

Химия

УДК 543.544+546.719+546.77+546.881+546.78

Д. С. ГАИБАКЯН, К. А. БУНИАТЯН, А. Ш. ТОНОЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ
И ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНЫМИ ВАРИАНТАМИ
ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разработан метод разделения смесей рения, молибдена, ванадия и вольфрама на тонком слое силикагеля. Проведено сравнение характеристик различных вариантов метода тонкослойной хроматографии при разделении вышеуказанных смесей. Показано, что радиальная ТСХ обладает наибольшей экспрессностью и чувствительностью и обеспечивает получение наиболее воспроизводимых результатов.

В последние годы с успехом применяются новые варианты тонкослойной хроматографии (ТСХ), которые обеспечивают эффективное разделение: «пробирочная», «сэндвич», радиальная, круговая и другие, обладающие по сравнению с традиционными способами ТСХ целым рядом преимуществ [1—5].

Целью настоящей работы являются установление оптимальных условий разделения смесей рения, молибдена, ванадия и вольфрама и разработка новых методик разделения микроколичеств указанных элементов на закрепленном слое силикагеля с использованием вышеупомянутых вариантов ТСХ.

В качестве неподвижных фаз служили закрепленные на алюминиевой фольге слои силикагеля (готовые пластинки «Силуфол» производства ЧССР—простые и с добавками, люминесцирующими при 254 нм. Для анализа применялось всего по 0,25—1,0 мкл стандартных растворов, которые содержали 1,0 мг/мл исследуемых элементов. Исследовали как индивидуальные растворы, так и смеси растворов исследуемых элементов. В пробирочном варианте использовали стандартные пробирки диаметром 1,7 см и длиной 13,0 см в качестве хроматографической камеры и пластинки-полоски размерами 1,3·11,5 см (рис. 1). Исследуемый раствор наносили в виде капли на расстоянии 1,0 см от края полоски (стартовая линия), и полоску погружали в подвижную фазу (ПФ) на глубину 0,5 см. Процесс хроматографирования считали завершенным, когда ПФ поднималась по пластинке на расстояние 10,0 см от стартовой линии.

В «сэндвич» варианте использовали пластинки размерами 5,3·14,0 см. На стартовую линию, находящуюся на расстоянии 3,0 см от края пластинки, помещали по капле растворов исследуемых элементов, а посередине—каплю раствора смеси элементов. Специальным капилляром подавали ПФ от края пластинки со стороны стартовой линии. «Сэнд-

вич»-камера и устройство для подачи ПФ аналогичны использован-
ным в работе [6].

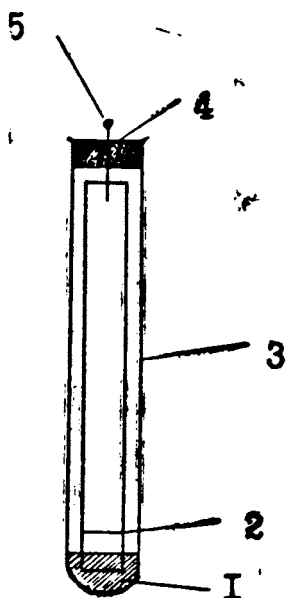


Рис. 1. Приспособление для пробирочной хроматографии:

1—пластинка; 2—емкость с подвижной фазой; 3—пробирка; 4—стартовая линия на пластинке; 5—держатель пластинки-полоски.

Во время эксперимента ПФ движется по пластинке горизонтальным потоком. Процесс считали завершенным, если ПФ продвигалась на 10,0 см от стартовой линии. Было показано экспериментально, что когда стартовая линия находится на расстоянии всего 1,0 см от края пластинки, фронт растворителя продвигается неравномерно: центр движения несколько быстрее, чем края. Для обеспечения

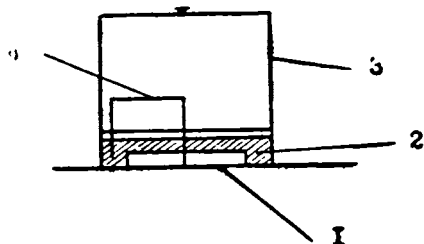


Рис. 2. Приспособление для хроматографирования в вариантах радиальной и круговой ТСХ:

1—пластинка; 2—емкость с подвижной фазой; 3—стеклянная пршлифованная крышка для герметизации; 4—капилляр для подачи ПФ.

равномерного продвижения фронта ПФ оказалось необходимым отодвинуть стартовую линию по крайней мере на расстояние 3,0 см от края пластинки, что вызвало некоторое увеличение длительности процесса.

В радиальном варианте использовали пластинки размерами 5,0 · 5,0 см, в центре которых на четырех диаметрально противоположных точках окружности диаметром 0,25 см (стартовая линия) помещали исследуемые растворы. При помощи специального приспособления, изображенного на рис. 2, из центра на слой подавали ПФ. Процесс считали завершенным, когда ПФ продвигалась из центра к краям на 2,0 см.

В круговом варианте на центр пластинки размерами 5,0 · 5,0 см помещали одну каплю исследуемого раствора. Остальные условия эксперимента идентичны условиям радиального варианта.

Для всех вариантов ТСХ после окончания процесса хроматографирования пластины высушивали при комнатной температуре, проявляли хроматограммы и рассчитывали значения R_f ионов, учитывая форму и размеры образующихся пятен и другие характеристики, которые приведены в таблице.

При проявлении хроматограмм по используемому ранее способу слой опрыскивался вначале 35%-ным раствором хлорида олова (11) в соляной кислоте (1:1) для восстановления элементов до более низких степеней окисления, затем 50%-ным раствором роданида аммония. При этом проявлялись роданидные комплексные соединения, окрашенные

в различные цвета. Поскольку подложкой для готовых пластин «Силу-фол» является алюминиевая фольга, она бурно взаимодействует с соляной кислотой, и при этом пластинка со слоем силикагеля чернеет. Использование «Хемоскопа» не решает проблемы, так как зоны вольфрама в ультрафиолетовых лучах не проявляются. Нами для проявления зон элементов разработан следующий способ. Хроматограмма вначале опрыскивается 50%-ным раствором роданида аммония, а затем — продажным раствором хлорида титана (III), разбавленным 1:1 этанолом. В этом случае цвет проявляемых зон несколько изменяется, однако пластинки не чернеют, вследствие чего зоны элементов проявляются четко.

Для разделения элементов в качестве ПФ были испробованы различные минеральные и органические кислоты, их смеси со спиртами (этанолом, пропанолом, бутанолом и изобутанолом), органические растворители (бутилацетат, ацетонитрил), их смеси с гидроксидом аммония, смеси спиртов с гидроксидом аммония и другие. Выяснилось, что для разделения тройных смесей Re, Mo, V или Re, Mo, W подходящей ПФ является смесь 1:1 бутилацетата и этанола. Во всех вариантах ТСХ на хроматограммах наблюдается следующая очередность зон элементов: $R_f[\text{Re}] > R_f[\text{Mo}] < R_f[\text{V}] \approx R_f[\text{W}]$.

Данные, приведенные в таблице, иллюстрируют достоинства и недостатки каждого из использованных вариантов ТСХ.

Установлено, что при использовании в качестве ПФ смеси бутилацетат—этанол (1:1 во всех вариантах четко разделяются тройные смеси Re, Mo, V (W). Это объясняется тем, что именно природа слоя сорбента-носителя является основным определяющим фактором разделения.

Относительная скорость движения зон элементов, которая выражается значениями R_f , частично изменяется в различных вариантах, особенно для рения и молибдена (пятна ванадия или вольфрама остаются на стартовой линии). Для рения значения R_f наибольшие в радиальном варианте, а для молибдена — в «сэндвич»-варианте (численные данные приведены в таблице). Наиболее компактные зоны проявляются в радиальном варианте, а наиболее диффузные — в «сэндвич»-варианте. Это объясняется величиной пройденного пути, которая в последнем случае составляет 13,0 см. По длительности процесса разделения несомненными преимуществами обладают радиальный и круговой варианты (всего 4 минуты); наиболее продолжительное разделение наблюдается в пробирочном варианте — 120 минут. Объем ПФ, необходимый для разделения, минимален в пробирочном варианте — 0,5 мл на одно разделение, в круговом и радиальном — 1,0 мл и в «сэндвич»-варианте — 2,5 мл. Это определяется величиной площади поверхности слоя, используемого в каждом из вариантов. В процессе одного эксперимента разделению могут быть подвергнуты различные в различных вариантах количества образцов и различные их концентрации: в радиальном и «сэндвич»-вариантах нами разделены по четыре образца, в круговом и пробирочном — по одному образцу. Наименьшие количества элементов могут быть разделены в радиальном варианте (по 0,2 мкг каждого элемента). Это объясняется степенью размывания зон элементов, которая, в свою очередь, определяется величиной пути, пройденного элементами. По виду образующихся зон элементов пробирочный и «сэндвич»-варианты практически не отличаются, в то время как в радиальном варианте зоны имеют форму полумесяца, а в круговом варианте — кольца, что, по-видимому, может несколько усложнить количественное определение элементов в двух последних вариантах по значениям величины площади пятен элементов.

Из приведенных данных можно заключить, что по техническим характеристикам радиальный вариант превосходит все остальные раз-

Сравнительная характеристика оптимальных условий разделения смесей
*Re, Mo и V (W) различными вариантами ТСХ: подвижная фаза—
 смесь бутилацетат—этанол 1:1, n=5, P=0,95*

| Характеристика | Варианты ТСХ | | |
|---------------------------------------|--|--|--|
| | пробирочный | «сэндвич» | радиальный |
| значение | $R_f [Re] = 0,41$ $R_f [Mo] = 0,83$ | $R_f [Re] = 0,44$ $R_f [Mo] = 0,80$ | $R_f [Re] = 0,33$ $R_f [Mo] = 0,91$ |
| компактность пятен ионов | пятна компактные | пятно Mo размыто | пятна компактные, очень четкие |
| продолжительность опыта, мин | 120 | 60 | 4 |
| объем ПФ, мл | 0,5 | 2,5 | 1,0 |
| количество разделяемых компонентов | 1 | 4 | 4 |
| путь миграции ПФ, см | 10,0 | 13,0 | 3,5 |
| минимальное количество элементов, мкг | 0,2—0,5 | 0,2—0,5 | 0,1—0,2 |
| объем камеры, см ³ | 30 | 40 | 5 |
| | | | $R_f [Re] = 0,33$ $R_f [Mo] = 0,91$ |
| | | | пятна компактные, очень четкие |
| | | | 4 |
| | | | 1,0 |
| | | | 1 |
| | | | 3,5 |
| | | | 0,2—0,5 |
| | | | 5 |
| | | | пятна компактные, очень четкие |

новидности. Он максимально экспрессен, более чувствителен и, что не менее существенно, позволяет получить наиболее воспроизводимые результаты.

Киевский факультет химии

Поступила 14.01.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокоэффективная тонкослойная хроматография (Под ред. Златкиса А. и Кайзера Р.). М.: Мир, 1979, с. 61—68.
2. De Deyne V. J., Vettters A. F. A simplified device for centripetal thin-layer chromatography.— J. Chromatogr., 1975, v. 103, № 1, p. 177—179.
3. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. М.: Мир, 1981, т. I, 616 с.
4. Березкин В. Г., Бочков А. С. Количественная тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1980, 183 с.
5. Сочевинский Э. Непрерывная тонкослойная хроматография в камерах типа «сандвич» с распределителем элюента.—Ж. аналит. химии, 1986, т. 41, № 1, с. 140—145.
6. Niderwieser A., Honegger C. Gradienten-Elution in der Dünnschicht Chromatographie.— Helv. chim. acta, 1965, v. 48, № 96, p. 893—909.

Ա մ փ ն փ ու մ

Մշակված է սիլիկատեղի նուրբ շերտի վրա ռենիումի, մոլիբդենի և վանադիումի, ռենիումի, մոլիբդենի և վոլֆրամի եռակոմպոնենտ խառնուրդների բաժանման եղանակ: Կատարված է նշված էլեմենտների խառնուրդների բաժանման ժամանակ նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակի տարբերակների բնութագրական համեմատումը և հաստատված է, որ իր արագությամբ, զգայունությամբ և ստացված տվյալների վերարտադրելիությամբ լավագույն տարբերակն է շառավղային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիան:

SUMMARY

A method of separation of rhenium, molybdenum and vanadium, rhenium, molybdenum and tungsten mixtures on silica thin layers has been worked out. The characteristics of different variations of TLC—method in separation of above mentioned mixtures have been compared. It has been established that the radial TLC is more rapid, sensitive and guarantees more reproducible results.