

Химия

УДК 543:544:546

Դ. Տ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ, ԿՏԻՆ ՄԱԼԱ, Ա. Դ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

ИОНООБМЕННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

2. Исследование комплексообразования Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) в растворах органических кислот

Изучено комплексообразование ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) на закрепленных слоях катионообменника «Фиксион-50» с использованием в качестве подвижной фазы растворов шавелевой, винной и лимонной кислот.

Установлен ряд относительной прочности комплексов указанных ионов с соответствующими кислотами. Данные, полученные с применением двух вариантов ионообменной хроматографии (колоночной и тонкослойной), практически не отличаются друг от друга, что свидетельствует об их надежности и точности.

Целесообразно более широко применять метод ионообменной тонкослойной хроматографии для изучения комплексообразования в растворах, поскольку данный вариант характеризуется экспрессностью и не требуется для него использования сложной и дорогостоящей аппаратуры.

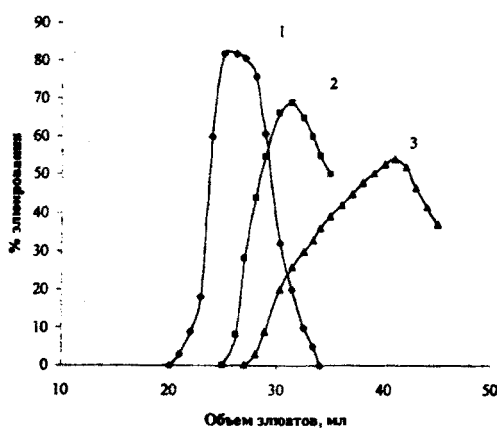
Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) при всей его простоте является одним из уникальных не только для решения аналитических задач разделения и определения, но и для исследования физико-химических аспектов процессов сорбции и комплексообразования. В связи с этим особенно эффективным является применение слоев измельченных порошков ионообменных смол, закрепленных на подложке различными связующими веществами. Такой метод называется ионообменно-тонкослойной хроматографией (ИОТСХ).

В последнее время все более широко для аналитических целей применяются готовые ионитовые пластинки [1–6]. Применяются они также и для исследования состояния ионов в растворах [7, 8]. Работы, посвященные исследованию комплексообразования ионов редких элементов с применением ионитовых пластин, в литературе не описаны.

Целью данной работы является исследование комплексообразования Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) на катионитовом закрепленном слое на пластинках типа «Фиксион-50» методом ИОТСХ в его пробирочном

варианте с применением в качестве подвижной фазы (ПФ) растворов щавелевой, винной и лимонной кислот. Полученные таким способом данные, свидетельствующие о состоянии указанных элементов и их комплексобразования (табл. 1), сопоставлены с результатами статических опытов, полученными методом ИОХ на сильнокислотном катионите КУ-2 в Н-форме [9] (см. рисунок).

Для сравнения данных, полученных двумя вариантами ионообменной хроматографии (ИОХ), катионитовые слои пластин «Фиксион-50» (производство Венгрии) переведены из Na-формы в Н-форму, в которой катиониты преимущественно применяются в колонках. Кроме того, согласно авторам [10], при влажности слоя 30% количественные закономерности, полученные ИОХ, будут соответствовать данным метода ИОТСХ в идентичных условиях.



Кривые вымывания молибдена (VI) органическими кислотами: 1 - щавелевой, 2 - лимонной, 3 - винной.

Полученные слои выдерживали в эксикаторах с силикагелем в течение 75 мин., что обеспечивало их влажность в пределах 30%.

Методика эксперимента. На расстоянии 1,0 см от одного края пластинки микрошприцем наносили 1-4 мкл стандартных растворов перената, молибдата, ванадата аммония и вольфрамата натрия, содержащих 1-4 мкг элементов. Слой с нанесенными ионами опускали в круглые камеры-пробирки диаметром 3,0-3,5 см, высотой 13,0 см, содержащие растворы органических кислот (щавелевой, винной и лимонной) в качестве ПФ. При этом слой погружали так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см. Пробирку герметично закрывали корковой пробкой. После перемещения ПФ по слою на 10 см от старта пластинки извлекали из камер, сушили при комнатной температуре и проявляли хроматограммы путем опрыскивания их солянокислым раствором хлорида олова (II) (35%), затем насыщенным водным раствором роданида аммония. При этом зоны ионов на хроматограмме окрашиваются: рений (VII) - в оранжевый, молибден (VI) - в розовый, ванадий (V) - в зеленый, а вольфрам (VI) - в синезеленый цвет. Из проявленных хроматограмм рассчитывали значения R_f , а также оценивали форму и число пятен, образуемых ионами элементов.

Обсуждение полученных результатов. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что независимо от природы органической кислоты рений (VII) имеет высокие значения R_f , что указывает на отсутствие его поглощения на катионообменном слое.

В среде изученных кислот также высоки значения R_f для молибдена (VI). В разбавленных растворах кислот ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), по-видимому, отсутствуют процессы комплексообразования, и молибден (VI) находится в анионной форме, так как образование катионов для молибдена (VI) наблюдается только при $pH < 3$. При более высоких концентрациях кислот молибден (VI), образуя анионные комплексы, уже не поглощается катионитом.

Таблица 1

Зависимость R_f ионов от концентрации винной, лимонной и щавелевой кислот при сорбции на пластинках «Фиксион-50» в H-форме

ПФ и ее концентрация		R_f					
кислота	моль/л	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)		W (VI)	
винная	$1 \cdot 10^{-4}$	0,93	0,93	0,98;	0,07	0,92	
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,92	0,96;	0,07	0,98	
	$1 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,95	0,95;	0,02	0,98	
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,88	0,96	0,95;	0,04	0,98	
	0,1	0,88	0,93	0,95;	0,74;	0,07	0,98
	0,5	0,88	0,96	0,93;	0,03	0,96	
	1,0	0,88	0,97	0,93;	0,05	0,98	
	2,0	0,92	0,96	0,94		0,96	
лимонная	$1 \cdot 10^{-4}$	0,92	0,98	0,95;	0,24;	0,09	0,64–0,88
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,93	0,97	0,93;	0,48;	0,15	0,64–0,88
	$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,96	0,91;	0,44;	0,05	0,66–0,84
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,96	0,90;	0,40;	0,06	0,65–0,86
	0,1	0,88	0,97	0,91;	0,03		0,67–0,85
	0,5	0,87	0,96	0,91;	0,02		0,66–0,82
	1,0	0,89	0,95	0,93;	0,05		0,64–0,80
	2,0	0,88	0,94	0,95			0,71
щавелевая	$1 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,97		0,88		0,89
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,97		0,88		0,91
	$1 \cdot 10^{-2}$	0,97	0,97		0,90		0,92
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,94	0,95		0,90		0,91
	0,1	0,98	0,97		0,88		0,90
	0,5	0,98	0,97		0,88		0,89
	1,0	0,98	0,98		0,87		0,88
	2,0	0,97	0,98		0,86		0,91

Поведения вольфрама (VI) и молибдена (VI) аналогичны, с той лишь разницей, что в растворах щавелевой кислоты зоны вольфрама (VI) более вытянуты по сравнению с таковыми для молибдена (VI).

В то же время данные, приведенные в табл. 1, показывают, что по склонности к комплексообразованию с молибденом (VI) изученные кислоты располагаются в ряд: щавелевая > лимонная > винная, в случае с вольфрамом (VI) – в другой ряд: винная > щавелевая > лимонная [11].

Таблица 2

Зависимость R_f ионов от состава ПФ (этанол-органическая кислота) на пластинках «Фиксион-50» в Na-форме

Состав ПФ		R_f			
этанол, мл	кислота, мл	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
щавелевая кислота					
100	0	0,01	0,01	0,01	0,01
90	10	0,15–0,40	0,04	0,02	0,02
75	25	0,24–0,83	0,38–0,83	0,02	0,06
50	50	0,28–0,87	0,40–0,84	0,03	0,25
25	75	0,30–0,89	0,47–0,96	0,07	0,76
20	80	0,78–0,97	0,79–0,98	0,12	0,76
15	85	0,75–0,96	0,97	0,16	0,76
10	90	0,96	0,96	0,18	0,78
5	95	0,97	0,98	0,71	0,79
0	100	0,98	0,98	0,76	0,82
винная кислота					
100	0	0,01	0,01	0,01	0,01
90	10	0,32–0,82	0,12	0,02	0,08
75	25	0,35–0,93	0,17	0,01	0,23
50	50	0,35–0,93	0,28–0,74	0,38–0,64	0,90
25	75	0,94	0,96	0,92; 0,01	0,93
20	80	0,95	0,94	0,98; 0,02	0,95
15	85	0,95	0,94	0,98; 0,03	0,96
10	90	0,95	0,98	0,98; 0,02	0,98
5	95	0,97	0,97	0,97; 0,02	0,98
0	100	0,98	0,97	0,93; 0,03	0,98
лимонная кислота					
100	0	0,01	0,01	0,01	0,01
90	10	0,13–0,90	0–0,20	0,05	0,06
75	25	0,14–0,92	0,05–0,30	0,13	0,10
50	50	0,17–0,93	0,48–0,95	0,86; 0,06	0,82
25	75	0,93	0,94	0,94; 0,04	0,85
20	80	0,92	0,96	0,95; 0,07	0,90
15	85	0,94	0,94	0,95; 0,08	0,95
10	90	0,94	0,94	0,93; 0,12	0,93
5	95	0,95	0,94	0,94; 0,14	0,93
0	100	0,89	0,96	0,93; 0,02	0,92

Иная картина наблюдается для ванадия (V). В этом случае, особенно в растворах винной и лимонной кислот, на слое образуется несколько пятен

ванадия (V); значение R_f для одного из них очень мало, что указывает на положительный заряд соответствующего иона. В растворах щавелевой кислоты пятна ванадия (V) с низкими значениями R_f не наблюдаются, что позволяет представить следующий ряд прочности комплексов соответствующих кислот с ванадием (V): винная > лимонная > щавелевая.

Для дифференцирования комплексообразующих свойств указанных кислот нами в качестве ПФ были использованы смеси этанола и 1,0M растворов кислот в различных объемных соотношениях. Данные по зависимости величин R_f от состава ПФ, приведенные в табл. 2, показывают, что в чистом этаноле исследуемые элементы остаются на стартовой линии неподвижными. Присутствие органических кислот в составе ПФ увеличивает значения R_f ионов, что наглядно проявляется в наибольшей степени для рения (VII). При постепенном увеличении доли органической кислоты в смеси со спиртом зоны рения (VII) и молибдена (VI) приобретают диффузный характер (пятна ионов более вытянуты). При объемном соотношении спирт-органическая кислота (1:3) пятна имеют компактную форму. Увеличение значений R_f более ощутимо в растворах ПФ с небольшим содержанием щавелевой кислоты.

Закономерности роста величин R_f в зависимости от содержания органических кислот в ПФ отчетливо демонстрируют их комплексообразующие свойства и могут служить мерой относительной прочности образуемых ими анионных комплексов изученных элементов.

Таким образом, методом ИОТСХ изучено комплексообразование ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) с органическими кислотами (винной, лимонной и щавелевой). Установлены ряды относительной прочности образуемых ими комплексов для молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI). Образование комплексов рения (VII) с указанными кислотами в тех же условиях не установлено. Сравнение данных, полученных двумя различными вариантами ИОХ, подтверждает достоверность результатов и целесообразность использования ИОТСХ для исследования процессов комплексообразования ионов редких элементов в растворах, что обусловлено экспрессностью эксперимента и простотой аппаратного оформления данного варианта хроматографии.

Кафедра аналитической химии

Поступила 15.09.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Berger J., Meyniel G., Petit J. – Compt. Rend. Acad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p.1116–1118.
2. Sherma J. – Talanta, 1963, v. 10, № 5, p. 787–792.
3. Berger J., Meyniel G., Petit J. – J. Chromatogr., 1967, v. 29, p.190–194.
4. Keleman B., Szarvas P. – Acta Univ. Debrecen, Ser. Phys. et Chim., 1974 (1975), v. 19, p. 183–186.
5. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. – J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 190–194.
6. Шульга В.А., Сенявин М.М., Белоусова М.Я. и др. – Заводская лаборатория, 1980, т. 46, № 10, с. 892–895.
7. Гайбакян Д.С., Турунджян С.М., Хачатрян А.Г. Теория и практика сорбционных процессов: Межвуз. сб. научных трудов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1969, вып. 20, с. 113–119.

8. Գայբաքյան Դ.Տ., Խամույ Դ.Ի. Химия и химическая технология: Межвуз. сб. научных трудов. Ер.: Изд-во ЕГУ, 1991, вып.5, с. 22–30.
9. Գայբաքյան Դ.Տ. Новые методы жидкостной хроматографии в аналитической химии рения, молибдена, ванадия, вольфрама, золота, селена и теллура: Автореф. Дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ер., 1989.
10. Сеньявин М.М., Шульга В.А., Рубинштейн Р.Н. – ЖНХ, 1980, т. 35, № 12, с. 2389–2393.
11. Գայբաքյան Դ.Տ., Կասին Մալա, Խաչատրյան Ա.Գ. – Ученые записки ЕГУ, 2003, № 3.

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ, ԿԱՍԻՆ ՄԱԼԱ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՏԱՐԲԵՐԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՆՐՔԱՇԵՐՏ ԶՐՈՍՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ
2. Re (VII), Mo (VI), V (V) և W (VI) իոնների կոմպլեքսագոյացման
ուսումնասիրումը օրգանական թթուների լուծույթներում

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է Re (VII), Mo (VI), V (V) և W (VI) իոնների կոմպլեքսագոյացումը «Ֆիքսիոն-50» տեսակի կատիոնափոխանակիչի ամրացված շերտերի օգտագործմամբ՝ որպես շարժում ֆազեր կիրառելով թրթնջկաթթվի, գինեթթվի և կիտրոնաթթվի լուծույթները:

Հաստատվել է իոնների առաջացրած կոմպլեքսների հարաբերական կայունության հաջորդականությունը: Իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի երկու՝ աշտարակային և նրբաշերտ տարբերակների կիրառմամբ ստացված տվյալները գործնականորեն չեն տարբերվում իրարից, ինչը վկայում է դրանց հավաստիության և հուսալիության մասին:

Իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակը նպատակահարմար է ավելի լայնորեն կիրառել լուծույթներում կոմպլեքսագոյացումն ուսումնասիրելու համար, քանի որ այդ տարբերակը արագընթաց է և ենթադրում է արտակարգ պարզ սարքերի կիրառում:

D. S. GAIBAKYAN, YASIN MALA, H. G. KHACHATRYAN

ION-EXCHANGE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF ELEMENTS
2. Study of the complexation of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI)
ions in organic acid solutions

Summary

Complexation of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI) ions on «Fixion-50» cationite fixed layers has been studied using oxalic, tartaric and citric acids solutions as mobile phases.

The row of relative stability of complexes of indicated ions with appropriate acids has been revealed. The obtained data of using the two versions of ion-exchange chromatography (column and thin-layer) do not differ, and it confirms their reliability and accuracy.

It is expedient to apply the ion-exchange thin-layer chromatography method more widely for the study of complexation in solutions because this version of chromatography is more express and does not suppose the use of complicated and expensive instruments.