение в раствор шихты и монокристаллов сложных боратов, поскольку позволяет одновременно растворять до 5 проб и сократить время пробоподготовки не менее чем в 2 – 3 раза.

Известны различные методы определения иттрия, неодима, гадолиния, кальция и бора в смеси [4, 7, 8], однако не все они характеризуются высокой точностью и в ряде случаев требуют наличия сложной аппаратуры. Лишь небольшое число работ [9] посвящено анализу сложных боратных соединений инструментальными методами, однако они уступают по точности традиционным химическим, которые надежны и точны. Анализ сложных систем химическими методами по сути сводится к разделению системы на основные компоненты. Анализ систем, содержащих одновременно несколько катионов (в нашем случае — иттрий, неодим, гадолиний, кальций и бор), — довольно сложная аналитическая задача. Из литературных данных видно, что для высокоточного определения больших количеств бора ($>0,1$ % масс.) чаще всего используют весовые и объемные методы, отдавая предпочтение последним, которые более экспрессны, а по точности не уступают весовым. Определение бора в любом из его возможных соединений обычно сводится к определению борной кислоты. Различие состоит лишь в способах вскрытия анализируемой пробы и переведения бора в борную кислоту. Борная кислота является очень слабой одноосновной кислотой. Прямое титрование борной кислоты щелочью не применимо, так как в водных растворах она слабо диссоциирована, кривая титрования характеризуется слабым перегибом вблизи точки эквивалентности (pH 11). Однако комплексные

Таблица 1. Результаты анализа модельных растворов сложной системы В – Са – Y методом «введено – найдено» ($P = 0,95$)

Введено, мг			Найдено, мг								
Y	Са	В	Y			Са			В		
			$C \pm \Delta$	n	s_r	$C \pm \Delta$	n	s_r	$C \pm \Delta$	n	s_r
10,00	3,90	2,00	$10,00 \pm 0,10$	6	0,003	*	*	*	$2,00 \pm 0,01$	10	0,014
10,00	9,40	4,00	$10,00 \pm 0,03$	6	0,003	$9,40 \pm 0,10$	6	0,001	*	*	*

* Измерения не проводили.

Таблица 2. Результаты определения бора, неодима, гадолиния, иттрия и кальция в образцах сложных боратов методом варьирования навесок ($P = 0,95$)

Образец	Навеска, г	Найдено В, % масс.	n	s_r	Найдено Nd (Gd), (Y)** , % масс.	n	s_r	Найдено Са, % масс.	n	s_r
Са ₃ Nd ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	$6,4 \pm 0,1$	5	0,008	$45,3 \pm 0,2$	4	0,003	*	*	*
	0,10	$6,5 \pm 0,1$	3	0,009	$45,2 \pm 0,2$	4	0,002	*	*	*
Са ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	*	*	*	*	*	*	$18,0 \pm 0,1$	4	0,003
	0,10	$6,6 \pm 0,1$	4	0,010	$46,8 \pm 0,2$	5	0,004	$18,0 \pm 0,1$	5	0,002
Са ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄ кристалл	0,05	$8,0 \pm 0,1$	5	0,006	$(32,4 \pm 0,1)**$	6	0,001	$23,5 \pm 0,2$	5	0,006
	0,10	$8,0 \pm 0,1$	5	0,006	$(32,3 \pm 0,1)**$	5	0,002	$23,5 \pm 0,1$	6	0,002

* Измерения не проводили.

соединения борной кислоты с многоатомными спиртами (глицерином, маннитом, глюкозой) обладают более сильными кислотными свойствами, что делает возможным прямое титрование щелочью. Как правило, объемный метод определения бора используют после отделения мешающих компонентов. Известно, что pH осаждения гидроксидов иттрия и лантаноидов в соответствии с их порядковыми номерами и ионными радиусами лежит между 6,2 и 8,4. При титровании бора в щелочной среде в присутствии кальция, иттрия, неодима и гадолиния происходит гидролиз ионов иттрия, неодима и гадолиния. Их мешающее влияние при определении бора устраняли комплексобразованием. Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота или ее кислая соль образует с ионами Y (III), Nd (III), Gd (III)) достаточно прочные комплексные соединения (состав комплекса 1:1), устойчивые к осаждению раствором аммиака или щелочи. В анализируемый раствор добавляли ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству иттрия, неодима и гадолиния. После этого бор в виде комплексной борноглицериновой кислоты титровали раствором NaOH. Титр раствора титранта устанавливали по стандартному раствору бора, приготовленному из H_3BO_3 . Метрологические характеристики методики определения бора оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Y и методом варьирования навесок образца сложного бората. Из приведенных данных (табл. 1, 2) видно, что без предварительного разделения определяемых компонентов в сложных системах В – Са – Y, В – Са – Nd и В – Са – Gd возможно определение бора. Установлено, что в изучаемых нами системах кальций не мешает определению бора.

Известно, что этилендиаминтетрауксусная кислота или ее кислая соль образует прочные комплексные соединения не только с ионами Y (III), но и ионами кальция, поэтому при определении иттрия в присутствии кальция титрование растворами ЭДТА осложняется. Избирательность определения иттрия в сложной системе В – Са – Y можно повысить, в частности, правильным выбором кислотности среды и соответствующего металлоиндикатора. Учитывали, что индикатор из группы азокрасителей, например, эриохром черный Т, используют при титровании иттрия в щелочных растворах. При этом титрование проводят в присутствии лимонной или винной кислоты, предотвращающей осаждение гидроксида иттрия. При использовании бромпиروгаллового красного, арсенazo I или ксиленолового оранжевого возможно титрование иттрия в более кислой среде (pH 4 – 6), что обеспечивает более высокую избирательность определения

[8, 10]. Сравнивая различные методы прямого титрования РЗЭ, авторы работы [11] пришли к выводу, что одним из лучших индикаторов для определения РЗЭ является ксиленоловый оранжевый, а авторы работы [12] — арсенazo III. В изучаемой нами системе В – Са – Y для определения иттрия мы выбрали ксиленоловый оранжевый. Наиболее подходящим для титрования оказался интервал pH 5,6 – 5,7. Заметим, что резкий скачок в точке эквивалентности мы наблюдали в уротропиновом, а не в ацетатном буферном растворе. При использовании ацетатных буферных растворов оптимальным для определения иттрия является интервал pH 5,8 – 6,4. Метрологические характеристики методики определения иттрия, неодима и гадолиния в боратах оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Y и методом варьирования навесок образца сложного бората. Приведенные данные (см. табл. 1, 2) показывают возможность определения иттрия или РЗЭ прямым титрованием в уротропиновом растворе с индикатором ксиленоловым оранжевым. Установлено, что в изучаемых нами системах кальций и бор не мешают определению иттрия, неодима и гадолиния.

Изучили возможность определения кальция в сложных системах В – Са – Y, В – Са – Nd, В – Са – Gd без предварительного разделения определяемых компонентов. Описаны методы комплексонометрического титрования кальция [7, 10, 11]. В работе [13] при определении кальция предложено последовательное комплексонометрическое титрование лантана и кальция. Мы определяли макроколичества кальция в присутствии иттрия и бора путем прямого комплексонометрического титрования. Такому определению мешает иттрий, который либо экранирует окраску индикатора, либо частично титруется совместно с кальцием. Поэтому мы прибегли к маскированию Y (III) с помощью этилендиаминтетраацетата в слабокислой (pH 5,6 – 5,7) среде, который с иттрием образует прочное комплексное соединение, не мешающее определению кальция. Далее проводили комплексонометрическое титрование кальция в щелочной среде с использованием разных индикаторов — метилтимолового синего, кальциона или тимолфталекона. Для ускорения реакции комплексообразования в некоторых случаях раствор нагревали до 80 °С. Однако оказалось, что результаты такого определения кальция занижены, вероятно, из-за нечеткого перехода окраски в точке эквивалентности. Авторы работы [14] отмечают нечеткий цветовой переход при прямом титровании кальция раствором ЭДТА с эриохромом черным Т. Можно определять макроколичества кальция с эриохромом

черным Т методом вытеснения (с ошибкой 0,2 – 0,3 % масс.) Практически все индикаторы на Са дают резкий переход окраски только при высоком значении рН раствора. Есть некоторые системы, работающие при рН < 11, например, комплекс Zn с ЭДТА в комбинации с эриохромом черным Т. При определении кальция в присутствии иттрия и бора лучшие результаты получены в случае использования обратного комплексонометрического титрования в среде хлоридно-аммиачного буферного раствора (рН 10) с индикатором эриохромом черным Т. Установлен порядок введения растворов. Для получения правильных результатов при определении кальция титр раствора ЭДТА определяли по стандартному раствору кальция. При расчете содержания кальция учитывали объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование иттрия. Показано, что при определении миллиграммовых количеств кальция присутствие макроколичеств бора влияния не оказывает. Метрологические характеристики методики определения кальция оценивали способом «введено – найдено» при использовании модельного раствора сложной системы В – Са – У и методом варьирования навесок образца сложного бората. Полученные данные определения кальция (см. табл. 1, 2) показывают возможность его комплексонометрического определения в системе В – Са – У без предварительного разделения компонентов.

Наши попытки определить кальций в системах В – Са – Nd и В – Са – Gd по схеме, аналогичной анализу системы В – Са – У, не увенчались успехом. Результаты анализа модельных растворов показали, что упомянутая схема работает только при содержаниях не более 2,5 мг Nd, 5,0 мг Са и 2,0 мг В (в 100 см³ титруемого раствора). При больших содержаниях РЗЭ происходит экранирование неодимом окраски индикатора, что делает невозможным определение кальция. Поэтому возникла необходимость его предварительного извлечения. В литературе описано много разных способов выделения макроколичеств кальция [7, 15 – 20]. Наиболее распространенными методами извлечения и разделения, как известно, являются экстракционные, в частности, основанные на экстракции внутрикомплексных соединений (хелатов). Однако эти методы разра-

ботаны главным образом применительно к выделению и разделению микрокомпонентов. Причиной, препятствующей широкому применению хелатообразующих реагентов для экстракции макрокомпонентов, чаще всего является низкая экстракционная емкость, которая зависит от растворимости реагентов и их комплексов в органических растворителях. Извлечению макроколичеств кальция из кислых или щелочных сред посвящены работы [17 – 20]. При этом актуальными остаются поиск и применение для этой цели новых реагентов. Для отделения кальция мы применили β-дикетон 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5 (ФМБП). Доступность, устойчивость при хранении, легкость очистки перекристаллизацией, высокая экстракционная способность, быстрое достижение равновесия при экстракции обеспечивают широкое применение реагента в аналитической практике, в том числе, и для экстракции кальция [21, 22]. Авторы работы [23] отмечают, что кальций полностью экстрагируется растворами ФМБП в кислородсодержащих растворителях при рН выше 6,5 – 7. Наиболее эффективным растворителем, по мнению исследователей, является изоамиловый спирт. Однако следует отметить, что все исследователи, применяющие экстракцию кальция в виде соединения с ФМБП, концентрировали лишь микропримеси этого элемента. Для экстракции кальция как основного компонента этот реагент до сих пор, по-видимому, не применяли. Мы изучили возможность применения 0,02 М раствора ФМБП в изоамиловом спирте, бутилацетате, смеси бутилацетата с хлороформом (1:1) и метилизобутилкетоне для экстракции макроколичеств кальция из систем В – Са – Nd и В – Са – Gd. Наилучшим растворителем оказался бутилацетат при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1 или 2:1. При увеличении объема водной фазы время разделения фаз увеличивается в 6 – 7 раз. Заметим, что растворимость ФМБП в бутилацетате существенно выше, чем в изоамиловом спирте. Установлено, что оптимальными являются 0,015 – 0,02 М растворы ФМБП. Результаты экстракции кальция 0,02 М растворами ФМБП в различных растворителях приведены в табл. 3. Кальций экстрагировали из растворов при рН ~ 9,2. Соотношение объемов вод-

Таблица 3. Степени извлечения кальция 0,02 М растворами ФМБП в различных растворителях ($n = 3$, $P = 0,95$)

Растворитель	Введено Са, мг	Найдено Са, мг	s_p	Степень извлечения Са, %
Изоамиловый спирт	4,96	4,45 ± 0,05	0,005	89,7
Бутилацетат	4,96	4,76 ± 0,06	0,005	96,0
Смесь (1:1) бутилацетата с хлороформом	4,96	4,68 ± 0,06	0,005	94,3
Метилизобутилкетон	4,96	4,68 ± 0,05	0,004	94,3

ной и органической фаз составляло 2:1 (40 и 20 см³ соответственно), время встряхивания — 2 – 3 мин. Содержание кальция в органической фазе после его рекстракции в водную фазу при помощи 0,1 М HCl определяли обратным комплексонометрическим титрованием при pH 10 с индикатором эриохромом черным Т.

При изучении экстракции макроколичеств кальция из систем В – Са – Nd и В – Са – Gd учитывали, что неодим и гадолиний хорошо экстрагируются растворами ФМБП в хлороформе. Ранее было показано [24], что экстракция неодима начинается при pH выше 2; при pH 4 и выше 90 – 95 % неодима в результате однократной экстракции переходит в органическую фазу. Для устранения мешающего влияния РЗЭ перед экстракцией кальция в анализируемый раствор вводили ЭДТА. Применение ЭДТА позволяет выделить кальций в виде внутрикомплексного соединения с ФМБП из смеси с относительно высоким содержанием неодима и гадолиния. Изучена экстракция кальция 0,02 М раствором ФМБП в бутилацетате в присутствии неодима и ЭДТА. В модельном растворе, содержащем 4,96 мг Са, 12,0 мг Nd, 2,0 мг В и ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству неодима (в 40 см³ раствора водной фазы), после однократной экстракции найдено 4,76 мг Са ($n = 3$; $s_r = 0,005$; $P = 0,95$), что соответствует степени извлечения кальция 95,6 %. Практически полностью извлечь кальций можно при двух-, трехкратной экстракции. Полученные данные использованы для определения кальция в системах В – Са – Nd, В – Са – Gd. Метрологические характеристики методик определения кальция оценивали способом «введено – найдено» с использованием модельного раствора сложной системы В – Са – Nd и методом варьирования навесок образца сложного бората. Разработанный метод определения кальция характеризуется хорошей воспроизводимостью и правильностью, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

На основании проведенных исследований и полученных результатов разработаны методики определения основных компонентов в монокристаллах и исходной шихте сложных боратов.

Подготовка проб к определению компонентов с использованием микроволновой системы MDS-2000. Навеску тонкоизмельченной пробы массой 0,1 г помещают в тефлоновый стакан, добавляют 10 см³ раствора HNO₃ (1:2) и 0,5 см³ HCl. Устанавливают закрытый стакан в микроволновую печь и нагревают в течение 10 мин (условия растворения указаны выше). После микроволнового нагрева содержимое стакана количественно переносят в колбу вместимостью

100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (раствор для анализа).

Подготовка проб к определению компонентов с использованием термического нагрева. Навеску тонкоизмельченной пробы массой 0,1 г помещают в коническую колбу, добавляют смесь кислот указанного состава, подсоединяют колбу к обратному холодильнику. Колбу нагревают на электрической плитке в течение 15 – 20 мин, затем охлаждают, промывают обратный холодильник дистиллированной водой и отсоединяют его. Содержимое колбы количественно переносят в колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой (раствор для анализа).

Определение основных компонентов в Са₃Y₂(BO₃)₄

Определение иттрия. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Прибавляют 35 см³ дистиллированной воды, 2 – 3 капли 0,1 %-ного раствора тимолового синего и нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до появления желтой окраски. Добавляют 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина, 6 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и медленно титруют 0,025 М раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с красной на желтую.

Определение бора. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию иттрия (см. выше), кипяченую дистиллированную воду до объема 60 см³ и 3 капли 0,1 %-ного раствора метилового красного. Раствор нейтрализуют 2 М раствором NaOH (под конец нейтрализации добавляют 0,05 М раствор NaOH) до желто-красной окраски и нагревают до кипения. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют 0,5 см³ 0,1 %-ного раствора фенолфталеина и 8 см³ глицерина. Бор определяют путем титрования комплексной борноглицериновой кислоты 0,05 М раствором NaOH до появления розовой окраски, которая сохраняется в течение 1 мин.

Определение кальция и иттрия. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Добавляют 15 см³ 0,025 М раствора ЭДТА, 25 см³ дистиллированной воды, раствор аммиака (1:3) до pH ~ 2,8, 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина и разбавляют дистиллированной водой до объема 90 см³. Добавляют раствор аммиака (1:3) до pH ~ 10 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH ~ 10), 0,04 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с NaCl (1:100). Титруют из-

быток ЭДТА 0,025 М раствором ZnSO_4 до перехода от голубой окраски к сиреневой.

Определение основных компонентов в $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ или $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$

Определение неодима или гадолиния. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа. Прибавляют 35 см³ дистиллированной воды, 2–3 капли 0,1 %-ного раствора тимолового синего и нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до появления желтой окраски. Добавляют 1,2 см³ 15 %-ного раствора уротропина, 6 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и медленно титруют 0,025 М раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с красной на желтую.

Определение бора. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию неодима или гадолиния (см. выше), кипяченую дистиллированную воду до объема 60 см³, прибавляют 3 капли 0,1 %-ного раствора метилового красного. Раствор нейтрализуют 2 М раствором NaOH (под конец нейтрализации добавляют 0,05 М раствор NaOH) до желто-красной окраски и нагревают до кипения. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют 0,5 см³ 0,1 %-ного раствора фенолфталеина и 8 см³ глицерина. Бор определяют путем титрования комплексной борноглицериновой кислоты 0,05 М раствором NaOH до появления розовой окраски, которая сохраняется в течение 1 мин.

Отделение кальция от бора и неодима или гадолиния. В делительную воронку помещают 25 см³ раствора для анализа, добавляют 0,025 М раствор ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию неодима или гадолиния, 1 каплю 0,2 %-ного раствора *n*-нитрофенола. Прибавляют 25 %-ный раствор NaOH до появления желтой окраски раствора и 5 см³ буферного раствора с pH ~ 10. Проводят трехкратную экстракцию 0,015–0,02 М раствором ФМБП в бутилацетате порциями по 20 см³, встряхивая воронку по 2–3 мин. Экстракты собирают, промывают 5 см³ дистиллированной воды; реэкстрагируют кальций в водную фазу 0,1 М HCl (дважды по 15 см³), встряхивая воронку по 2–3 мин.

Определение кальция. Солянокислый раствор, содержащий кальций, переносят в коническую колбу, добавляют 15 см³ 0,025 М раствора ЭДТА, 25 см³ дистиллированной воды, раствор аммиака (1:3) до pH ~ 10 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH ~ 10), 0,04 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с NaCl (1:100). Титруют избыток ЭДТА

0,025 М раствором ZnSO_4 до перехода от голубой окраски к сиреневой.

Таким образом, показана перспективность использования микроволнового излучения при растворении шихты и монокристаллов сложных боратов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$. Найдены условия микроволнового растворения сложных боратов в автоклаве. Проведено сравнение различных способов растворения сложных боратов — традиционных и с использованием микроволнового нагрева. Разработанные методики анализа обеспечили оперативный аналитический контроль технологического процесса, что позволило оптимизировать условия твердофазного синтеза боратных соединений и выращивания монокристаллов [25].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринёв Б. В., Дубовик М. Ф., Толмачев А. В. Оптические монокристаллы сложных оксидных соединений. — Харьков: Институт монокристаллов, 2002. — 250 с.
2. Функциональные материалы для науки и техники: сб. статей. Под ред. В. П. Семиноженко. — Харьков: Институт монокристаллов, 2001. — 624 с.
3. Pan Z. B., Zhang H. J., Yu H. N., et al. Growth and characterization of Nd-doped disordered $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal / J. Appl. Phys. B. 2012. Vol. 106. P. 197–209.
4. Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. — М.: Наука, 1964. — 283 с.
5. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. / Под ред. Г. М. Кингстона, Л. Б. Джесси. — М.: Мир, 1991. — 333 с.
6. Кубракова И. В., Мясоедова Г. В., Ерёмин С. А. и др. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 27–34.
7. Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П. Аналитическая химия кальция. — М.: Наука, 1974. — 252 с.
8. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. — М.: Наука, 1966. — 378 с.
9. Шенна Т. В., Беликов К. Н., Брылёва Е. Ю., Гребенюк Н. Н. Определение основных компонентов в монокристаллах оксидных соединений на основе Li, B, Sr, La, Cd методами атомной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 11–16.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
11. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. — 531 с.
12. Нечитайлов А. А., Нечитайлов А. П., Гурин В. Н. и др. Определение основных элементов в высокотемпературном сверхпроводнике $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 8. С. 4–8.
13. Новоселова И. М. Комплексонометрическое определение лантана и кальция в хромите лантана / Заводская лаборатория. 1989. Т. 55. № 12. С. 9–10.
14. Горбенко Ф. П., Лапицкая Е. В. Сравнительное изучение комплексонометрического определения кальция с различными металлоиндикаторами / Украинский хим. журн. 1967. Т. 33. № 12. С. 1302–1307.
15. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Химия, 1966. — 1111 с.
16. Лапицкая Е. В., Дехович Э. И., Сидоренко Е. В. Анализ фторфосфата кальция с добавкой неодима / Методы анализа

- материалов для электронной техники: сб. научных трудов. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 143 – 148.
17. Горбенко Ф. П., Кучкина Е. Д., Олевинский М. И. Исследование экстракции роданидных комплексов щелочноземельных элементов / Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 9. С. 1301 – 1306.
 18. Горбенко Ф. П., Надежда А. А., Воздвиженская С. А. Экстракция макроколичеств щелочноземельных элементов и магния с использованием нового реагента БТ / Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 10. С. 1898 – 1903.
 19. Иванова К. П. Анализ алюмината лантана – титаната кальция / Методы анализа для электронной техники: сб. научных трудов — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 72 – 77.
 20. Волошина Е. Е. Анализ оксиортосиликата кальция – лантана / Методы анализа материалов для электронной техники: сб. научных трудов — М.: НИИТЭХИМ, 1983. С. 137 – 141.
 21. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракция металлов ацетилпиразолонами. — М.: Наука, 1977. — 140 с.
 22. Золотов Ю. А., Ламбрев В. Г., Чмутова М. К., Сизоненко Н. Т. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 / Доклады АН СССР. 1965. Т. 165. № 1. С. 117 – 120.
 23. Золотов Ю. А., Ламбрев В. Г. Экстракция внутрикомплексных соединений элементов с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. Экстракция кальция / Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 6. С. 659 – 664.
 24. Сизоненко Н. Т., Золотов Ю. А. Экстракция неодима и ниобия в виде внутрикомплексных соединений с 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5. Определение неодима в монокристаллах ниобата лития / Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 9. С. 1341 – 1347.
 25. Baumer V. N., Gudzenko L. V., Kosmyna M. B., Shekhovtsov A. N. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application / Functional Materials. 2016. Vol. 23. N 4. P 546 – 551.
 - components in single crystals of oxide compounds based on Li, B, Sr, La, Cd / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 11. P 11 – 16 [in Russian].
 10. Shvartsenbakh G., Flashka G. Chelatometric titration. — Moscow: Khimiya, 1970. — 360 p. [in Russian].
 11. Umland F., Janssen A., Tirig D., Wunsch G. Theorie und praktische anwendung von Komplexbildnern. — Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.
 12. Nechitailov A. A., Nechitailov A. P., Gurin V. N., et al. Determination of the major elements in the high-temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ / Zavod. Lab. 1990. Vol. 56. N 8. P 4 – 8 [in Russian].
 13. Novoselova I. M. Chelatometric determination of lanthanum and calcium in lanthanum chromite / Zavod. Lab. 1989. Vol. 55. N 12. P 9 – 10 [in Russian].
 14. Gorbenko F. P., Lapitskaya E. V. Comparative study of chelatometric determination of calcium with various metal indicators / Ukr. Khim. Zh. 1967. Vol. 33. N 12. P 1302 – 1307 [in Russian].
 15. Gillebrand V. F., Lendel' G. É., et al. Practical guide to inorganic analysis. — Moscow: Khimiya, 1966. — 1111 p. [in Russian].
 16. Lapitskaya E. V., Dekhovich É. I., Sidorenko E. V. Analysis of calcium fluorophosphate with neodymium additive / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 143 – 148 [in Russian].
 17. Gorbenko F. P., Kuchkina E. D., Olevinskii M. I. An extraction study of thiocyanate complexes of alkaline earth elements / Zh. Analit. Khimii. 1968. Vol. 23. N 9. P 1301 – 1306 [in Russian].
 18. Gorbenko F. P., Nadezhda A. A., Vozdvizhenskaya S. A. Solvent extraction of macroamounts of alkaline earth elements and magnesium with 5-amino-2-hydroxyphenyl-4-(5-chloro-2-hydroxyphenyl-azo)-2H-benzotriazole (BT) / Zh. Analit. Khimii. 1976. Vol. 31. N 10. P 1898 – 1903 [in Russian].
 19. Ivanova K. P. Analysis of lanthanum aluminate – calcium titanate / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 72 – 77 [in Russian].
 20. Voloshina E. E. Analysis of calcium-lanthanum orthosilicate / Methods for the analysis of materials for electronic technology: a collection of scientific papers. — Moscow: NIITEKhIM, 1983. P 137 – 141 [in Russian].
 21. Zolotov Yu. A., Kuz'min N. M. Extraction of metals by acetylpyrazolones. — Moscow: Nauka, 1977. — 140 p. [in Russian].
 22. Zolotov Yu. A., Lambrev V. G., Chmutova M. K., Sizonenko N. T. Solvent extraction of chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5 / Dokl. AN SSSR. 1965. Vol. 165. N 1. P 117 – 120 [in Russian].
 23. Zolotov Yu. A., Lambrev V. G. Solvent extraction of chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5. Extraction of calcium / Zh. Analit. Khimii. 1965. Vol. 20. N 6. P 659 – 664 [in Russian].
 24. Sizonenko N. T., Zolotov Yu. A. Solvent extraction of neodymium and niobium as chelate compounds with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolone-5. Determination of neodymium in monocrystals of lithium niobate / Zh. Analit. Khimii. 1969. Vol. 24. N 9. P 1341 – 1347 [in Russian].
 25. Baumer V. N., Gudzenko L. V., Kosmyna M. B., Shekhovtsov A. N. Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application / Functional Materials. 2016. Vol. 23. N 4. P 546 – 551.

REFERENCES