

**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ,  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА  
В НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТАХ ПРОИЗВОДСТВА ЛЮМИНОФОРОВ**

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

В последнее время в практику ионообменной хроматографии стали внедряться методы, основанные на применении анионитов. Большие исследования в этой области провел Краус с сотрудниками [1—6]. Основным достоинством анионитов является их стабильность при высоких концентрациях растворов многих электролитов. Устойчивость анионитов в концентрированных растворах кислот позволяет использовать их для разделения близких по своим химическим свойствам металлов, образующих в этих растворах комплексные анионы с сильно отличающимися константами нестойкости.

Одним из интересных для аналитической химии вариантов анионного обмена является селективная сорбция и десорбция галоидных комплексов многих металлов при различной концентрации HCl. Установлено, что почти все металлы периодической системы, за исключением щелочных, щелочноземельных и некоторых других (алюминия, никеля, тория), сорбируются на сильно основном анионите дауэкс-1 из растворов HCl различной концентрации от 1 до 12 *мол/л* [1]. Разделение ионов металлов в этом случае основано на различии в устойчивости их хлоридных комплексов. Десорбция и селективное элюирование металлов в большинстве случаев производится той же соляной кислотой, только более низкой концентрации.

Целью настоящей работы является изучение оптимальных условий применения анионного обмена для отделения и концентрирования следов железа и достижение на этой основе значительного повышения чувствительности их фотометрического определения в различных материалах.

Сорбцию хлоридных комплексов железа на сильно основном анионите дауэкс-1 впервые изучали Краус и Мор [2]. Ими было показано, что трехвалентное железо в сильной степени сорбируется из концентрированных растворов HCl (коэффициент объемного распределения при концентрации соляной кислоты 9 *мол/л* = 5900). В дальнейшем авторами [3] был предложен метод разделения железа, цинка, кобальта и марганца, основанный на поглощении хлоридных комплексов всех этих металлов из 12-ти молярного раствора HCl и последующем вымывании марганца 6-ти молярным раствором, кобальта — 4-х молярным, меди — 2,5 молярным, железа — 0,5 молярным и цинка — 0,005 молярным раствором той же кислоты. Позже подобные методы были разработаны для разделения железа и марганца, железа и алюминия [7], же-

леза и протактиния [5], железа и алюминия в сульфатных растворах [6], железа, меди и цинка [9]. Известны также варианты разделения металлов с использованием вместо соляной кислоты хлористого лития [5], хлористого алюминия [8] и фтористоводородной кислоты [4]. Во всех этих работах сорбция комплексов металлов проводилась на сильно основных анионитах дауэкс-1, дауэкс-2, Пермутит ES и на анионите средней основности L-150. Что касается сорбции комплексов железа на слабоосновных анионитах, то этот вопрос изучен далеко недостаточно. Между тем большинство анионитов отечественного производства обладает слабоосновными свойствами.

В нашей работе использован слабоосновной анионит АН-2Ф. Нами изучены условия сорбции и десорбции хлоридных комплексов двух- и трехвалентного железа на этом анионите с целью выяснения оптимальных условий отделения и концентрирования железа при его последующем фотометрическом определении в виде комплекса с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем и определена обменная емкость анионита по железу.

В литературе имеются опубликованные работы по применению анионитов АН-2Ф и ТМ для разделения малых количеств железа, свинца, кобальта, никеля, фосфора и меди [10, 11] и анионита ТМ для разделения малых количеств железа, висмута, свинца, олова, цинка и меди [12]. Однако подробных сведений о поведении железа по отношению к этим анионитам в этих работах нет. Сорбцию железа на анионите АН-2Ф изучали и другие авторы, но одни [13] не получили устойчивых результатов, других [9] интересовало поведение железа в насыщенных растворах электролитов при низких концентрациях соляной кислоты.

#### Подготовка хроматографической колонки

Продажный анионит АН-2Ф содержит заметные количества железа и его применение для отделения следов железа от различных объектов анализа с целью концентрирования и дальнейшего их фотометрического определения возможно лишь после предварительной очистки его. Он должен быть определенной степени дисперсности и заряжен в хлор-форме.

Анионит растирался в агатовой ступке, просеивался через сита и для колонки была отобрана фракция с величиной зерен от 0,1 до 0,25 мм. Отобранная фракция была несколько раз промыта дистиллированной водой и залита на 24 часа концентрированным раствором хлористого натрия. Затем анионит промывался 2—3 раза водой и многократно соляной кислотой (1 : 4) до отрицательной реакции промывных вод на железо с роданидом аммония.

Отмытый от железа анионит промывался водой до рН 5—6, один раз концентрированным раствором NaOH и опять водой до рН 7—8. Этим анионитом была заполнена колонка высотой 20—25 см, диаметром 0,8—1 см при высоте слоя анионита 12—13 см. Под слоем анионита дан тампон из стекляннй ваты, промытый соляной кислотой. Для зарядки анионита в хлор-форму через колонку пропущены 8—10 мл особо чистой 8-ми нормальной соляной кислоты со скоростью 2—3 мл/мин.

#### Изучение сорбции и десорбции железа

Во всех наших опытах использовались особо чистая соляная кислота, практически полностью очищенная от следов железа и других металлов [14], все другие реактивы квалификации х. ч. и трижды перегнанная вода. Последний раз вода перегонялась из кварцевого аппарата.

Исходный стандартный раствор трехвалентного железа с концентрацией 100 мкг железа в 1 мл готовился из чистой железной проволоки, содержащей 99,77% железа. Навеска проволоки в кварцевом стаканчике

растворялась при слабом нагревании в соляной кислоте, железо окислялось до трехвалентного состояния пергидролью, избыток  $H_2O_2$  и следы хлора удалялись нагреванием и раствор доводился в мерной колбе водой до нужного объема. Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 1 *мкг* железа в 1 *мл* готовился из исходного стандартного раствора перед его употреблением.

Стандартный раствор двухвалентного железа готовился из очищенной перекристаллизацией соли Мора.

Железо в исходной соляной кислоте и в элюатах после хроматографической колонки определялось фотометрически в виде комплекса с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем по разработанной нами ранее методике [15]. Для поддержания рН фотометрируемого раствора в пределах 3,3—3,5 использовалась ацетатная буферная смесь, для восстановления железа до двухвалентного состояния перед его связыванием в комплекс с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем — 10%-ный раствор солянокислого гидроксилamina.

Первыми опытами нами было установлено полное отсутствие сорбции железа при пропускании через АН-2Ф 0,1N раствора особо чистой HCl с определенной добавкой стандартного раствора железа и доказана возможность использования этого раствора для количественного элюирования сорбированного железа из колонки.

В наших дальнейших опытах для изучения влияния концентрации HCl на сорбцию железа через хроматографическую колонку каждый раз пропускался 10 *мл* раствора особо чистой соляной кислоты данной концентрации с добавкой 1 *мкг* железа со скоростью 2—3 *мл/мин*. Перед тем, как пропускать их, колонка промывалась 40—50 *мл* HCl той же концентрации без железа, после пропускания — 20—25 *мл* такого же раствора. Затем для элюирования железа через колонку с той же скоростью пропускали 0,1 N раствор HCl. По мере прохождения его изменяется цвет анионита из темно-бурого для концентрированной HCl в кирпично-красный для 0,1N HCl.

Когда оставалось только тонкое кольцо темно-бурой окраски нижнего слоя анионита, закрывали кран, обмывали водой нижний конец колонки и затем собирали в мерную колбочку емкостью 25 *мл* 8—10 *мл* элюата для фотометрического определения в нем железа.

К элюату добавляли 2—3 капли фенол-фталеина, концентрированного аммиака до слабо розовой окраски, несколько капель HCl до обесцвечивания раствора, 5 *мл* ацетатного буферного раствора, 1 *мл* солянокислого гидроксилamina, перемешивали, нагревали до 50—60°, добавляли 0,5 *мл* 2%-ного раствора  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, перемешивали и оставляли стоять 15—20 мин. После этого раствор доводили до метки водой и измеряли его оптическую плотность на фотоколориметр-нефелометре ФЭКН-57 при толщине слоя 50 *мм* и зеленом светофильтре № 4 с максимумом пропускания в 508 *ммк*. Раствором сравнения служила трижды перегнанная вода.

Одновременно с подготовкой элюата к фотометрированию готовили и холостую пробу, измеряли ее оптическую плотность и вносили необходимую поправку на содержание следов железа в реактивах.

Калибровочный график строился по той же методике.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные, полученные нами на 2 хроматографических колонках о зависимости сорбции  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  от концентрации HCl. Из этих данных видно, что количественная сорбция  $Fe^{2+}$  происходит из 8—9 N,  $Fe^{3+}$  — из 6—10N кислоты. При концентрации HCl ниже 3 N как 2-, так и 3-валентное железо анионитом не задерживается. На основании этих данных в разработанной нами методике отделения и концентрирования железа при его фотометрическом определении в соляной кислоте, в люминофоре Л-34 и материалах, ис-

пользуемых для его производства, рекомендуется анализируемый раствор перед пропусканием через АН-2Ф доводить до  $\sim 8-9N$  концентрации по  $HCl$  а сорбированное железо элюировать  $0,1N$  раствором этой кислоты.

Таблица 1

Сорбция железа на АН-2Ф из растворов  $HCl$ .  
Во всех опытах к кислоте каждой концентрации добавлялся 1 мкг железа

Концентрация $HCl$ , N	Сорбировано на анионите					
	$Fe^{3+}$			$Fe^{2+}$		
	1-я колонка	2-я колонка	среднее	1-я колонка	2-я колонка	среднее
0,1	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—
2,0	—	—	—	—	—	—
3,0	0,10	—	0,05	—	—	—
4,0	0,60	0,46	0,53	—	—	—
5,0	0,76	0,70	0,73	—	—	—
6,0	1,10	1,05	1,07	0,76	0,50	0,63
7,0	1,05	1,05	1,05	0,92	0,74	0,83
8,0	1,00	1,05	1,02	1,06	1,04	1,05
9,0	1,10	0,98	1,04	1,00	1,02	1,01
10,0	0,58	0,50	0,54	—	—	—

На рис. 2 даны результаты опытов по определению количества  $0,1N HCl$ , необходимого для полного элюирования сорбированного железа. В этих опытах через анионит с сорбированными 5 мкг железа пропускалась  $0,1N HCl$  со скоростью 2—3 мл/мин. Элюат собирался порциями в 3 мл. На графике показано содержание железа в каждой порции элюата. Первые 6 мл кислоты комплекс железа не вымывают. Под действием их происходит лишь про-

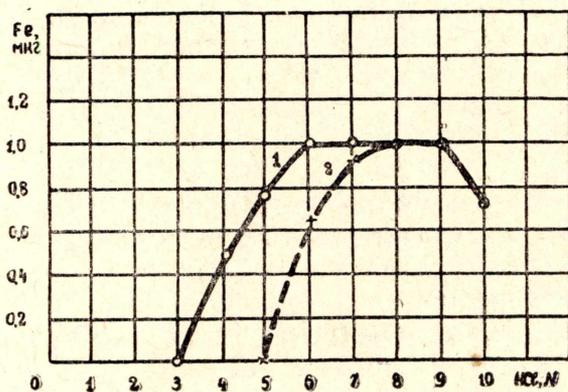


Рис. 1. Сорбция железа на анионите АН-2Ф: 1 —  $Fe^{3+}$ , 2 —  $Fe^{2+}$

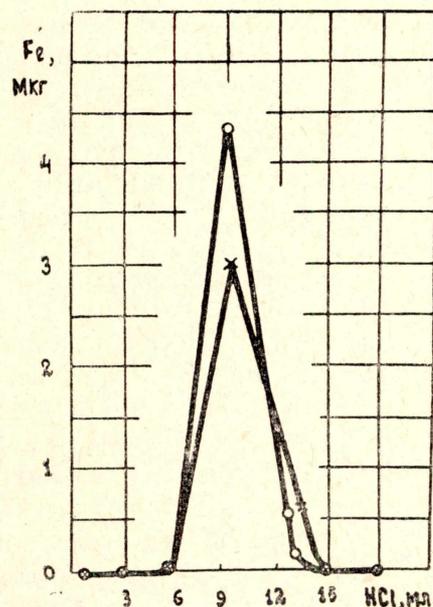


Рис. 2. Элюирование железа  $0,1 N$  раствором  $HCl$ :  
1 —  $Fe^{3+}$ , 2 —  $Fe^{2+}$ .  
Количество сорбированного железа на АН-2Ф 5 мкг

движение сорбированного железа к нижнему слою анионита. Следующая порция в 6—8 мл практически полностью элюирует железо.

В табл. 2 приведены полученные нами данные при проверке точности предлагаемого метода отделения, концентрирования и определения следов железа с помощью стандартного раствора железа. Для сравне-

Таблица 2

Проверка точности метода с помощью стандартного раствора железа

Условия определения	Взято особо чистой 8NHCl, мл	Добавлено железа, мкг	Найдено железа, мкг	Относител. ошибка, %
При отделении и концентрировании железа на анионите АН-2Ф	28	3	3,08	+2,7
	28	3	3,08	+2,7
	28	3	3,04	+1,3
	28	3	2,94	-2,0
При удалении кислоты в боксе под лампой 90—95°	28	3	2,98	-0,7
	28	3	2,98	-0,7
	28	3	2,96	-1,3

ния даны полученные данные при замене хроматографического концентрирования железа удалением HCl выпариванием при 90—95°. Как видно из этих данных, относительная ошибка определения не превышает  $\pm 3\%$ .

Поставленные опыты показали, что любые концентрации ионов Ca и  $PO_4^{3-}$  не мешают отделению и концентрированию железа на АН-2Ф и дальнейшему его фотометрическому определению в карбонате кальция и гидрофосфатах аммония и кальция, так как ни катионы Ca, ни анионы  $PO_4^{3-}$  анионитом при 8—9 N концентрации раствора по HCl не сорбируются. На рис. 3 приведена кривая сорбций фосфат-ионов. Катионы кальция не сорбируются анионитом при любой концентрации HCl до 10N.

Опыты по определению обменной емкости АН-2Ф показали, что динамическая обменная емкость по  $Fe^{2+}$  при 8N HCl равна 0,030 мг на 1 г сухого анионита, по  $Fe^{3+} = 0,720$  мг/г при 9NHCl как по  $Fe^{2+}$ , так и по  $Fe^{3+} = 0,075$  мг/г. Статическая обменная емкость при 8N HCl по  $Fe^{2+} = 0,52$  мг/г, по  $Fe^{3+} = 1,12$  мг/г, при 9N HCl по  $Fe^{2+} = 1,12$  мг/г, по  $Fe^{3+} = 2,00$  мг/г.

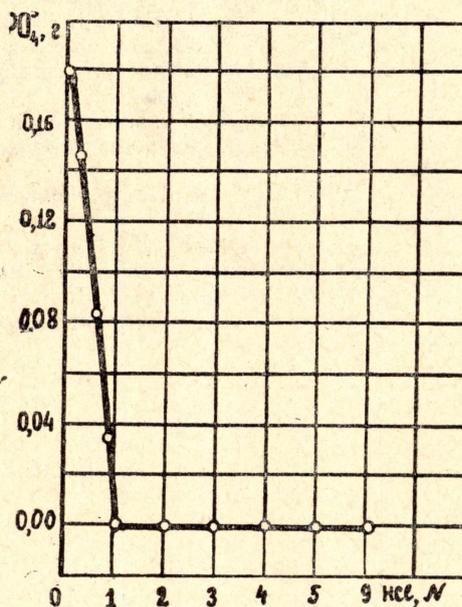


Рис. 3. Сорбция фосфат-иона на анионите АН-2Ф из растворов HCl. Через колонку с каждой порцией данной концентрации HCl пропускались 0,18 г  $PO_4^{3-}$

В очередном сообщении будут даны разработанные нами методики определения следов железа в некоторых объектах, где значительное повышение чувствительности определения достигнуто за счет отделения и концентрирования железа на АН-2Ф. В выполнении экспериментальных работ участвовала студентка А. Н. Арцимович.

### Выводы

Изучены сорбция и десорбция железа на слабоосновном анионите АН-2Ф в СI-форме. Показано, что количественная сорбция железа достигается из 8—9 N раствора HCl, десорбция — 0,1 N раствором той же кислоты. На основании полученных данных разработана методика отделения и концентрирования железа при его определении в ряде объектов производства люминофоров. Разработанная методика позволяет значительно повысить чувствительность определения следов железа в этих объектах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Краус, Ф. Нельсон. Химия ядерного горючего, Госхимиздат, 353, 1956.
2. К. А. Краус, G. E. Moore. J. Am. Chem. Soc., **72**, 5792, 1950.
3. К. А. Краус, G. E. Moore. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1460, 1953.
4. К. А. Краус, G. E. Moore. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1383, 1955.
5. К. А. Краус, F. Nelson, F. Clough, K. C. Carlston. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1391, 1955.
6. К. А. Краус, F. Nelson. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3273, 1953.
7. E. Beasins, M. Negwer. Die Naturwissenschaften, **39**, 257, 1952.
8. R. C. Reents, F. H. Kahler. Ind. Eng. Chem., **47**, 75, 1955.
9. Н. А. Горбачева, К. М. Саладзе. Сб. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, Изд. АН СССР, 143, 1959.
10. В. В. Стёпин, В. И. Поносов, Е. В. Силаева. Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 230, 1960.
11. В. В. Стёпин, В. И. Поносов, Е. В. Силаева. Отделение малых количеств висмута, свинца, кобальта, никеля, фосфора, железа и меди с помощью ионитов, Зав. лаб., **24**, 934, 1958.
12. В. В. Стёпин, В. И. Поносов, Е. В. Силаева. Сб. Передовые методы химической технологии и контроля производства, Изд. Ростовского университета, 313, 1964.
13. Ю. С. Пресс. Сб. Исследования в обл. хроматографии, Изд. АН СССР, 172, 1952.
14. Ю. Л. Лельчук, Р. Д. Глуховская. Очистка соляной кислоты от следов железа, Известия ТПИ, т. 163, 141, 1970.
15. Ю. Л. Лельчук, П. В. Кристалёв, Л. Л. Скрипова, Л. Б. Кристалёва. Промышленность химических реактивов. Информационный бюллетень ИРЕА, № 4, 109, 1964.