

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

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Ю. Л. МЕЛЬЧУК, Е. Д. ЛУЖКЕР

(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 целалит 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 pH 4-5. Среда поддерживалась аммиачно-ацетатной буферной смесью. Такая смесь готовилась добавлением к $64,3 \text{ мл}$ концентрированной уксусной кислоты $19,7 \text{ мл}$ концентрированного аммиака и воды до 100 мл . pH 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 слабозеленой окраски, 2 мл аммиачно-ацетатной буферной смеси с pH 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].

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

Анионит	Сорбировано меди, мкг	Фракции элюата		Найдено меди, мкг		
		№	объем, мл	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 аммиачно-го 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, мг		Сорбировано меди, мг		Обменная емкость, мг-экв/г	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	1,41	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, мг		Сорбировано железа, мг		Обменная емкость, мг-экв/г	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 пералит 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.
-