

**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, элюирования 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 pH 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;

H — 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' -дипиридом [2].

Процентное содержание железа в анализируемом веществе вычисляют по формуле:

$$\% Fe = \frac{B_{Fe} \cdot V_k}{10000 \cdot H \cdot V_{ал}}$$

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

V_k — объем мерной колбочки, 25 мл;

H — навеска анализируемого вещества, г;

$V_{ал}$ — 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 |
| $(H_4)_2HPO_4$, кальбаум. | 4 | нет | $1,91 \cdot 10^{-4}$ | — | ± 10 |
| $(H_4)_2HPO_4$, 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'-дипиридом.

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. Кристалева, Л. Л. Скрипова, Л. Б. Кристалева. Методы анализа веществ высокой чистоты. Сб. под редакцией И. П. Алимарина, 352. Изд. «Наука», М., 1965.
-