

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗА И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ЕГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕРАЛИТОМ FF

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

(Представлена кафедрой аналитической химии)

В предыдущих наших работах [1, 2, 3] приводились результаты подробного изучения условий хроматографического отделения и концентрирования следов железа на анионите АН-2Ф. Железо в элюате определялось фотоколориметрическим методом в виде красного комплекса с 2,2'-дипиридиллом [4]. В результате исследований были разработаны высокочувствительные методы определения следов железа в люминофоре «Л-34» и в различных материалах его производства (соляной кислоте, карбонате кальция, гидрофосфатах аммония и кальция).

Целью настоящей работы является изучение условий отделения и концентрирования следов железа на анионите марки «Цералит FF». Последний представляет собой сильно-основной однофункциональный анионит, основанный на поперечно-связанном полистироле, содержащем в себе четвертично-аммониевые группы. Этот анионит обладает большой обменной емкостью, легко очищается от примесей железа, удобен в работе.

Для выяснения оптимальных условий концентрирования следов железа нами была изучена сорбция и десорбция железа и определен коэффициент его распределения.

Сорбционная способность цералита FF определялась на растворах 1 мкг железа в соляной кислоте различной концентрации по методике, описанной нами ранее [1]. Из рис. 1 видно, что железо полностью сорбируется из 8—11 *N* растворов HCl. С уменьшением концентрации кислоты сорбция железа постепенно понижается и начиная с 2 *N* совсем прекращается.

Величину сорбционной способности элемента по отношению к тому или другому иониту можно определять различными способами. Многие считают, что наиболее простым и удобным в практическом отношении является метод определения коэффициента распределения элемента между раствором и ионитом. Этот метод мы использовали в нашей работе.

Цералит FF, очищенный от примесей железа, переводили в Cl-форму и высушивали до воздушно-сухого состояния. После определения влажности, помещали в колбочки с притертыми пробками по 0,5 г смолы (из расчета на сухое вещество), заливали 50 мл стандартного раствора Fe³⁺ или Fe²⁺ в соляной кислоте различной концентрации и через 5 суток, по достижении равновесия, в растворах над смолой

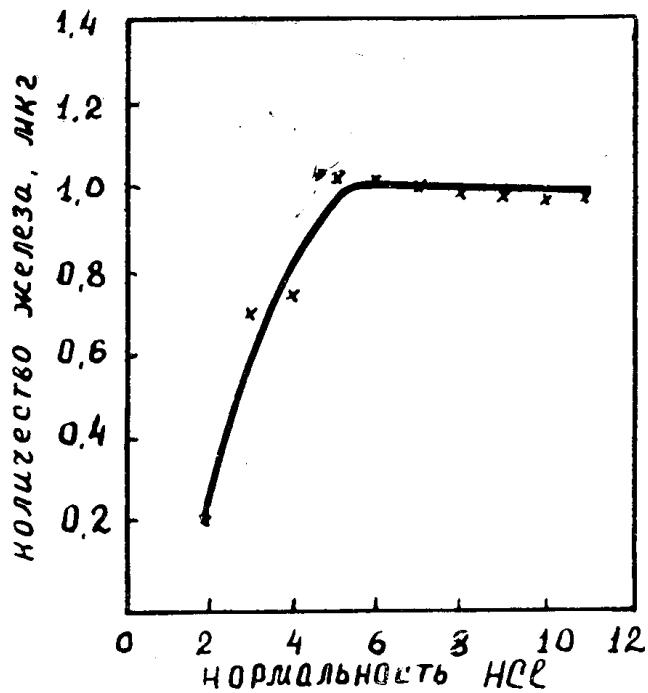


Рис. 7. Зависимость сорбции железа цедалитом FF от концентрации HCl

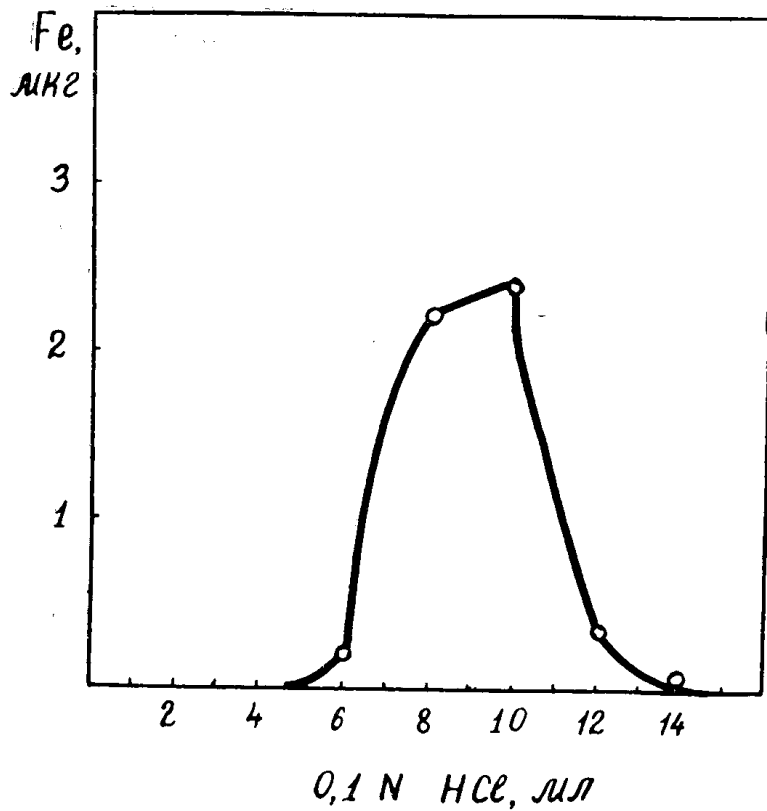


Рис. 2. Кривая элюирования железа 0,1 н. HCl

определяли железо. По результатам опытов рассчитывали коэффициент распределения по формуле [5]:

$$\varphi = \frac{M_1}{M - M_1} \cdot \frac{V}{m},$$

где M_1 — количество железа, сорбированное смолой, *мг*;

M — общее содержание железа в первоначальном растворе, *мг*;

V — объем раствора над смолой, *мл*;

m — масса смолы, *г*.

В табл. 1 и на рис. 2 приводятся величины коэффициентов распределения трехвалентного железа в растворах HCl различной концентрации. По двухвалентному железу устойчивых данных мы не получили. Таким образом, было установлено, что наибольшую сорбцию железо проявляет в растворах 8—10 *N* соляной кислоты.

Кривая десорбции (рис. 3) показывает, что железо полностью вымывается 8—10 *мл* 0,1 *N* HCl.

Проведенные исследования легли в основу разработанного нами метода хроматографического концентрирования и фотометрического определения следов железа в различных материалах производства люминофоров.

Методика определения

В случае определения железа в соляной кислоте последнюю разбавляют до 8—10 *N* концентрации и пропускают через заранее подготовленную колонку, заполненную очищенным от примесей железа цеолитом FF с величиной зерен в 0,1—0,25 *мм*, заряженную в Cl-форму. Скорость пропускания раствора 2—3 *мл* в минуту. Сорбированный комплекс промывают три раза особо чистой соляной кислотой той же концентрации, полученной изотермической перегонкой с последующей хроматографической очисткой [2]. Вымывают железо 0,1 *N* соляной кислотой. По мере прохождения разбавленной кислоты изменяется цвет анионита из темно-бурого для концентрированной HCl в светло-красный для 0,1 *N* раствора.

Когда высота темного кольца уменьшится до 0,5—1 *см*, закрывают кран, обмывают нижнюю часть колонки водой и в мерную колбу на 25 *мл* собирают 8—10 *мл* элюата.

В полученном растворе определяют железо фотометрическим методом с 2,2'-дипиридилем. Для этого добавляют 2—3 капли фенолфта-лейна, аммиака до розовой окраски раствора, соляную кислоту до обесцвечивания, 5 *мл* ацетатной буферной смеси для поддержания pH в пределах 3,3-4,5 и 1 *мл* 10%-ного солянокислого гидроксиламина.

Раствор перемешивают, нагревают до 50—60°C, добавляют 0,5 *мл* 2%-ного 2,2'-дипиридила, охлаждают, доводят объем водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре — нефелометре при толщине слоя 50 *мм* и зеленом светофильтре с максимумом пропускания в 508 *нм*. Раствором сравнения служит вода. Одновременно измеряют оптическую плотность холостой пробы и вводят соответствующую поправку. Калибровочный график строят таким же образом.

В табл. 2 приведены результаты анализа соляной кислоты квалификации «х.ч.» образцов этой кислоты после очистки ее изопиестическим методом и образцов этой кислоты, полученной однократной хроматографической очисткой. Как видно из приведенных данных, особо чистая кислота, практически полностью очищенная от следов железа, получается при последовательной ее очистке изотермическим и хрома-

Таблица 1
Сорбция железа анионитом марки
«Цералит FF»

HCl, N	Железо, мг		Коэффициент распределения, φ
	добавлено	сорбировано	
0,5	3,08	не сорбируется	
1,0	3,08	не сорбируется	
3,0	3,08	0,06	1,9
4,0	3,08	0,68	28,3
5,0	6,16	2,16	54,0
6,0	9,24	5,84	171,7
7,0	30,12	23,02	324,2
8,0	30,12	24,52	437,8
9,0	30,12	26,37	703,2
10,0	30,12	26,72	785,9
11,0	30,12	25,32	527,5

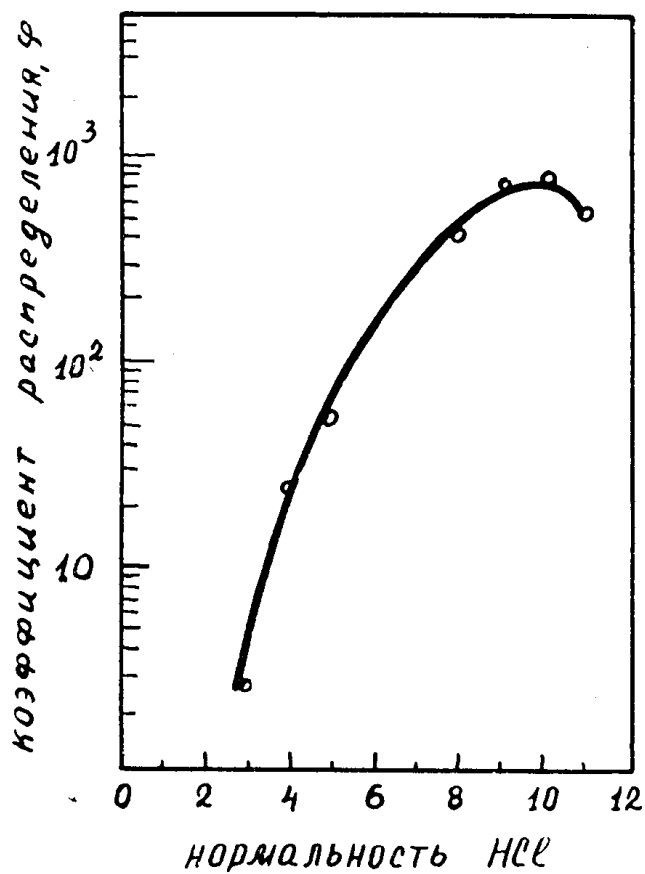


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения железа от концентрации HCl

тографическим способами или при двух- и более кратном пропускании кислоты квалификации «х.ч.» через хроматографическую колонку.

Таблица 2

Определение следов железа в соляной кислоте

Квалификация кислоты	Взято для анализа, мл	Количество определений	Найдено железа, %
----------------------	-----------------------	------------------------	-------------------

х. ч.

Образец 1	14,5	2	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Образец 2	525	2	$7,7 \cdot 10^{-5}$

х. ч., очищенная изотермическим способом

Образец 1	100	3	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Образец 2	270	1	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Образец 3	290	2	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Образец 4	275	1	$6,7 \cdot 10^{-7}$
Образец 5	500	2	$6,4 \cdot 10^{-7}$

х. ч. после однократной очистки цецралитом F F

Образец 1	100	6	$7,8 \cdot 10^{-7}$
Образец 2	100	6	$1,7 \cdot 10^{-7}$
Образец 3	100	6	$2,6 \cdot 10^{-7}$
Образец 4	100	2	$3,4 \cdot 10^{-7}$
Образец 5	150	2	$2,7 \cdot 10^{-7}$

х. ч. после двукратной очистки цецралитом F F

Образец 1	100	6	нет
Образец 2	100	6	нет
Образец 3	150	2	нет

х. ч. после последовательной однократной очистки изотермическим способом и цецралитом F F

Образец 1	100	3	нет
Образец 2	270	1	нет
Образец 3	275	1	нет

При определении следов железа в карбонате кальция, гидрофосфатах аммония и кальция и люминофоре «Л-34», навеску анализируемого образца разлагают 8-10 N особо чистой соляной кислотой и полученный раствор пропускают через колонку с анионитом по методике, описанной выше. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Определение железа в продуктах производства люминофоров

Объект анализа, квалификация	Навеска, г	Количество определений	Найдено железа, %
CaCO ₃ , "ч"	1,0	9	4,76·10 ⁻⁴
CaCO ₃ , заводской	1,0	18	2,38·10 ⁻⁴
(NH ₄) ₂ HPO ₄ , кальбаум	1,0	8	0,94·10 ⁻⁴
NH ₄) ₂ HPO ₄ , ч. д. а.	0,5	10	7,78·10 ⁻⁴
(NH ₄) ₂ HPO ₄ , заводской	0,5	2	2,38·10 ⁻²
(NH ₄) ₂ HPO ₄ , заводской	0,01	8	2,34·10 ⁻²
CaHPO ₄ , "ч"	1,0	10	2,74·10 ⁻⁴
CaHPO ₄ , заводской	0,5	6	5,00·10 ⁻⁴
CaHPO ₄ , заводской	1,0	10	5,13·10 ⁻⁴
Люминофор „Л-34“	0,1	12	2,33·10 ⁻³

Выводы

Разработан высокочувствительный метод определения следов железа в некоторых материалах производства люминофоров, основанный на хроматографическом отделении и концентрировании железа в виде его хлоридного комплекса на сильноосновном анионите марки «Цералит FF» и фотоколориметрическом его определении с 2,2'-дипиридиллом. Чувствительность метода $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-7}$. Продолжительность анализа 1,5—2 часа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. III научн. конф. Томского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева. Томск, 1966.
2. Ю. Л. Лельчук, Р. Д. Глуховская. Изв. ТПИ, 148, 68, 1966.
3. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. Тезисы докл. совещ. по анал. химии полупроводниковых веществ. Кишинев, 1965.
4. Ю. Л. Лельчук, П. В. Кристалев, Л. Л. Скрипова, Л. Б. Кристалева. Промышленность химических реактивов. Информационный бюллетень ИРЕА, 4, 109, М., 1964.
5. И. П. Алимарин, Т. А. Белявская. Хроматография, ее теория и применение. 372. Изд. АН СССР. М., 1960.