



### Экспериментальная часть

Растворы ионов Se (IV), Te (IV), приготовленные из  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ , а Au (III) из  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  путем растворения в 0,1 н соляной кислоте, содержали по 2 мкг/мл элементов селена, теллура и золота.

*Подвижные фазы и электролиты*—водные растворы уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот и их натриевых солей.

*Носитель*. Бумага для хроматографии и электрофореза марки «С» производства Ленинградской бумажной фабрики им. Володарского. Размер листов бумаги  $12 \times 35$  см. Для электрохроматографии применяли бумагу размером  $8 \times 24$  см, а для высоковольтной электрохроматографии (1000 в)— $10 \times 46$  см.

*Проявитель*—10% раствор  $\text{SnCl}_2$  в 3 н соляной кислоте.

*Приборы*. Камера для нисходящей хроматографии на бумаге. Электрофоретическая обычная схема и прибор ЭФПБ-1 для высоковольтного электрофореза.

Методика хроматографии и электрохроматографии на бумаге приведена в [2—5].

### Результаты экспериментов и их обсуждение

*Хроматография на бумаге*. Данные зависимости  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации подвижной фазы (табл. 1, рис.) показывают, что ионы Se (IV) независимо от природы применяемой подвижной фазы и ее концентрации перемещаются почти с фронтом, их  $R_f > 0,90$ . Большая подвижность указанных ионов объясняется тем, что в применяемых растворах они заряжены отрицательно и плохо поглощаются бумагой, обладающей катионообменным характером слабокислотного типа. Ионы же Te (IV) и Au (III), хорошо сорбируемые на бумаге, количественно отделяются от ионов Se (IV) в широких интервалах концентраций в вышеупомянутых подвижных фазах.

С повышением концентрации кислоты в ряду  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  диффузионная зона ионов Te (IV) сокращается и в трихлоруксусной кислоте с концентрацией выше 0,01 М приобретает компактную круглую форму (рис.). В растворах же солей уксуснокислого и монохлоруксуснокислого натрия зоны ионов имеют диффузионный характер. Такое поведение ионов Te (IV) на бумаге объясняется высокой сорбцией и катионным характером в указанных растворах.

Бумажнохроматографическое поведение ионов Au (III) похоже на поведение ионов Te (IV). Почти во всех случаях зоны его ионов на бумаге имеют диффузионный характер, что объясняется гидролизом, а затем восстановлением их на бумаге до металлического состояния.

О возможностях количественного разделения смесей отдельных пар ионов говорят данные табл. 2.

Таблица 1

Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации и природы подвижной фазы (метод хроматографии на бумаге)

Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	pH	$R_f$			Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	$K_f$		
			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)			Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH <sub>3</sub> COOH	0,0001	4,20	0,97	0,11—0,48	0—0,41	CH <sub>3</sub> COONa	0,0001	0,96	0—0,56	0—0,51
	0,001	3,95	0,95	0—0,47	0—0,39		0,001	0,96	0—0,60	0—0,63
	0,01	3,85	0,92	0,11—0,48	0—0,44		0,01	0,96	0—0,56	0—0,42
	0,05	2,95	0,92	0,04—0,53	0—0,46		0,05	0,95	0—0,50	0—0,45
	0,10	2,75	0,95	0,03—0,49	0—0,40		0,10	0,94	0—0,50	0—0,49
	0,25	2,45	0,91	0,15—0,51	0—0,59		0,25	0,90	0—0,50	0—0,45
CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,0001	3,50	0,98	0,01—0,55	0,01—0,55	CH <sub>2</sub> ClCOONa	0,0001	0,94	0,06—0,43	0—0,26
	0,001	2,95	0,95	0,03—0,56	0,03—0,57		0,001	0,96	0,07—0,49	0—0,20
	0,01	2,40	0,96	0,23—0,61	0,02—0,56		0,01	0,96	0,08—0,48	0—0,22
	0,05	1,95	0,95	0,66	0—0,63		0,05	0,95	0,06—0,49	0—0,21
	0,10	1,95	0,95	0,72	0—0,74		0,10	0,94	0,02—0,46	0—0,21
	0,25	1,50	0,94	0,82	0—0,79		0,25	0,94	0,12—0,54	0—0,18
							0,50	0,94	0,12—0,61	0—0,22
					2,00	0,98	0,63—0,88	0—0,27		

*Электрохроматография на бумаге.* Ионы Se (IV) вследствие плохой сорбции на бумаге в большинстве апробированных электролитов быстрее остальных ионов продвигаются в электрофоретическом поле (табл. 3)

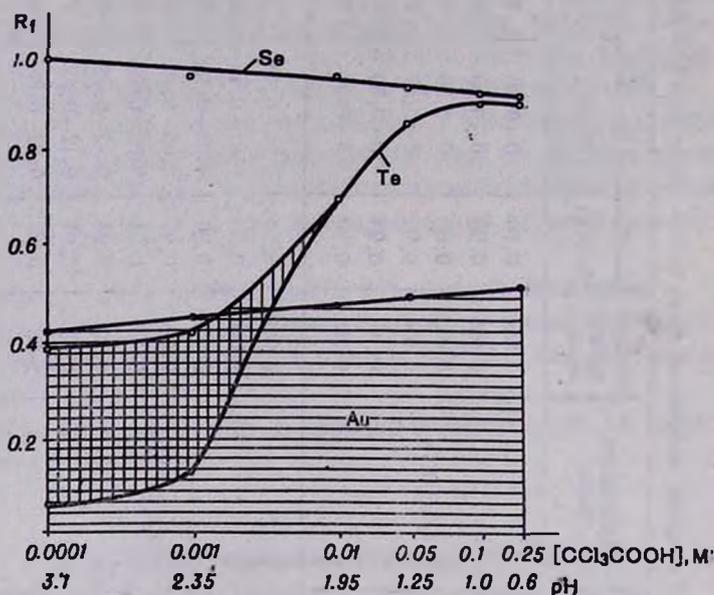


Рис. 2. Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации раствора трихлоруксусной кислоты.

При низкой концентрации этих растворов можно селективно разделить ионы Se (IV) от Te (IV) и Au (III).

Таблица 2  
Разделение ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом хроматографии на бумаге

Подвижная фаза	Концентрация, моль/л	Разделяемые пары элементов	Степень разделения, S [6]	$\Delta R_f \cdot 100$
$\text{CH}_2\text{ClCOONa}$	2,0	Te/Se	17,5	24
		Au/Se	135,0	71
		Au/Te	7,7	47
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	0,01	Te/Se	7,3	25
		Au/Se	19,5	47
		Au/Te	26,6	23
	0,05	Te/Se	2,3	7
		Au/Se	13,5	44
		Au/Te	6,0	37

Таблица 3

Зависимость пройденного пути ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации растворов уксусной, монохлоруксусной кислот и их солей (метод электрохроматографии на бумаге)

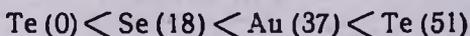
Электролит	Концентрация, моль/л	Пройденный путь ионов, мм		
		Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH <sub>3</sub> COOH	0,0001	35	-(0-18)	0-48
	0,001	31	-(0-15)	0-45
	0,01	35	-(0-33)	0-33
	0,05	52	-(0-23)	0-35
	0,10	50	-(0-30)	0-33
	0,25	65	-(0-27)	0-42
	1,30	18	0; 51	37
CH <sub>2</sub> ClCOOH	0,0001	72	-(0-29)	0-56
	0,001	66	-(0-35)	0-57
	0,01	27	-(0-57)	0-61
	0,05	20	-40	0-34
	0,10	21	-46	0-50
	0,25	14	-31	0-46
CH <sub>3</sub> COONa	0,0001	80	-(0-16)	0-61
	0,001	100	0	0-61
	0,01	86	0	0-73
	0,05	70	0	0-46
	0,10	35	0	0-31
	0,25	18	0	0-19
CH <sub>2</sub> ClCOONa	0,0001	66	-(0-7)	0-17
	0,001	62	0	0-37
	0,01	54	0	0-39
	0,05	50	0	0-31
	0,10	52	0	0-18
	0,25	57	0	0-20

Примечание: знаком минус обозначаются случаи, когда ионы перемещаются к катоду.

В растворах же трихлоруксусной кислоты подвижность ионов Se (IV) наименьшая (табл. 4).

Ионы Au (III) в апробированных электролитах всегда имеют отрицательный заряд, а зона их имеет диффузионный характер, начиная со стартовой линии (табл. 3 и 4). Ионы же Te (IV) в растворах этих электролитов в основном мигрируют к катоду или же, не обладая зарядом, остаются на месте нанесения.

Интересно отметить, что в 1,3 М растворах уксусной кислоты (рН 2) ионы Te (IV) находятся в двух различных состояниях, одно из которых, не имея заряда, остается на месте нанесения, а другое продвигается к аноду и может быть использовано для количественного разделения всех трех ионов. В анодном поле ионы располагаются в ряд



(в скобках дается пройденный путь ионов, мм).

Таблица 4  
Зависимость пройденного пути ионов Se (IV),  
Te (IV) и Au (III) от концентрации раствора  
трихлоруксусной кислоты  
(метод электрохроматографии на бумаге)

(CCl <sub>3</sub> COOH), моль/л	Пройденный путь ионов, мм		
	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
0,0001	34	—( 0—15)	0—21
0,001	0	—(14—45)	0—44
0,01	0	—(22—53)	0—42
0,05	0	—23	0—23
0,10	0	—14	0—22
0,25	7	0	0—17

Таблица 5  
Подвижность ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом электрохроматографии  
на бумаге

Электролит	Концентрация, моль/л	Пройден- ный путь H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мм	R <sub>f</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Подвижность ионов, $\frac{\text{мм}^2}{\text{с} \cdot \text{мин}} \cdot 100$		
				Se (IV)	Te (IV)	Au (III)
CH <sub>3</sub> COOH	1,3	0	0,75	10,44	30,96	23,76
CCl <sub>3</sub> COOH	0,01	10	0,96	0	18,90	34,53
CCl <sub>3</sub> COOH	0,05	0	0,98	0	11,91	20,95

Примечание: Пройденный путь ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) приводится в табл. 3 и 4, а R<sub>f</sub> — на рис. и в табл. 1.

Не исключается возможность разделения смеси отдельных пар ионов. Как видно из данных табл. 3 и 4, в растворах натриевых солей уксусной и монохлоруксусной кислот в широком интервале концентраций ионы Se (IV) разделяются от ионов Te (IV) и Au (III). В растворах же 0,05—0,25 М монохлоруксусной и 0,001—0,1 М трихлоруксусной кислот осуществлено разделение ионов Te (IV) от ионов Se (IV) и Au (III).

**Определение подвижности ионов.** Подвижность является сложной функцией состава и размеров ионов, а также состава и состояния ионов растворов. По данным исследования поведения ионов при хроматографии и электрохроматографии на бумаге нами вычислены подвижность ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) при определенных составах и концентрациях подвижной фазы и электролита согласно формуле

$$u_0 = \frac{l_e/R_f - l'_e/R'_f}{\tau \cdot E} \cdot L$$

где  $\mu_0$  — подвижность иона, т. е. средняя скорость, которую приобретает любой ион данного вида по отношению к окружающим частицам, если на него действует электрическое поле напряженностью 1 в/см, в то время как окружающие частицы не испытывают действия каких-либо внешних сил [7];  $l_0$  и  $l'_0$  — наблюдаемые на опыте величины миграции исследуемого иона и недиссоциирующего вещества, перекиси водорода;  $R_1$  и  $R'_1$  — поправки на адсорбцию исследуемого иона и перекиси водорода;  $L$  — фактор извилистости, равный 0,7;  $\tau$  — время, мин.;  $E$  — градиент потенциала электрического поля, равный 2,66 в/мм.

В табл. 5 приводятся подвижности исследуемых ионов при наиболее оптимальных для разделения составах и концентрациях электролитов. Данные табл. 5 показывают, что в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по подвижности ионы располагаются в ряд:  $\text{Te (IV)} > \text{Au (III)} > \text{Se (IV)}$ , а в растворе  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  —  $\text{Au (III)} > \text{Te (IV)} > \text{Se (IV)}$ .

ՍԵԼԵՆԻ (IV), ՏԵԼՈՒՐԻ (IV) ԵՎ ՈՍԿՈՒ (III) ԻՈՆՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ  
ՔՐՈՄՄԱՍԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՔՐՈՄՄԱՍԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ  
ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ ԹՂԹԻ ՎՐԱ

Գ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ, Ռ. Տ. ԵՂԻԿՅԱՆ Ե Լ. Ֆ. ՄԽԻԲԱՐՅԱՆ

Քաղախաթթվի, մոնոքլորքաղախաթթվի, տրիքլորքաղախաթթվի և նրանց նատրիումական աղերի լուծույթներում ուսումնասիրված է սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոնների վարքը քրոմատագրաֆիական և էլեկտրաքրոմատագրաֆիական մեթոդներով թղթի վրա: Հաշված է հետազոտվող իոնների շարժանակությունը բաժանման համար համեմատաբար օպտիմալ լուծույթներում: Առաջարկված են մի քանի տարբերակներ սելենի (IV), տելուրի (IV) և ոսկու (III) իոնների միկրոգրամային քանակների բաժանման համար:

## SEPARATION OF SELENIUM (IV), TELLURIUM (IV) AND GOLD (III) BY PAPER CHROMATOGRAPHIC AND ELECTROCHROMATOGRAPHIC METHODS

D. S. GAIBAKIAN, R. T. YEGHIKIAN and L. F. MKHITARIAN

Studies on the behaviour of selenium(IV), tellurium(IV) and gold(III) have been carried out in presence of acetic, monochloroacetic and trichloroacetic acids and their sodium salts by methods of chromatography and electrochromatography on paper. Several methods have been proposed for separation of microgram amounts of Se(IV), Te(IV) and Au(III).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян. Молодой научный работник ЕГУ, № 2 (12), 129 (1970).
2. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян, Уч. зап. ЕГУ, Естеств. науки, № 1, 53 (1973).
3. Р. Т. Егикян, Д. С. Гайбалян, Арм. хим. ж., 26, 909 (1973).
4. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян, Арм. хим. ж., 27, 474 (1974).
5. Д. С. Гайбалян, Р. Т. Егикян, Арм. хим. ж., 25, 817 (1972).
6. Г. М. Варшал, В. А. Сычова, Л. С. Шулик, ЖАХ, 25, 2177 (1970).
7. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях, под ред. В. П. Шведова, Атомиздат, М., 1971.