

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543+544+546

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ
ПРЕПАРАТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

II. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА И ОТДЕЛЕНИЕ
ЕГО ОТ ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Д. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 X 1992

Разработана методика сорбционного концентрирования молибдена из молибденсодержащих растворов методом препаративной тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия. Изучены условия концентрирования и параметры выделения молибдена, а также степень влияния различных факторов. Предлагаемый метод позволяет достичь десятикратного концентрирования.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7

Концентрирование следов элементов заняло в настоящее время существенное место в системе методов аналитической химии. Оно способствует препаративному получению необходимых компонентов и удалению вредных из растворов [1].

Известно много методов концентрирования микроколичеств элементов. При анализе медно-молибденовых руд и продуктов их переработки для концентрирования молибдена и отделения его (в частности, от ванадия и вольфрама) используются методы испарения, сублимации и сорбции, особенно ионный обмен [2—6].

Концентрирование молибдена с применением метода препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ) является наиболее простым и быстрым методом среди других хроматографических (сорбционных) методов концентрирования, поскольку этот вариант ТСХ является легко регулируемым, не требует дорогостоящей аппаратуры и удобен при применении в полевых условиях. Между тем использование такого метода для концентрирования молибдена из разбавленных растворов в литературе не описано.

В предыдущем сообщении [7] был решен вопрос концентрирования и разделения рения от молибдена и др. В данном сообщении нами применен метод ПТСХ для концентрирования молибдена из разбавленных растворов с одновременным отделением его от ванадия и вольфрама.

Экспериментальная часть

В работе использованы стеклянные пластинки, отшлифованные с одной стороны, с нанесенными незакрепленными слоями оксида алю-

миния марки «для хроматографии» различной толщины—1,0, 2,5 и 5,0 мм. В качестве подвижных фаз (ПФ) использованы растворы минеральных кислот (HCl , H_2SO_4), оснований (NaOH , NH_4OH), солей [NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$]. Исходные растворы молибдена, ванадия и вольфрама с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением солей ванадата молибдата аммония, а также вольфрамата натрия, «х.ч». Разбавленные растворы, содержащие 0,0001; 0,001, 0,01 и 0,1 мг/мл, готовили соответствующим образом из исходных растворов. Сорбент в соответствующей среде избирательно выделяет разделяемые элементы на незакрепленном слое, с которого легко удалять слои оксида алюминия, насыщенные молибденом. Концентрирование и разделение молибдена проводили методом восходящей ПТСХ. Время перемещения зависит от природы, состава и концентрации ПФ. Для контроля содержания элементов их элюировали после механического удаления фаз или определяли непосредственно на твердой фазе оксида алюминия методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Методика эксперимента

С помощью шприца или пипетки на пластинку с незакрепленным слоем оксида алюминия размерами $12,5 \times 20$ см на расстоянии 1,0 см от ее края по всей стартовой линии шириной 1,5; 3,0; 4,5; 6,0 или 7,5 см наносили стандартные растворы исследуемых элементов в отдельности или их смеси. Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ, так, чтобы стартовая зона оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см. Контакт растворов с сорбентом обеспечивали с помощью фильтровальной бумаги. В случае летучих ПФ камеру герметично закрывали. После перемещения ПФ на 5; 7,5 или 10 см от начальной зоны нанесения пластинки извлекали из камеры, частично высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая их с помощью пульверизатора 35% раствором хлорида олова (II) в 5М HCl , а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зона молибдена окрашивается в розовый, ванадия—в желто-зеленый, а вольфрама—в сине-зеленый цвета. При выделении обогащенных зон, содержащих элементы, хроматограммы не проявлялись.

Результаты и их обсуждение

Исследовали хроматографическое поведение молибдена, ванадия и вольфрама на оксиде алюминия в зависимости от природы и состава ПФ (табл. 1). Концентрация растворов в ПФ составляла 0,1М, толщина незакрепленных слоев—1,0 мм. Было установлено, что расстояние, проходимое ионами молибдена, зависит от состава ПФ. Так, например, в растворах оснований и солей, имеющих основной гидролиз, молибден проходит большее расстояние, чем в растворах кислот или нейтральных солей. При выборе подходящей ПФ мы исходили из того, чтобы ионы молибдата перемещались на слое сорбента максимально и

находились ближе к фронту, образуя узкую зону, а ионы ванадата и вольфрамата оставались, по возможности, близко к старту. Этим условиям удовлетворяет раствор карбоната аммония из-за относительно большей разницы между расположением зон разделяемых ионов, содной стороны, и удобства солевой среды, полученной после нейтрализации кислоты и оснований в ПФ—с другой.

Было изучено влияние концентрации ПФ на расположение зон этих ионов на хроматограмме (табл. 2). Как правило, с увеличением концентрации ПФ увеличивается пройденное ионами молибдена расстояние.

Таблица 1

Зависимость пути, пройденного Mo (VI), V (V) и W (VI),
от состава ПФ (0,1 М) на 1 мм незакрепленном слое
оксида алюминия

ПФ	Пройденное расстояние, см		
	Mo	V	W
Основания			
NaOH	4,0—6,0	1,5—2,5	0,5—1,5
NH ₄ OH	4,5—7,0	0,5—1,0	1,0—1,3
Кислоты			
H ₂ SO ₄	1,0—4,8	6,3—9,0	0,7—1,5
HCl	0,5—2,0	8,3—10,0	0,3—1,4
Соли			
Na ₂ CO ₃	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,3
NaCl	0,3—3,5	0,5—1,0	1,0—2,5
NaNO ₃	1,0—3,5	0,2—0,5	1,0—1,5
Na ₂ SO ₄	2,3—3,2	0,5—1,0	1,5—1,6
(NH ₄) ₂ CO ₃	6,5—7,0	0,2—0,5	1,0—1,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,5—7,0	0,3—0,4	0,4—0,7
NH ₄ Cl	3,5—7,5	0,2—0,5	0,3—0,6

Оптимальной концентрацией ПФ является 0,1 М раствор испытанных солей (табл. 2).

В связи с необходимостью проведения концентрирования из по возможности более разбавленных растворов и нанесения больших объемов исследуемых растворов, изучено влияние ширины зон наносимых растворов (1,5; 3,0; 4,5; 6,0 и 7,5 см) на полноту разделения ионов. Вследствие хорошей сорбции на оксиде алюминия в процессе хроматографирования ионы ванадия и вольфрама перемещались мало и не перекрывались зоной молибдена. Такая закономерность наблюдается независимо от толщины (1,0; 2,5 и 5,0 мм) слоя оксида алюминия. Объем нанесенных растворов при этом составлял для 1,0; 1,5; 3,0; 4,5;

6,0 и 7,5 мм ширины слоев 0,8; 1,8; 3,0; 4,2 и 5,3 мл, соответственно, а для толщины 5,0 мм—2,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл.

Таблица 2

Зависимость пути, пройденного Mo (VI), V (V) и W (VI),
от концентрации ПФ (различных солей) на 1 мм
незаакрепленном слое оксида алюминия

ПФ, разные соли		Пройденное расстояние, см		
природа	концен- трация, М	Mo	V	W
Na ₂ CO ₃	0,1	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,3
	0,5	5,0—7,0	0,5—0,7	1,0—1,5
	1,0	6,5—8,0	0,5—0,7	1,0—1,6
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,1	6,5—7,0	0,2—0,5	1,0—1,5
	0,5	6,6—8,0	0,5—1,0	1,0—1,6
	1,0	7,5—8,7	0,5—1,0	1,0—1,7
NH ₄ Cl	0,1	3,5—7,5	0,2—0,5	0,3—0,6
	0,5	1,5—5,0	0,5—1,0	1,0—1,8
	1,0	1,5—4,5	0,5—1,0	1,0—1,5
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,1	3,5—7,0	0,3—0,1	0,4—0,7
	0,5	3,2—5,0	0,5—0,7	1,0—1,5
	1,0	2,5—5,0	0,5—0,8	1,0—1,5
NaCl	0,1	0,3—3,5	0,5—1,0	1,0—1,5
	0,5	0,5—3,5	0,5—1,0	1,5—2,0
	1,0	1,5—3,5	0,5—1,0	1,5—2,0
NaNO ₃	0,1	1,0—3,5	0,2—0,5	0,5—1,5
	0,5	0,5—2,3	0,2—0,5	0,5—1,5
	1,0	0,3—2,2	0,3—0,5	0,5—1,5
Na ₂ SO ₄	0,1	2,3—3,2	0,5—1,0	1,5—1,6
	0,5	2,0—5,5	0—0,5	0,5—1,5
	1,0	2,0—5,0	0—0,5	0,5—1,5

Одним из путей увеличения степени концентрирования элементов является использование пластинок больших размеров, а также увеличение толщины слоя сорбента до 10,0 мм. Варьируя эти параметры, легко добиться 50—100-кратного и большего концентрирования.

Продолжительность процесса хроматографирования зависит от длины пути, пройденного ПФ, и от ее состава, а также концентрации растворов. Однако она не зависит от толщины слоя сорбента. Зависимость длины пути, пройденного ПФ, от времени не прямолинейна, поэтому для ускорения процесса необходимо было выяснить, чему равно минимальное расстояние перемещения ПФ, при котором обеспечивается полнота разделения молибдена, и насколько уменьшается при этом продолжительность процесса. Выяснилось, что при прохождении ПФ 7 см

от старта молибден полностью разделяется от ванадия и вольфрама при его невысокой концентрации, при этом продолжительность процесса составляет 4—5 мин взамен 8—10 мин для перемещения на 10 см.

На основании проведенных исследований разработана методика выделения и концентрирования молибдена из молибденсодержащих растворов для последующего атомно-эмиссионного определения.

Выполнение концентрирования

На десять (или больше) пластинок с 5,0 мм слоем оксида алюминия наносят разбавленный молибденсодержащий раствор. Ширина наносимого слоя и размер пластинок зависят от концентрации испытуемого раствора. Пластины погружают в ПФ [0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$].

Процесс хроматографирования заканчивают, когда ПФ проходит 6—7 см. Механически отделяют слои шириной 1,5—2,5 см у фронта для всех десяти пластинок, обогащенных молибденом, и, смешивая их, сушат при комнатной температуре или в сушильном шкафу при 50°. Высушенный порошок, обогащенный молибденом, наносят на новую пластинку. На эту пластинку на 2 см с одного края и на 3 см с другого конца наносят свежий оксид алюминия, не содержащий молибден, и вторично хроматографируют в той же ПФ.

После перемещения ПФ на 10 см процесс заканчивают, собирают слой оксида алюминия шириной 1,5—2,0 см у фронта пластинки и определяют молибден непосредственно на твердом порошке сорбента атомно-эмиссионным методом. Для препаративного получения и выделения молибдена собранный порошок трижды обрабатывают 5,0 мл 1 М раствора аммиака и фильтруют. Весь молибден элюируется и концентрируется в указанном объеме элюата.

Предлагаемый метод является простым по выполнению и дешевым, т. к. оксид алюминия, находящийся на фильтре, после промывки не содержит молибдена и может быть использован повторно.

Правильность методики подтверждена анализом контрольных растворов, содержащих молибден, ванадий и вольфрам. Следует отметить, что при использовании оксида алюминия как сорбента и 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в качестве ПФ присутствие ванадия и вольфрама в исследуемом растворе не мешает выделению молибдена, т. к. они практически остаются на старте. Стартовую зону сорбента можно использовать для разделения и выделения ванадия от вольфрама. Об этом будет сообщено в дальнейшем.

ՏԱՐԲԵՐԻ ԽՏԱՑՈՒՄԸ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ԵՐՐԱՇԵՐՑ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

II. ՄՈՒՐԻՆԵՆԻ ԽՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԵՐԱ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ՎԱՆԱԴԻՐՄԵՑ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԵՑ

Դ. Ս. ԴԱՅՐԱԿՅԱՆ Ե Ռ. Դ. ԴԱՅՐԱԿՅԱՆ

Աւտոմնասիրվել են մոլիբդենի պրեպարատիվ բանակները վանադիումից և վոլֆրամից բաժանելու և նրա լուծույթների խտացման պայմանները

քրոմատոգրաֆիայում օպտագործվող ալյումինիումի օքսիդի հաստ շերտերի միջոցով: Ճշտվել են առաջարկված եղանակի օպտիմալ պայմանները՝ ալ-սինթի շարժուն ֆազի բնույթը, նրա խտությունը, անցած ճանապարհի երկարությունը, շերտի հաստությունն ու պրոցեսի տեղությունը, և մոլիբդեն պարունակող նոսր լուծույթներից մոլիբդենի խտացման աստիճանը:

ELEMENTS CONCENTRATION BY PREPARATIVE TLC METHOD

II. THE CONCENTRATION OF MOLYBDENUM AND ITS SEPARATION FROM VANADIUM AND TUNGSTEN

D. S. GAIBAKIAN and R. D. GAIBAKIAN

The conditions for separation of preparative amounts of Mo from V and W and its concentration from solution using aluminum oxide thick layers have been studied.

The optimal parameters of this method, e. q. the nature of mobile phase, its concentration and way passed, the thickness of the layers, the duration of process and the degree of saturation of Mo from Mo-containing dilute solutions have been specified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.—Концентрирование следов элементов. М., Наука, 1988, 268 г.
2. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.—Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, 288 с.
3. Мицуике А.—Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М., Химия, 1986, 152 с.
4. Фраткин З. Г., Волхова М. И., Поливанова Н. Г.—Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 846.
5. Чащина О. В.—Ионообменное концентрирование в анализе микропримесей. Томск, ТГУ, 1980, 95 с.
6. Данчева Н., Цветанов К., Огнянова Е.—Годишн.НИИ цвет. металлургии, 1969, т. 7, с. 115.
7. Гайбакян Д. С., Гайбакян Р. Д.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 411: