

спектры поглощения комплекса скандия с Арс III. Максимальный выход окрашенного комплекса наблюдается при pH 1—4, молярный коэффициент его светопоглощения равен  $5,3 \cdot 10^4$  [7].

Эксперимент проводили таким образом, что соотношение Sc : Арс III в двух сериях опытов было различным и составляло 1 : 2 и 1 : 3. Полученные данные обрабатывали методом сдвига равновесия (рис. 6). Видно, что тангенс угла наклона прямой в координатах  $\frac{[\text{Sc}(\text{ТФ})_n][\text{Арс III}]}{[\text{Sc} \cdot \text{Арс III}]}$  — lg [ТФ] равен 1 : 2 для соотношения Sc : Арс III = 1 : 2 и 1 : 1 в случае трехкратного избытка Арс III по отношению к стехиометрическому количеству скандия. Это согласуется с данными, полученными при исследовании влияния количества окрашивающего компонента на состав образующихся бесцветных комплексов металл-индикаторным методом [5].

Указанные комплексы в сочетании с основными красителями предполагается использовать для разработки экстракционно-фотометрических методов определения алюминия и скандия.

1. Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф. Триполифосфаты и их применение.— Минск : Наука и техника, 1969.— 536 с.
2. Пат. 887316 (Англия). Additives for somminuted meat / J. B. Rose.— Оpubл. 17.01.62.
3. Пат. 3118777 (США). Treatment of polymers / R. Lauck, J. W. Tucker.— Оpubл. 21.01.64
4. Бабко А. К., Штокало М. И. Металл-индикаторный метод изучения комплексов в растворе.— Киев : Наук. думка, 1969.— 71 с.
5. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия.— М. : Наука, 1971.— 107 с.
6. Конькова О. В. Спектрофотометрическое изучение соединений скандия с ксиленоловым оранжевым.— Журн. аналит. химии, 1964, 19, № 1, с. 73—76.
7. Саввин С. В. Применение арсената III для фотометрического определения тория, церия, протактиния, скандия и РЗЭ.— Завод. лаб., 1963, 29, № 2, с. 131—139.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-ти  
Белорус. ун-т, Минск  
ГЕОХИ АН СССР, Москва

Поступила 06.04.84

УДК 543.064:622.765

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ИОНИТОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

В. К. Ососков, А. М. Плинтус, М. Э. Корнелли, А. Н. Захария

Флотационное концентрирование принадлежит к относительно новым аналитическим методам, применяющимся при определении микроэлементов в различных объектах [1]. К достоинствам этих методов следует отнести экспрессность, высокую степень концентрирования, отсутствие токсичных органических растворителей. Наиболее успешно используется групповое флотационное извлечение микроэлементов после их сорбции на носителях различной природы [2, 3]. Сконцентрированные таким образом микропримеси определяют чувствительными инструментальными методами, в первую очередь атомно-абсорбционными. Детально разработаны флотационные методы концентрирования и определения микроэлементов в природных водах с использованием в качестве носителей осадков гидроксидов металлов [2, 4, 5]. Однако применение гидроксидов для аналитического концентрирования имеет определенные ограничения. Во многих случаях целесообразным может оказаться использование в качестве носителей сорбентов другой природы, в частности ионообменных смол.

Применение атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) с электротермической атомизацией пробы дает возможность определять сорбированные микроэлементы непосредственно на мелкодисперсных

ионитах без предварительного элюирования [6, 7], что повышает экспрессность анализа и уменьшает загрязнение посторонними примесями [8]. Результаты исследования физико-химических закономерностей флотационного извлечения ионитов из водных растворов, которые используются в данной работе, приведены в литературе [9, 10].

Цель данной работы — изучить возможность флотационного концентрирования микроэлементов на ионитах в сочетании с прямым атомно-абсорбционным определением. Методика эксперимента была разработана на примере концентрирования висмута из разбавленных водных растворов.

Исходный раствор готовили из навески металлического висмута марки ВнО ГОСТ 10928-75. Растворяли 0,1 г висмута в 30 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), кипятили до удаления окислов азота и доводили дистиллированной водой до 1 л. Затем готовили рабочие растворы в интервале концентраций  $2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  мг/мл, подкисленные соляной кислотой до pH 1. Висмут сорбировали на порошках очищенных ионитов ЭДЭ-10П и АВ-17-8 в Cl-форме (диаметр частиц менее 0,1 мм). Точные навески анионитов предварительно замачивали в дистиллированной воде. В качестве собирателя использовали 0,5 %-ный водный раствор додецилсульфата натрия.

Сорбцию висмута анионитами проводили в статическом режиме в стеклянной колонке диаметром 50, высотой 350 мм. Объем раствора, заливаемого в колонку, составлял 500 мл, масса вводимого анионита 0,2 г (в пересчете на сухое вещество). Раствор перемешивали пневматически пузырьками воздуха, диспергируемого пористой перегородкой (фильтр Шотта № 4), служащей дном колонки. Расход газа составлял 400 мл/мин. По окончании сорбции в ту же колонку вводили раствор додецилсульфата натрия и при том же расходе газа осуществляли флотационное извлечение носителя. Минимальная концентрация собирателя, необходимая для флотационного извлечения частиц ионита, составляла 8 мг/л, время флотации 30 с. Верхний слой пены (1—2 мм) с находящимися в нем частицами ионита собирали механически, высушивали в течение 15 мин при температуре 100° и определяли содержание висмута методом ААС.

Висмут определяли в окислительной атмосфере воздуха на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» (источник излучения — лампа с полым катодом ЛСП-1, аналитическая линия 360,7 нм, ширина щели монохроматора 0,5 мм). В качестве атолизатора использовали электротермическую графитовую печь лабораторного исполнения, конструкция которой аналогична описанной в работе [11]. Навеску анализируемого анионита массой 0,005—0,010 г взвешивали на торсионных весах типа ВТ и помещали в соответствующее углубление графитовой печи, нагрев которой осуществляли от понижающего трансформатора мощностью 3 кВт. Температуру поверхности печи контролировали с помощью пирометра ЭОП-66. Пробы озоляли в течение 20 с при температуре 400° и атомизировали в течение 10 с при 2000°. В приведенных условиях характеристическое количество висмута составляло  $2 \cdot 10^{-10}$  г, а в интервале определяемых содержаний ( $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  г) величина относительного стандартного отклонения  $S_r$  равнялась 0,05—0,11.

Известно [12], что висмут находится в соляно-кислых растворах при pH 1 в форме ионов  $\text{BiCl}_5^{-2}$  и поэтому может быть количественно сорбирован анионитами. Важной характеристикой процесса является кинетика сорбции. Из рис. 1 видно, что в течение 20 мин сорбция висмута на анионитах обоих типов достигает предельного значения. Остаточное содержание висмута в маточном растворе определяли после его 30-кратного концентрирования упариванием и последующим определением методом ААС с электротермической атомизацией. Таким образом, было установлено, что сорбция висмута на анионитах в течение 20 мин при данных условиях опыта составляет 97—99 %.

В исследованном диапазоне концентраций поглощательная способность (абсорбция) пропорциональна содержанию висмута в растворе (рис. 2). Как указывалось, масса вводимого в колонку анионита со-

ставляла 0,2 г, а масса пробы, помещаемой в электротермическую графитовую печь, 0,005—0,010 г. Необходимо было установить равномерность распределения висмута в массе введенного в колонку ионита. Из результатов, представленных в таблице, следует, что сорбция висмута на анионитах обеих марок осуществляется равномерно (при  $n=7$   $S_r$  не превышает 0,1). Это обстоятельство делает необязательным 100 %-ное флотационное извлечение носителя. Для анализа достаточно отобрать лишь часть введенного в колонку ионита, зная его начальную массу.

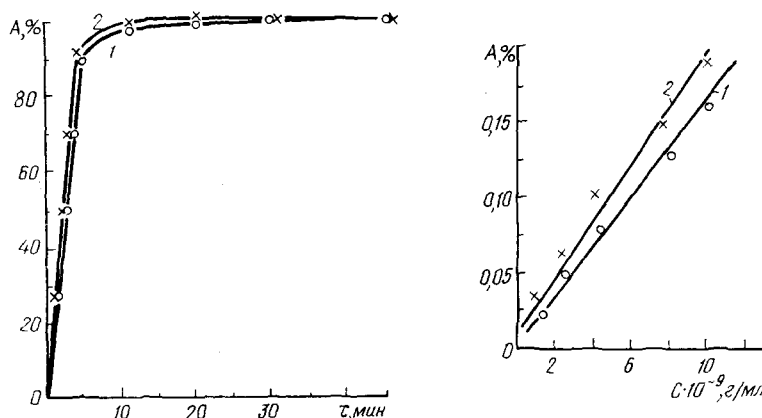


Рис. 1. Кинетика сорбции висмута (А) анионитами ЭДЭ-10П (1) и АВ-17-8 (2).

Рис. 2. Зависимость сорбции пробы от концентрации висмута в растворе: 1 — ЭДЭ-10П; 2 — АВ-17-8. Масса анионита, помещаемого в колонку, 0,200 г, в графитовую печь — 0,010 г.

Изучение воспроизводимости результатов эксперимента показало, что относительное стандартное отклонение  $S_r$  при  $n=7$  и  $p=0,95$  не превышает 0,99. Была исследована возможность флотационного концентрирования висмута на ионитах в присутствии  $10^4$ — $10^5$ -кратных избытков меди и цинка. При этом закономерности флотационного извлечения и атомно-абсорбционного определения висмута практически не менялись. Это обстоятельство дает возможность определять микросодержание висмута в сплавах на основе меди и цинка без предварительного отделения матрицы.

Коэффициент концентрирования висмута  $K$  в данных опытах определяли из соотношения  $K = \frac{M \cdot p}{m}$ , где  $M$  — масса раствора, заливаемого в колонку, г;  $m$  — масса введенного в колонку ионита, г;  $p$  — отношение массы ионита, помещенного в графитовую печь к массе ионита, введенного в колонку. Если по условиям опыта  $M=500$  г;  $m=0,2$  г и  $p=$

Равномерность распределения висмута в массе анионита (0,2 г), помещенного в колонку

Анионит	$C \cdot 10^{-3}$ , мкг/мл	Номер пробы $n$						
		1	2	3	4	5	6	7
ЭДЭ-10П	8,0	0,141	0,145	0,150	0,148	0,155	0,153	0,149
	7,5	0,131	0,125	0,136	0,131	0,129	0,134	0,128
	6,5	0,104	0,109	0,115	0,112	0,108	0,111	0,105
АВ-17-8	9,0	0,173	0,172	0,190	0,185	0,187	0,177	0,174
	8,0	0,171	0,158	0,165	0,163	0,159	0,166	0,163
	7,5	0,131	0,128	0,127	0,133	0,130	0,128	0,125

Примечания. Масса пробы ионита, помещаемой в графитовую печь, 0,010 г;  $C$  — исходная концентрация висмута в растворе.

$=0,050$ , то  $K=125$ . Увеличение коэффициента концентрирования может быть достигнуто уменьшением массы ионита, вводимого в колонку для осуществления сорбции, увеличением объема обрабатываемого раствора или навески ионита, помещаемого в графитовую печь атомизатора.

По нашему мнению, применение ионитов в качестве носителей при флотационном концентрировании имеет ряд преимуществ перед использованием процесса соосаждения микроэлементов на гидроксидах, сульфидах и других осадках с последующей их флотацией. При использовании в качестве носителей ионитов не требуются высокочистые реактивы, необходимые для осаждения и последующего растворения осадка, возможна работа в широком диапазоне рН среды, в том числе и в кислых средах. Нет необходимости в полном флотационном извлечении носителя из раствора. Применение в качестве анализатора ААС с электротермической атомизацией пробы позволяет добиться большей чувствительности определения.

Флотационное концентрирование микроэлементов на мелкодисперсных ионитах удобно проводить в полевых условиях, поскольку аппаратное оформление эксперимента достаточно простое, а полученный концентрат несложно хранить и транспортировать. При концентрировании могут быть использованы методы флотационного разделения смеси ионитов, разработанные ранее [13]. Еще более широкие возможности для флотационного концентрирования определенных ионов или групп ионов открывает применение мелкодисперсных комплекситов.

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов.— М.: Химия, 1982.— 285 с.
2. Peres J. W., Aplan F. F. Ion and presipitate flotation of metal ions from solution.— AJChE Symp. Ser., 1975, 71, N 150, p. 34—39.
3. Mizuike A., Hiraide M. Separation and preconcentration of trace substances. III. Flotation as a preconcentration technique.— Pure and Appl. Chem., 1982, 54, N 8, p. 1555—1563.
4. Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductivity coupled plasma-atomic emission spectrometry/M. Hiraide, T. Ito, M. Baba et al.— Anal. Chem., 1980, 52, N 4, p. 804—807.
5. Немец С. М., Туркин Ю. И., Зуева В. Л. Флотационное концентрирование и атомно-абсорбционное определение кадмия и свинца при анализе атмосферных осадков.— Журн. аналит. химии, 1983, 38, № 10, с. 1782—1786.
6. Slovák Z. Direct sampling of ion-exchanger suspension for atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization.— Anal. chim. acta, 1979, 110, N 2, p. 301—306.
7. Isozaki A., Kawakami T., Utsumi S. Electrothermal atomic absorption spectrometry for aluminum by direct heating of aluminum-absorbed chelating resin.— Bunseki Kagaku, 1982, 31, N 10, p. E311—E318.
8. Мясоведова Г. В., Щербинина Н. И., Саввин С. Б. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов и их определение в природных водах.— Журн. аналит. химии, 1983, 38, № 12, с. 1503—1514.
9. Лавриненко А. А. Флотация ионообменных смол.— В кн.: Вопросы теории и технологии переработки минерального сырья. М.: Ин-т физики земли АН СССР, 1977, с. 158—206.
10. Корнелли М. Э., Плинтус А. М., Ососков В. К. Исследование условий флотационного выделения ионитов из водных растворов.— Одесса, 1982.— 8 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 29.09.82, № 1068хп-Д82.
11. Универсальный штатив для использования различных типов электрически нагреваемых атомизаторов в атомно-абсорбционном анализе /Б. В. Львов, Л. П. Кругликов, Д. А. Кацков, В. И. Мапчаков.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 24, № 2, с. 372—374.
12. Шиврин Г. И., Киселева С. П. Сорбция висмута анионитами из соляно-кислых растворов.— Изв. вузов. Цвет. металлургия, 1980, № 5, с. 45—50.
13. Корнелли М. Э., Плинтус А. М., Ососков В. К. Флотационное разделение ионитов, используемых в смешанном слое при водоподготовке.— Химия и технология воды, 1982, 4, № 6, с. 512—514.

Одес. технол. ин-т пищ. пром-ти  
Одес. ун-т

Поступила 28.06.84