

ХРОМАТО-АТОМНОЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) НА ИОНИТОВЫХ СЛОЯХ

Д. С. ГАЙБАҚЯН, Г. М. МКРТЧЯН, М. У. ДАВТЯН и К. Дж. ДЖАПАРИДЗЕ

Ереванский государственный университет
Институт геологических наук АН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 1990

Изучено хромато-атомноэмиссионное определение микроколичества рения с применением катионитовых слоев фиксина-50. Установлено, что для количественного определения этого элемента необходимо создать оптимальные условия (концентрацию подвижной фазы, пройденный ею путь и продолжительность процесса). Найдена связь между площадью (S) пятен рения и величиной логарифма его массы ($\lg m$). Правильность разработанного метода уточнена атомноэмиссионным методом.

Установлено, что предложенный ИОТСХ-метод количественного определения рения является быстрым и имеет удовлетворительную точность. Минимальное определяемое количество рения составляет 0,35 мкг.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Определение содержания элементов по площади пятен, образующихся на тонком закрепленном слое ионитов, является наиболее простым и быстрым методом определения микросодержания веществ, но требует строгого соблюдения стандартных условий опыта [1]. По мнению некоторых авторов, ионообменная тонкослойная хроматография (ИОТСХ) мало пригодна в количественном анализе [2]. Этот метод был применен одним из авторов данной статьи при определении микросодержания рения методом ионообменной тонкослойной электрохроматографии (ИОТСЭХ) [3] и теллура ИОТСХ методом [4]. Аналогичные методы для определения микроколичеств рения в литературе не описаны.

В данной работе изучены аналитические возможности и метрологические характеристики методики количественного определения рения (VII) ИОТСХ методом на катионитовых слоях фиксина-50 с атомноэмиссионным окончанием.

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки с закрепленными на пластмассовой подложке тонкими слоями сильнокислотного катионита фиксина-50 (производства Венгерской республики) с толщиной слоя $0,20 \pm 0,02$ мм. В качестве подвижных фаз (ПФ) использованы растворы минеральных кислот (HCl , HClO_4 и HNO_3) разной концентрации. Применяли пластинки как в Na-, так и в H-формах. Для перевода катионитового слоя в H-форму пластинки погружали в 0,1 M раствор HCl , после чего её отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому и высушивали между листами фильтровальной бумаги.

Методика эксперимента

С помощью микрошприца на пластинку размерами $6,5 \times 13$ см на расстоянии 1,0 см от её края наносили стандартные растворы, содержащие 0,25—25 мкг рения (VII). Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ, так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии 0,5 см. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой.

После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая пластинки с помощью пульверизатора 20% раствором хлорида олова (II) в 6 М соляной кислоте, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны рения окрашиваются в оранжевый цвет. Значения R_f и измеренные площади зон рения проводили с появлением окрашенных пятен.

Полученные результаты и их обсуждение

Предварительные опыты показали, что смесь Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) хорошо разделяется в растворах минеральных кислот: HCl, HClO₄, HNO₃ при определенных условиях опытов. Зоны ионов рения в оптимальных условиях имеют компактные эллиптические формы, что можно использовать для количественного определения путем непосредственного измерения площади его пятен. Предварительные опыты показали также, что более компактные и большие площади зон рения получаются при применении солянокислых растворов, которые в дальнейшем используются в качестве ПФ.

Для нахождения оптимальных условий количественного определения нами изучена зависимость площади зон рения от его концентрации при применении 0,75—1,0 М растворов соляной кислоты в качестве ПФ. Как показывают данные таблицы, с увеличением концентрации увеличивается площадь зон ионов рения.

Таблица

Зависимость величины R_f и площади (S) зон ионов
от концентрации рения на слоях фиксирон-50 в Na- и H-формах

Концентрация рения, мг/0,2 мл	ПФ 0,75 М HCl, слой в Na-форме		ПФ 0,75 М HCl, слой в H-форме		ПФ 1 М HCl слой в Na-форме	
	S	R_f	S	R_f	S	R_f
0,4	0,24	0,87	0,36	0,84	0,25	0,86
1,1	0,43	0,87	0,61	0,87	0,25	0,85
2,0	0,47	0,86	0,72	0,87	0,25	0,85
4,0	0,48	0,85	0,8	0,87	0,40	0,85
5,0	0,59	0,85	0,84	0,87	0,4	0,87
10,0	0,72	0,85	0,88	0,87	0,45	0,87
16,0	0,82	0,86	0,89	0,87	0,72	0,87
20,0	0,98	0,87	0,89	0,86	0,72	0,87
25,0	1,06	0,87	0,89	0,85	0,7	0,87

Исследования показали, что в интервале концентрации HCl от 0,75 до 4,0 М сохраняются сферическая или отчасти овальная форма зон ионов рения. Однако при концентрации $> 4,0$ М HCl R_f существенно увеличивается и нарушаются эллиптические формы зон, в результате чего они становятся непригодными для количественного определения рения методом непосредственного измерения площадей их зон на хроматограмме.

Известно, что решающую роль в ТСХ-анализе играет продолжительность процесса, что непосредственно связано с длиной пути, пройденного ПФ. Были испытаны следующие длины пройденных путей ПФ: 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 см со стартовой линии (рис. 1). Выяснилось, что, чем больше путь миграции ПФ, тем больше площадь зон ионов рения, однако значения их остаются практически постоянными, продолжительность же процессов для различных длин путей миграции составляет соответственно: для 5 см—18 мин; для 7,5 см—45 мин; для 10,0 см—76 мин, а для 12,5 см—155 мин. Практически длина пути больше 10,0 см нецелесообразна.

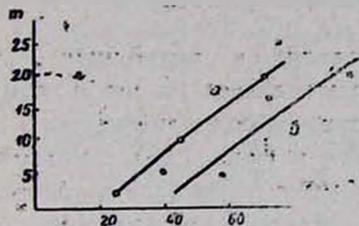


Рис. 1. Зависимость площади пятен (S) на силиконе-50 от массы (m) рения: а) ПФ—1 М HCl , Na форма; б) ПФ—0,75 М HCl , Na форма.

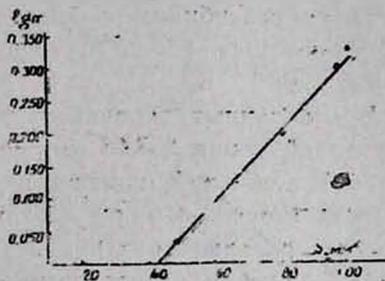


Рис. 2. Градуировочный график зависимости площади пятен (S) от логарифма массы ($\lg m$) рения.

Калибровочная кривая, выражающая зависимость площади пятен (S) зон рения от логарифма его массы ($\lg m$), строилась при соблюдении стандартных условий (ПФ—0,75 и 1,0 М HCl , объем нанесенного раствора рения—0,25 мкл) и использовании серии стандартных растворов, содержащих 0,4:1,0:2,0:4,0; 5,0:10:16; 20; 25 мг/0,25 мл (рис. 2). Такая зависимость имеет прямолинейный характер и может быть выражена формулой:

$$\lg m = A + Bxy$$

где m —масса рения в пятне, мкг; A и B —постоянные, а x и y —наибольшая длина и ширина пятен (мм), соответственно. В наших условиях опытов $A = -0,18$, а $B = 0,05$.

Для контроля полноты разделения Re(VII) и Mo(VI) , V(V) и W(VI) , а также для определения микроколичеств рения в пятне нами выбран атомноэмиссионный метод после снятия испита из зоны пластины.

Одной из основных задач комбинированных методов анализа является снижение предела обнаружения (ПО) элементов, поэтому при разработке методики определения микросодержаний элементов предпочтение отдавалось приемам, обеспечивающим определение наименьших количеств рения.

Одним из преимуществ атомноэмиссионного окончания метода ИОТСХ является исключение влияния вариаций размеров и локализации зон ионов рения на конечный результат анализа.

Предварительными экспериментами установлено усиление спектральных линий рения при смешивании материала пятен с оксидом свинца. При этом пропорция смешивания, дающая максимальное усиление линии, для рения составляет 1:2.

В связи с малой аналитической навеской ионита из зоны пятен (3—5 мг) и необходимостью определения микрограммовых количеств рения предварительными исследованиями выбраны нижеследующие оптимальные условия анализа: длины волн аналитических спектральных линий рения 346,4 и 345,1 нм; дифракционный спектрограф марки «ДФС-8—3» с дисперсией 0,75 Å/мм и шириной щели 20 мкм; фотопластинки сенсibilизированные марки «УФС-3»; генератор «ДГ-2»; сила тока дуги 18—20 А; продолжительность экспозиции спектра 1,5 мин.

В отмеченных рабочих условиях проявляется сверхтонкая структура линий рения 346,05 нм, которая расщепляется на шесть компонентов. В качестве аналитического критерия использована разность почернений второго компонента линий рения и фона (ΔS). Аналитические спектральные градуировочные зависимости строились в условиях, когда в качестве стандартных образцов используется ионит из зоны «пятен», полученных дозированной ИОТСХ. Полученные результаты давали основание предположить, что в пятнах локализуется не вся масса вводимого рения. Атомноэмиссионный анализ слоя фиксаона-50, окружающего пятно и не окрашивающегося при проявлении, подтвердил наличие в нем рения. В связи с этим для спектрального анализа целесообразно отбирать пробу ионита с площади, слегка превышающей видимые размеры пятна. Обнаруженное рассеяние рения вокруг пятен, несколько ухудшая его предел обнаружения (ПО), не вносит систематической погрешности в результаты анализа, поскольку в равной мере имеет место как для эталонных, так и анализируемых образцов. Оценка абсолютной и относительной суммарной случайной погрешности и установление зависимости от концентрации рения выполнены путем многократного анализа образцов с различным содержанием элемента.

Минимальное количество рения, дающее видимое глазом пятно и соответственно значимое превышение интенсивности почернения спектральной линии над фоном, составляет 0,35 мг/мл или 0,00035 мг в образце. Это означает, что при обеспечении полного извлечения рения из первичной (например, геологической) пробы зависимость ПО от исходной навески пробы («М», г) будет выражаться формулой $ПО = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{M} \%$ и, в частности, для $M = 10$ г составляет $3 \cdot 10^{-6} \%$.

Приведенные данные подтверждают, что предложенный ИОТСХ-метод в пределах отклонения 5—8% вполне пригоден для количественного определения рения.

ԻՅԵՆՈՒՄԻ (VII) ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈ-ԱՏՈՄԱԷՄԻՍԻՈՆԱՑԻՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԻՈՆԻՏԱՑԻՆ ՇԵՐՏՆԵՐԻ ՎՐԱ

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Մ. Ու. ԴԱՎԹՅԱՆ և Կ. Զ. ԶԱՓԱՐԻԶԵ

Ուսումնասիրվել է ռենիումի (VII) միկրոքանակների քրոմատո-ատոմա-էմիսիոնային որոշումը ֆիքսիոն-50 տիպի կատիոնիտային շերտերի կիրառմամբ: Հաստատված են այդ տարրի քանակական որոշման համար անհրաժեշտ օպտիմալ պայմանները՝ շարժման ֆազի (HCl) կոնցենտրացիան, նրա անցած տարածությունը ու պրոցեսի տևողությունը: Գտնված է ռենիումի առաջացրած բծերի մակերեսի վախճանությունը նրա մասսայի ընդարձակման արժեքից:

Քանակական որոշման այս մեթոդի ճշտությունը ստուգվել է ատոմա-էմիսիոնային եղանակով: Հաստատված է, որ իոնիտային բարակ շերտի վրա ռենիումի անմիջական քանակական որոշման փոնափոխանակային նորաշերտ քրոմատոգրաֆին նոր եղանակը արագ է և ունի բավարար ճշտություն: Ինիումի նվազագույն որոշվող քանակը վազմում է 0,35 մկգ:

CHROMATO-ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF Re(VII) ON IONITE LAYERS

D. S. GAYBAKIAN, G. M. MKRTCHIAN, M. Y. DAVTIAN and K. J. JAPARIDZE

Chromato-atomic-emission determination of microamounts of Re(VII) on fixation — 50 type cationic layers has been studied. The optimal conditions of determination of the element: the concentration of the mobile phase (HCl), its run and the duration of the process have been found. The connection between the spot surface (S) of Re and logarithm of its mass ($\lg m$) has been found.

Accuracy of the method has been verified by atomic-emission method. It has been shown that the method developed is fast and has a good accuracy. The minimal amounts of Re which could be determined by this method is 0,35 mg.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айвазов Б. В. — Введение в хроматографию. М., Высшая школа, 1983, с. 150.
2. S herma J. — Talanta, 1964 v. 1. № 7. p. 78.
3. Գայբակյան Ժ. Ս., Ասատրյան Կ. Վ., Գայբակյան Բ. Ժ., Խաչատրյան Ա. Գ. — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
4. Գայբակյան Ժ. Ս., Մկրտչյան Գ. Մ., Խամուց Ժ. Մ., Դավթյան Մ. Ս. — Зав. лаб., 1991, т. 56, № 2, с. 12.