

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.242

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ  
 ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ  
 Se (IV), Te (IV) и Au (III) НА КОЛОНКАХ  
 С ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Т. ЕГИҚЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 1976

Метод хроматографии на бумаге был использован для прогнозирования возможности разделения смесей некоторых органических веществ на целлюлозосодержащих колонках [1]. Такой подход для разделения Se, Te и Au в литературе отсутствует. Целью настоящей работы является изучение сорбционного поведения ионов селена (IV), теллура (IV) и золота (III) в растворах гидроокиси натрия и соляной кислоты методом хроматографии на тонком слое окиси алюминия для прогнозирования возможности их колоночного разделения.

Рис. 2, табл. 5, библиограф. ссылки 5.

Экспериментальная часть

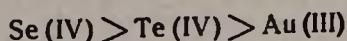
В настоящей работе использована окись алюминия для хроматографии (МРТУ 6—09—5296—68). Для улучшения скорости потока жидкости через колонку продажную окись алюминия просеивали через сито диаметром пор 200 *меш* и оставшуюся на сите фракцию тщательно отмывали от мелких частиц декантацией с водой до получения прозрачного раствора после взбалтывания и отстаивания в течение 15—20 сек.

Для приготовления 0,1M растворов HCl, содержащих по 1 *мг/мл* Se (IV), Te (IV) и Au (III), использовали соли  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и кислоту  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При исследовании сорбции в динамических условиях применяли колонки размером 1×10 *см*, наполненные окисью алюминия. Промывные растворы (скорость пропускания 1 *мл/мин*) собирали фракциями по 5 *мл*; в аликвотах определяли Se (IV), Te (IV) и Au (III) фотометрически [2, 3]. Методика ТСХ описана в [4].

Обсуждение результатов

Найденные методом ТСХ величины  $R_f$  Se (IV), Te (IV) и Au (III) представлены в табл. 1 и 2. Данные табл. 1 показывают, что при приме-

нении в качестве подвижной фазы растворов NaOH различной концентрации Au (III) остается на стартовой линии, а Se (IV) и Te (IV) в зависимости от концентрации щелочи мигрируют по слою различно. По убыванию величины  $R_f$  ионов наблюдается следующий ряд:



В солянокислых растворах (табл. 2) Se (IV) при всех изученных концентрациях HCl остается на месте нанесения, Te (IV) и Au (III) в зависимости от концентрации HCl продвигаются по слою различно. «Хвосты» зоны Te (IV) исчезают только в концентрированных растворах HCl.

*Таблица 1*

Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации NaOH в подвижной фазе методом ТСХ на окиси алюминия

| NaOH,<br>моль/л | $R_f$   |         |          |
|-----------------|---------|---------|----------|
|                 | Se (IV) | Te (IV) | Au (III) |
| 0,00            | 0       | 0       | 0        |
| 0,10            | 0       | 0       | 0        |
| 0,30            | 0,33    | 0,21    | 0        |
| 0,75            | 0,50    | 0,42    | 0        |
| 1,00            | 0,65    | 0,54    | 0        |
| 1,50            | 0,69    | 0,51    | 0        |
| 2,00            | 0,71    | 0,59    | 0        |
| 3,00            | 0,77    | 0,64    | 0        |
| 4,50            | 0,80    | 0,72    | 0        |
| 6,00            | 0,86    | 0,78    | 0        |

*Таблица 2*

Зависимость  $R_f$  ионов Se (IV), Te (IV) и Au (III) от концентрации HCl в подвижной фазе методом ТСХ на окиси алюминия

| HCl,<br>моль/л | $R_f$   |         |          |
|----------------|---------|---------|----------|
|                | Se (IV) | Te (IV) | Au (III) |
| 0,10           | 0       | 0       | 0        |
| 0,60           | 0       | 0       | 0; 0,60  |
| 1,50           | 0       | 0       | 0; 0,72  |
| 3,00           | 0       | 0—0,72  | 0; 0,78  |
| 4,50           | 0       | 0—0,42  | 0; 0,80  |
| 5,40           | 0       | 0—0,54  | 0; 0,90  |
| 6,00           | 0       | 0—0,76  | 0; 0,93  |
| 12,0           | 0—0,11  | 0,97    | 0,99     |

Таблица 3

Сорбция Se (VI), Te (IV) и Au (III) на колонках на окиси алюминия в зависимости от концентрации растворов NaOH

| NaOH,<br>моль/л | С о р б ц и я |             |             |
|-----------------|---------------|-------------|-------------|
|                 | Se (IV)       | Te (IV)     | Au (III)    |
| $10^{-5}$       | поглощается   | поглощается | поглощается |
| $10^{-3}$       | "             | "           | "           |
| $10^{-1}$       | вымывается    | вымывается  | "           |
| 3,00            | "             | "           | "           |
| 6,00            | "             | "           | "           |

Таблица 4

Сорбция Se (IV), Te (IV) и Au (III) на колонках на окиси алюминия в зависимости от концентрации растворов HCl

| HCl,<br>моль/л | С о р б ц и я |             |             |
|----------------|---------------|-------------|-------------|
|                | Se (IV)       | Te (IV)     | Au (III)    |
| 0,00           | поглощается   | поглощается | поглощается |
| 0,10           | "             | "           | вымывается  |
| 4,00           | "             | "           | "           |
| 5,00           | "             | вымывается  | "           |
| 12,00          | "             | "           | "           |

Результаты исследования сорбции Se (IV), Te (IV) и Au (III) на окиси алюминия из щелочных и солянокислых растворов в динамических условиях приведены в табл. 3 и 4. При содержании в растворах  $<0,1M$  NaOH (табл. 3) эти ионы поглощаются на окиси алюминия полностью. Вымывание Se (IV) и Te (IV) с колонки начинается при концентрации щелочи  $\geq 0,1M$ , между тем Au (III) вплоть до  $6M$  NaOH остается поглощенным. Полученная закономерность аналогична наблюдаемой при использовании метода ТСХ на окиси алюминия. Таким образом, для полного разделения Se (IV), Te (IV) и Au (III) методом ТСХ с использованием в качестве подвижной фазы щелочи необходимо предварительно промыть слой сорбента—окиси алюминия,  $0,1M$  раствором HCl. На колонке в аналогичных условиях картина другая (табл. 3). Причиной малой подвижности ионов золота в щелочной среде являются их гидролиз при низкой концентрации щелочи ( $\leq 0,5M$ ) и хорошая сорбция ауриатов на окиси алюминия при высоких концентрациях NaOH ( $\leq 6M$ ). Таким образом, хроматографическое поведение Au (III) на колонке и в тонком слое несколько отлично. Вероятнее всего, низкая его подвижность на тонком слое сорбента при использовании  $0,1M$  раствора HCl и полное вымывание с колонки являются следствием отсутствия предварительной обработки слоя сорбента на пластинке раствором HCl той же кон-



центрации и частичного изменения фракционного состава окиси алюминия. Такое предположение подтверждается тем, что после предварительного пропускания 0,1М раствора  $\text{HCl}$  через сорбент на пластинке, просушивания и при последующем хроматографировании  $R_f$  для  $\text{Au}$  (III) значительно возрастает.

Интересно отметить, что  $\text{Se}$  (IV) и  $\text{Te}$  (IV) в 0,1—6М щелочных растворах на тонком слое разделяются в отличие от колоночного способа (табл. 1). Это отличие в поведении рассматриваемых ионов еще раз указывает на большую разрешающую способность ТСХ по сравнению с колоночным вариантом.

В табл. 4 приведены данные по сорбции ионов в солянокислых средах динамическим способом. В этом случае ионы трех элементов можно отделить друг от друга. Так, если через колонку, наполненную окисью алюминия и предварительно промытую 0,1М раствором  $\text{HCl}$ , пропустить смесь  $\text{Se}$  (IV),  $\text{Te}$  (IV) и  $\text{Au}$  (III), то первые два поглощаются, а  $\text{Au}$  (III) вымывается. При промывании колонки 5—12М раствором  $\text{HCl}$   $\text{Te}$  (IV) десорбируется. Перед вымыванием  $\text{Se}$  (IV) 3М раствором  $\text{NaOH}$  через колонку следует пропустить дистиллированную воду до слабокислой реакции.

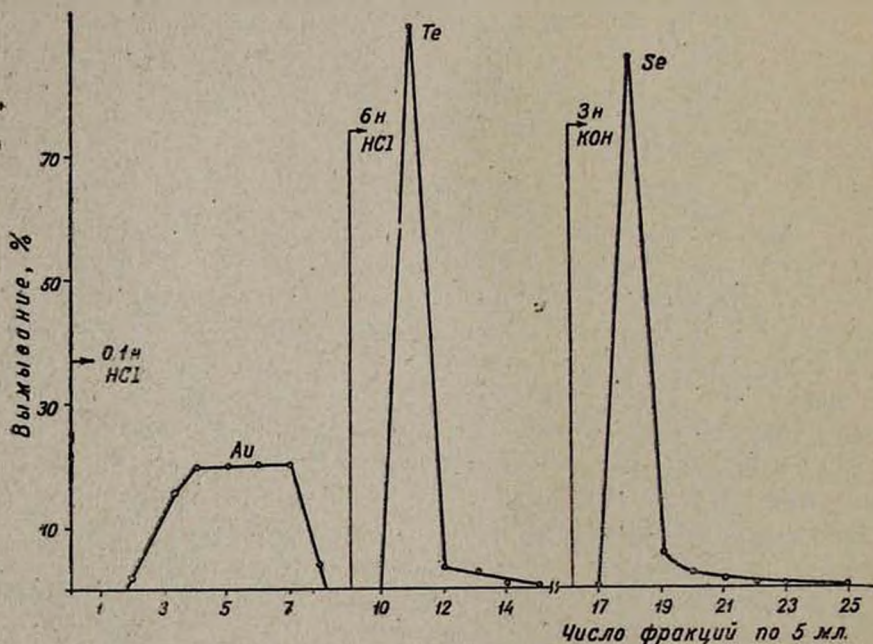


Рис. 1. Хроматограмма разделения селена (1 мг), теллура (1 мг) и золота (1 мг) на окиси алюминия.

На рис. 1 изображены условия и последовательное разделение колоночным вариантом  $\text{Se}$  (IV),  $\text{Te}$  (IV) и  $\text{Au}$  (III). Вымывание этих ионов с окиси алюминия лучше проводить со скоростью 1 мл/мин (рис. 2).

С целью выяснения возможности применения указанного приема для препаративного разделения нами была определена рабочая емкость окиси алюминия по Se (IV) и Te (IV) в 0,1M растворе HCl. Установлено, что 1 г воздушно-сухой окиси алюминия поглощает ~22 мг теллура и ~9 мг селена.

Проведенные исследования показывают, что тонкослойно-хроматографическое изучение поведения ионов может служить быстрым методом прогнозирования возможности разделения ионов в колонках.

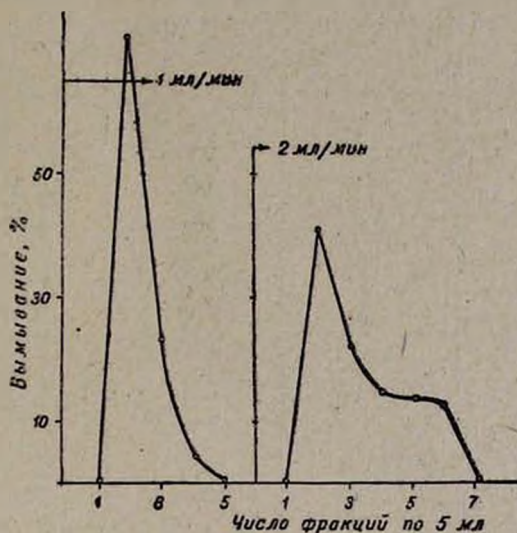


Рис. 2. Вымывание селена (1 мг) 6 M раствором гидроокиси натрия при скорости 1 и 2 мл/мин.

Предложенный метод разделения Se (IV), Te (IV) и Au (III) применен в анализе некоторых шламов производства серной кислоты на указанные элементы. 0,5 г шлама разлагали 50 мл царской водки на водяной бане. Раствор денитрировали 50 мл  $H_2SO_4$  (d 1,83). Смесь разбавляли 150 мл воды, добавляли 12—20 мл раствора HCl (d 1,18) и полученный раствор оставляли на водяной бане до полного растворения солей. Через сутки отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента», промывали 7—8 раз водой, подкисленной HCl (1 : 20). Промывные воды и фильтрат объединяли, добавляли 3 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  и 10 мл 20% раствора солянокислого гидразина и выдерживали при 70—80°. После завершения коагуляции осадок селена, теллура и золота отфильтровывали, промывали несколько раз подкисленной HCl водой (1 : 20) и растворяли в 30 мл HCl (d 1,18) в присутствии 7—10 капель  $HNO_3$  (d 1,37) при нагревании на водяной бане. Раствор переносили в 200 мл мерную колбу и доводили водой до метки. Концентрацию HCl в аликвотах полученного раствора доводили до 0,1M прибавлением раствора NaOH, после чего пропускали через колонку, предварительно промытую



0,1M раствором HCl, при этом Se (IV) и Te (IV) поглощались количественно, а Au (III) полностью вымывалось. При промывании колонки 50 мл 5M раствора HCl Te (IV) также полностью вымывался. Для элюирования Se (IV) колонку сначала промывали водой, а затем 50 мл 3M раствора NaOH.

Результаты разделения и определения селена, теллура и золота, обработанные статистически, приведены в табл. 5.

Таблица 5  
Определение Se, Te и Au в шлаках ( $n=5$ )

| Определяемый элемент | Найдено классическим методом [5], % | Найдено после хроматографического разделения, % | Стандартное отклонение, S |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------|
| Se                   | 15,02                               | 14,9                                            | 0,36                      |
| Te                   | 11,46                               | 11,5                                            | 0,19                      |
| Au                   | 0,88                                | 0,9                                             | 0,004                     |
| Se                   | 14,83                               | 14,9                                            | 0,20                      |
| Te                   | 11,48                               | 11,5                                            | 0,09                      |
| Au                   | 0,593                               | 0,6                                             | 0,005                     |
| Se                   | 7,28                                | 7,2                                             | 0,30                      |
| Te                   | 1,51                                | 1,5                                             | 0,03                      |
| Au                   | 0,075                               | 0,074                                           | 0,007                     |
| Se                   | 6,76                                | 6,8                                             | 0,27                      |
| Te                   | 2,24                                | 2,2                                             | 0,14                      |
| Au                   | 0,701                               | 0,704                                           | 0,004                     |
| Se                   | 4,78                                | 4,8                                             | 0,17                      |
| Te                   | 1,61                                | 1,7                                             | 0,08                      |
| Au                   | 0,115                               | 0,016                                           | 0,003                     |

ՆՐԱՎԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ  
Se (IV), Te (IV) եւ Au (III) ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ  
ԿԱՆԽԱՏԵՍՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Ռ. Տ. ԵԴԻԿՅԱՆ

Նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է սելեն (IV), տելուր (IV) և ոսկի (III) իոնների  $R_f$  մեծությունների կախվածությունը նատրիումի հիդրօքսիդի և աղաթթվի լուծույթների կոնցենտրացիաներից, որոնք հանդես են գալիս որպես շարժում ֆազեր ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա: Ելնելով այդ տվյալներից կանխատեսվում է փորձի նույն պայմաններում հիշատակված իոնների բաժանման հնարավորությունը աշտարակներում: Հաստատված է, որ 1 գ օդաչոր ալյումինիումի օքսիդը կլանում է  $\approx 22$  մգ տելուր և  $\approx 9$  մգ սելեն: Առաջարկված բաժանման մեթոդը օգտագործված է ծծմբական թթվի արտադրության մի քանի խարուկների անալիզում:

THE USE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY IN PREDICTING  
THE POSSIBILITY OF Se (IV), Te (IV) AND Au (III) SEPARATION  
ON ALUMINUM OXIDE COLUMNS

D. S. GAYBAKIAN and R. T. EGHKIAN

The dependence of the  $R_f$  values of Se(IV), Te(IV) and Au(III) ions upon the concentrations of sodium hydroxide and hydrochloric acid has been investigated, the latter serving as the moving phases on the aluminum oxide layer, by the method of thin-layer chromatography. It has been found that 1 g of air-dried aluminum oxide absorbs 22 mg of Te and 9 mg of Se. The proposed method has been used in the analysis of some residues in sulphuric acid production.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Brenner, A. Vetterli, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 937 (1957).
2. В. К. Земель, *Зав. лаб.*, **5**, 1433 (1936).
3. Ф. Бимиш, *Аналитическая химия благородных металлов*, Изд. «Мир», М., ч. 2, 1969, стр. 277.
4. Д. С. Гайбакян, М. М. Агулян, *Арм. хим. ж.*, **20**, 696 (1967).
5. Анализ минерального сырья, Под ред. Ю. Н. Клипович и Ю. В. Морачевского, Изд. химической литературы, Л., 1959, стр. 846.