

## ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1988

Описано использование ряда цеолитов Грузинской ССР в качестве сорбентов-носителей для тонкослойной хроматографии. Показано, что они могут быть успешно применены для разделения трех- и четырехкомпонентных смесей рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Подвижность ионов существенно зависит от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в исследованных цеолитах, состояния ионов и состава подвижной фазы.

Сделано предположение, что механизмы разделения ионов носят, в основном, адсорбционно-осадочный и, отчасти, ионообменный характер.

Табл. 5, библиографических ссылок 7.

В настоящее время цеолиты нашли широкое применение в колонной хроматографии как сорбенты, ионообменники [1—3] и как носители в газовой и газожидкостной хроматографии [1, 4]. Однако их применение в качестве неподвижных фаз в тонкослойной хроматографии (ТСХ) крайне ограничено и описано лишь в последние годы. Цеолитовые слои были использованы для разделения органических красителей [5], а также некоторых неорганических соединений [6, 7].

Для нахождения новых возможностей разделения микроколичеств Re (VII), Mo (VI), W (VI) и V (V) нами были использованы закрепленные тонкие слои различных цеолитов с применением в качестве подвижных фаз (ПФ) некоторых водно-органических смесей растворителей. Некоторые характеристики использованных в работе цеолитов приведены в табл. 1.

### Экспериментальная часть

Для приготовления закрепленных слоев в качестве связующего использовали гипс или крахмал. Суспензию получали добавлением воды к смеси 1 г цеолита и 75 мг гипса или крахмала. Для получения тонких слоев суспензию наносили на стеклянные пластинки размерами  $12 \times 20$  см, толщина слоя 0,25—0,50 мм. При указанном соотношении цеолита и связующего получаются более гладкие слои, ПФ поднимается по ним с достаточной скоростью и равномерно, пятна ионов получаются компактными. При меньших количествах связующего слои при высушивании растрескиваются, ПФ перемещается по пластинке медленнее. Замена гипса на крахмал не улучшает свойств пластинок.

Таблица I

Химический состав и некоторые другие характеристики использованных цеолитов

Образец цеолита	Химический состав	Тип цеолита	Сингония кристаллов	Параметры решетки, Å	Содержание воды, %	Размер, Å
№ 562	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,98\text{SiO}_2$	A	кубическая	12,32	15,2	4
№ 122	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,48\text{SiO}_2$	X	кубическая	24,60	17,0	9
№ 41	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,0\text{SiO}_2$	M	ромбическая	18,13	13,3	4
№ 136	$0,50\text{CaO} \cdot 0,43\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,10\text{SiO}_2$	E				
№ 478	$0,60\text{CaO} \cdot 0,33\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,96\text{SiO}_2$	A	кубическая	12,27	15,4	5
№ 235	$0,55\text{CaO} \cdot 0,42\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,45\text{SiO}_2$	X				8

Для обеспечения движения фронта ПФ проводили активацию слоев при 50—200° в течение 30—120 мин. Необходимая скорость движения ПФ обеспечивается при высушивании закрепленных слоев при 200° в течение 60 мин, при этом слои не растрескиваются. Следует отметить, что изменение количества связующего и условий активации приводит к изменению скорости движения ПФ и, в конечном итоге, оказывает влияние на воспроизводимость получаемых данных, однако не оказывает какого-либо существенного влияния на значения  $R_f$  исследуемых ионов.

#### Методика исследования

На стартовой линии закрепленных слоев цеолитов микрошприцем наносили 1,0—2,0 мкл стандартных растворов, содержащих 1—2 мкг исследуемых ионов. После перемещения ПФ на 10,0 см от стартовой линии пластинки извлекали из хроматографической камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая насыщенным раствором хлорида олова (II) в концентрированной соляной кислоте, а затем 50% водным раствором роданида аммония, при этом зоны ионов на хроматограммах окрашиваются: рений—в оранжевый, молибден—в розовый, ванадий—в желтый и вольфрам—в желто-зеленый цвета.

Стандартные растворы изученных элементов готовили растворением соответствующих навесок перекристаллизованных аммониевых или натриевых солей квалификации «ч.д.а.», концентрация 1—2 мг/мл элемента.

#### Полученные результаты

Значения  $R_f$  в зависимости от состава водно-органических ПФ приведены в табл. 2—4.

При использовании в качестве сорбента-носителя цеолита CaE (обр. № 136) было замечено, что в чистом ацетоне из исследуемых ионов на пластинке перемещается только Re. При постепенном добавлении воды в ПФ от линии старта начинают перемещаться также

Mo и V, тогда как W остается на месте нанесения. Таким образом, водно-ацетоновые растворы пригодны для разделения на этом цеолите трехкомпонентных смесей  $\text{ReO}_4^- > \text{VO}_3^- > \text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-} > \text{VO}_3^- > \text{WO}_4^{2-}$ , т. к. зоны Re и Mo перекрываются. Знаком  $>$  показано соотношение между значениями  $R_i$  ионов. Наиболее эффективное разделение наблюдается при использовании смеси ацетон-вода, 45:55 (табл. 2).

В отличие от цеолита CaE на цеолите CaX (обр. № 235) перемещение Mo и V начинается при соотношении ацетон:вода, 50:50. Наиболее эффективное разделение также наблюдается в смеси ацетон-вода, 45:55, при этом следует подчеркнуть, что на данном цеолите разделяются все четыре элемента, т. к.  $R_i(\text{Re}) = 0,92$ ;  $R_i(\text{Mo}) = 0,22-0,58$ ;  $R_i(\text{V}) = 0,05$ ;  $R_i(\text{W}) = 0$  (табл. 2).

На тонких слоях цеолита CaA (обр. № 478) перемещение Mo и V наблюдается также по достижении соотношения ацетон:вода, 50:50. На этом цеолите возможно разделение трехкомпонентных смесей  $\text{ReO}_4^- > \text{VO}_3^- > \text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-} > \text{VO}_3^- > \text{WO}_4^{2-}$ , т. к. и в этом случае зоны Re и Mo перекрываются (табл. 3).

Иная картина наблюдается на цеолитах NaM (обр. № 41) и NaX (обр. № 122). Если в чистом ацетоне перемещается лишь Re, то в смеси ацетон-вода, 75:25 наблюдается также перемещение Mo, а в смеси 50:50 начинает перемещаться также и W, в то время как V остается на месте нанесения. Хорошая картина разделения наблюдается на тонких слоях цеолита NaM в смеси ацетон-вода, 15:85, что позволяет провести разделение всех четырех элементов (табл. 3, 4).

На цеолите NaA (обр. № 562) в чистом ацетоне также перемещается только Re, в смеси ацетон-вода, 25:75 наблюдается перемещение всех четырех элементов. На этом носителе возможно разделение смесей  $\text{ReO}_4^- > \text{MoO}_4^{2-} > \text{VO}_3^-$  и  $\text{ReO}_4^- > \text{WO}_4^{2-} > \text{VO}_3^-$ , т. к. в этом случае перекрываются зоны W и Mo (табл. 4).

Цеолит NaK (обр. № 162) может быть использован как сорбент-носитель для разделения исследуемых ионов только после удаления ионов железа (III), содержащихся в нем, т. к. для проявления ионов используются растворы роданида аммония, и при этом весь слой цеолита довольно интенсивно окрашивается, делая невозможным проявление хроматограмм.

На цеолите CaE (обр. № 136) изучено применение различных водно-органических ПФ (табл. 5). Оказалось, что смеси вода-этанол, вода-пропанол и вода-метанол, не имеют каких-либо преимуществ по сравнению со смесью вода-ацетон.

### Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, использованные в работе цеолиты отличаются тем, что в них наблюдается частичная замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{CaO}$  и изменяется соотношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом наблюдаются раз-

Таблица 2

Зависимость  $R_f$  конов от состава подвижной фазы

Вид геолита	Состав подвижной фазы, мл		$R_f$ конов							
	вода	ацетон	Re	Mo	V	W	Re	Mo	V	W
	отдельно				в смеси					
(образец № 36)	100	0	0,89	0,93	0,47—0,75	0	0,90	0,93	0,44—0,65	0
	90	10	0,89	0,98	0,36—0,70	0	0,92	0,94	0,38—0,68	0
	75	25	0,90	0,94	0,17	0	0,93	0,93	0,12	0
	55	45	0,92	0,23—0,54	0,07	0	0,93	0,22—0,58	0,05	0
	50	50	0,96	0	0	0	0,95	0	0	0
	25	75	0,93	,	0	0	0,94	0	0	0
	10	90	0,67—0,96	0	0	0	0,77—0,97	0	0	0
	0	100	0,67—0,96	0	0	0	0,70—0,99	0	0	0
(образец № 235)	100	0	0,82	0,91	0,30—0,60	0	0,86	0,96	0,21—0,48	0
	90	10	0,90	0,95	0,23	0	0,88	0,94	0,27	0
	75	25	0,87	0,65—1,00	0,18	0	0,86	0,97	0,15	0
	55	45	0,89	0,49—0,79	0,10	0	0,87	0,59—0,76	0,07	0
	50	50	0,87	0,34—0,70	0,10	0	0,89	0,50—0,83	0,07	0
	25	75	0,92	0	0	0	0,89	0	0	0
	10	90	0,60—1,00	0	0	0	0,65—1,00	0	0	0
	0	100	0,84—1,00	0	0	0	0,83—1,00	0	0	0

Таблица 3

Зависимость  $R_f$  ионов от состава подвижной фазы

Вид цеолита	Состав подвижной фазы, м.л		$R_f$ ионов							
	вода	ацетон	Re	Mo	V	W	Re	Mo	V	W
	отдельно				в смеси					
(образец № 47B)	100	0	0,94	0,92	0,35	0	0,92	0,92	0,33	0
	90	10	0,93	0,95	0,32	0	0,94	0,96	0,33	0
	85	15	0,91	0,90	0,22	0	0,93	0,92	0,19	0
	75	25	0,88	0,85—1,00	0,22	0	0,91	0,95	0,23	0
	50	50	0,90	0,50—0,90	0,12	0	0,88	0,54—0,85	0,17	0
	25	75	0,94	0,26	0	0	0,93	0,26	0	0
	10	90	0,96	0	0	0	0,92	0	0	0
	0	100	0,94	0	0	0	0,91	0	0	0
(образец № 41)	100	0	0,65—0,87	0,90—1,00	0	0,91	0,73—0,91	0,90—1,00	0	0,92
	90	10	0,73—0,94	0,69—0,90	0	0,98	0,70—0,98	0,69—0,90	0	0,98
	85	15	0,40—0,73	0,97	0	0,74—0,93	0,35—0,70	0,96	0	0,74—0,93
	75	25	0,65—0,83	0,95	0	0,50—0,98	0,63—0,80	0,96	0	0,50—0,98
	50	50	0,76—0,98	0,32—0,87	0	0,50—0,90	0,65—0,95	0,32—0,67	0	0,52—0,90
	25	75	0,80—0,97	0,20	0	0	0,73—0,99	0,2)	0	0
	10	90	0,70—0,96	0	0	0	0,68—0,93	0	0	0
	0	100	0,73—0,90	0	0	0	0,70—0,90	0	0	0

Таблица 4

Зависимость  $R_f$  ионов от состава подвижной фазы

Вид ионита	Состав подвижной фазы, мл		$R_f$ ионов							
	вода	ацетон	Re	Mo	V	W	Re	Mo	V	W
			отдельно				в смеси			
(образец № 122)	100	0	0,93	0,98	0	0,89	0,91	0,99	0	0,89
	90	10	0,85	0,92	0	0,86	0,83	0,93	0	0,88
	75	25	0,89	0,93	0	0,93	0,88	0,92	0	0,93
	50	50	0,72—0,93	0,62—0,96	0	0,79	0,78—0,93	0,64—0,96	0	0,80
	25	75	0,82—0,96	0,34	0	0	0,79—0,95	0,34	0	0
	10	90	0,90	0	0	0	0,87	0	0	0
	0	100	0,91	0	0	0	0,92	0	0	0
(образец № 562)	100	0	0,93	0,98	0,57—0,95	0,98	0,93	0,95	0,57—0,96	0,98
	90	10	0,88	0,94	0,72—0,95	0,95	0,89	0,96	0,73—0,95	0,96
	75	25	0,90	0,94	0,49—0,70	0,93	0,88	0,93	0,48—0,70	0,94
	50	50	0,89	0,90	0,35	0,94	0,82—0,97	0,91	0,32	0,94
	25	75	0,92	0,49—0,80	0,07	0,68	0,91	0,62—0,83	0,05	0,68
	10	90	0,93	0	0	0	0,90	0	0	0
	0	100	0,94	0	0	0	0,94	0	0	0

личия в параметрах кристаллической решетки и размерах пор. По типу сингонии все цеолиты, за исключением NaM, кубические. Различны также значения удельной поверхности. Естественно, что указанные различия, в той или иной степени, оказывают влияние на сорбционные и ионообменные свойства цеолитов в зависимости от состава ПФ. Из табл. 2—4 видно, что на цеолитах CaE, CaX и CaA ионы W, как правило, остаются на месте нанесения, независимо от состава ПФ, в то время как на цеолитах, не содержащих кальция, во всех случаях наблюдается их перемещение от линии старта (табл. 3, 4). По всей вероятности, это обстоятельство связано с тем, что вследствие наименьшей растворимости образуется осадок вольфрамата кальция, который остается на месте нанесения. Наличие в составе ПФ ацетона способствует этому процессу за счет уменьшения растворимости вольфрамата кальция. На цеолитах, не содержащих кальция, W перемещается от линии старта, и подвижность его ионов определяется, в основном, составом ПФ, причем она уменьшается с повышением мольной доли ацетона в ПФ. Тот факт, что на цеолите NaM ионы W начинают перемещаться лишь по достижении отношения ацетон : вода, 50 : 50, следует объяснить тем, что в этом цеолите значительно больше содержание диоксида кремния, сорбционная способность которого по отношению к ионам W (VI) очень высока.

Таблица 5

Зависимость  $R_f$  ионов от типа подвижной фазы вода—органический растворитель, 3:1 на закрепленном слое цеолита CaE (обр. № 136) толщиной 0,5 мм

Подвижная фаза	$R_f$ ионов							
	Re	Mo	V	W	Re	Mo	V	W
	отдельно				в смеси			
вода—метанол	0,90	0	0,38	0	0,91	0	0,36	0
вода—этанол	0,95	0	0,13	0	0,92	0	0,14	0
вода—пропанол	0,93	0,93	0,15	0	0,92	0,95	0,14—0,32	0
вода—ацетон	0,96	0,96	0,14—0,60	0	0,94	0,94	0,23—0,57	0

Для ионов Mo, так же как и для W, значения  $R_f$ , а следовательно, и подвижность в основном связаны с типом противоиона цеолита. На кальциевых цеолитах  $R_f$  существенно ниже, и в смесях с преобладанием ацетона Mo остается на старте из-за образования малорастворимого молибдата кальция. Большую подвижность Mo по сравнению с W следует отнести на счет большей растворимости молибдата кальция по сравнению с вольфраматом кальция.

Таким образом, механизм процесса разделения в этом случае носит преимущественно сорбционно-осадочный характер, хотя при этом не исключено также проявление ионного обмена. Все изученные цеолиты являются сильно гидрофильными сорбентами-ионообменни-

ками, проявляющими катионообменные свойства, поэтому перренатионы, имеющие малую гидрофильность, сорбируются плохо и характеризуются высокими значениями  $R_f$ . Ионы V остаются на месте нанесения только на цеолитах NaX и NaM. Подвижность этих ионов на других цеолитах возрастает в ряду CaA, CaX, NaA, CaE. Скорее всего, существенную роль в этом играет соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите и состояние ионов в ПФ. Не исключено, что высокая избирательность цеолита по отношению к V (V) может быть объяснена соответствием параметров элементарной ячейки размерам ванадат-ионов.

**ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՆՐԱՇԵՆՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ  
ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ԲԱԺԱՆՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Բ. Գ. ԱՆԴՐՈՆԻԿԱՇՎԻԼԻ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Քննարկված է վրացական ԽՍՀ-ի մի շարք ցեոլիտների կիրառությունը որպես նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի կրող-սորբենտներ: Ցույց է տրված, որ այդ ցեոլիտները կարելի է հաջողությամբ օգտագործել ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի եռա- և քառակոմպոնենտ խառնուրդների բաժանման համար: Իոնների շարժունակությունը կախված է ցեոլիտներում  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  հարաբերությունից, տարրերի իոնական վիճակից և շարժուն ֆազի բաղադրությունից:

**THE USE ZEOLITES FOR SEPARATION OF RARE  
ELEMENTS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY METHOD**

D. S. GAYBAKIAN, T. G. ANDRONIKASHVILI and H. G. KHACHATRIAN

The use of some zeolites from Georgian SSR deposit as sorbents for thin-layer chromatography has been reported. It has been shown that they can be used for separation of three-and tetracomponent blends, comprising rhenium, molybdenum, vanadium and tungsten ions. The ions mobility essentially depends on  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio in the zeolites as well as on ion condition and composition of mobile phase.

The consideration about adsorption-precipitation mechanism of ion separation has been put forward.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д. — Природные цеолиты. М., Химия, 1985, 224 с.
2. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 778.
3. Баурова Ю. Ю., Толмачев А. М. — Вестник МГУ. Химия, 1981, т. 22, № 3, с. 266.
4. Киселев А. В., Яшин Я. И. — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 255.
5. Lowe B., Cook H. — Zeolites, 1982, v. 2, № 1, p. 29.
6. Bold A., Popovici E., Cruceanu M., Popa A. — Second Nat. Congr. Chem. Bucharest, 7—10 Sept. 1981. Abstr. Part II, s. 1, p. 412.
7. Гаспарян С. Е., Канканян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1982, № 1, с. 119.

