

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+543.544

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ИОНОВ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Р. Т. ЕГИҚЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1971

Изучено хроматографическое поведение микрограммовых количеств 52 ионов 47 элементов методом восходящей тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия. Установлена зависимость значений R_f от концентрации растворов соляной кислоты.

Предлагаются условия разделения ряда трудноразделяемых элементов. Установлено существование некоторых элементов в двух или более ионных формах при определенных кислотностях растворов.

Рис. 3, библи. ссылки 7.

Водно-органические растворы соляной кислоты получили широкое применение в технике разделения неорганических ионов на тонких слоях различных носителей.

Эти растворы применены для разделения отдельных групп сопутствующих или трудноразделяемых элементов [1—6]. В работе [7] приводятся данные систематического изучения тонкослойно-хроматографического поведения 59 ионов элементов на закрепленном крахмальном слое силикагеля в водно-ацетоновых (1:1) растворах соляной кислоты.

Известно, что приготовление закрепленных слоев силикагеля требует много времени. Окись алюминия амфотерна, поэтому поведение многих ионов и механизм разделения на окиси алюминия и силикагеле отличаются; применение же незакрепленных слоев существенно ускоряет процесс разделения ионов.

Преимуществом применения в тонкослойной хроматографии органических смесей в качестве подвижных растворителей по сравнению с водными растворами кислот является хорошая воспроизводимость значений R_f , равномерное формирование фронта, большая скорость его продвижения и локализация элементов в виде более компактных пятен.

В настоящей работе приводятся результаты систематического изучения тонкослойно-хроматографического поведения 52 ионов 47 элементов на незакрепленном слое окиси алюминия с применением в качестве подвижной фазы водно-ацетоновых (1:1) и водно-спиртовых (1:1) растворов соляной кислоты.

Экспериментальная часть

Техника эксперимента. Опыты проводили методом восходящей тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия. Толщина слоя сорбента составляла 0,25 мм. Использовали стеклянные шлифованные пластинки размером 12×20 см. Опыты проводили при комнатной температуре. Раствор исследуемых ионов наносили градуированным шприцем, содержащим по 4—8 мкг исследуемого элемента. Фронт растворителя поднимался всего на 10 см со старта. Хроматографический процесс длился 20—70 минут в зависимости от концентрации соляной кислоты в подвижной фазе. Идентификация ионов элементов на хроматограмме проводилась опрыскиванием их растворами соответствующих реагентов после неполного подсушивания при комнатной температуре.

Использованные растворы. Стандартные растворы ионов готовили растворением точных навесок препаратов соответствующих солей или металлов в воде, соляной кислоте или же в смеси кислот. Растворы редкоземельных элементов—путем растворения их нитратов, окислов или же металлов в соляной кислоте.

Растворы редких элементов ванадия, молибдена, вольфрама и рения готовили из солей—ванадата, молибдата, вольфрамата и перрената аммония. Растворы ионов благородных металлов, а также селена и теллура—растворением их в смеси соляной и азотной кислот с последующим многократным упариванием с HCl. Концентрация стандартных растворов составляла 1—5 мг/мл.

Растворы соляной кислоты различной концентрации готовили в 50%-ных по объему растворах ацетона и этилового спирта.

Реагенты для идентификации ионов. Для идентификации некоторых элементов, после хроматографирования с сильнокислыми подвижными растворителями, слой сорбента предварительно нейтрализовали в парах аммиака.

Ниже перечислены использованные реагенты и обнаруживаемые элементы.

Сульфид аммония, свежеприготовленный (As, Sb, Sn, Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Bi, Ni, Ti и PЗЭ).

Гидроокись аммония, концентрированная (Cr и Co).

8-Оксихинолин, 0,5%-ный раствор в 60%-ном этаноле, затем пары аммиака (Mg, Mn, Cr, Zn, Al и Ge). УФ свет (Ca, Sr, Ba и Be).

Олово хлористое, 10%-ный раствор в 3 н HCl (Au, Pt, Jr, Ru, Pd, Se и Te).

Олово хлористое, 10%-ный раствор в 6 н HCl и 50%-ный водный раствор роданистого аммония (Mo, Re и Fe).

Олово хлористое, 35%-ный раствор в концентрированной соляной кислоте и 50%-ный водный раствор роданистого аммония (V и W).

Арсеназо III, 1%-ный водный раствор (Y, Zr и Sc).

Дитизон, 0,1%-ный раствор в хлороформе (Ga и Jn).

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,5%-ный водный раствор (Ti).

Результаты и их обсуждение

Зависимость величины R_f ионов от концентрации растворов соляной кислоты при постоянном объемном соотношении этиловый спирт—HCl (1:1) представлена на рисунке 1. Эти данные показывают, что в основном для многих ионов при невысоких концентрациях кислот величина R_f мала, часто пятна ионов имеют вытянутую форму—«хвосты» (что отмечено на рисунках штрихами). Это объясняется сильной сорбцией некоторых из исследуемых ионов на окиси алюминия и гидролизом других ионов. Гидролизованые формы ионов элементов незначительно мигрируют по пластинке.

При повышении концентрации кислоты почти у всех элементов увеличивается подвижность ионов. В сильноокислых растворах ионы водорода вытесняют адсорбированные ионы элементов, в результате чего увеличивается R_f . Повышение концентрации кислоты уменьшает сорбируемость на окиси алюминия и подавляет процесс гидролиза, в результате чего устраняются хвосты ионов. При этом для различных ионов устранение «хвостов» наблюдается при разных концентрациях HCl. Так например, при увеличении концентрации раствора соляной кислоты до 2 *n* зоны ионов V, Y, Zr, Pb и PЗЭ приобретают компактную форму. Для ионов Mo и As требуется 6 *n* HCl, а Pd—8 *n* HCl.

Отлично ведет себя перренат-ион, который в широком интервале концентрации раствора соляной кислоты перемещается вслед за фронтом растворителя. Это объясняется, в основном, плохой сорбцией его ионов на окиси алюминия независимо от концентрации водородных ионов. В отличие от перрената ионы вольфрама, вследствие большой сорбции на окиси алюминия, остаются на старте.

На рисунке 2 приведены данные зависимости величины R_f ионов от концентрации раствора соляной кислоты при постоянном соотношении ацетон—HCl (1:1). Эти данные, в основном, сходны с данными рисунка 1. Они отличаются от спиртовых растворов тем, что в среде ацетона величина R_f относительно больше. Сильно сорбированные ионы вольфрама также перемещаются со старта.

Скорость перемещения подвижной фазы при ацетоне больше, а воспроизводимость величины R_f ниже. Зоны большинства ионов в спиртовых растворах более компактны.

На основании полученных результатов можно выбрать условия для разделения различных валентных форм некоторых элементов. Например, разделение ионов As(III) и As(V), Sb(III) и Sb(V) можно осуществить при 2—4 *n* HCl, а Fe(II) и Fe(III) при 4—6 *n* HCl. Разделение двух и более компонентных систем, имеющих сходные свойства, Mo(VI), V(V), W(VI) и Re(VII) возможно в ацетоновых растворах при концентрации соляной кислоты 4—6 *n*, а в спиртовых растворах—при 6—8 *n*. Se(IV) и Te(IV) разделяются в спиртовых растворах при 2 *n* HCl. Примеры некоторых разделений приведены на рисунке 3.

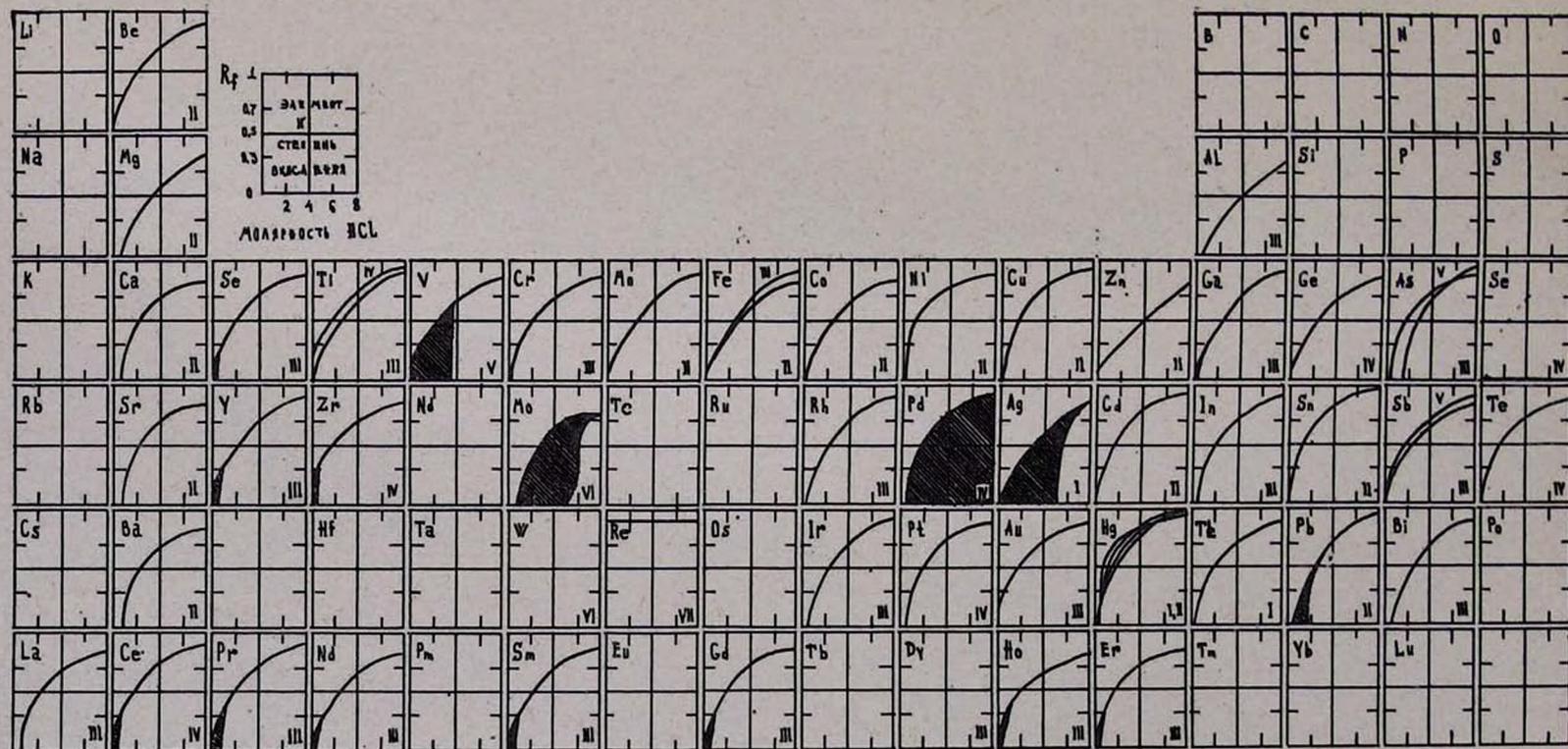


Рис. 1. Зависимость значений R_f ионов элементов в солянокислых водно-спиртовых (1:1) растворах от концентрации HCl.

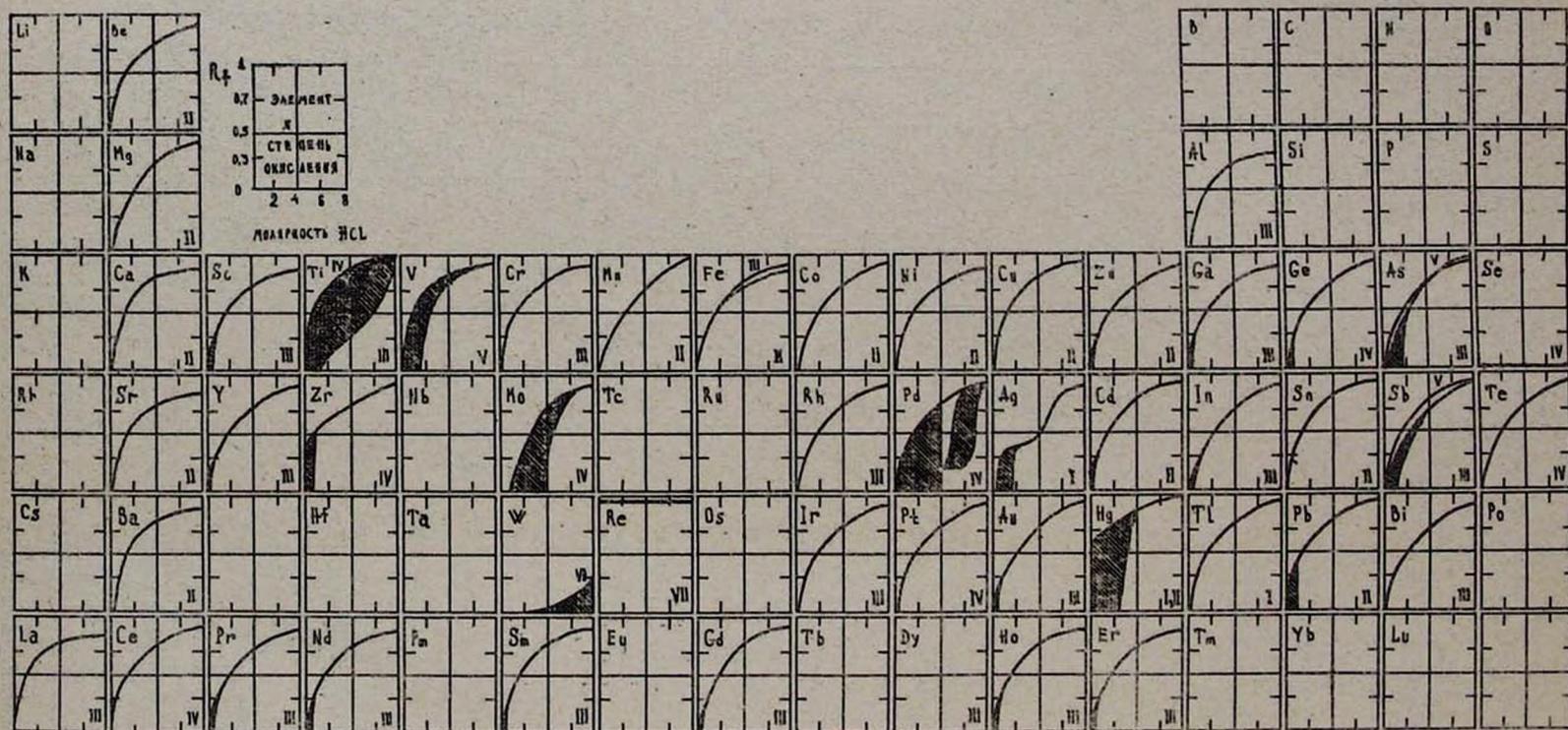


Рис. 2. Зависимость значений R_f ионов элементов в солянокислых водно-ацетоновых (1:1) растворах от концентрации HCl.

В ряде случаев на хроматограммах наблюдается по два пятна для одного и того же элемента, например, при хроматографировании ионы Hg^{2+} и Hg_2^{2+} образуют две и более зоны с различными величинами R_f , как в ацетоновых, так и в спиртовых растворах. Ионы церия (IV) образуют два пятна, на старте ($R_f = 0$) и с $R_f = 0,06—0,20$, причем два пятна церия наблюдаются при концентрации кислоты 0,01—0,08 н. В этих растворах существуют различные ионные формы элемента, характеризующиеся различными свойствами.

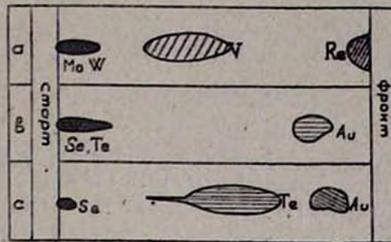


Рис. 3. Разделение ионов элементов на тонком слое окиси алюминия в водно-ацетоновых (1:1) растворах соляной кислоты (M HCl) а — 0,05; в — 6,0; с — 8,0.

Проверялась также возможность разделения некоторых пар элементов. Каждый ион как в смеси, так и в отдельности, ведет себя совершенно одинаково.

ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ՆՐՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏԱԿՐԱՖԻԱՆ ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԿԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Ռ. Տ. ՆՂԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված է 52 իոնների վարքը ալյումինիումի օքսիդի շամրացված շերտի վրա: Հաստատված է իոնների R_f արժեքների և շարժոն ֆազոն աղաթթվի կոնցենտրացիայի կախվածությունը:

R_f արժեքների տարբերությունների հիման վրա առաջարկված են դժվար բաժանվող մի քանի իոնների բաժանման մեթոդներ: Միաժամանակ հաստատված են որոշ իոնների երկու կամ ավելի վիճակներ որոշակի թթվության լուծույթներում:

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC IONS
ON ALUMINIUM OXIDE

D. S. GAYBAKIAN and R. T. YEGHIKIAN

The thin layer chromatographic behaviour of microgram quantities of 52 ions of 47 elements on alumina has been studied. The existence of some elements in two or more ionic forms has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sh. Takitani, M. Fukaza, H. Hasegawa, *Japan analyst*, 12, № 12, 1156, 1161 (1963).
2. E. Gagliardi, W. Likussar, *Mikrochim. Acta*, № 4, 765 (1965).
3. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, *Арм. хим. ж.*, 20, 806 (1967).
4. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, там же, 21, 1015 (1968).
5. Д. С. Гайбакян, там же, 22, 13 (1969).
6. Д. С. Гайбакян, «Металлургия рения», Тр. 3-го Всес. совещ. по проблемам рения, часть I, стр. 70, Изд. «Наука», 1970.
7. М. П. Вольнец, А. Н. Ермаков, Т. В. Фомина, *ЖАХ*, 25, 1864 (1970).