

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА
ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ В НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛАХ
ПРОИЗВОДСТВА ЛЮМИНОФОРОВ**

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Е. Д. ЛУККЕР, Г. Н. ДЕМБОВСКАЯ

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

В результате изучения процессов сорбции железа анионитами из растворов соляной кислоты и десорбции его из хроматографических колонок нами ранее [1] разработан высокочувствительный сорбционно-фотометрический метод определения следов железа в люминофоре Л-34, соляной кислоте, карбонате кальция, гидрофосфатах аммония и кальция с чувствительностью 10^{-6} — $10^{-7}\%$. Метод основан на фотометрическом определении железа с 2,2-дипиридилем после его отделения и концентрирования на анионите АН-2Ф или цералит FF.

Публикуемые в этом сборнике данные, полученные при изучении процессов сорбции меди на анионитах и десорбции ее из хроматографических колонок, позволили нам разработать оптимальные условия сорбционно-фотометрического определения следов меди и железа из одной навески в некоторых материалах производства люминофоров. В таких анализах заинтересованы соответствующие предприятия.

Разработанный метод основан на разложении навески анализируемого вещества 8—9 N HCl, отделении и концентрировании получающихся при этом хлоридных комплексов меди и железа анионитом АН-2Ф или цералит FF в хлор-форме, элюировании меди и железа из анионитовых колонок 0,1 N раствором HCl и фотометрическом определении в элюатах меди в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом в хлор-форме, железа в виде комплекса с 2,2'-дипиридилем.

В работе использованы 0,1%-ный водный раствор диэтилдитиокарбамата натрия, 2%-ный раствор 2,2'-дипиридила в 0,001 N HCl, трижды перегнанная вода, особо чистая соляная кислота, практически полностью очищенная от следов меди и железа изотермической перегонкой и последующей хроматографической очисткой [1].

Диэтилдитиокарбамат натрия как реактив для определения следов меди имеет ряд преимуществ перед другими реактивами [3]. Для экстракции комплекса меди используются многие экстрагенты. Лучшим является хлороформ. В литературе [3—7] даются противоречивые данные об оптимальной кислотности раствора при экстракции, нет достаточных данных о влиянии следов железа. Наши опыты показали, что наиболее полно экстрагируется комплекс меди двумя порциями хлороформа по 5 мл при pH 4—5. Такой pH поддерживается аммиачно-ацетатной буферной смесью.

Изучение влияния различных добавок железа к 5 мкг меди при определении меди диэтилдитиокарбаматом показало, что равное количество железа повышает оптическую плотность раствора на 6—7%,

двукратное количество — на 57%, десятикратное — в 9 раз. Для устранения мешающего влияния железа в нашей методике используются растворы трилона Б и цитрата аммония. Опыты показали, что на каждое определение достаточно брать по 2 мл ~ молярного раствора цитрата аммония и 5 мл 10%-ного раствора трилона Б.

Медь не мешает определению железа с 2,2-дипиридилем даже при 200-кратном содержании железа [8].

Разработанный метод использован для определения следов меди и железа из одной навески в люминофоре Л-34, в соляной кислоте, карбонате кальция, гидрофосфатах аммония и кальция.

Ход анализа

Подготовка хроматографической колонки ведется обычным способом [2]. При анализе концентрированной HCl ее переводят в 8—9 нормальную кислоту. Для этого на каждые три объема кислоты дают один объем воды и перемешивают. При анализе люминофора, карбоната кальция, гидрофосфатов аммония и кальция точную навеску анализируемого вещества обрабатывают 5—10 мл особо чистой 8-9 N HCl.

Через анионит пропускают 10 мл той же кислоты со скоростью вытекания 2—3 мл/мин, затем с той же скоростью пропускают анализируемый раствор и промывают колонку несколькими порциями HCl той же концентрации. Анионит становится при этом темно-коричневым. Во избежание проскока меди общий объем 8-9 N HCl не должен превышать 50—60 мл. Сорбированные хлоридные комплексы меди и железа вымывают из колонок 0,1 N раствором HCl. По мере продвижения этой кислоты по колонке анионит светлеет. Когда внизу остается темно-бурый слой толщиной в 2—3 см, кран закрывают, обмывают водой и собирают элюат в мерную колбочку емкостью 25 мл до метки и тщательно его перемешивают. В одной аликвотной части этого раствора определяют медь, в другой — железо.

Определение меди. Аликвот элюата переносят в делительную воронку. Добавляют 5 мл раствора трилона Б, 2 мл цитрата аммония, 5 капель фенолфталеина и концентрированного NH₄OH до слабой розовой окраски. Затем добавляют 2 мл аммиачно-ацетатного буфера с рН 4,2, 2 мл диэтилдитиокарбамата натрия и после тщательного перемешивания экстрагируют окрашенный комплекс меди двумя порциями хлороформа по 5 мл при встряхивании каждый раз в течение двух минут. Хлороформенные экстракты комплекса меди сливают в сухую мерную колбочку емкостью 25 мл. Объем раствора доводят до метки хлороформом, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре-нефелометре в кюветах с толщиной слоя 50 мм при синем светофильтре № 3 с максимумом пропускания в 453 мкм. Раствором сравнения служит хлороформ. Одновременно ставят холостой опыт. Вместо элюата в этом случае берется вода.

Из оптической плотности анализируемого раствора отнимают оптическую плотность холостой пробы и по этой разности из калибровочного графика узнают содержание меди в аликвоте в мкг. Для построения калибровочного графика опыты проводятся в тех же условиях, только вместо аликвота элюата берутся соответствующие количества стандартного раствора меди. Содержание меди в анализируемом веществе в процентах вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Cu} = \frac{V_{\text{Cu}} \cdot V_{\text{к}}}{10000 \cdot n \cdot V_{\text{ал}}},$$

V_{Cu} — содержание меди в аликвоте, мкг;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбочки, 25 мл;

N — навеска анализируемого вещества, г;

$V_{ал}$ — объем аликвота, мл.

Определение железа. Аликвотную часть элюата переносят в мерную колбочку емкостью 25 мл, добавляют соответствующие реактивы и определяют железо фотоколориметрически с α , α' -дипиридилом [2].

Процентное содержание железа в анализируемом веществе вычисляют по формуле:

$$\% \text{Fe} = \frac{V_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{к}}}{10000 \cdot N \cdot V_{\text{ал}}}$$

V_{Fe} — вес железа в аликвоте элюата, мкг;

$V_{\text{к}}$ — объем мерной колбочки, 25 мл;

N — навеска анализируемого вещества, г;

$V_{\text{ал}}$ — объем аликвота, мл.

Точность и воспроизводимость метода проверены на искусственно составленных смесях и параллельными определениями следов меди и железа в различных материалах. Часть опытных данных приведена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сорбционно-фотометрическое определение меди и железа в искусственно составленных смесях солей

Анионит	Взято, мкг		Число определений	Найдено, мкг		Относительная ошибка, %	
	меди	железа		меди	железа	по меди	по железу
АН-2Ф	5	5	4	5,18	5,13	+3,6	+2,6
	5	5	6	4,71	4,77	-5,8	-4,6
Цералит FF	5	—	4	4,98	—	-0,4	—
	5	5	3	4,85	5,21	-3,0	+4,2
	10	5	4	9,48	5,26	-5,2	+5,2
	15	5	2	13,83	4,90	-7,8	-2,0

Таблица 2

Сорбционно-фотометрическое определение следов меди и железа из одной навески в некоторых материалах

Вещество, квалификация	Число определений	Найдено %		Макс. отклонения от среднего значения, %	
		меди	железа	по меди	по железу
Люминофор Л-34	7	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	± 18	± 14
CaCO ₃ , ч. д. а.	10	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	± 25	± 8
CaHPO ₄ , ч. д. а.	8	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	± 22	± 5
CaHPO ₄ , техн.	6	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	± 17	± 15
(H ₄) ₂ HPO ₄ , кальбаум.	4	нет	$1,91 \cdot 10^{-4}$	—	± 10
(H ₄) ₂ HPO ₄ , техн.	10	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	± 20	± 12

Выводы

Разработан сорбционно-фотометрический метод определения из одной навески следов меди и железа в люминофоре Л-34, соляной кислоте, карбонате кальция, гидрофосфатах аммония и кальция. Медь и железо концентрируются анионитами в виде хлоридных комплексов. Определение заканчивается фотометрированием меди в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом, железа — с 2,2'-дипиридилом.

Продолжительность анализа 1,5—2 часа. Относительная ошибка не превышает ± 10 —15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Лельчук, Р. Д. Глуховская. Тезисы докладов совещания по аналитической химии полупроводниковых веществ. № 19, 46, Кишинев, 1965.
 2. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. Изв. ТПИ, 163, 1967.
 3. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов. Изд. «Мир», 397, 399, М., 1964.
 4. Г. Шарло. Методы аналитической химии. 312, М.-Л., 1965.
 5. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. Анализ минерального сырья, 943, Л., 1956.
 6. З. С. Мухина, Е. И. Никитина, Л. М. Буденова, Р. С. Володарская, Л. Я. Поляк, Л. А. Тихонова. Методы анализа металлов и сплавов, 319, изд. обор. пром. 1959.
 7. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская. Хроматография, ее теория и применение. 372, изд. АН СССР, М., 1960.
 8. Ю. Л. Лельчук, П. В. Кристалев, Л. Л. Скрипова, Л. Б. Кристалева. Методы анализа веществ высокой чистоты. Сб. под редакцией И. П. Алимарина, 352. Изд. «Наука», М., 1965.
-