

ДИАТОМИТ—КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Е. ГАСПАРЯН, В. А. САРКЕЗИАН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Исследовано влияние химической модификации диатомита Джрадзорского месторождения на его хроматографические свойства. Показано, что для стандартизации свойств необходима обработка диатомита 6М раствором HCl.

Выяснено влияние кислот, щелочей и различных солей в качестве подвижных фаз на возможности разделения смесей ионов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

Изучено также влияние продолжительности процесса, оптимальной толщины слоев и степени активации.

Предложено несколько вариантов разделения смесей этих ионов.

Табл. 5, библиограф. ссылок 12.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) применяется широкий ассортимент порошкообразных веществ в качестве неподвижных фаз (НФ). В зависимости от их природы механизм разделения неорганических ионов носит различный характер [1].

Диатомит использован в качестве сорбента при ТСХ в основном для разделения органических веществ—смесей аминокислот [2, 3], карбоновых кислот [4], сахаров [5] и цитрусовых каротиноидных пигментов [6]. Для ТСХ анализа неорганических ионов диатомит мало исследован [7—11].

Одним из авторов настоящей работы исследована возможность применения диатомита месторождений Республики Армения в качестве сорбента при ТСХ рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) [12]. Настоящая работа посвящена изучению влияния химического модифицирования диатомита Джрадзорского месторождения на разделение ионов редких элементов методом ТСХ.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с применением закрепленных слоев диатомита, для приготовления которых суспензию, полученную путем тщательного перемешивания 1,4 г диатомита с 10 мл дистиллированной воды, наносили на стеклянные пластинки размерами 10 × 14 см. Пластинки высушивали при комнатной температуре без закрепителя.

Методика исследования

С помощью микрошприца на пластинку размерами 10 × 14 см на расстоянии 1,0 см от её края наносят стандартные растворы, содержащие 1—2 мкг элементов. Пластинку погружают в хроматографическую камеру, содержащую подвижную фазу (ПФ), так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии

0,5 см. Камеру герметично закрывают стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекают из камеры, высушивают при комнатной температуре и проявляют хроматограммы, опрыскивая слои с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II) в конц. HCl, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония или калия. При этом зоны исследуемых элементов окрашиваются в следующие цвета: Re—в оранжевый; Mo—в розовый; V—в желтый и W—в зеленый.

Полученные результаты и их обсуждения

Предварительные опыты показали, что на форму пятен ионов, продолжительность процесса и возможность их разделения сильное влияние оказывают природа, состав и концентрация ПФ. Для этого мы сочли целесообразным стандартизировать свойства ПФ путем химического модифицирования.

Известно, что адсорбционные, ионообменные, каталитические свойства твердых тел, в частности, хроматографических материалов, зависят от химического состояния их поверхности. Для изменения поверхностных свойств диатомита его обрабатывали растворами 6 М соляной кислоты, 1 М едкого натра, 2 М азотной кислоты и конц. раствором уксусной кислоты.

Порошок диатомита весом 100 г обрабатывали в химическом стакане соответствующим раствором модификатора, суспензию оставляли в течение суток, периодически перемешивая её. После этого диатомит фильтровали на воронке Бюхнера и промывали его дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Обработанный таким образом диатомит высушивали в сушильном шкафу в течение 4 ч при температуре 110°.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что по компактности зон ионов и продолжительности процесса хроматографирования более целесообразна обработка диатомита 6 М раствором соляной кислоты. Дальнейшие исследования проводили с обработанным таким путем диатомитом.

В качестве ПФ применялись растворы кислот и оснований, которыми часто разлагают руды или материалы, содержащие исследуемые элементы. Экспериментальные данные по выбору подходящих ПФ для разработки методов разделения исследуемых элементов приведены в табл. 2 и 3.

Природа и концентрация кислоты мало влияют на значения R_f ионов рения (табл. 2). Ионы молибдена и ванадия мигрируют по-разному. При использовании растворов HCl с концентрацией $>0,5$ М и HNO_3 с концентрацией $>1,0$ М ионы вольфрама остаются на стартовой линии. С увеличением концентрации кислот хроматографический процесс замедляется (60—90 мин), а в разбавленных растворах процесс завершается за 30—35 мин. Следовательно, смесь четырех ионов можно разделить при использовании в качестве ПФ 0,1—2,0 М HCl.

Таблица 1

Зависимость R_f , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от способа химической модификации диатомита

Способ модифицирования диатомита	ПФ	Значения R_f				Продолжительность процесса, мин
		Re	Mo	V	W	
Необработанный		0,94	0,65—0,90	0,07—0,28	0	45
HNO ₃ (2 М)		0,64	0,51	0,05—0,37	0	45
CH ₃ COOH (конц.)	NaCl	0,71	0,24—0,67	0,03—0,34	0	55
NaOH (1 М)	(0,1 М)	0,77	0,68	0,13—0,43	0	45
HCl (6 М)		0,59	0,87	0	0	43
Необработанный		0,90	0,80	0,58	0—0,40	50
HNO ₃ (2 М)	LiCl : HCl	0,5—0,83	0,59	0,50	0—0,30	60
CH ₃ COOH (конц.)	(0,1 М : 0,5 М)	0,85	0,69	0,43	0	60
NaOH (1 М)		0,67	0,66	0,33	0	120
HCl (6 М)		0,76	0,46	0,50	0	50
Необработанный		0,93	0,95	0,57	0,88	85
HNO ₃ (2 М)	NH ₄ OH	0,55	0,67	6,83	0	75
CH ₃ COOH (конц.)	(10%)	0,87	0,98	0,82	0,90	75
NaOH (1 М)		0,75	0,61	0,52	0,79	105
HCl (6 М)		0,83	0,87	0,59	0	65

Таблица 2

Зависимость R_f , Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от концентрации ПФ (растворов соляной и азотной кислот) на диатомите с толщиной слоя 0,25 мм

ПФ. концентрация, моль/л	Значение R_f				Продол- житель- ность процесса, мин	
	Re	Mo	V	W		
HCl	0,1	0,95	0,78	0,53	0—0,21	35
	0,5	0,93	0,80	0,68—0,85	0	70
	1,0	0,90	0,85	0,76	0	70
	2,0	0,93	0,87	0,80	0	80
	3,0	0,90	0,85	0,83	0	80
	4,0	0,84	0,84	0,90	0	90
HNO ₃	0,1	0,90	0,85	0,85	0,50	40
	0,5	0,92	0,87	0,87	0,30	50
	1,0	0,89	0,87	0,83	0,20	70
	2,0	0,94	0,84	0,98	0	75
	3,0	0,92	0,86	0,87	0	80
	4,0	0,95	0,92	0,84	0	85

Из данных табл. 3 следует, что в растворах NH₄OH с ростом концентрации значения R_f ионов ванадия и вольфрама возрастают симбатно. В растворах же солей NaCl, NH₄Cl, LiCl, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃ значения R_f ионов рения и молибдена вне зависимости

от их концентрации высокие, а ионы вольфрама и ванадия, в основном, остаются на стартовых линиях. Перемещение последних двух ионов наблюдается лишь в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ из-за гидролиза.

Таблица 3

Зависимость R_f Re(VIII), Mo(VI), V(V) и W(VI) от природы и концентрации ПФ на диатомите с толщиной слоя 0,25 мм

ПФ концентрация. мол. %	Значения R_f				Продолжительность процесса, мин
	Re	Mo	V	W	
H_2O	0,83	0,77	0,32	0	65
NH_4OH (10%)	0,83	0,65	0,26—0,50	0	70
NH_4Cl	0,1	0,80	0,75	0,48—0,80	75
	0,5	0,80	0,59	0,70	80
	1,0	0,81	0,75	0,75	110
NaCl	0,1	0,82	0,50	0	75
	0,5	0,81	0,14	0	80
	1,0	0,80	0	0,17	90
LiCl	0,1	0,75	0,5—0,75	0	50
	0,5	0,80	0,75	0	50
	1,0	0,80	0,75	0	50
Na_2CO_3	0,1	0,85	0,80	0,1—0,4	95
	0,5	0,81	0,88	0,51—0,65	95
	1,0	0,88	0,87	0,67—0,88	95
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,1	0,81	0,85	0—0,53	35
	0,5	0,81	0,85	0—0,34	50
	1,0	0,81	0,84	0,35—0,50	65
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,1	0,5—0,43	0,37—0,79	0	60
	0,5	0,60	0	0	60
	1,0	0,63	0	0	60

При применении дистиллированной воды в качестве ПФ зоны ионов компакты, их R_f составляют для Re—0,83, Mo—0,77 V—0,32, W—0. В этих условиях возможно разделение смесей исследуемых четырех ионов. Продолжительность процесса хроматографирования при использовании диатомита с толщиной слоя 0,25 мм составляет 65 мин. Дальнейшие исследования показали, что слои диатомита толщиной 0,75 мм не пригодны, т. к. при сушке они растрескиваются. Оптимальная толщина слоя, при которой получаются воспроизводимые данные R_f (табл. 4), составляет 0,25—0,35 мм.

Исследовано влияние активации слоев диатомита путем их нагревания в различных температурных режимах на значения R_f . Слои нагревали в течение 30 мин при 50, 75, 100, 125 и 150°. Для сравнения приведены соответствующие значения R_f в условиях высушивания слоев при комнатной температуре.

Выяснилось, что активация слоев не влияет на значения R_f ионов и продолжительность хроматографического процесса. Наиболее воспроизводимые данные R_f получаются на диатомитах, высушенных на воздухе при комнатной температуре.

Установлены следующие оптимальные условия для ТСХ анализа исследованных ионов—обработка диатомита 6 М раствором HCl, толщина слоя 0,25—0,35 мм, сушка слоев при комнатной температуре.

Таблица 4
Зависимость R_f , R_e (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от толщины слоя диатомита (ПФ—0,5 М HCl)

Толщина слоя, мм	Значения R_f				Продол- житель- ность процесса. мин
	R_e	Mo	V	W	
0.25	0,55	0.84	0,80	0	60
0.35	0.84	0,72	0,77	0	55
0.50	0,81	0,75	0,76	0	55
0.75	0,80	0,78	0,07—0,78	0	55

Таблица 5
Зависимость R_f , R_e (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)
от степени активации диатомита [ПФ—LiCl (0,1 М)—
HCl (0,5 М)] Ди не обработан

Степень активации слоев °C	Значения R_f				Продол- житель- ность процесса. мин
	R_e	Mo	V	W	
50	0,97	0,95	0,70	0	65
	0,91	0,85	0,12—0,68	0	55
75	0,91	0,86	0,85	0	55
	0,97	0,87	0,67	0	55
100	0,95	0,93	0,12	0	45
	0,95	0,90	0,86	0	50
125	0,94	0,88	0,90	0	46
	0,91	0,87	0,85	0	49
150	0,86	0,85	0,87	0	41
	0,91	0,86	0,83	0	45

ԴԻԱՏՈՄԻՏԸ ՈՐՊԵՍ ՍՈՐԲԵՆՏ ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՄՑ ՏԱՐՐԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՑ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՑՈՒՄ

Ա. Ե. ԳԱՅԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՐԿԵՋԻՑԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Զրաձորի դիատոմիտի քիմիական մոդիֆիկացման ազդեցությունը նրա քրոմատոգրաֆիկ հատկանիշների վրա: Ցույց է տրված, որ դիատոմիտի հատկությունների ստանդարտացման համար անհրաժեշտ է նրան մշակել 6M աղաթթվի լուծույթով: Պարզվել է թթուների, հիմքերի և տարբեր աղերի ազդեցությունը իբրև շարժուն ֆազի, ռեներում, մոլիբդեն, վանդիում և վոլֆրամ իոնների բաժանման հնարավորության, պրոցեսի տե-վոզության, շերտերի օպտիմալ հաստության և այլ գործոնների վրա: Առա-ջարկվել են այդ իոնների խառնուրդների բաժանման նոր տարբերակներ:

DIATOMITE AS SORBENT FOR RARE ELEMENTS THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

S. Z. GASPARIAN, V. A. SARKEZIAN and D. S. GAYBAKIAN

The influence of chemical modification of Djradzor diatomite on its chromatographic characteristics has been studied. It has been shown that for obtaining of diatomite with standard properties it is necessary to treat it with 6 M hydrochloric acid solution. It has been also established that acids, bases and different salts, used as mobile phases, act on the possibility of separation of Re, Mo, V and W ions. The influence of process duration, optimal thickness of layers and other factors have been studied.

Several variants for separation of the above mentioned ions from their mixtures have been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p. 1116.
2. Berger J., Meyniel G., Pettit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 11, p. 2662.
3. Sherma J. — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 752.
4. Sherma J. — Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 693.
5. Sherma J. — J. Chromatogr., 1965, v. 19, № 2, p. 458.
6. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — J. Chromatogr., 1967, v. 23, № 1, p. 190.
7. Dragulescu C., Fruchter S., Zaharia M. — Rev. Roumaine Chim., 1967, № 12, p. 139.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. — J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
9. Гайбакян Д. С., Хамуи Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 371.
10. Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. научн. тр., Воронеж, 1989, вып. 20, с. 113.
11. Волюнец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1974, 152 с.
12. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам/ред. О. Минкеш, том II, М., Мир, 1982, с. 405.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 422—431 (1991 г.)

УДК 543.545+546.719+546.77+546.78+546.881

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВОЛЬФРАМА (VI) И ВАНАДИЯ (V) С РОДАНИДОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Э. Г. БАБАЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Установлены минимальные концентрации реагентов, при которых образуются роданидные комплексы, соответствующие различным степеням окисления рения, мо-