

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XVI, 21

SECTIO D

1961

Z Katedry i Zakładu Chemii Ogólnej Wydziału Lekarskiego Akademii Medycznej w Lublinie
Kierownik: doc. dr Irena Krzeczowska

Stanisław SZCZEPANIAK

**Oznaczanie zdolności wymiennej kationitów za pomocą fotometru
płomieniowego**

**Определение обменной емкости катионитов с помощью
пламенного фотометра**

**Determination of the Exchange Capacity of Cationites by Means of the
Flame Photometer**

Syntetyczne żywice jonowymienne znajdują w ostatnich latach szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w pracowniach analitycznych. Obok chromatografii bibułowej chromatografia jonowymienna jest obecnie najczęściej stosowaną metodą rozdzielania substancji chemicznych. Szczególnie doniosłą rolę odgrywają jonity w badaniach biochemicznych i klinicznych. Tak np. z dużym powodzeniem stosuje się je do odsalania płynów biologicznych w metodzie chromatografii bibułowej (2), jak również do bezpośredniego rozdziału aminokwasów (10), białek (13) i innych substancji w płynach ustrojowych.

Najważniejszą cechą jonitu jest jego zdolność wymienna, która zależy od wielu czynników, między innymi od stanu jego rozdrobnienia, współczynnika pęcznienia, szybkości przepływu elektrolitu itp. Dlatego też każdy analityk winien dowiedzieć się, jaką zdolność wymienną posiada dana żywica w tych warunkach, w jakich będzie stosowana do rozwiązania stawianego problemu. Zdolność wymienna oznacza ilość milirównoważników jonów, jaką może wymienić jeden gram suchego jonitu (mval/g).

Najczęściej stosowane metody określania zdolności wymiennej jonitów, szeroko omawiane w piśmiennictwie monograficznym (8, 14, 15) i źródłowym (5, 11, 12) można podzielić na dwie grupy: a) metody, w których wymiana jonitów zachodzi w procesie statycznym i b) metody oparte na wymianie w układzie dynamicznym.

W sposobie pierwszym próbkę jonitu, znajdującą się we flasce od mechanicznej wytrząsarki traktuje się nadmiarem rozcieńczonego roztworu soli. Zawartość flaszki wytrząsa się, a następnie oznacza stężenie soli w roztworze. Z różnicy stężeń wylicza się ilość substancji zatrzymanej przez jonit, a stąd i jego zdolność wymienną.

W procesie dynamicznym odważkę żywicy umieszcza się w kolumnie, a na jej szczyt nanosi się kilkakrotny nadmiar roztworu jakiegoś elektrolitu. W czasie przesączania się cieczy przez złożę zachodzi wymiana między jonami, którymi obsadzone są grupy funkcyjne żywicy a jonami elektrolitu. W wycieku znajdować się będą jony wyparte ze złoża oraz jony elektrolitu, nie zatrzymane przez

żywicę. W metodzie dynamicznej zdolność wymienną jonitu można oznaczyć, określając: a) stężenie jonów wypartych ze złoża lub b) stężenie elektrolitu nie zatrzymanego na kolumnie. W sposobie pierwszym wynik oznaczenia jest już miarą zdolności wymiennej jonitu, w drugim, zdolność wymienną złoża wyliczamy, odejmując ilość jonów nie zatrzymanych na kolumnie od ilości naniesionego elektrolitu. Sposób pierwszy jest dogodniejszy. Nie trzeba tu bowiem znać dokładnie ani ilości, ani stężenia nanoszonego na kationit roztworu. Metodę tą stosowano w naszej pracy.

Jeśli kolumna wypełniona jest kationitem w formie wodorowej, wówczas elektrolit będzie wypierał z żywicy jony H^+ . W takim przypadku najczęściej stosowaną metodą oznaczania zdolności wymiennej jest alkalimetryczne miareczkowanie jonów wodorowych (12) znajdujących się w wycieku po sorpcji (12). Inną metodę opracował W. Nowakowski, (11) używając jej do oceny kationitów służących w przemyśle do zmiękczenia wody. Zasada metody jest następująca: na kationit w formie sodowej nanosi się znaną ilość soli wapnia o ściśle oznaczonym stężeniu. W wycieku oznacza się stężenie nie zatrzymanego wapnia metodą wersenianową (9). Z różnicy stężeń wylicza się ilość wapnia zatrzymanego przez żywicę. Metody miareczkowe są żmudne, a przede wszystkim bardzo czasochłonne. Dlatego też wydawało się celowe opracowanie metody bardziej nowoczesnej, która skróciłaby czas oznaczenia. Postanowiono użyć do tego celu fotometru płomieniowego.

METODA BADAŃ, APARATURA I MATERIAŁY

Przez kolumnę wypełnioną kationitem w formie wodorowej przepuszczano roztwór soli o takim kationie, którego stężenie można oznaczyć za pomocą fotometru płomieniowego. Następnie jonit poddawano regeneracji, przepuszczając przez kolumnę 2n HCl. W wycieku znajdowały się jony zatrzymane na żywicy w procesie sorpcji. Eluat zbierano ilościowo w kolbie miarowej i oznaczano w nim stężenie elektrolitu za pomocą fotometru płomieniowego. Zdolność wymienną kationitu wyliczano, dzieląc otrzymany wynik przez równoważnik wymienianego jonu oraz przez ilość odważonej żywicy.

Do oznaczeń stosowano fotometr płomieniowy C. Zeiss (Jena), model III oraz odczynniki: 1) ca 1n roztwór soli sodu, potasu lub wapnia, 2) ca 2n roztwór HCl, 3) roztwory wzorcowe Na^+ , K^+ , lub Ca^{2+} o stężeniach od 1—8 mg%. Kationity zagraniczne: Wofatyt P, Wofatyt F i amerykański o nieznannej nazwie; krajowe: Escarbo, K-26 (produkcji Katedry Chemii Ogólnej Uniw. im. A. Mickiewicza w Poznaniu), MK-2 i MK-3.

BADANIA WŁASNE

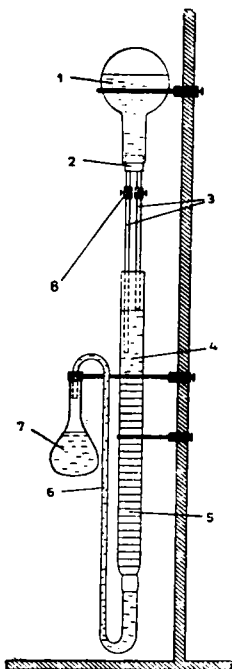
1. Wykonanie oznaczenia

a) Przygotowanie kolumny. 20 g powietrznie suchego kationitu, z którego uprzednio usunięto zanieczyszczenia, umieszcza się w zlewce, zalewa wodą destylowaną i odstawia na 24 godziny. Przez ten czas żywica przechodzi w formę napeczniałą. Następnie zawieszinę kationitu w wodzie przenosi się do kolumny (może być biureta na 50 ml). Kolumna musi być tak wypełniona złożem, aby wśród ziarenek jonitu nie było pęcherzyków powietrza. W przeciwnym razie przepływ cieczy przez kolumnę będzie poważnie utrudniony lub wręcz niemożliwy. Po

przygotowaniu kolumny na złożę nanosi się kilkakrotny nadmiar ca 1 n roztworu soli Na^+ , K^+ lub Ca^{++} . Ilość tego roztworu wylicza się przyjmując, że zdolność wymienna kationitów sulfo-fenolowych jest w przybliżeniu równa 1 mval/g, a żywic polistyrenowych 5 mval/g.

b) Metoda własna nanoszenia cieczy na kolumnę w procesie sorpcji. Do nanoszenia płynów na kolumnę stosuje się powszechnie wkraplacze (1, 3, 12) lub korzysta się ze specjalnych kolumn chromatograficznych, połączonych szlifem ze zbiornikiem (3). Bardzo niekorzystne przy stosowaniu rozdzielacza jest to, że sposób ten wymaga ciągłej obecności eksperymentatora w czasie pracy kolumny. Musi on bowiem śledzić, by tempo wyciekania płynu z wkraplacza i kolumny było ciągle jednakowe. W przeciwnym wypadku powierzchnia cieczy znajdująca się nad jonitem zacznie przechodzić do złoża lub odwrotnie, może nastąpić wylanie się jej przez szczyt kolumny.

Stosowanie kolumny połączonej szlifem ze zbiornikiem ma tę wadę, że wysokość słupa cieczy nad złożem ciągle maleje, na skutek czego szybkość wypływu eluatu z kolumny również systematycznie zmniejsza się. Jest to szczególnie niekorzystne, jeśli w analizie chromatograficznej eluat frakcjonuje się za pomocą kolektora czasowego. W naszej pracy stosowano proste urządzenie własnego pomysłu, zapewniające automatyczne i równomierne dozowanie cieczy do kolumny. Stanowi je zwykła kolbka laboratoryjna, umocowana nad kolumną do góry dnem (ryc. 1).



Ryc. 1. Kolumna chromatograficzna z urządzeniem do automatycznego nanoszenia cieczy; 1 — kolbka z płynem nanoszonym na kolumnę, 2 — korek gumowy, 3 — rurki szklane, 4 — kolumna, 5 — żywica jonowymienna, 6 — rurka szklana w kształcie litery J, 7 — odbieralnik, 8 — ściskacze śrubowe

Chromatographic column with the apparatus for automatic transport of liquid; 1 — flask with liquid to be brought on the column, 2 — rubber stopper, 3 — glass tubes, 4 — column, 5 — ion exchange resin, 6 — S-shaped glass tube, 7 — receiver, 8 screw clamps

W korku tkwiącym w szyjce kolbki znajdują się dwie rurki szklane, z których jedna jest krótsza o ok. 1—3 cm od drugiej. Górne końce rurek nie powinny wystawać poza powierzchnię korka. Obydwie rurki przedłużamy, łącząc je przewodami gumowymi z rurkami szklanymi o jednakowej długości. Na przewodach gumowych umieszcza się ściskacze śrubowe i teraz urządzenie jest gotowe do działania. Dalsze czynności są następujące: do kolbki wlewamy żadaną ciecz w ilości takiej, by nad jej powierzchnią znajdowało się przynajmniej kilka ml powietrza. Naczynie zamykamy korkiem z tkwiącymi w nim rurkami i dokręcamy ściskacze. Kolbkę przewracamy do góry dnem i umieszczamy nad kolumną w kółku metalowym. Dolne końce rurek winny tkwić w wylocie kolumny. Teraz odkręcamy ściskacze i od tej pory dozowanie cieczy będzie odbywać się samoczynnie. Aby zapobiec przechodzeniu cieczy do złoża, co może nastąpić jeśli kolbka opróżni się całkowicie, dalszy wylot kolumny łączy się z rurką szklaną, wygiętą w kształcie litery S. Górny koniec rurki winien znajdować się odrobinę wyżej od poziomu złoża w kolumnie.

c) **Proces regeneracji.** Po przesączeniu się elektrolitu przez kolumnę, żywicę przemywa się wodą destylowaną, stosując do tego celu poprzednio opisane urządzenie. Przemycanie prowadzimy aż do całkowitego usunięcia nie zatrzymanych na kolumnie jonów. Śledzenie zawartości jonów w eluacie jest łatwe do wykonania przy pomocy fotometru płomieniowego. Wystarczy porównać wychylenie galwanometru spowodowane wprowadzeniem do płomienia próbki wycieku i destylowanej wody. Na przemycie 20 g jonitu potrzeba przeciętnie 150—200 ml wody, przy szybkości przepływu 8—10 kropli na minutę. Po przemyciu wodą następuje proces regeneracji złoża. Za pomocą wspomnianego urządzenia nanosi się na kolumnę 200 ml 2 n HCl. Wyciek zbiera się ilościowo w kolbce miarowej na 500 ml. Po przesączeniu kwasu kolumnę przemywamy wodą aż wyciek stanie się obojętny. W kolbce znajdują się jony zatrzymane na żywicy w procesie sorpcji oraz nadmiar kwasu. Zawartość kolby dopełnia się wodą do kreski i oznacza stężenie kationu fotometrem płomieniowym.

d) **Oznaczenie fotometrem płomieniowym.** Stosowano fotometr płomieniowy firmy C. Zeiss (Jena) model III. Badaną ciecz wprowadzano do płomienia strumieniem powietrza o ciśnieniu 0,4 kg/cm². Optymalne ciśnienie acetyleny wynosiło 26 mm H₂O. Przesłona była otwarta całkowicie, a przełącznik oporowy galwanometru skalowego nastawiono na znak 1X.

Jeśli w procesie sorpcji наносzono na kolumnę jony K^{*}, wówczas wyciek po regeneracji rozcieńczano w stosunku 1:50. W przypadku przepuszczania przez żywicę soli sodowej lub wapniowej, stosowano rozcieńczenie 1:20. Rozcieńczenie roztworu ma na celu uzyskanie stężenia elektrolitu, mieszczącego się w przedziale 1—10 mg ‰. Jest to optymalny zakres stężeń, oznaczanych fotometrem płomieniowym.

Próbowano określać stężenie kationu bez uprzedniego rozcieńczenia

eluatu. Stosowano wówczas opór galwanometru oznaczony symbolem 10X. Wychylenia galwanometru znajdowały się w zakresie skali, lecz wyników powtarzalnych nie uzyskiwano. Sposób ten można stosować tylko w celach orientacyjnych.

Przepis sporządzania roztworów wzorcowych na sód i potas podany jest szczegółowo w poprzednich publikacjach Krzeczowskiej i współpracowników (6, 7).

Wzorce na wapń przygotowano w następujący sposób: CaCO_3 cz.d.a. suszono w temp. 120°C przez 3 godz. 12,48 g tej soli rozpuszczono w minimalnej ilości 2 n HCl. Całość dopełniono wodą destylowaną do jednego litra (jeden ml tego roztworu zawiera 5 mg Ca^{++}) i z niego sporządzano wzorec pomocniczy o stężeniu 100 $\text{mg}\%$ Ca^{++} , który służył do otrzymania wzorców roboczych o zawartości od 1—8 $\text{mg}\%$ Ca^{++} .

Pomiar fotometrem płomieniowym sprowadza się do odczytania wychyleń galwanometru dla wzorców oraz rozcieńczonej próbki wycieku. Z krzywej wzorcowej odczytujemy stężenie kationu w $\text{mg}\%$, odnoszące się do próbki rozcieńczonej. Zdolność wymienną kationitu wyliczamy ze wzoru:

$$Z_w = \frac{c \cdot v \cdot f}{E \cdot a}$$

c — stężenie kationu w $\text{mg}\%$, odczytane z krzywej wzorcowej, v — rozcieńczenie eluatu po regeneracji, f — objętość kolby podzielona przez 100, E — równoważnik kationu, zaś a — odważka kationitu.

Wzór ten, w wyżej podanych warunkach oznaczania, w przypadku sorpcji soli potasowej, przybierze postać następującą

$$Z_w = \frac{C \cdot 50 \cdot 5}{39,1 \cdot 20} = 0,32 \cdot C$$

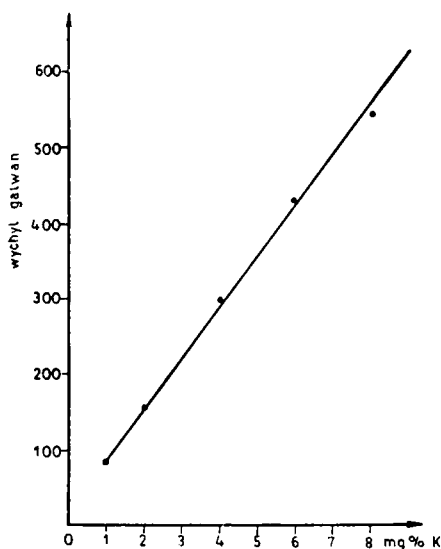
A dla wymiany $\text{Kt}^{\text{H}^+} \longrightarrow \text{Kt}^{\text{Na}^+}$ i $\text{Kt}^{\text{H}^+} \longrightarrow \text{Kt}^{\text{Ca}^{++}}$ wzór ogólny sprowadzi się do wyrażenia

$$Z_w = \frac{C \cdot 20 \cdot 5}{20 \cdot E} = \frac{5 \cdot C}{E}$$

2. Przykłady zastosowania metody

Opisaną metodą oznaczano zdolność wymienną siedmiu kationitów sulfo-fenolowych, trzech zagranicznych: Wofatył P, Wofatył F i amerykański o nieznanym nazwie, oraz czterech krajowych: Escarbo, K-26 (Produkcji Katedry Chemii Ogólnej Uniw. im. A. Mickiewicza w Poznaniu), MK-2, i MK-3. Do oznaczeń brano frakcję o małym ziarnie (0,088—0,15 mm), ponieważ zależało nam na określeniu zdolności wymiennej żywic o rozdrobnieniu stosowanym w chromatografii jonitowej. Szybkość wyciekania eluatu przeciętnie 8 kropli na minutę. Do oznaczania zdolności wymiennej tych kationitów w procesie sorpcji stosowano głównie wymia-

nę $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{K^+}$. Wybór jej podyktowany był prostolinijnym przebiegiem krzywej wzorcowej na potas (ryc. 2), czego nie obserwuje się przy linii wzorcowej na sól.



Ryc. 2. Krzywa wzorcowa na potas; ciśnienie powietrza 0,4 kg/cm², ciśnienie acetyleny 26 mm H₂O, przesłona 0, opór galwanometru „1”, wychylenie dla destyl. wody 8
Standard curve for potassium. Air pressure 0.4 kg/cm², acetylene pressure 26 mm H₂O, diaphragm 0, galvanometer resistance, „1”, swing for distilled water 8

Obsadzanie żywicy jonami wapnia ma tę wadę, że sporządzanie jego wzorców jest w pewnym stopniu utrudnione, z uwagi na znaczną higroskopijność soli tego pierwiastka. Dla wymiany $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{K^+}$ wykonano siedem oznaczeń. Za każdym razem przeprowadzano na nowo sorpcję i regenerację. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 1.

Tab. 1. Zdolność wymienna kationitów oznaczona fotometrem płomieniowym (wymiana w procesie sorpcji $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{K^+}$)

Exchange capacity of cationites, determined with flame photometer (exchange in the sorption process $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{K^+}$)

Kationit	Oznaczenie							Wartość średnia	Rozrzut
	1	2	3	4	5	6	7		
Wofatyt P	1,05	1,05	1,12	1,07	1,06	1,04	1,04	1,06	1,04—1,12
Wofatyt F	1,97	2,01	1,92	1,94	1,91	1,92	1,92	1,94	1,91—2,01
Amerykański o nieznanym nazwie	1,20	1,22	1,22	1,15	1,18	1,16	1,18	1,19	1,15—1,22
Escarbo	0,80	0,78	0,86	0,81	0,81	0,81	0,78	0,81	0,78—0,86
K-26	1,78	1,79	1,82	1,76	1,77	1,76	1,76	1,78	1,76—1,82
MK-2	1,78	1,69	1,82	1,76	1,70	1,79	1,67	1,74	1,67—1,82
MK-3	1,10	1,15	1,21	1,19	1,21	1,15	1,16	1,17	1,10—1,21

Celem sprawdzenia metody dla wymiany $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Na^+}$ i $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Ca^{2+}}$ wykonano po dwa oznaczenia dla każdej z nich. Wyniki oznaczeń ilustrują tabele 2 i 3.

Tab. 2. Zdolność wymienna kationitów oznaczona fotometrem płomieniowym (wymiana w procesie sorpcji $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Na^+}$)
Exchange capacity of cationites, determined with flame photometer (exchange in the sorption process $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Na^+}$)

Kationit	Oznaczenie		Wartość średnia
	1	2	
Wofaty P	1,05	1,00	1,03
Wofaty F	1,90	1,90	1,90
Amerykański o nieznanym nazwie	1,21	1,23	1,22
Escarbo	0,82	0,89	0,83
K-26	1,75	1,70	1,72
MK-2	1,72	1,70	1,71
MK-3	1,17	1,12	1,14

Tab. 3. Zdolność wymienna kationitów, oznaczona fotometrem płomieniowym (wymiana w procesie sorpcji $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Ca^{2+}}$)
Exchange capacity of cationites, determined with flame photometer (exchange in the sorption process $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{Ca^{2+}}$)

Kationit	Oznaczenie		Wartość średnia
	1	2	
Wofaty P	0,95	1,00	0,98
Wofaty F	1,91	1,89	1,90
Amerykański o nieznanym nazwie	1,20	1,19	1,19
Escarbo	0,84	0,81	0,82
K-26	1,73	1,76	1,74
MK-2	1,70	1,69	1,70
MK-3	1,15	1,17	1,16

3. Porównanie metody płomieniowej z miareczkowaniem alkalimetrycznym i wersenianowym.

a) Miareczkowanie alkalimetryczne. Wycieki po sorpcji KCl zbierano ilościowo w kolbie miarowej na 500 ml i rozcieńczano wodą do kreski. Do oznaczenia stężenia jonów wodorowych, wypar-

tych przez potas, pobierano 25 ml eluatu. Próbkę tę miareczkowano 0,09 n NaOH wobec czerwieni obojętnej. Wyniki oznaczeń zawiera tabela 4.

Tab. 4. Zdolność wymienna kationitów, oznaczona miareczkowaniem alkalimetrycznym (wymiana w procesie sorpcji $Kt^{H^+} \rightarrow Kt^{K^+}$)
Exchange capacity of cationites, determined by alkalimetric titration

Kationit	Oznaczenie							Wartość średnia	Rozrzut
	1	2	3	4	5	6	7		
Wofatył P	1,10	1,10	1,08	1,07	1,07	1,16	1,08	1,09	1,07—1,16
Wofatył F	2,01	1,97	2,01	1,97	1,99	2,01	1,99	1,99	1,97—2,01
Amerykański o nieznanym nazwie	1,18	1,20	1,21	1,16	1,15	1,22	1,22	1,13	1,15—1,22
Escarbo	0,83	0,82	0,85	0,81	0,81	0,81	0,86	0,83	0,81—0,86
K-26	1,75	1,81	1,80	1,78	1,77	1,79	1,77	1,78	1,75—1,81
MK-2	1,73	1,71	1,76	1,76	1,74	1,76	1,75	1,74	1,71—1,76
MK-3	1,18	1,23	1,26	1,15	1,18	1,18	1,18	1,19	1,15—1,23

b) Miareczkowanie wersenianem dwusodowym. Stosowano tu zmodyfikowaną metodę W. Nowakowskiego (11). W tej metodzie, w procesie sorpcji zachodzi wymiana $Kt^{Na^+} \rightarrow Kt^{Ca^{++}}$. Według Nowakowskiego na kolumnę z 20 g żywicy sulfo-fenolowej należy nanieść około 6 litrów wody gipsowej o twardości 32,57°n. W naszej pracy poddawano sorpcji 100 ml ca 1 n $CaCl_2$. Zatrzymany na kationicie wapń wypierano ok. 120 ml 7% NaCl. W wycieku określano zawartość wapnia metodą wersenianową. Szczegółowy opis metody znajduje się w pracach Nowakowskiego (11) oraz Łady i Minczewskiego (9). Wyniki oznaczeń podaje tabela 5.

Tab. 5. Zdolność wymienna kationitów, oznaczona metodą wersenianową (wymiana w procesie sorpcji $Kt^{Na^+} \rightarrow Kt^{Ca^{++}}$)
Exchange capacity of cationites, determined by the versenate method

Kationit	Oznaczenie							Wartość średnia	Rozrzut
	1	2	3	4	5	6	7		
Wofatył P	1,04	1,06	1,06	1,04	1,06	1,04	1,09	1,06	1,04—1,09
Wofatył F	1,87	1,91	1,90	1,88	1,89	1,82	1,91	1,88	1,82—1,91
Amerykański o nieznanym nazwie	1,17	1,19	1,21	1,17	1,16	1,20	1,20	1,18	1,16—1,21
Escarbo	0,83	0,89	0,92	0,82	0,83	0,82	0,92	0,86	0,82—0,92
K-26	1,68	1,69	1,70	1,71	1,71	1,70	1,72	1,70	1,68—1,72
MK-2	1,66	1,68	1,63	1,62	1,65	1,60	1,69	1,65	1,60—1,69
MK-3	1,11	1,18	1,14	1,15	1,17	1,17	1,17	1,16	1,11—1,18

W tabeli 6 zestawiono wyniki średnie na zdolność wymienną, uzyskane trzema metodami.

Tab. 6. Wartości średnie zdolności wymiennej kationitów, oznaczonej różnymi metodami oraz wielkość rozrzutów
Mean values of exchange capacity of cationites, determined by various methods, and the extent of scattering

Kationit	M e t o d a					
	Fotometr płomieniowy		Miareczkowanie alkalimetryczne		Miareczkowanie wersenianowe	
	Zdolność wymienna	Rozrzut	Zdolność wymienna	Rozrzut	Zdolność wymienna	Rozrzut
Wofatył P	1,06	0,08	1,09	0,09	1,06	0,05
Wofatył F	1,94	0,10	1,99	0,04	1,88	0,09
Amerykański o nieznanym nazwie	1,19	0,07	1,18	0,07	1,18	0,05
Escarbo	0,81	0,08	0,83	0,05	0,86	0,10
K-26	1,78	0,06	1,78	0,06	0,70	0,04
MK-2	1,74	0,15	1,74	0,05	1,65	0,09
MK-3	1,17	0,11	1,19	0,08	1,16	0,07

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Wyniki na zdolność wymienną kationitów, uzyskane metodą fotometrii płomieniowej nie odbiegają od osiągniętych innymi metodami. Rozrzut oznaczeń uzyskanych za pomocą fotometru płomieniowego jest nieznacznie większy (0,09) w porównaniu z metodami miareczkowymi (0,06 i 0,07). (Liczby te są wartościami średnimi z wielkości rozrzutów dla poszczególnych kationitów). Wynika stąd konieczność robienia większej ilości pomiarów. Jednak powtórzenie wyniku metodą płomieniową wymaga kilkunastu sekund a wykonanie powtórnego oznaczenia miareczkowego znacznie więcej czasu. Stwierdzono, że na jedno oznaczenie stężenia elektrolitu w siedmiu eluatach za pomocą fotometru płomieniowego zużywa się nie więcej czasu niż 1 godz. Wlicza się w to również czas potrzebny na rozcieńczenie próbek. Natomiast takie samo oznaczenie za pomocą metod miareczkowych pochłania minimum 3 godz. czasu.

Dzięki zastosowaniu urządzenia samoczynnie dozującego ciecz na kolumnę obecność eksperymentatora w czasie sorpcji i regeneracji nie jest konieczna. Procesy te zabierają jak wiadomo najwięcej czasu. Metoda fotometrii płomieniowej w połączeniu z urządzeniem automatycznie niosącym ciecz na kolumnę wydaje się być szczególnie cenna w przemyśle, gdzie zachodzi potrzeba wykonywania seryjnych oznaczeń zdol-

ności wymiennych jonitów. Należy podkreślić, że metodą tą można oznaczać zdolność wymienną kationitów, stosowanych do wymiany w formie wodorowej, która, jak wiadomo, jest najczęściej wykorzystywana w praktyce laboratoryjnej. Metoda wersenianowa natomiast daje dobre wyniki wówczas, jeśli wyciek z kolumny ma odczyn obojętny. W przeciwnym wypadku zmiana barwy stosowanego tu wskaźnika (czerń eriochromowa T) nie jest ostra, mimo że do miareczkowanej próbki dodaje się buforu amonowego. Metoda wersenianowa nadaje się zatem najlepiej do oznaczania zdolności wymiennej kationitów, które w procesie sorpcji znajdują się w formie sodowej. Metodę fotometrii płomieniowej można stosować również i w tym przypadku. Trzeba tylko we wzorcach na potas lub wapń uwzględnić stężenie sodu.

P I Ś M I E N N I C T W O

1. Fisher S., Kunin R.: Routine Exchange Capacity Determinations of Ion Exchange Resins, *Anal. Chem.*, **27**, 1191—1193, 1955.
2. Gąsior E., Pietrusiewicz M., Kowalska H. Opieńska-Blauth J.: Zastosowanie węgla sulfonowanego Escarbo oraz syntetycznych żywic jonowymiennych do odsalania płynów biologicznych, *Acta Biochim. Pol.* **5**, 333—341, 1958.
3. Hoppe-Seyler-Thierfelder: *Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse, Erster Teil*, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1953, 129—131.
4. Jurkiewicz J.: *Prace Badawcze Głównego Instytutu Górnictwa*, Kom. nr 75, 1950.
5. Kin Z.: Badania własności Ligninitu-kationitu otrzymanego z ługów poczulozowych. *Przem. Chem.*, **9**, 231—236, 1953.
6. Krzeczowska I., Iskierko J., Szczepaniak St.: Badania nad zawartością azotu aminowego i jonów potasu w przesączach hodowli Brazylijskiego Szczepu BCG Morceau hodowanego na syntetycznym podłożu Sautona, *Med. Dośw. i Mikrob.* **4**, 359—367, 1957.
7. Krzeczowska I., Szczepaniak St., Iskierko J.: Porównawcze badanie niektórych peptonów zagranicznych i krajowych, *Med. Dośw. i Mikrob.*, **4**, 413—419, 1959.
8. Kunin R., Meyers J. R.: *Ion Exchange Resins*, New York 1950.
9. Łada Z., Minczewski J.: Szybka metoda oznaczania twardości wody wersenianem dwusodowym, *Przem. Chem.*, **8**, 35—39, 1952.
10. Moore S., Spackman D. H., Stein W. H.: *Chromatography of Amino Acids on Sulfonated Polystyrene Resins*, *Anal. Chem.*, **30**, 1185—1190, 1958.
11. Nowakowski W.: Kontrolne badania jonitów w przemyśle. I. Prosta metoda oznaczania zdolności wymiennej kationitów stosowanych do zmiękczenia wody, *Przem. Chem.* **8**, 300—305, 1952.
12. Rabek T. I., Malczewski J., Tańska H.: Syntetyczne wymiennicze jonowe, *Przem. Chem.*, **37**, 596—598, 1958.

13. Samsonow G. W., Ponomariowa R. B.: Sorbcja białek jonoobmiennymi smołami, *Biochim.* 24, 63—66, 1959.
14. Samuelson O.: Jonity w chemii analitycznej, P. W. N., Warszawa 1958, 35—36.
15. Tatur H., Nowakowski W.: Jonity. Teoria i zastosowanie w przemyśle, P. W. T., Warszawa 1955, 94—98.

РЕЗЮМЕ

Автором описан метод определения обменной емкости катионитов с помощью пламенного фотометра. Полученные указанным методом результаты сравнивались с результатами, полученными методами алкалиметрического и версенного титрования. Отмечается большое сходство результатов. Фотометрический метод требует гораздо меньше времени, чем методы до сих пор применяемые. Кроме того автором описывается прибор собственной конструкции, обеспечивающий автоматическое нанесение жидкости на колонку.

SUMMARY

The author describes a method of determining the exchange capacity of cationites by means of the flame photometer. The results obtained by this method were compared with those of the alkalimetric and versenate titration methods. The comparison revealed a high degree of compatibility of the results. The flame method is much less time-consuming than the methods used so far. An apparatus of the author's invention is described, which assures an automatic transport of the liquid to the column.

