

А. МУРЕЛЬ, Светлана ВИЛЬДЕ, О. КИРРЕТ

## ИЗМЕРЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Целью настоящей работы была попытка автоматизировать трудоемкие операции по измерению буферной емкости водорастворимых и нерастворимых ионообменных материалов.

При анализе большого числа проб возможно использование отечественного аппарата «Комплект лабораторного титровального оборудования Т-106». Этот сложный и дорогостоящий аппарат позволяет автоматизировать много трудоемких операций, однако он не предназначен для получения кривых потенциметрического титрования (ПМТ) в координатах эквивалент титранта—рН. Поэтому рекомендовать перестройку комплекта Т-106 для определения буферной емкости ионообменных материалов экономически и практически нецелесообразно. Для подобного рода исследований, как правило, используется блок, состоящий из трех основных узлов: рН-метра, мешалки (магнитной или ротационной) и бюретки. Для обеспечения эффективности перемешивания в стаканчике с погруженными в него стеклянным электродом и электродом сравнения требуется не менее 10 мл пробы. Процесс титрования занимает много времени и требует от экспериментатора постоянного внимания. Значения рН регистрируются лишь после установления полного равновесия в титруемой пробе, после чего добавляется новая порция титранта. Для построения кривой ПМТ необходимо иметь не менее 10 точек, а более точное значение буферной емкости вычисляется на основании кривой, построенной по 20—50 точкам. Применение блока автоматического титрования типа БАТ-12-ЛМ несколько облегчает задачу, однако в случае малых объемов титранта (до 2 мл) воспроизводимость результатов крайне низка.

Процесс ПМТ может быть автоматизирован, если использовать блок, состоящий из перистальтического насоса, подающего титрант с постоянной скоростью, рН-метра и самописца. Предлагаемое усовершенствование на базе доступных приборов позволяет, во-первых, автоматизировать подачу титранта, что особенно важно при исследовании большого числа образцов, во-вторых, повысить точность результатов за счет непрерывности титрования и фиксирования значений рН, в-третьих, получать кривые ПМТ, непосредственно вычерченные самописцем, в-четвертых, уменьшить объем пробы и титранта при сохранении точности и воспроизводимости результатов.

### Материал и методы

**рН-метрия.** В работе использовали рН-метры рН-340 (СССР) и «Мера-троник тип 517» (ПНР). В первом случае применяли стеклянные электроды ЭСП-01-14Т, ЭСХ-69, ЭСЛ-11Г-04, ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-41Г-04, электродами сравнения служили каломельные электроды ЭВП-08 (при

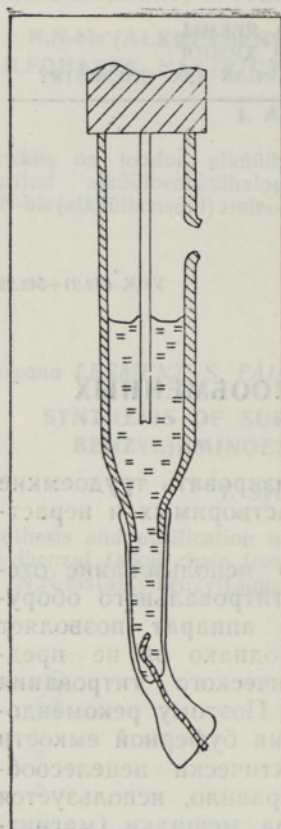


Рис. 1. Модифицированный электрод сравнения ЭВП-08 с вытянутым носиком, на который надета полиэтиленовая трубочка с запаянным на конце куском (1 см) белой хлопчатобумажной нити № 10.

измерении рН в больших объемах пробы) или модифицированные электроды этой же марки (рис. 1). Во втором случае использовали цифровой рН-метр «Мератроник» как с комплектным комбинированным электродом, так и со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в паре с модифицированным электродом сравнения ЭВП-1МЗ. Титрование проб проводили в 1 М растворе NaCl под аргоном, подводимым со скоростью 1—5 мл/мин.

**Подача титранта** производилась перистальтическими насосами «Залимп тип 304» (ПНР) и НП-1М (СССР) через силиконовые шланги с внутренними диаметрами 1,1 мм (фирма LKB, Швеция), 1,3 и 3,0 мм (комплектные шланги к насосу НП-1М). Во всех режимах работы насосы демонстрировали стабильность скорости подачи титранта, которая определялась путем взвешивания поступающего титранта через равные промежутки времени. Режим работы насосов варьировали, применяя шланги различных диаметров, и с помощью редукторов насосов.

**Регистрирующие самописцы** EZ-02 и TZ-4221 (ЧССР) соединялись с рН-метром через шунтированное сопротивление (350 Ом для пары «рН-метр-340 — EZ-02») или через делитель напряжения (пара «Мератроник тип 517 — TZ-4221», рис. 2). Блок рН-метр — самописец

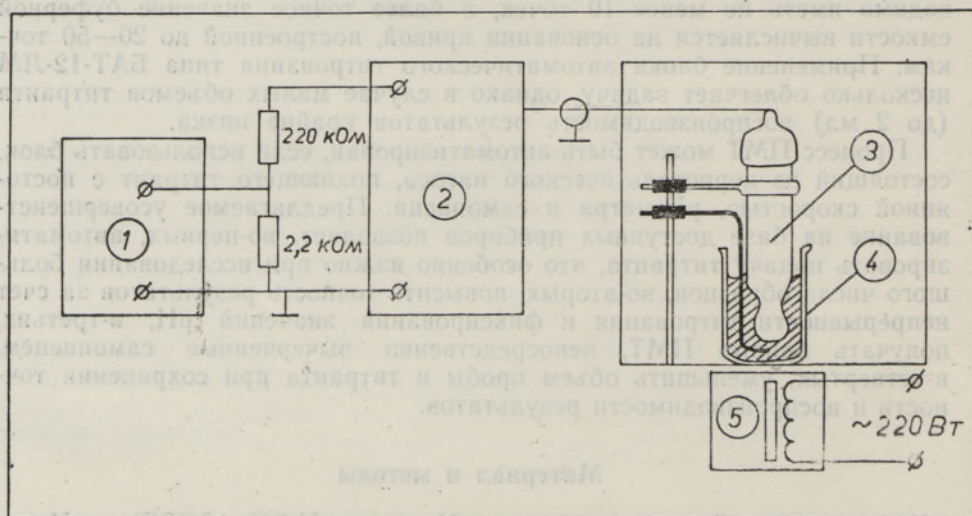


Рис. 2. Блок для автоматического потенциметрического титрования: 1 — самописец TZ-4221; 2 — рН-метр «Мератроник»; 3 — комбинированный рН-электрод; 4 — стаканчик с пробой, в который погружен электрод 3, и изолированная полиэтиленовым шлангом железная проволока; 5 — вибрационный смеситель.

настраивали таким образом, чтобы 100% шкалы самописца соответствовало 14 единицам рН.

**Типы мешалок для перемешивания проб при титровании:** 1) стеклянная в форме стержня с двумя лопастями на конце, приводимая в движение с помощью электрического мотора;

2) магнитная;

3) вибрационная в форме металлического диска, запаянного в пластмассовую мембрану, совершающая колебания вдоль вертикали с частотой 50 Гц в переменном магнитном поле индукционной катушки (напр., вибрационный смеситель от осциллографа ПУНГОР типа ОК-303 (ВНР));

4) изогнутая железная проволока диаметром 2 мм, продетая для изоляции в полиэтиленовую трубочку, закрепленную на штативе (рис. 2) и совершающую колебания в переменном магнитном поле.

**Реактивы.** Для калибровки рН-метров применяли стандартные буферные растворы (СССР). Растворы кислот, щелочей и солей готовили из соответствующих реактивов марки «хч» (СССР). Растворы едких щелочей хранили в пластмассовой герметичной таре. В качестве титранта использовали 0,1 М НСl. Объектами исследования служили полибуфер-ионообменник ПБИ-94 фирмы «Pharmacia Fine Chemicals» (Швеция), синтетический ионообменник марки А-286, изготовленный в нашей лаборатории в целях применения в качестве сорбента для хроматофокусирования, и модифицированный полиаминами пористый сферический силикагель Л 40/100 мкм фирмы «Lachema» (ЧССР). Объем ионообменных материалов определяли до и после определения буферной емкости путем отстаивания пробы до постоянного объема в мерном цилиндре. Перед титрованием рН пробы доводили до 11 единиц добавлением 0,1 М раствора NaOH.

## Результаты и обсуждение

Сравнение эффективности перемешивания четырех типов мешалок в работе с ионообменными смолами показало следующее:

1. В случае мешалок 1-го и 4-го типов требуется больший диаметр сосуда для титрования, а следовательно, и больший объем пробы.

2. Мешалки 2-го и 3-го типов размалывают сорбент в пыль, которая теряется при отмывании сорбента, что приводит к уменьшению объема проб и, соответственно, к снижению буферной емкости.

3. По эффективности перемешивания мешалки можно расположить в ряд  $2 < 1 < 3 < 4$ . Более того, тяжелые сорбенты типа силикагеля полностью перемешиваются лишь 3-м и 4-м типами мешалок. Недостаточно эффективное перемешивание приводит к искажению хода кривой ПМТ.

Для титрования ионообменных материалов, исходя из вышеизложенного, наиболее подходящей следует считать мешалку 4-го типа. При использовании комбинированного электрода, погруженного в стаканчик диаметром 20 мм и высотой 60 мм, объем пробы может не превышать 7,0 мл. Смола объемом 0,5—2,0 мл имеет буферную емкость в среднем от 5,0 до 2000 мкмоль и для того, чтобы свести к минимуму эффект разбавления, объем титранта не должен превышать 0,5—2,0 мл, следовательно, его концентрация должна быть около 0,1 М.

Скорость подачи титранта следует выбирать таким образом, чтобы между раствором и ионообменной смолой успевало устанавливаться равновесие: чем больше диаметр зерен смолы, тем медленнее должен подаваться титрант. Для сорбента с диаметром шариков смолы не более 0,15 мм найдено, что скорость изменения рН не должна превы-

шать 0,5 ед/мин, а в области нейтральных значений рН — 0,2 ед/мин.

Уменьшение скорости подачи эквивалентов кислоты может быть осуществлено тремя способами: разбавлением титранта (не более 0,1 М, см. выше), уменьшением диаметра шланга насоса и уменьшением передаточного числа редуктора. Минимальный диаметр шлангов, с которыми можно работать, — 1,3 мм (СССР) и 1,1 мм (ЛКВ, Швеция). Понижать скорость последним из указанных способов можно тоже только до определенных пределов. Перистальтический насос работает в пульсирующем режиме, и скорость подачи титранта между двумя импульсами — нелинейная (кривая 1 на рис. 3). Из этого следует, что минимальная скорость подачи титранта может быть около 0,1—0,3 мл/мин при соблюдении прочих условий, оговоренных выше.

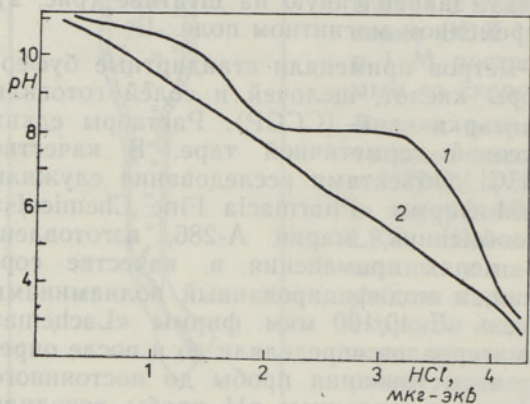


Рис. 3. Потенциометрическое титрование ионообменных смол: 1 — титрование 20 мкл ПБИ-94 с помощью 1 М HCl, подаваемой насосом НП-1М через редуктор 02.01.000, цена деления по оси абсцисс — 1 мкг-экв; 2 — титрование 200 мкл ПБИ-94 с помощью 0,1 М HCl, редуктор 02.02.000, цена деления по оси абсцисс 10 мкг-экв.

Поршневые насосы, например «Микротехника тип ММС» (ЧССР), также позволяют регулировать скорость подачи жидкости в широких пределах, однако их отличает низкая коррозионная стойкость по отношению к химически агрессивным титрантам.

Масштаб кривых ПМТ, вычерчиваемых самописцем, можно изменять по оси абсцисс, варьируя сопротивление или делитель напряжения (рис. 2), и по оси ординат, меняя скорость движения ленты самописца (рис. 3).

### Выводы

1. Автоматизация процесса получения кривых ПМТ позволяет в течение рабочего дня проводить исследование буферной емкости в широком диапазоне рН 20—30 проб, при этом высвобождается время для подготовки следующих проб или для расчетов.
2. Правильный выбор способа перемешивания пробы, объема сосуда для титрования, концентрации титранта, диаметра шланга и частоты импульсов перистальтического насоса с учетом объема исследуемого образца, буферной емкости и диаметра зерен обеспечивают высокую воспроизводимость результатов.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
12/IV 1985

JOONVAHETAJATE PUHVERMAHUTAVUSE MÖÖTMINE

On esitatud seadmeplakk potentsiomeetriste tiitrimiskõverate otseseks saamiseks. See koosneb peristaltilisest pumbast, pH-meetrist ja isekirjutist. Efektiivne vibroregistri tagab vaigu terade mittepurunemise, mis võimaldab saada reprodutseeritavaid tulemusi.

BUFFER CAPACITY STUDY OF ION EXCHANGERS

A set of devices for direct potentiometric curve acquisition is reported, comprising peristaltic pump, pH-meter, and recorder. An efficient vibro-stirrer spares the resin beads and yields reproducible and accurate data of the assemblage.

... (mirrored text from the reverse side of the page) ...