

УДК 543.544.543.544.4

Р. Д. ГАЙБАКЯН

ПРЕПАРАТИВНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

3. Факторы, влияющие на разделение и выделение рения, молибдена, ванадия и вольфрама

Изучена степень влияния различных факторов, в том числе длины пробега подвижной фазы на ширину зоны ионов Re, Mo, V, W и толщину слоя, на разделяемые их количества и модификации носителя, на компактности зон и размеры частиц зерен неподвижной фазы оксида алюминия, на пройденный путь ионов и продолжительность опыта. Предложены новые варианты разделения ионов.

Литературные данные по применению препаративного варианта тонкослойной хроматографии (ПТСХ) для разделения и выделения неорганических ионов на сегодня нам неизвестны. Имеются лишь работы [1,2], в которых были показаны возможности разделения и выделения препаративных количеств ионов редких элементов на утолщенных слоях оксида алюминия, а также [3], где дано теоретическое описание процесса ТСХ в утолщенном слое. В данном же сообщении изучаются степени влияния различных факторов на условия и полноту разделения и выделения рения, молибдена, ванадия и вольфрама.

В качестве носителя был использован порошок оксида алюминия "для хроматографии". Использованы и стандартные растворы рения, молибдена, ванадия и вольфрама, содержащие ионы указанных элементов как отдельных, так и их смесей в различных сочетаниях (от микрограмм до десятков миллиграмм). Применяли стеклянные отшлифованные с одной стороны пластинки размерами 12×20 см. Для нанесения на нее незакрепленного слоя определенной толщины были приготовлены металлические приспособления типа валика Штала. В качестве подвижной фазы (ПФ) использованы растворы кислого, нейтрального и основного характера, составы которых приведены в таблицах нашей предыдущей работы [1].

Методика. Растворы, содержащие смесь элементов, наносили с помощью микробюретки на утолщенный незакрепленный слой оксида алюминия по всей длине стартовой линии. Объем раствора и количество элементов зависят от толщины слоя. Слой с помощью фильтровальной бумаги погружали в кристаллизатор, содержащий 50 мл ПФ, под углом 30°. При перемещении потока ПФ по восходящей линии на расстояние 10 см от старта (за 5-7 минут) пластинку извлекали из камеры и для контроля возможности отделения рения от других элементов после частичной сушки слоя в комнатных условиях проявляли хроматограмму. Отмечали контуры окрашенных зон.

Исследовано влияние длины миграции ПФ на расширение зоны ионов, нанесенных на пластинки с разными длинами слоя носителя: 5,10 и 15 см. Установлено, что длина пробега ПФ (ПФ – дистиллированная вода) практически не влияет на величины R_f , R_e , однако при этом значительно увеличивается ширина зон вследствие поперечной диффузии (табл.1). Для массовых анализов предпочтительна длина пробега ПФ длиной в 10 см, так как при большем пробеге время анализа намного увеличивается, а для экспрессных анализов лучшей является длина пробега – в 5 см, если разделение зон количественно, т.е. зоны не перекрываются.

Таблица 1

Зависимость условий разделения Re и Mo от длины пробега
(ПФ – дистиллированная вода, толщина слоя 2,5 мм)

№	Длина пробега ПФ, см	Разделенные количества элементов, мг	Расположение границ зон, см	Продолжительность опыта, мин
1	5,0	Re и Mo по 10	Re-4-5; Mo-0-3	3
2	10,0	Re и Mo по 10	Re-7,6-10; Mo-1-5	5
3	15,0	Re и Mo по 10	Re-12,5-15; Mo-2-9	22

Для исследования влияния толщины слоя на разделенные количества ионов приготовлены слои Al_2O_3 толщиной 1,0; 2,5; 5,0 и 7,5 мм, а в качестве ПФ применяли 0,05 М раствора Na_2CO_3 . Установлено, что с увеличением толщины слоев Al_2O_3 уменьшается площадь зон ионов V и W вследствие их глубинной диффузии, а разделенные количества ионов и продолжительность процесса, наоборот, – увеличиваются (табл.2).

Таблица 2

Зависимость разделенных количеств Re, Mo, V и W от толщины слоя Al_2O_3 (ПФ – 0,05 М Na_2CO_3 , толщина слоя 2,5 мм)

№	Толщина слоя, мм	Разделенные элементы и их количество	Расположение границ зон, см	Продолжительность опыта, мин
1	1,0	по 1 мг Re, Mo и W	W-1-1,5; V-0,5; Re-8,5-10; Mo-2-3	7
2	2,5	по 2,5 мг Re, Mo, V и W	Re-9,5-10; Mo-2-3,5; W-2-2,8; V-0,5	9
3	5,0	по 3 мг Re, Mo, V и W	Re-6-7; Mo-2-3,5; W-1-2,0; V-0,5	14
4	7,5	по 4 мг Re, Mo, V и W	Re-5,5-7; Mo-2-3,5; W-1-1,5; V-0,5	26

Оптимальная толщина слоя зависит от цели и поставленной за-

дачи, а также от условий размывания зоны веществ в относительно толстом слое. Для аналитических целей, например, для разделения и выделения отдельных форм сосуществования ионов одного и того же элемента оптимальным является слой 0,25 мм, а для препаративного получения драгоценных металлов или их соединений удобно применять более толстые слои (>7,5 мм) на больших по размерам пластинках.

Для исследования влияния способа обработки носителя, т.е. влияния модифицирования оксида алюминия были испытаны слои, предварительно обработанные растворами 4,0 М HNO₃, 15 М CH₃COOH, 4,0 М NaOH, 0,5 М NaOH. После обработки названными растворами оксид алюминия промывали водой до слабокислой или слабосредней реакции водной вытяжки.

Полученные результаты (табл.3) показывают, что кислотная обработка (HNO₃, CH₃COOH) оксида алюминия мало отличается от необработанного, в основном это характеризуется частичным перемещением зон ионов со стартовой линии. Обработка 4,0 М NaOH вызвала образование сильно диффузных зон. Для практики интерес представляет обработка оксида алюминия 0,5 М NaOH, при которой ионы V располагаются в середине хроматограммы, а W – на расстоянии 0,5 см от стартовой линии.

Таблица 3

Зависимость условий разделения V и W от способа обработки Al₂O₃

(ПФ = 4,0 М HClO₄, толщина слоя 2,5 мм)

№	Способ обработки Al ₂ O ₃ растворами	Разделенные элементы и их количества	Расположение границ зон, см	Продолжительность опыта, мин
1	4,0 М HNO ₃	по 1 мг V и W	V-9-10; W-0,5	12
2	15,0 М CH ₃ COOH	по 1 мг V и W	V-8,5-9,5; W-0,5	13
3	4,0 М NaOH	по 1 мг V и W	V-0-9; W-0-9;	4
4	0,5 М NaOH	по 1 мг V и W	V-4-6; W-0,5;	18
5	не обработанный	по 1 мг V и W	V-9,5-10; W-0	16

При использовании в качестве ПФ 4,0 М HClO₄ выяснилось, что с увеличением размера частиц зерен оксида алюминия увеличивается пройденный путь ионов, а продолжительность опыта уменьшается.

Как видно из данных табл.4, более эффективно для полного разделения названных ионов применение оксида алюминия, размеры час-

Таблица 4

Зависимость расположения зон Re(VII), Mo(VI), V(V) и W(VI) от фракционного состава Al₂O₃ (ПФ - 4,0 М HClO₄, толщина слоя 2,5 мм)

№	Размеры частиц, мм	Продолжительность опыта, мин	Расположение границ зерен, см			
			V	Re	Mo	W
1	0,032-0,063	16	3,0-7,0	3,0-7,5	0-5,5	0
2	0,063-0,125	9	4,0-7,5	3,5-8,0	0-6,0	0
3	0,125-0,150	7	7,0-9,5	3,5-8,3	0-6,5	0-0,5
4	0,160-0,250	8	6,0-8,5	3,5-8,5	0-6,5	0-0,5

туди которого соответствуют 0,125-0,150 мм.

Таким образом изучена степень влияния различных факторов: длины пробега ПФ — на ширину зоны ионов; толщины слоя — на разделяемость их количества; модификации носителя — на компактности зон; размеров частиц зерен неподвижной фазы (НФ) оксида алюминия — на пройденный путь ионов и продолжительность опыта. Эти данные необходимы для оптимизации условий разделения редких элементов на утолщенных слоях сорбентов при конкретных их сочетаниях и количественных соотношениях. Предложены новые варианты разделения ионов.

Кафедра аналитической химии

Поступила 4.09.1989

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гайбакян Д.С., Харито Э.Б., Гайбакян Р.Д. Препаративная тонкослойная хроматография элементов. I.Разделение и выделение рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Теория и практика сорб. процессов. — Межвуз. сб. науч. тр. Воронеж, Изд-во ЕГУ, 1991, вып.21, с.101-106.
2. Гайбакян Д.С., Ружило Ян.К., Гайбакян Р.Д. Препаративная тонкослойно-хроматографическое разделение некоторых редких элементов на незакрепленном слое оксида алюминия. XII. — Seminarium Naukowe Chromatogr. Metody Badania Katowice (Polzka), 1988, p.6-7.
3. Гайбакян Д.С., Венецианов Е.В., Гайбакян Р.Д. Препаративная тонкослойная хроматография элементов. 2. Теоретическое описание процесса ТСХ в утолщенном слое. — Уч. зап. ЕГУ, 1988, №2, с.94-99.

Ռ. Դ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

ՏԱՐԻՐԻ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ՆՐԲԱՇԵՐՏ ԶՐՈՎԱՏՈՂՈՒՄՆԻԱՆ

3. Ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի բաժանման և անջատման վրա ազդող գործոնների մասին

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի իոնների պրեպարատիվ քանակների բաժանման և անջատման վրա մի քանի գործոնների ազդեցության չափը՝ այդ թվում շարժում ֆազի անցած տարածության ազդեցությունը իոնների մարզի լայնքի վրա, շերտի հաստության ազդեցությունը իոնների բաժանվող քանակների վրա, կրողի մշակման (ձևափոխման) ազդեցությունը մարզերի ցրվածության վրա, ինչպես նաև սորբենտի հատիկների չափերի ազդեցությունը իոնների անցած ճանապարհի երկարության և փորձի տևողության վրա: Այս տվյալները անհրաժեշտ են հազվագյուտ տարրերի պրեպարատիվ քանակների բաժանման պայմանների օպտիմացման համար այլումինի օքսիդի հաստ շերտերի վրա փորձի որոշակի պայմաններում:

PREPARATIVE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF ELEMENTS.

3. On the factors which affect the separation of Re,
Mo, V and W

SUMMARY

The influence of some factors on the preparative quantitative separation of Re, Mo, V and W has been studied.

Among those factors are: the distance of the mobile phase from the start line on the surface of the spots, the thickness of the layer on the quantities of the separable ions, the sizes of the seeds of the sorbent on the rate of the chromatographic process.

Those data are indispensable for the optimization of the quantitative separation of Re, Mo, V and W on thickened layers of Al_2O_3 .