

*Химия*

УДК 543:544:546

Д. С. ГАЙБАКЯН, ЯСИН МАЛА, Л. С. САРКИСЯН, О. П. ГУЮМДЖЯН,  
А. Г. ХАЧАТРЯН

### О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АРГИЛЛИЗИТОВ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучена возможность применения неорганического сорбента-ионообменника аргиллизита для тонкослойно-хроматографического разделения ионов редких элементов (рений, молибден, ванадий и вольфрам) с использованием в качестве подвижных фаз растворов кислот и оснований в смесях с этанолом.

Установлено, что состав подвижной фазы и концентрация ее компонентов существенно влияют на миграционные свойства разделяемых ионов. Присутствие этанола в составе подвижных фаз создает возможность для регулирования подвижности ионов и обеспечивает компактность пятен ионов на тонких слоях.

Показано, что закрепленные тонкие слои аргиллизита могут быть успешно применены для разделения смесей микроколичеств ионов редких элементов. Предложены новые варианты разделения многокомпонентных смесей вышеназванных элементов.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) в качестве носителей успешно применяются различные сорбенты ионообменников. Выбор новых типов сорбентов для ТСХ, в частности на базе природных нерудных материалов Республики Армения, является важным фактором для решения ряда практических задач горной металлургии и химической технологии.

В зависимости от природы сорбирующих слоев процесс разделения компонентов в ТСХ может иметь различный характер. В последнее время для указанных целей все более широкое применение находят слои ионообменных смол, закрепленных на подложках из металлической фольги или полимерных пленках с различными связующими веществами [1, 2]. В этих системах механизм разделения ионов носит ионообменный характер, что дает основание называть такой вариант ТСХ ионообменной тонкослойной хроматографией (ИОТСХ).

Недра Республики Армения богаты месторождениями нерудных материалов алюмосиликатной природы, запасы которых зачастую прак-

тически неисчерпаемы. Этим обусловлено применение подобных материалов (диатомит [3], фельзит [4], цеолит [5] и др.) для разделения и определения микроколичеств редких элементов, в частности рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

В последние годы нами совместно с сотрудниками факультета геологии ЕГУ ведутся исследования по расширению ассортимента природных сорбентов, используемых в аналитической химии редких элементов.

В данной работе впервые предпринимается попытка исследования возможностей применения аргиллизита в качестве неподвижной фазы. Основанием для таких исследований являются достаточная пористость (хорошие сорбционные свойства) и белый цвет его порошков [6], что необходимо для применения сорбента в ТСХ.

**Активирование сорбента и приготовление пластинок для ТСХ.** Для приготовления закрепленных слоев из аргиллизита к 10г мелкоизмельченного в агатовой ступке порошка добавляют 15мл нагретой до 50–60°C дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Эту массу с помощью валика наносят на стеклянные пластинки и готовят слои толщиной  $0,25 \pm 0,02$  (мм). Полученные пластинки с нанесенным на них слоем сорбента сначала сушат при комнатной температуре, затем активируют путем сушки в сушильном шкафу при температуре 75°C в течение 1ч или же оставляют при комнатной температуре на 8–10ч.

Стандартные растворы готовили растворением навесок соответствующих солей квалификации х.ч.: перренатов, молибдатов и ванадатов калия, аммония и вольфрамата натрия. Таким путем были приготовлены растворы с концентрацией 2,0–8,0 мг/мл.

Активация поверхности аргиллизита перед приготовлением пластинок для ТСХ проводилась раствором соляной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при нагревании и перемешивании. Обработка аргиллизита соляной кислотой способствует удалению из массы основных оксидов, оксидов железа и других окрашивающих оксидов, а также оксида алюминия. В результате чего поверхность аргиллизита становится более развитой и однородной, при этом увеличивается мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к улучшению разделительной способности сорбента по отношению к сложным смесям ионов редких элементов, а также воспроизводимости получаемых экспериментальных результатов. Очищенный таким образом аргиллизит промывают дистиллированной водой до слабокислой реакции промывных вод. Из обработанного аргиллизита и гипса (6% по массе) готовят однородную массу для нанесения тонких слоев на стеклянные пластинки.

**Методика исследования.** С помощью микрошприца на пластинку размерами 8,5см × 12,0см на расстоянии 1,0см от ее края наносили стандартные растворы, содержащие 2,0–8,0мкг рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Пластинку погружали в хроматографическую камеру, содержащую подвижную фазу (ПФ), так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5см. Камеру закрывали стеклянной пластинкой.

После перемещения ПФ на расстояние 10,0 см от линии старта пластинку извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая слой с помощью пульверизатора 35%-ным раствором хлорида олова в 6,0М соляной кислоте, а затем насыщенным раствором роданида аммония или натрия. При этом зоны исследуемых элементов окрашиваются в следующие цвета: рений – в оранжевый, молибден – в розовый, ванадий – в желтый, вольфрам – в зеленый.

В табл. 1 приведены данные по содержанию оксидов в образце аргиллизита № 8899 из месторождения Гомшатех.

Таблица 1

Валовый состав аргиллизита Гомшатехского месторождения

Оксид	Содержание, % масс.
SiO <sub>2</sub>	68,80–73,09
TiO <sub>2</sub>	0,86–0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,51–20,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49–0,52
FeO	–
MnO	0,05
MgO	0,08
CaO	0,81–0,86
Na <sub>2</sub> O	1,65–1,75
K <sub>2</sub> O	1,80–1,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09–0,10
потери при прокаливании	5,13

Как видно из данных табл. 1, в аргиллизитах содержание оксидов резко отличается от такового для опалитов и кварцитов [6]. Аргиллизиты, в частности, характеризуются более низкими значениями отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70:20), в то время как для опалитов оно существенно выше (90:10). Вследствие этого можно ожидать резких различий и в хроматографическом поведении определяемых ионов и соответственно в данных, полученных с их применением.

Именно с целью улучшения ионообменных свойств аргиллизита была проведена его обработка 6,0М раствором соляной кислоты, которая приводит к уменьшению содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, следовательно, к увеличению отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В серии опытов по изучению разделительной способности различных образцов в качестве ПФ была использована система этанол–основание. Данные, приведенные ниже в табл. 2–4, показывают, что перренат-ионы при использовании таких ПФ не поглощаются, а значения их R<sub>f</sub> высоки.

Значения R<sub>f</sub> молибдат-ионов колеблются, однако все же можно установить некоторые закономерности. Так, с увеличением содержания

спирта значения  $R_f$  молибдат-ионов уменьшаются. Однако в системе концентрированный  $\text{NH}_4\text{OH}$ -этанол при объемных соотношениях 75:25 и 65:35 пятно молибдена имеет частично вытянутый вид, а при соотношении 60:40 ионы молибдена остаются на старте. Такое хроматографическое поведение характеризует и ионы вольфрама, причем  $R_f$  этих ионов резко уменьшается при соотношении гидроксид аммония : этанол = 65:35. При более высоких значениях соотношения гидроксид аммония : этанол в ПФ пятна вольфрама вытянуты. Иная картина наблюдается для ионов ванадия. Здесь для всех составов ПФ значения  $R_f$  очень малы. В концентрированных растворах щелочи эти ионы находятся в анионных формах, поэтому они не поглощаются аргиллизитом, обладающим катионообменными свойствами.

Таблица 2

Зависимость значений  $R_f$  рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава ПФ в системе концентрированный  $\text{NH}_4\text{OH}$ -этанол. Толщина слоя 0,25мм

Состав ПФ		$R_f$			
объем конц. $\text{NH}_4\text{OH}$ , мл	объем этанола, мл	Re	Mo	V	W
100	0	0,90	0,87	0,30	0,78–0,56
90	10	0,90	0,80	0,04	0,80–0,03
75	25	0,87	0,85–0,65	0,03	0,74–0,14
65	35	0,89	0,79–0,54	0,05	0,03
60	40	0,86	0,10	0,03	0,02
50	50	0,86	0,07	0,04	0,02
25	75	0,82	0,04	0,03	0,02
10	90	0,90	0,03	0,04	0,02
0	100	0,93	0,03	0,03	0,02

При использовании в качестве ПФ системы  $\text{KOH}$  (3моль/л)-этанол картина пятен элементов мало отличается от предыдущей (табл. 3). В таких системах проявляются преимущественно адсорбционный характер аргиллизита и конкурентные свойства анионов элементов. Однако в некоторых смесях щелочь-этанол наблюдаются отличия в значениях  $R_f$  указанных элементов, что создает определенные возможности для разделения названных ионов. При использовании в качестве ПФ смеси  $\text{KOH}$  (3моль/л)-этанол при соотношении 50:50 возможно разделение всех четырех элементов, так как значения их  $R_f$  резко отличаются.

Возможно также разделение различных трехкомпонентных смесей указанных элементов (табл. 3).

Увеличение доли спирта в ПФ резко уменьшает  $R_f$  ионов (за исключением Re) вследствие уменьшения значений диэлектрической проницаемости ПФ.

При использовании ПФ, представляющих из себя смесь 1моль/л

КОН и этанола, характер миграции ионов такой же, как и в предыдущем случае, однако возможности разделения ионов более ограничены. Уменьшение концентрации щелочи приводит к тому, что конкурентные сорбционные свойства ионов уменьшаются в ряду  $V > W > Mo > Re$ .

Таблица 3

Зависимость значений  $R_f$  рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава ПФ в системе КОН-этанол. Толщина слоя 0,25мм

Состав ПФ			$R_f$			
концентрация раствора КОН, моль/л	объем раствора КОН, мл	объем этанола, мл	Re	Mo	V	W
1,0	100	0	0,86	0,37	0,05	0,35
	90	10	0,92	0,36	0,08	0,47
	75	25	0,94	0,35	0,08	0,44
	60	40	0,94	0,38	0,05	0,36
	55	45	0,95	0,04	0,05	0,30
	50	50	0,92	0,01	0,01	0,28
	25	75	0,93	0,02	0,02	0,04
	10	90	0,90	0,03	0,03	0,02
3,0	100	0	0,90	0,87; 0,42	–	–
	90	10	0,97	0,52	0,03	0,49
	75	25	0,92	0,77	0,32	0,62–0,25
	60	40	0,90	0,58	0,14	0,41
	50	50	0,94	0,43	0,07	0,28
	25	75	0,91	0,02	0,07	0,12
	10	90	0,96	0,02	0,03	0,02
	0	100	0,93	0,02	0,03	0,02

В табл. 4 приведены данные по хроматографическому поведению изученных ионов при использовании в качестве ПФ солянокислых растворов этанола, откуда видно, что молибден образует два пятна, так как в этих условиях он находится в двух ионных состояниях –  $MoO_2^{2+}$  и  $MoO_4^{2-}$ .

При использовании в качестве ПФ смеси соляная кислота-этанол (9:1) образование двух пятен молибдена наблюдается в интервале концентраций кислоты 0,05–0,001 моль/л.

В табл. 5 приведены значения  $R_f$  ионов разделяемых элементов при использовании в качестве ПФ 0,1 моль/л растворов различных солей. Величины  $R_f$  ванадия и вольфрама очень малы, а молибден снова образует два пятна с различными  $R_f$ . В данном случае возможности разделения смесей элементов крайне ограничены.

Таблица 4

Зависимость значений  $R_f$  рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации HCl в системе HCl-этанол (9:1). Толщина слоя 0,25мм

Концентрация HCl, моль/л	$R_f$			
	Re	Mo	V	W
6,0	0,81	0,81	0,88	0,67
5,0	0,85	0,83	0,86	0,80–0,01
4,0	0,89	0,85	0,87	0,69–0,01
3,0	0,78	0,82	0,72	0,01
1,0	0,90	0,66	0,88	0,01
0,1	0,92	0,69	0,55	0,03
$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,93	0,90; 0,30	0,50	0,02
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,85; 0,30	0,23	0,09
$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,85; 0,05	0,18	0,07
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,93; 0,08	0,01	0,04

Таблица 5

Зависимость значений  $R_f$  рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от природы солей (0,1моль/л). Толщина слоя 0,25мм

Соль, 0,1моль/л	$R_f$			
	Re	Mo	V	W
NaCl	0,90	0,88; 0,40	0,01	0,08
NaNO <sub>3</sub>	0,90	0,88; 0,24	0,01	0,01
CH <sub>3</sub> COONa	0,87	0,86; 0,32	0,04	0,06
NH <sub>4</sub> Cl	0,85	0,79; 0,10	0,03	0,08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,93	0,75; 0,12	0,02	0,03
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,92	0,14; 0,0	0,04	0,10

Таким образом, состав ПФ и концентрация ее компонентов существенно влияют на миграционные свойства ионов изученных элементов. Присутствие этанола в составе ПФ регулирует подвижность ионов, что имеет важное значение для разделения смесей этих элементов. Показано, что закрепленные слои аргиллизита могут быть успешно применены для разделения смесей микроколичеств редких элементов.

Кафедра аналитической химии

Поступила 15.09.2003

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гайбакян Д.С., Мкртчян Г.М., Давтян М.У. – Хим. ж. Армении, 2001, т. 53, № 3-4, с. 21.
2. Вольнец М.П., Рубинштейн Р.Н., Китаева Л.П. – ЖАХ, 1983, т. 38, № 5, с. 783.
3. Канкянян А.Г., Гаспарян С.Е. – Ученые записки ЕГУ, 1976, № 1, с. 67.
4. Зейтагян Г.М., Гаврилова Т.Б., Бабаян Г.Г. – Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 557.

5. Андроникашвили Т.Г., Гаспарян С.Е., Канкян А.Г. – Изв. АН Груз. ССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.  
 6. Карапетян А.И., Гуюмджян О.П., Налбандян Э.М. – Фонды ИГН НАН РА, Ер., 1986.

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ, ՅԱՍԻՆ ՄԱԼԱ, Լ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ. Պ. ԳՈՒՅՈՒՄՅԱՆ,  
 Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՄՍ ՏԱՐՐԵՐԻ ՆՐԱՍՏԵՐՍ ԶՐՈՍԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻԱՅԻՆ ՍԱՐԳԻԼԻԶԻՏԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՍԱՍԻՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է անօրգանական սորբենտ-իոնափոխանակիչ արգիլիզիտի կիրառության հնարավորությունը հազվագյուտ տարրերի (ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի) բաժանման համար՝ որպես շարժում ֆազ օգտագործելով էթանոլի հետ տարբեր թթուների և հիմքերի լուծույթների խառնուրդները:

Հաստատվել է, որ շարժում ֆազերի բաղադրությունը և դրանց կոնցենտրացիան զգալիորեն ազդում են վերոհիշյալ իոնների միգրացիոն հատկությունների վրա:

Շարժում ֆազում էթանոլի առկայությունը հնարավոր է դարձնում իոնների շարժումակության կարգավորումը և ապահովում է դրանց բծերի կոմպակտությունը արգիլիզիտի նուրբ շերտի վրա:

Ցույց է տրվել, որ արգիլիզիտի ամրացված շերտերը կարող են հաջողությամբ կիրառվել հազվագյուտ տարրերի բարդ խառնուրդների բաժանման համար: Առաջարկվել են վերը նշված տարրերի բաժանման նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական նոր տարբերակներ:

D. S. GAIBAKYAN, YASIN MALA, L. S. SARKISYAN, H.P. GHUYUMJYAN,  
 H. H. KHACHATRYAN

ABOUT POSSIBILITY OF USING OF ARGYLLIZITE  
 IN THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF RARE ELEMENTS

Summary

Possibility of using of inorganic sorbent ion-exchanger argyllizite for thin-layer chromatographic separation of rare elements' ions (rhenium, molybdenum, vanadium, tungsten) using mixtures of ethanol with different acid and bases solutions as mobile phase has been studied.

It has been estimated that mobile phase content and concentration of its components influence considerably on migration properties of separated ions. The presence of ethanol in the mobile phase creates possibility for regulation of ions mobility and secures compactness of ions' pots on thin layers.

It has been shown that argyllizite fixed thin layers can be used successfully for separation of micro-amounts of ions of rare elements. New versions for separation of multi-component mixtures of above-mentioned elements have been elaborated.