Т. Л. Залевская, Л. А. Матусевич

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КАТИОНОВ IV—V АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП НА АНИОНИТЕ ДАУЭКС-1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Классический метод качественного анализа катионов имеет тот недостаток, что разделение групп в нем связано с применением сероводорода. Работа с этим веществом весьма неприятна и вредна для здоровья.

Известен целый ряд исследований, авторы которых именно по этой причине пытаются заменить сероводородный метод анализа каким-либо другим без применения сероводорода [1—4]. Однако, несмотря на большое число предложенных методов, ни один из них не получил сколько-нибудь широкого распространения. Причина, по-видимому, заключается в том, что каждый имеет ряд своих недостатков.

Большие возможности в решении вопроса качественного химического анализа неорганических веществ без применения сероводорода открывает хроматографический метод. Особенно перспективна в этом отношении ионообменная хроматография, позволяющая при правильном выборе условий проведения опыта достигать весьма четкого разделения смеси, состоящей из большого числа различных ионов. Для нахождения оптимальных условий хроматографического разделения смеси необходимо правильно выбрать ионит, вымывающий ион, установить соответствующую длину слоя ионита, а также скорость вымывания.

Значительно улучшает разделение смесей ионов на ионитах применение комплексообразователей, дающих с катионами или анионами хроматографируемой смеси комплексные соединения различной прочности. Применение комплексообразователей позволяет разнообразить способы решения задач по хроматографическому разделению смесей ионов: 1) можно отделить одни катионы от других, если выбранный комплексообразователь образует комплексные соединения только лишь с частью из них; 2) возможен и такой случай, когда реагирующие с комплексообразователем катионы образуют комплексный анион и поэтому, не обмениваясь с противоионами катионита, вымываются из колонки первыми же порциями растворителя; такие анионные комплексы могут быть задержаны анионитом и успешно разделены с помощью его.

В комплексных соединениях наиболее значительно проявляются тонкие различия в величинах констант нестойкости. Поэтому перевод ионов металлов в комплексные ионы позволяет значительно увеличить различие в константах ионного обмена и тем самым существенно улучшить разделение смесей даже близких по свойствам ионов.

Важно также и то, что величины констант нестойкости очень многих комплексов заметно зависят от pH среды, что облегчает проведение процесса разделения.

Разделение смесей катионов можно проводить как на катионитах, так и на анионитах. Поскольку сильноосновные аниониты обладают большой селективностью по отношению ко многим комплексам, при раз-

делении катионов, способных к образованию анионных комплексов, аниониты предпочитают катионитам.

В качестве комплексообразователей наряду с такими веществами, как лимонная, винная, молочная кислоты, а также аммиак, глицерин, трилон Б и другие, применяют галогениды, сравнительно легко образующие комплексные соединения с ионами многих металлов.

Цель данной работы — качественное хроматографическое разделение смеси катионов четвертой и пятой аналитических групп на сильноосновном анионите дауэкс-1 с 4% дивинилбензола в хлоридной форме с использованием комплексообразующих свойств соляной кислоты.

Работы такого характера встречаются в литературе, но посвящены они обычно разделению или нескольких катионов одной группы [5—7] или чаще — нескольких катионов разных аналитических групп [8—13] с использованием других ионитов и отличных от выбранных нами элюентов.

О возможности разделения смеси катионов Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++++} и Sb^{+++++} мы судили по данным о коэффициентах распределения этих ионов между фазой ионита и фазой равновесного раствора, приведенным в работе Крауса и Нельсона [14] для анионита дауэкс-1 в солянокислой среде. Некоторые данные этой же работы использованы и при выборе элюента и его концентрации.

Подготовка анионита к работе заключалась в следующем. Промышленный образец дауэкс-1×4 набухал в течение суток в воде, после чего отмывался в динамических условиях 3 н. раствором соляной кислоты от ионов железа (III). Полнота отмывки контролировалась по роданид-иону. Затем ионит был промыт дистиллированной водой до слабокислой реакции промывных вод, после чего через колонку пропущен 0,3 н. раствор соляной кислоты до полного насыщения ионита хлорид-ионами. Полноту перевода анионита в хлоридную форму проверяли по концентрации соляной кислоты в растворе, вводимом в колонку и выходящем из нее.

Основные физико-химические характеристики анионита дауэкс-1×4 в хлоридной форме были определены по общепринятым методикам [15—16]: обменная емкость — 3,46 мг-экв/1 г абсолютно сухого ионита, набухание — 1,56 г H_2O/1 г абсолютно сухого ионита (t=25°C).

Полностью переведенный в хлоридную форму анионит применялся для заполнения хроматографической колонки, рабочие размеры которой 0,5×10 см.

Смесь катионов, подлежащая разделению, была приготовлена из 0,5 н. растворов соответствующих солей (Ag^{+}, Pb^{++}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++++}, Sb^{+++++}). Каждой соли взято по 0,05 мл (1 капля). Катионы первой подгруппы IV группы были удалены из анализируемого раствора действием соляной кислоты, как это принято в систематическом качественном анализе. 3 мл полученного после этой операции солянокислого раствора были смешаны с 8 мл 12 н. соляной кислоты, после чего катионы задачи оказались переведенными в анионные хлоридные комплексы.

Вся приготовленная смесь (11 мл) была введена в хроматографическую колонку, предварительно промытую 10 мл 9н. раствора соляной кислоты. После прохождения анализируемого раствора через слой анионита (скорость ≈ 0,5 мл/мин) колонка была промыта 10 мл 9 н. раствора соляной кислоты для более четкого разделения ионов. Затем проведено элюирование каждого иона отдельно в соответствии с приведенной схемой. Скорость элюирования — 1 мл/мин.

Разделенные и вышедшие из колонки в разных порциях раствора ионы были обнаружены следующими реакциями: Cu — реакцией

Схема разделения смеси катионов IV—V аналитических групп на сильноосновном анионите дауэкс-1 в хлоридной форме

Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Sn^{++++}, Sb^{+++++}

↓

HCl (12 н.)

↓

Анионит

↓

Поглощены ионы Hg, Cu, Cd, Bi, Sn, Sb

↓

Элюирование 2,5 н. HCl (20 мл)

↓

В элюате Cu

На анионите Hg, Bi, Cd, Sb, Sn

↓

Элюирование 0,5 н. HCl (10 мл)

↓

В элюате Sn

На ионите Hg, Bi, Cd, Sb

↓

Элюирование 0,25 н. HCl (20 мл)

↓

В элюате Cd

На ионите Hg, Bi, Sb

↓

Колонка промывается 10 мл дистил. H_2O

↓

Элюирование 2 н. NH_4OH (15 мл)

↓

В элюате Sb, Hg

На ионите Bi

↓

Колонка промывается 10 мл дистил. H_2O

↓

Элюирование 2 н. H_2SO_4 (40 мл)

↓

Вымывается Bi

с $KJ+C_6H_6$, Cd — реакцией с дитизоном [17], Bi — реакцией с тиомочевиной [18], Hg — реакцией с CuJ [19], Sn — микрокристаллоскопической реакцией с $NH_4OH+HCl$, Sb — реакцией с тиомочевиной [20].

Выводы

1. На сильноосновном анионите дауэкс-1×4 в хлоридной форме проведено разделение смеси катионов IV—V аналитических групп из солянокислого раствора.

2. Подобраны элюенты для раздельного вымывания каждого иона смеси, отработаны оптимальные условия разделения.

3. Показано, что устойчивость поглощенных анионитом хлоридных комплексов зависит от приоды и концентрации элюента.

4. Смесь разделилась четко. Каждый катион был достоверно открыт соответствующими реакциями.

Проведенная работа является началом исследования по хроматографическому разделению смеси катионов пяти аналитических групп на анионитах из солянокислых сред, которое позволит обойтись при качественном анализе неорганических веществ без применения сероводорода.

Литература

[1] *И. С. Сахиев.* В сб.: Качественный анализ без сероводорода. М., 1934. [2] *С. Д. Бесков, О. А. Слизковская.* Уч. зап. Моск. пед. ин-та им. *В. И. Ленина,* **44** (1947). [3] *Н. А. Тананаев.* Дробный анализ. М., 1950. [4] *T. S. Prokopov.* Mikrochimica acta, 694 (1970). [5] *J. Joshino, M. Kojima.* Japan Analyst, **6** (1957). [6] *Dawson, Magee.* Mikrochi-

mica acta, 3, 325 (1958). [7] *А. П. Крешков, Е. Н. Саюшкина.* В сб.: Исследования в области ионообменной хроматографии. М., 1957. [8] *S. Kallman.* Analyt. Chem., **28** (1956). [9] *В. В. Степин* и др. Сб.: Передовые методы технологии и контроля производства. Рига, 1064. [10] *В. В. Степин.* В сб.: Ионообменная технология. М., 1965. [11] *К. Ф. Гладышева, Т. П. Зеленина.* Сб. науч. тр. Горно-металлург. ин-та цветных металлов, 9 (1965). [12] *Ю. В. Морачевский, М. Н. Зверева, В. С. Пчелина.* В сб.: Хроматография. Л., 1956. [13] *Д. Г. Барбанель, Н. И. Воронина.* Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, сер. хим., 297, **19**, (1960). [14] *K. A. Kraus, F. Nelson.* Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy Geneva, 7. 113 (1956). [15] *А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко.* Сб.: Теория и практика ионообменных материалов. М., 1955. [16] *K. W. Pepper, D. Reichenberg, D. K. Hale.* J. Chem. Soc 3129 (1952). [17] *E. B. Sandell, Colorimetric.* Determination of Traces of Metals. N.-Y., 1950. [18] *М. Н. Швайгер, В. П. Паклина, А. С. Медведева.* Зав. лаб. **24** (1958). [19] Вредные вещества в промышленности. Ч. 2. М., 1963. [20] *В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель и др.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1966.