

**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЛЕДОВ МЕДИ**

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Е. Д. ЛУККЕР

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Следы железа и меди вредно влияют на свойства некоторых люминофоров. Ранее [1—3] нами изучены сорбция и десорбция хлоридных комплексов двух- и трехвалентного железа. В результате исследования найдены оптимальные условия отделения и концентрирования следов железа при определении микроколичеств этого элемента в люминофоре Л-34 и материалах, используемых для его производства. Разработанный на этой основе сорбционно-фотометрический метод определения следов железа в этих материалах [4] достигает чувствительности 10^{-6} — $10^{-7}\%$.

В настоящей работе изучены оптимальные условия сорбции и десорбции меди на анионитах АН-2Ф и цеолит FF с целью выяснения возможности одновременного отделения, концентрирования и определения следов меди и железа из одной навески при определении микропримесей этих элементов в некоторых материалах производства люминофоров.

Экспериментальная часть

Во всех наших опытах использовалась особо чистая соляная кислота, практически полностью очищенная от следов железа и меди изотермической перегонкой и последующей хроматографической очисткой [4]. Все другие реактивы квалификации х. ч., вода трижды перегнанная. Последний раз вода перегонялась из кварцевого аппарата.

Исходный стандартный раствор меди с титром 100 *мкг/мл* готовился из чистой меди. Навеска меди в кварцевом стакане растворялась в азотной кислоте, выпаривалась с серной кислотой до появления паров серного ангидрида, и раствор доводился в мерной колбе до нужного объема водой.

Рабочий стандартный раствор меди с титром 1 *мкг/мл* готовился каждый раз в день его употребления, соответствующим разбавлением исходного раствора соляной кислотой, требуемой для данной серии опытов нормальности.

Медь в элюатах определялась экстракционно-фотометрическим методом в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом натрия. В качестве экстрагента использован хлороформ. Экстракция проводилась при рН 4-5. Среда поддерживалась аммиачно-ацетатной буферной смесью. Такая смесь готовилась добавлением к 64,3 *мл* концентрированной уксусной кислоты 19,7 *мл* концентрированного аммиака и воды до 100 *мл*. рН смеси оказалась равной 4,2. Диэтилдитиокарбамат натрия использован в виде 0,1% -ного раствора в воде.

Изучение сорбции и десорбции меди и железа

В работе использованы хроматографические колонки с анионитами АН-2Ф и цералит FF в хлор-форме [2].

Первыми опытами было установлено полное отсутствие сорбции меди анионитами из 0,1 N раствора HCl с различными добавками стандартного раствора меди и доказана возможность использования соляной кислоты такой концентрации для элюирования меди из колонок.

В наших дальнейших опытах для изучения влияния концентрации HCl на сорбцию меди через анионитовую колонку каждый раз пропускались 10 мл HCl данной нормальности с определенной добавкой меди со скоростью вытекания 2—3 мл/мин. Зарядка анионита в хлор-форму и промывание сорбированных комплексов проводились соляной кислотой той же концентрации. Для элюирования меди через колонку с той же скоростью пропускалась 0,1 N HCl. По мере прохождения этой кислоты слой анионита светлеет. Когда внизу оставался темно-бурый слой толщиной в 2—3 см, кран закрывался, обмывался водой и для определения меди собирали 15 мл элюата в делительную воронку.

К элюату добавляли несколько капель фенолфталеина, аммиака до слаборозовой окраски, 2 мл аммиачно-ацетатной буферной смеси с рН 4,2, 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия и образующийся комплекс меди экстрагировали 2 раза хлороформом по 5 мл. Экстракты доводили хлороформом в мерной колбе до 25 мл и измеряли оптическую плотность раствора на фотоколориметре-нефелометре ФЭКН-57 в кювете с толщиной слоя 5 см при синем светофильтре с максимумом пропускания в 453 мкм. Раствором сравнения служил хлороформ.

Для построения калибровочного графика опыты проведены в тех же условиях, только вместо элюата брались соответствующие количества стандартного раствора меди. Полученные данные о сорбции меди приведены в табл. 1. Они показывают, что анионит АН-2Ф количественно сорбирует медь из растворов HCl 7—10N, цералит FF — 5-9N.

Таблица 1

Сорбция меди на анионитах АН-2Ф и цералит FF из растворов соляной кислоты. Через колонку с АН-2Ф пропускался раствор 5 мкг меди в 10 мл соляной кислоты соответствующей нормальности, с цералитом FF — 4,77 мкг меди

| Нормальность HCl | Сорбировано меди на АН-2Ф | | | Сорбировано меди на цералите | | |
|------------------|---------------------------|-------------|---------|------------------------------|-------------|---------|
| | 1-я колонка | 2-я колонка | среднее | 1-я колонка | 2-я колонка | среднее |
| 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,80 | 0,62 | 0,71 |
| 4 | 0,80 | 0,50 | 0,65 | 3,75 | 3,40 | 3,57 |
| 5 | 2,70 | 2,45 | 2,58 | 4,75 | 4,71 | 4,73 |
| 6 | 4,30 | 4,20 | 4,25 | 4,75 | 4,77 | 4,76 |
| 7 | 5,05 | 4,75 | 4,90 | 4,80 | 4,75 | 4,77 |
| 8 | 4,75 | 5,05 | 4,90 | 4,78 | 4,80 | 4,79 |
| 9 | 4,95 | 5,05 | 5,00 | 5,00 | 4,84 | 4,92 |
| 10 | 4,78 | 4,60 | 4,69 | — | — | — |

Данные о динамике процесса вымывания меди из колонок с АН-2Ф или цералитом FF 0,1 N раствором соляной кислоты приведены в табл. 2. Аналогичные данные нами были получены ранее по железу [1, 2, 3].

Нами также определены обменные емкости анионитов по меди и железу и вычислены коэффициенты распределения этих элементов [5].

Таблица 2

**Динамика вымывания сорбированной меди из анионитовых колонок
0,1 N раствором соляной кислоты**

| Анионит | Сорбировано меди, <i>мкг</i> | Фракции элюата | | Найдено меди, <i>мкг</i> | | |
|--------------------|------------------------------|----------------|------------------|--------------------------|-------------|---------|
| | | № | объем, <i>мл</i> | 1-я колонка | 2-я колонка | среднее |
| АН-2Ф | 4,77 | 1 | 3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 2 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 3 | 2 | 0,0 | 1,05 | 0,53 |
| | | 4 | 2 | 2,35 | 0,85 | 1,60 |
| | | 5 | 2 | 1,65 | 2,10 | 1,88 |
| | | 6 | 2 | 0,80 | 0,55 | 0,68 |
| | | 7 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 8 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Всего найдено меди | | | | 4,80 | 4,55 | 4,69 |
| Цералит FF | 5,28 | 1 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 2 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 3 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 4 | 2 | 0,50 | 0,0 | 0,25 |
| | | 5 | 2 | 2,50 | 3,80 | 3,15 |
| | | 6 | 2 | 1,60 | 1,70 | 1,65 |
| | | 7 | 2 | 0,85 | 0,30 | 0,57 |
| | | 8 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 9 | 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Всего найдено меди | | | | 5,45 | 5,80 | 5,62 |

Медь определялась колориметрическим методом в виде аммиачного комплекса [6], железо — в виде роданида железа [7]. Полученные данные приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

**Обменная емкость анионитов по меди и коэффициент распределения меди.
Объем раствора 25 мл. Эквивалент меди 31,77.**

| Анионит | Нормальность HCl | Содержание меди в растворе, <i>мг</i> | | Сорбировано меди, <i>мг</i> | | Обменная емкость, <i>мг-экв/г</i> | Коеф. распределения |
|------------|------------------|---------------------------------------|---------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------|
| | | до сорбции | после сорбции | 0,5 г анионита | 1 г анионита | | |
| АН-2Ф | 9 | 15,62 | 8,25 | 7,37 | 14,74 | 0,468 | 44,7 |
| | 8 | 15,62 | 11,59 | 4,03 | 8,06 | 0,254 | 17,4 |
| Цералит FF | 9 | 11,72 | 8,75 | 2,97 | 5,94 | 0,188 | 17,0 |
| | 8 | 11,72 | 8,75 | 2,97 | 5,94 | 0,188 | 17,0 |
| | 7 | 11,72 | 8,62 | 3,10 | 6,20 | 0,197 | 18,0 |
| | 6 | 11,72 | 9,65 | 2,07 | 4,14 | 0,132 | 10,2 |
| | 5 | 11,72 | 11,00 | 0,72 | 1,44 | 0,046 | 3,30 |

Таблица 4

**Обменная емкость анионитов по железу и коэффициент распределения железа.
Объем раствора 50 мл. Эквивалент железа 18,62**

| Анионит | Нормальность HCl | Содержание железа в растворе, <i>мг</i> | | Сорбировано железа, <i>мг</i> | | Обменная емкость, <i>мг-экв/г</i> | Коеф. распределения |
|------------|------------------|---|---------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------------|
| | | до сорбции | после сорбции | 0,5 г анионита | 1 г анионита | | |
| АН-2Ф | 9 | 15,5 | 7,55 | 7,95 | 15,90 | 0,539 | 105,9 |
| | 8 | 15,5 | 9,60 | 5,90 | 11,80 | 0,412 | 50,4 |
| Цералит FF | 9 | 30,12 | 3,75 | 26,37 | 52,74 | 2,46 | 703,2 |
| | 8 | 30,12 | 5,60 | 24,52 | 49,04 | 2,63 | 437,8 |
| | 7 | 30,12 | 7,10 | 23,02 | 46,04 | 2,47 | 324,2 |
| | 6 | 9,24 | 3,40 | 5,84 | 11,68 | 0,62 | 171,7 |
| | 5 | 6,16 | 4,00 | 2,16 | 4,32 | 0,23 | 54,0 |

В выполнении экспериментальной части работы активно участвовали студентки Г. Н. Дембовская и А. Н. Муран.

Выводы

Изучены процессы сорбции и десорбции меди на анионитах АН-2Ф и цералит FF. Установлено, что области концентрации соляной кислоты, при которых происходит количественная сорбция и количественная десорбция хлоридных комплексов меди, мало чем отличаются от таковых для железа. Это открывает возможность одновременного отделения и концентрирования меди и железа при определении следов этих элементов из одной навески в некоторых материалах производства люминофоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. Труды 1-й научной конференции Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1967.
 2. Ю. Л. Лельчук, Р. Д. Глуховская. Изв. ТПИ, 148, 68, 1966.
 3. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук, Е. Д. Луккер. Изв. ТПИ, 152, 40, 1967.
 4. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. Тезисы докладов Совещания по аналитической химии полупроводниковых веществ. 19, 46, Кишинев, 1965.
 5. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская. Хроматография, ее теория и применение, 372. Изд. АН СССР, М., 1960.
 6. В. Н. Алексеев. Количественный анализ, 478, Госхимиздат, М., 1958.
 7. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. «Мир», М., стр. 471, 1964.
-