

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԳԵՄԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №3-4, 2000 Химический журнал Армении

УДК 544 + 543

**ХРОМАТОАТОМНОЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ МОЛИБДЕНА (VI) МЕТОДОМ
ИОНООБМЕННОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Д. С. ГАЙБАКЯН, Г. М. МКРТЧЯН и М. У. ДАВТЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армении, Ереван

Поступило 17 VII 1998

Изучены аналитические возможности и метрологические характеристики количественного определения микросодержания молибдена ионообменной тонкослойной хроматографией на катионитовых слоях фиксина-50 в сочетании с атомноэмиссионным спектральным анализом.

Установлено, что при концентрации подвижной фазы (HCl) в пределах 0,05-0,25N, проявлении пятен эталонных и исследуемых образцов хлоридом олова (II) предел обнаружения молибдена составляет 0,09 мкг при использовании 0,25 мкл исследуемого раствора.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 6.

Определение микроколичеств ионов непосредственно на хроматограмме по площади пятна является наиболее простым и быстрым методом количественного анализа на тонких слоях сорбентов [1-3]. Нами применен метод непосредственного определения микроколичеств молибдена (VI) в растворах, содержащих вольфрам (VI), по величине площади его пятна на катионитовых закрепленных слоях методом ионообменной тонкослойной хроматографии (ИОТСХ). Такой метод был применен в предыдущих работах для определения микроколичеств рения [4] и теллура [5,6].

Определения микроколичеств молибдена (VI) методом ИОТСХ в литературе не описаны. В данной работе изучены аналитические возможности и метрологические характеристики методики количественного определения молибдена (VI) ИОТСХ методом на

катионитовых слоев фиксина-50 с атомноэмиссионным спектральным окончанием.

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки с закрепленными на пластмассовой подложке тонкими слоями сильнокислотного сульфокатионита фиксина-50 производства Венгерской Республики толщиной $0,20 \pm 0,02$ мм. В качестве подвижной фазы (ПФ) использованы растворы соляной кислоты разной концентрации. Применяли пластинки фиксина-50 в Na-форме. С помощью микрошприца на пластинку размером $6,5 \times 13$ см на расстоянии 1,0 см от ее края наносили стандартные растворы, содержащие $0,25-20$ мкг молибдена (VI). 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), растворенного в 6N HCl, а затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны молибдена окрашиваются в красно-фиолетовый, а вольфрам — в сине-зеленый цвета. Значения R_f и измерения площадей зон молибдена проводили с появлением окрашенных пятен.

Условия атомноэмиссионного спектрального анализа: аналитическая спектральная линия молибдена — $320,88$ нм; спектрограф — светосильный СТЭ-1; фотопластинки — sensibilizированные УФШ-3; генератор — ДГ-2; сила тока — 8 А, время регистрации спектра — 10 с, форма нижнего электрода обеспечивает максимальную разность почернения (ΔS) линии молибдена и фона ($\Delta S = S_A + \Phi^- + S_\Phi$)

Предварительными экспериментами установлено усиление спектральных линий молибдена при смешивании ионита из зоны пятна с оксидом свинца. При этом пропорция смешивания, дающая максимальное усиление линий, для молибдена составляет 1:2.

Полученные результаты и их обсуждение

Опыты показали, что смесь вольфрама (VI) и молибдена (VI) хорошо разделяется в 0,1-3,0 М растворах HCl методом ИОТСХ,

несмотря на образования двух пятен молибдена на хроматограмме из-за нахождения его в этих растворах в двух ионных состояниях.

В 1M растворе HCl на катионообменном слое R_f ионов вольфрама составляет 0,01-0,35, молибден же в этих условиях находится в двух ионных состояниях с R_f 0,46 и 0,80. Оба пятна молибдена не перекрываются вольфрамом. Первая зона молибдена (R_f 0,46) имеет компактную эллиптическую форму, что можно использовать для его количественного определения. Для нахождения оптимальных условий количественного определения молибдена измерением площади его пятен была изучена зависимость площадей зон от его концентрации при применении 1 N растворов HCl в качестве ПФ.

Градуировочный график, выражающий зависимость площади пятен (S) молибдена от логарифма его массы (Lgm), строился при соблюдении стандартных условий (ПФ-1N HCl, объем нанесенного раствора молибдена 0,25 мкл, и использование серии стандартных растворов, содержащих 0,4; 1; 2; 4; 5; 10; 12,5; и 20 мг/мл молибдена). Зависимость в координатах S , $мм^2$ — lgm имеет прямолинейный характер и может быть выражена формулой:

$$lgm = A + Bx,$$

где m — содержание Mo в пятне, $мкг/мл$; A и B — постоянные, а x и y — соответственно наибольшая длина и ширина пятен, $мм$. В условиях наших опытов $A = -0,6$, $B = 0,013$.

Для контроля полноты отделения Mo от W методом ИОТСХ, а также для определения его микроколичеств в хроматографической зоне, после снятия зоны с пластины, выбран атомноэмиссионный метод.

Одним из преимуществ такого окончания является исключение влияния вариаций размеров и конфигурации пятен, обусловленных неизбежными флуктуациями условий локализации Mo на конечный результат анализа.

Для выяснения зависимости характера образования пятен от концентрации HCl в растворе проведен эксперимент на двух концентрациях (5 и 16 мг/мл) при значениях $N = 0,001 \div 6,0$ с использованием двух вариантов — с проявлением пятен молибдена на хроматограммах при помощи двуххлористого олова и без проявления (таб.).

На рисунке приведены графики зависимости разности почернений (ΔS) линии молибдена 320,88 нм и фона от концентрации HCl в растворе. Почти для всех использованных в эксперименте значений отмечаются следы более чем одного пятна, причем, как правило, одно из них значительно сильнее остальных.

Практически более слабые пятна ощутимы и могут быть оценены спектральным анализом только для $N=0,5\pm 2,0$ (табл.). Отмеченная закономерность характерна для обеих использованных концентраций (5 и 16 мг/мл), что позволяет экстраполировать ее и на более широкий диапазон содержаний.

Необходимость обеспечения абсолютной чувствительности метода делает целесообразным для аналитических целей выбрать интервал $N=0,5\pm 0,25$, при котором молибден практически дает одно пятно, характеризующееся максимальным почернением соответствующих спектральных линий.

Таблица

Спектральные характеристики пятен молибдена

C_{Mo} — введенная концентрация; N — концентрация HCl ; ΔS — разность почернения линии молибдена 320,88нм и фона; C_{Mo}^I — концентрация, найденная спектральным анализом

Введено C_{Mo} , мг/мл	N	ΔS		Найдено C_{Mo}^I , мг/мл	
		проявлено	не проявлено	проявлено	не проявлено
1	2	3	4	5	6
5	0,001	27	109	0,48	1,1
16	0,001	179	144	7,1	7,1
5	0,05	152	136	4,6	6,3
16	0,05	214	164	14,0	12,0
5	0,25	162	110	5,3	4,0
16	0,25	234	214	19,0	24,0
5	0,50	149	21	4,3	0,78
5	0,50	20	67	0,37	1,9
16	0,50	229	89	17,0	2,8
16	0,50	49	79	0,8	2,4
5	1,0	149	46	4,3	1,3
5	1,0	64	47	1,0	1,4
16	1,0	204	174	11,0	12,0
16	1,0	87	106	1,5	3,6
5	2,0	11	-3	0,27	0,28
5	2,0	12	-9	0,28	0,22
5	2,0	121	124	2,6	5,0
16	2,0	199	114	10,0	4,3
16	2,0	85	189	1,4	16,0
5	4,0	138	130	3,5	5,6
16	4,0	204	140	11,0	6,8
5	6,0	114	—	2,4	—
16	6,0	194	—	9,5	—

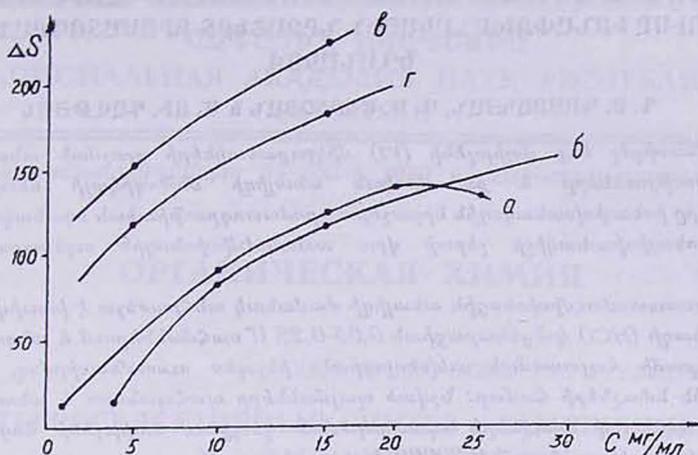


Рис. Градуировочные графики в координатах (разность почернений линии 320,88 нм и фона) и C мг/мл (концентрация молибдена). Без хроматографии: а — с проявлением; б — без проявления хроматограммы; в — с проявлением; г — без проявления.

Из рисунка следует, что пятна, проявленные с помощью SnCl_2 , дают большие почернения, чем непроявленные, что может быть следствием эффекта влияния олова или хлора на возбуждение линий молибдена.

Для оценки содержаний Мо в пятнах после хроматографии построены градуировочные графики по пятнам растворов (эталонных) различной концентрации, полученных накапливанием последних на слой фиксирон-50 в объеме 0,25 мкл без последующего хроматографического процесса. При этом рассмотрены два варианта: проявление пятен при помощи хлористого олова и без проявлений (рис., а, б).

Из сопоставления таблицы и рисунка (а, б) видно, что хроматографическая обработка пятен значительно усиливает интенсивности соответствующих им спектральных линий, что не позволяет использовать графики "а" и "б" (рис.) для оценки содержания молибдена в пятнах по величине ΔS , приведенной в таблице (графы 3 и 4).

Учитывая вышеизложенное, для исключения систематических погрешностей при построении градуировочных графиков использовались обработанные хроматографические пятна, соответствующие концентрации 5 и 16 мг/мл (рис., в, г). При этом в качестве ΔS использованы средние величины разностей почернений, соответствующих значениям $N=0,05$ и $0,25$.

Оценки содержаний молибдена в пятнах, произведенные по графикам "в" и "г" (рис.), приведены в таблице (графы 5 и 6).

При выполнении указанных условий и использовании при анализе 0,25 мкл анализируемых растворов предел обнаружения метода составляет 0,00009 мг.

ՄՈՒԲԻՂԵՆԻ ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈՍՏՈՄԱԼՄԵՍԻՈՆԱՅԻՆ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՆՐԱՇՈՒՄԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ
ԵԿԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Մ. ՈՒ. ԳԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրել ենք մոլիբդենի (VI) միկրոքանակների որոշման անալիտիկական Հնարավորությունները և քանակական անալիզի մեթոդիկայի մետրոլոգիական բնութագրերը իոնափոխանակային նրբաչերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով Ֆիքսիոն-50 կատիոնափոխանակչի շերտի վրա ատոմաէմիսիոնային սպեկտրալ անալիզի ավարտով:

Քրոմատատոմաէմիսիոնային անալիզի ժամանակ անհրաժեշտ է խստիվ պահպանել շարժուն ֆազի (HCl) կոնցենտրացիան 0,05-0,25 Մ սահմաններում և անալիզի քրոմատոգրամի Հայտածման տեխնոլոգիան, ինչպես ուսումնասիրվող, այնպես էլ էտալոնային նմուշների Համար: Նշված պայմանները պահպանելու և անալիզի Համար 0,25 մկլ ծավալով նմուշների օգտագործման դեպքում մոլիբդենի Հայտնաբերման սահմանային արժեքը կկազմի 0,00009 մգ:

CHROMATO-ATOMO-EMISSION DETERMINATION OF Mo(VI)
MICROQUANTITIES BY ION-EXCHANGE THIN-LAYER
CHROMATOGRAPHY

D. S. GAIBAKYAN, G. M. MKRTCHYAN and M. U. DAVTYAN

The analytical possibilities and metrological characteristics of Mo(VI) microamounts quantitative determination technique have been studied using ion-exchange TLC method on cationite layers of Fixion-50 ending the measurements by atomo-emission spectral analysis method.

It has been established that during chromato-emission determination of Mo(VI) the main attention must be paid on providing the constancy of the mobile phase (HCl) concentration in the range 0,05-0,25 M and the technique of spots developing of standard samples and samples to be analyzed using tin (II) chloride.

In the case when the above-mentioned conditions are fulfilled and 0,25 mL volumes of aliquots are being used the detection limits will be $9 \cdot 10^{-5}$ g.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гайбакян Д.С., Бабаян Х.С., Григорян Ц.А. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 333.
- [2] Гайбакян Д.С. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №1, с. 91.
- [3] Гайбакян Д.С. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №1, с. 93.
- [4] Гайбакян Д.С., Мкртчян Г.М., Давтян М.У., Джапаридзе К.Д. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №6, с. 359.
- [5] Гайбакян Д.С., Ружило Ян.К., Хамуй Д.И. // IV OGOLNOPOLSKA konferencja Chromatograficzna. Lublin, 4-8 Wezesion 1989, p. 26.
- [6] Гайбакян Д.С., Мкртчян Г.М., Хамуй Д.И., Давтян М.У. // Заводская лаборатория, 1991, т. 57, №2, с. 12.