

Т. И. Дегтярева, В. В. Шталь

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ АНАЛИЗА СИЛИКАТОВ

При проведении классического количественного анализа часто возникают затруднения вследствие того, что некоторые ионы препятствуют определению других ионов. Для отделения препятствующих ионов приходится проводить ряд процессов, что в свою очередь усложняет анализ, увеличивает затраты времени. С применением ионного обмена эти трудности могут быть устранены [315—317].

В ионообменных методах используют ионит, в котором происходит замещение всех способных к обмену ионов одного знака на другие ионы того же знака. Этим самым мы можем избавиться от нежелательных нам ионов.

Если анализируемый раствор пропустить через катионит в H^+ -форме, то все катионы из раствора перейдут в катионит, а ионы H^+ перейдут в раствор. Последующая промывка катионита дистиллированной водой позволяет достичь полного разделения.

Целью нашей работы являлось выяснение возможности получения более точных результатов при определении серы в силикатных материалах (цементе, глине, глазури, керамзите) и определении содержания борного ангидрида в стеклах.

В силикатных породах сера может присутствовать как в окисленном виде (сульфатная сера), так и в виде сульфидов, главным образом в виде пирита, а также может быть связанной с органическим веществом. Определение общего содержания серы проводится обычно классическим весовым методом, в результате которого сера осаждается в виде сульфата бария. Продолжительность такого определения составляет 2—3 дня.

Следует указать, что осадок $BaSO_4$ обычно бывает загрязнен, вследствие адсорбции других ионов. Особенно часто встречаются в осадке ионы Fe и Ca.

Вследствие адсорбции осадков различных ионов из раствора, точность определения редко бывает высокой ($\pm 0,5—1\%$).

Проведенная нами работа показала, что определение серы с помощью катионита в H^+ -форме выполняется значительно проще, чем обычными методами.

Перед тем как приступить к выполнению анализа, следует проверить емкость поглощения катионита. Это достигается путем сравнения результатов, полученных при прямом титровании соляной кислоты щелочью в присутствии фенолфталеина и оттитровывании соляной кислоты щелочью, пропущенной через катионит. Если в обоих случаях потребовалось одинаковое количество щелочи, то катионит подготовлен к проведению анализа.

Установив емкость поглощения катионита, приступаем к определению содержания серы. В ходе анализа необходимо следить, чтобы катионит все время был покрыт раствором, иначе возможно попадание пузырьков воздуха в слой катионита.

Ход определения содержания серы. Навеску тонко растертого материала весом 1—2 г (в зависимости от предполагаемого содержания серы) обрабатывают в платиновой чашке азотной и плавиковой концентрированными кислотами. Этим достигается переход всех видов серы в сульфатную форму. Чашку с содержимым выпаривают на электроплитке до получения сухого остатка, который после соответствующей обработки горячей водой отфильтровывают в мерную колбу на 100 мл, охлаждают до комнатной температуры и пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме со скоростью 1—2 мл в минуту. Первые 20—25 мл фильтрата после катионирования выбрасывают. Следующие 20 мл фильтрата собирают в коническую колбу емкостью 250 мл. Для создания необходимого рН добавляем 2N щелочь (NaOH) до покраснения индикаторной бумаги конго и ацетобуферный раствор с рН 5,6—5,7. К раствору приливают 35 мл ацетона, который понижает диэлектрическую проницаемость раствора и способствует образованию комплекса. рН раствора при этом должно быть равно 6. Определение содержания серы производится прямым титрованием раствора азотнокислым барием в присутствии карбоксиарсеназо до перехода окраски от малиновой (индикатор) до чисто голубой (комплекс с барием), не исчезающей в течение 1 мин. Карбоксиарсеназо является наиболее чувствительным индикатором на барий.

После работы катионит регенерируют в 3—4 М растворе HCl. При элюировании поглощенные ионы удаляются из колонки пропусканьем через нее избытка раствора элюента (3M HCl). Обычно на это уходит 100 мл раствора.

Увеличение концентрации кислоты поднимает скорость элюирования вследствие смещения ионообменного равновесия. С другой стороны, высокая концентрация кислоты вызывает усадку ионита, в результате чего уменьшается коэффициент диффузии ионов. После регенерации колонку промывают водой до нейтральной реакции, чтобы подготовить ее к новому ионообменному циклу. Время, необходимое для проведения анализа этим методом, составляет 6 ч.

В табл. 1 представлены данные анализов цементов и глины, выполненных классическим и катионитным методами.

Табл. 1. Сравнительные данные анализа материалов классическим и катионитным методами

Материал	Содержание серы, %	
	классический метод	катионитный метод
Цемент «3000»	3,40	3,00
	"	3,12
	"	3,09
Портландцемент «400»	1,86	1,58
	1,90	1,56
	0,26	0,16
Клинкерный цемент	0,28	0,15
	"	0,16
	"	0,18
Глина месторождения «Осетки»	0,15	0,18
	"	0,18
	"	0,18
Глина месторождения «Совхозное»	0,10	0,18
	0,10	0,85
	"	0,10
«Совхозное»	"	0,10
Песок пр 143/3	0,10	0,08
	"	0,08
	"	0,08
Песок пр 143/2	0,22	0,20
	"	0,19
	"	0,20
Шлак	0,28	0,18
	"	0,20
	"	0,20

Как показывают данные эксперимента, катионитный метод определения серы в силикатных материалах повышает точность анализа, сокращает затраты времени на проведение анализа, экономит расход реактивов. Разработанная нами методика определения серы используется в практике лаборатории.

В лаборатории проводятся эксперименты по определению бора в борсодержащих стеклах с использованием ионного обмена.

Это ускоряет процесс определения содержания бора, так как с помощью катионита борная кислота может быть отделена от катионов и очень точно определена в вытекающем растворе алкалиметрическим титрованием в присутствии сильных кислот.

Ход определения содержания бора. Навеску тонко растертого материала весом 0,25—0,50 г сплавляют с углекислым калием на газовой горелке. Сплав выщелачивают, затем фильтруют в мерные колбочки на 100 мл. Для анализа берут 25 мл раствора, нейтрализуют по паранитрофенолу и пропускают через катионит КУ-2 в Н[±]-форме с последующим промыванием водой порциями по 25 мл. Включая последние промывания, элюент должен быть слабокислым. После этого нейтрализуют сильные кислоты 15%-ной щелочью в присутствии метилоранжа. Раствор кипятят 2—3 мин, добавляют 2—3 капли фенолфталеина, 1 г маннита и оттитровывают 0,1 N щелочью до перехода окраски индикатора в коричневатую-красную.

Следует обратить внимание на изменение окрасок индикаторов в процессе титрования. При добавлении маннита к раствору окраска паранитрофенола сразу исчезает. Это объясняется тем, что образующееся соединение реагента с борной кислотой является более сильной кислотой, чем борная кислота. В процессе титрования окраска снова появляется, постепенно усиливается и становится весьма интенсивной к моменту перехода окраски фенолфталеина. Появлению окраски фенолфталеина предшествует появление бледной коричневатой окраски, переходящей от одной капли 0,1 раствора щелочи в интенсивную коричнево-красную, которая и характеризует действительную конечную точку титрования.

В табл. 2 представлены сравнительные данные анализов стекол, выполненных классическим и разрабатываемым методами.

Табл. 2. Сравнительные данные анализа стекол классическим и катионитным методами

Стекло	Содержание бора, %	
	классический метод	катионитный метод
25	2,77	3,08
25	"	3,08
13	6,09	6,21
14	6,77	6,72
14	"	6,70
19	1,93	2,06
21	2,10	2,20
НС-9	2,50	2,40
НС-9	"	2,42
НС-9	"	2,40

Таблица показывает хорошее сходство результатов анализа разрабатываемым катионитным и классическим методами, а также хорошую воспроизводимость результатов. Катионитный метод намного упрощает процесс определения содержания бора в стекле и сокращает затраты рабочего времени.