ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 4, 1972

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544+546.23+546.24+546.87

ИОНООБМЕННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА И ВИСМУТА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г. Г. БАБАЯН, Э. Е. КАПАНЦЯН и Э. Н. ОГАНЕСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1971

Разработан ионообменно-хроматографический метод разделения селена, теллура и висмута из азотной кислоты при pH 2,5.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 4.

При обработке некоторых минералов азотной кислотой образуются растворы, содержащие одновременно Se, Te и Bi.

Для разделения вышеуказанных элементов необходимо денитрировать азотнокислые растворы серной или соляной кислотой. В литературе известны работы по разделению вышеуказанных элементов из солянокислых растворов и нет работ по их разделению из азотнокислых растворов.

Экспериментальная часть

Исследована возможность разделения Se, Te и Bi в статических и динамических условиях в широком интервале кислотности от pH 3 до 10 *н* HNO_3. pH контролировался при помощи pH-метра марки ЛПУ-01, а концентрация кислоты определялась титрованием едким натром в присутствии метилоранжа.

В качестве ионитов были взяты АВ-17 в Cl^-- и NO_3^--форме и катионит КУ-2 в H^+ форме. Концентрация селена, теллура и висмута составляла по 1,0 *мг* в 25 *мл*.

На 1 *г* воздушно-сухого набухшего анионита или катионита приливали при определенной концентрации кислоту, содержащую 1 *мг* одного из вышеуказанных ионов.

Колбочки встряхивались в течение 1,5 часов (время, необходимое для установления равновесия). Затем колориметрически определялись равновесные концентрации несорбированных ионов Se, Te [1], Bi [2].

Поглощение висмута при pH 3 на катионите высокое (рис. 1—3); с повышением же кислотности поглощение понижается, а на анионите повышается, что объясняется образованием основных солей, которые и поглощаются на катионите и на анионите. Выше 0,1 *н* концентрации кислоты доминируют ионы Bi^{3+}, которые хорошо поглощаются катионитом и не поглощаются анионитом.

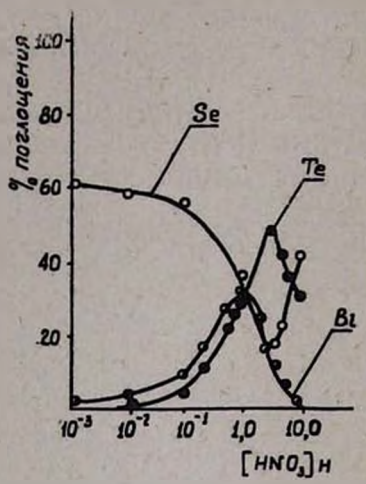

Рис. 1. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[HNO_3]$ от pH 3 до 10 *н*) на анионите АВ-17 в NO_3^--форме.

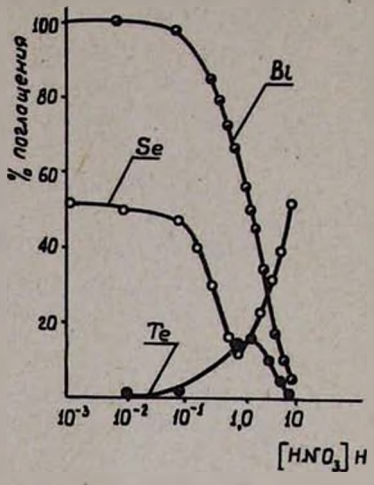

Рис. 2. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[HNO_3]$ от pH 3 до 10 *н*) на анионите АВ-17 в Cl^--форме.

При повышении концентрации HNO_3 образуются $Bi(NO_3)^{2+}$, $Bi(NO_3)_2^+$; $Bi(NO_3)_3$; $Bi(NO_3)_4^-$; $Bi(NO_3)_5^{2-}$; $Bi(NO_3)_6^{3-}$ [3], чем и объясняется поглощение Bi на катионите и повышение поглощения на анионите АВ-17 в NO_3^--форме.

Высокая сорбция висмута на анионите АВ-17 в Cl^--форме от pH 1 до 2 *н* объясняется связыванием ионов Bi^{3+} в устойчивый хлоридный анионный комплекс:

$$R{-}Cl \rightleftarrows R^+ + Cl^-$$

$$Bi^{3+} + 4Cl^- \rightleftarrows BiCl_4^-$$

$$R{-}Cl + BiCl_4^- \rightleftarrows R{-}BiCl_4 + Cl^-.$$

Дальнейшее повышение концентрации (выше 6 *н*) приводит к понижению процента поглощения, что объясняется конкурирующим действием кислоты.

Поглощение Se(IV) (рис. 1—3) на анионите от 0,1 до 0,5 *н* раствора высокое, вследствие существования ионов SeO_3^{2-} и $HSeO_3^-$, а на катионите низкое. Дальнейшее повышение кислотности приводит к понижению

процента поглощения селена на аниоците и повышению процента поглощения на катионите, свидетельствующих о существовании положительного иона и увеличении величины заряда до Se^{4+} иона, с образованием нитратного комплекса, чем и объясняется повышение сорбции на аниоците и понижение на катионите. Предполагается, что АВ-17 в Cl^- форме может образовывать анионные хлоридные комплексы, устойчивость которых по сравнению с нитратными высокая.

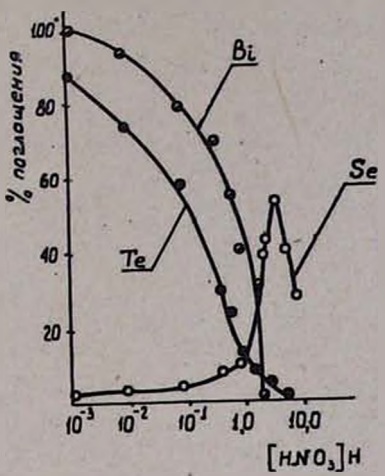

Рис. 3. Зависимость процента поглощения селена, теллура и висмута от кислотности среды ($[HNO_3]$ от pH 3 до 10 *н*) на катионите КУ-2 в H^+-форме.

Поглощение теллура (рис. 1—3) на катионите высокое при pH 3 до 1, а на аниоците, низкое, что объясняется существованием $TeO(OH)_2$ и $TeO(OH)^+$ иона.

С повышением кислотности сорбция Te на катионите понижается, а на аниоците повышается, что указывает на существование нитратных непрочных комплексов.

Как видно из таблицы, на катионите КУ-2-H^+ можно отделить Se от Bi и Te при pH 2, 3; Te от Bi при 0,5 *н* HNO_3; на аниоците АВ-17 в Cl-форме Bi можно отделить от Se при pH 1 до 1 *н* HNO_3; при 10 *н* HNO_3 можно отделить Se от Te и Bi.

В дальнейшем нами поставлены динамические опыты по разделению вышеуказанных элементов. Через колонку диаметром 1 *см* и длиной 10 *см*, содержащую катионит КУ-2, пропускался один из изучаемых элементов при pH 2,5 и скорости пропускания растворов 4 *мл/мин*.

Фракции собирались по 25 *мл*. В вытекающем растворе определялось количество выходящего элемента. Для полного извлечения селена требовалось 50 *мл* раствора; Te и Bi оставались поглощенными на ка-

тионите. Затем Te вымывался 0,5 *н* HNO_3 (75 *мл*), а Bi 5 *н* HNO_3 (100 *мл*) (рис. 4).

Разработанная методика разделения Se, Te и Bi проверялась на искусственных смесях, содержащих различные количества вышеуказанных элементов.

Полученные данные по разделению элементов Se, Te и Bi на катионите КУ-2 приведены в таблице.

Таблица

Разделение смеси, содержащей Se, Te, Bi, из азотнокислых растворов на катионите КУ-2 в H^+-форме

Размеры колонки 1×10 *см*, V=25 *мл*, скорость протекания 4 *мл/мин*; вероятность Стюдента: α=0,95, n=3, t=4,3

Se:Te:Bi	Взято γ/25 *мл*			Средняя квадратичная ошибка $\sigma=\sqrt{\frac{\Sigma\lvert\overline{X}-X\rvert}{n-1}}$			Найдено $\overline{X}\pm\frac{\sigma\cdot t}{\sqrt{n}}$		
	Se	Te	Bi	Se	Te	Bi	Se	Te	Bi
1:1:10	100	100	1000	1,80	0,0	5,25	94,5±4,45	100±0	996±13
10:1:1	1000	100	100	2,90	0,0	0,00	992±7,25	100±0	98,3±0
1:10:1	100	1000	100	1,54	3,79	2,00	94±3,85	998±9,5	98±5
1:1:1	1000	1000	1000	7,60	3,12	1,22	992±17	991±7,8	999±3
10:10:1	1000	1000	100	5,00	5,70	1,22	995±12,5	997±14,2	99±3
1:10:10	100	1000	1000	1,22	2,91	4,00	97±3	998±7,3	994±10
10:1:10	1000	100	1000	4,00	1,00	1,73	994±10	98±2,5	996±4,3

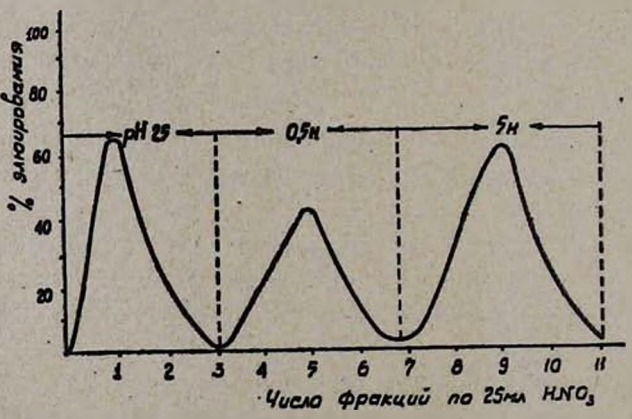

Рис. 4. Кривые вымывания селена, теллура и висмута из азотнокислых растворов на катионите КУ-2 в H^+-форме.

Разработанный метод разделения очень прост по выполнению, требует мало времени и реактивов.

ՍԵԼԵՆԻ, ՏԵԼԼՈՒՐԻ և ԲԻՍՄՈՒՏԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԱԶՈՏԱԹԹՎԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԱՆՑՅԱՆ և Է. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է սելեն, տելլուր և բիսմուտ պարունակող ազոտաթթվային լուծույթներից ստատիկ և դինամիկ պայմաններում, թթվի կանցնտրացիայի լայն սահմաններում վերոհիշյալ տարրերի իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով անջատելու հնարավորությունը։ Պարզված է, որ անջատումը հնարավոր է լուծույթի pH = 2,5 թթվայնության դեպքում КУ-2 կատիոնիտի H^+-ձևի վրա։ Անջատվող տարրերը լվացվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝ pH = 2,5 դեպքում լվացվում է սելենը, իսկ տելլուրը և բիսմուտը կլանվում են կատիոնիտով և այնուհետև հաջորդաբար լվացվում են տելլուրը 0,5 նորմալանոց իսկ բիսմուտը 5 նորմալանոց ծծմբական թթվով։

Եղանակը կիրառված է արհեստական խառնուրդ պարունակող լուծույթների նկատմամբ։

ION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF SELENIUM, TELLURIUM AND BISMUTH FROM NITRIC ACID SOLUTIONS

G. H. BABAYAN, E. Ye. KAPANTSIAN and E. N. HOVANISSIAN

(State University of Yerevan)

An ion-exchange chromatographic method has been developed for the separation of selenium, tellurium and bismuth from nitric acid solutions at pH = 2,5.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян, Т. Т. Авакян*, Зав. лаб., 27, 967 (1961).
2. *Е. Б. Сендэл*, «Колориметрическое определение следов металлов», Госхимиздат, М., 1949, стр. 177.
3. *Б. И. Набиванец, Э. Н. Каланцян*, Укр. хим. ж., 33, 961 (1967).