Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. VIII. Chromatographie im System: P-Zellulose—wäßrige Lösungen organischer Komplexbildner

[a]A. MUCHOVÁ und [b]V. JOKL

[a]*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

[b]*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Karls-Universität, 501 65 Hradec Králové*

Eingegangen am 28. Februar 1979

In der vorliegenden Arbeit wird das chromatographische Verhalten von 24 Metallionen auf P-Zellulose-Dünnschichten unter Verwendung komplexbildende Reagenzien enthaltender Fließmittelsysteme untersucht. Die Ergebnisse werden graphisch als Funktion der R_f-Werte vom Logarithmus der Reagenskonzentration (0,005—0,5 M-Na_2IDA und Na_2NTA; 0,001—0,2 M-Na_2EDTA) wiedergegeben und zeigen, daß Ionenaustausch- und Komplexbildungsgleichgewichte für das chromatographische Verhalten der studierten Metallionen bestimmend sind. Die Arbeit schließt mit einigen tabellarisch angeführten Trennungsbeispielen ab.

Chromatographic behaviour of 24 metal ions on thin layers of cellulose phosphate using the solutions of complex-forming agents as the eluents has been investigated. The results are plotted as a function of the R_f values against logarithm of complexing agent concentration (0.005—0.5 M-Na_2IDA and Na_2NTA; 0.001—0.2 M-Na_2EDTA) and confirm that the chromatographic behaviour of the studied metal ions is the result of ion exchange and complex-forming equilibria. The paper is concluded with tabulated examples for analytical separations.

В работе рассматривается хроматографическое поведение 24 ионов металлов на слоях P-целлюлозы с использованием подвижных фаз, содержащих разные комплексообразователи. Результаты представлены графически в виде функции значений R_f от логарифма концентрации реагента (0,005—0,5 M-Na_2IDA и Na_2NTA; 0,001—0,2 M-Na_2EDTA) и они показывают, что хроматографическое поведение ионов металлов обусловлено ионообменными и комплексообразовательными равновесиями. Работа заканчивается примерами аналитического разделения в табличной форме.

Es wurde bisher nur in wenigen Arbeiten die Auftrennung von Metallionengemischen auf Dünnschichten eines Kationenaustauschers beschrieben. *Lepri* und Mitarb. prüften unter Zuhilfenahme von neutralen Lösungen ein- und zweiwertiger Ionen und alkalischen Lösungen einwertiger Ionen als Eluenten auf Dowex 50-X4- und Karboxymethylzellulose (CMC)-Schichten den Einfluß verschiedener Parameter auf das chromatographische Verhalten von Ionen, wobei sie sich um Bedingungen für die Bestimmung der Ionenladung und der Selektivitätskoeffizienten der Austauscher für einige ein- und zweiwertige Ionen bemühten [1]. Im Anschluß daran demonstrierten sie den Einfluß der Komplexbildung auf die chromatographischen Charakteristiken vor allem mehrwertiger Ionen, indem sie Laktat, Azetat und Glukonat [2] und daneben auch Oxalat [3] enthaltende Pufferlösungen bei konstanter Ionenstärke als mobile Phasen einsetzten.

Arbeiten jüngeren Datums stammen von japanischen Autoren [4—6], die das chromatographische Verhalten von Metallionen auf CM-Zellulose- [4] als auch P-Zellulose (Zellulosephosphat)-Schichten [5, 6] unter Verwendung wäßriger Lösungen von H_2SO_4 bzw. angesäuerten $(NH_4)_2SO_4$ und H_3PO_4 studierten.

In der Säulenchromatographie wurden insbesondere bei Verwendung von Kationenaustauschern als stationäre Phase gute Trennergebnisse mit Komplexbildnern vom Komplexontyp erzielt [7—11]. In früheren Arbeiten studierten wir diese Reagenzien sowohl auf mit flüssigen Anionenaustauschern [12] bzw. einem ihnen ähnlichen neutralen Extraktionsmittel (Tributylphosphat) [13] imprägnierten Schichten als auch auf dem Anionenaustauscher Diäthylaminoäthylzellulose [14] und konnten eine große Reihe von Separationsmöglichkeiten vorlegen. Von diesen Ergebnissen ausgehend setzten wir unsere Versuche auf Schichten eines mittelstarken Zellulose-Kationenaustauschers, Zellulosephosphat, fort und prüften die chromatographischen Beweglichkeiten einer Reihe von Metallionen als Funktion der Konzentration der Dinatriumsalze der Iminodiessigsäure (IDA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) im Fließmittelsystem.

Experimenteller Teil

30 g P-Zellulose (Cellulose Phosphat Whatman, für die Dünnschichtchromatographie) werden gründlich mit 150 ml 0,5 N-HCl vermischt und die Suspension unter wiederholtem Rühren 24 Stunden stehengelassen. Anschließend wird die P-Zellulose bis zur negativen Cl^--Reaktion mit Wasser gewaschen.

Zwecks Bereitung der Schichten wird der nach Behandlung mit HCl verbleibende Zentrifugierrückstand zusammen mit 30 g Zellulosepuder (Whatman, für die Dünnschichtchromatographie) in 120 ml Wasser verrührt und die entstandene Suspension auf Glasplatten der Größe 200 × 200 mm in einer Schichtdicke von 0,25 mm aufgetragen. Mit den angegebenen Mengen wurden 16 Platten beschichtet.

Die für die Kontrollauftragungen benutzten Lösungen der Metallionen Ag(I), Pb(II), Tl(I), Cu(II), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Bi(III), Sb(III), Sn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Be(II),

Al(III), Cr(III), Mn(II), U(VI), La(III), Ce(III), Mg(II), Ca(II), Sr(II) und Ba(II) wurden wie in [12] beschrieben hergestellt.

Die Fließmittelsysteme enthielten die Dinatriumsalze der IDA, NTA und EDTA in unterschiedlichen Konzentrationen und wurden aus den konzentrierten standardisierten Stammlösungen (0,5 M-Na_2IDA, 0,5 M-Na_2NTA und 0,2 M-Na_2EDTA) durch Verdünnen hergestellt.

Alle weiteren experimentellen Angaben in Bezug auf Ausrüstung, Durchführung des Chromatographievorganges und Nachweismethoden sind in früheren Arbeiten beschrieben [12, 15].

Die Entwicklungsdauer bewegte sich in den geprüften chromatographischen Systemen zwischen 10—20 min.

Ergebnisse und Diskussion

Auf P-Zellulose-Schichten wurden 24 Metallionen mit mobilen Phasen chromatographiert, die die Dinatriumsalze der Komplexbildner IDA, NTA und EDTA in abgestuften Konzentrationen (0,005—0,5 M-IDA und -NTA und 0,001—0,2 M-EDTA) enthielten. Die Ergebnisse dieser Versuche werden als Funktion der R_f-Werte der einzelnen Metallionen vom Logarithmus der Fließmittelkonzentration in Abb. 1 graphisch wiedergegeben.

Wie bereits in früheren Arbeiten [12—14] beobachtet, treten auch in den diskutierten chromatographischen Systemen Schwierigkeiten beim Nachweis einiger Ionen auf. Es sind dies in konzentrierten IDA- und EDTA-Lösungen Cd(II) und Sr(II) und in NTA-Systemen Ca(II) und Sr(II). Daneben stellten wir bei allen drei Fließmittelsystemen langgezogene Fleckenbildung einiger der chromatographierten Metallionen fest und zwar ausschließlich im Bereich ihrer größten chromatographischen Beweglichkeit. Auf Abb. 1 wird dies oft durch steile Kurven verdeutlicht (z. B. in IDA-Systemen bei den Ionen Hg(II), Sb(III), Fe(III), in EDTA-Systemen bei Cu(II) und Ni(II)). Diese Erscheinung haben wir bereits früher [14] als Folge einer Hydrolyse der entsprechenden Ionen während des Chromatographievorganges sowie einer unzureichenden Gleichgewichtseinstellung der beim chromatographischen Prozeß ablaufenden Reaktionen interpretiert. Die in allen Fließmittelsystemen leicht gewellte Front beeinträchtigte nicht die Auswertung der Chromatogramme.

Aus Abb. 1 ist mit Ausnahme der am Start haftenden Ionen ein Ansteigen der Beweglichkeitskurven aller Metallionen mit Konzentrationszunahme der Komplexbildner im Fließmittel ersichtlich.

Eine wesentliche Ursache hierfür finden wir zunächst in der Verschiebung des Ionenaustauschgleichgewichtes

$$M^{n+} + n\,\underline{Na^+} \rightleftharpoons \underline{M^{n+}} + n\,Na^+ \qquad (A)$$

(unterstrichene Ionen befinden sich in der Ionenaustauscher-Phase) mit zuneh-

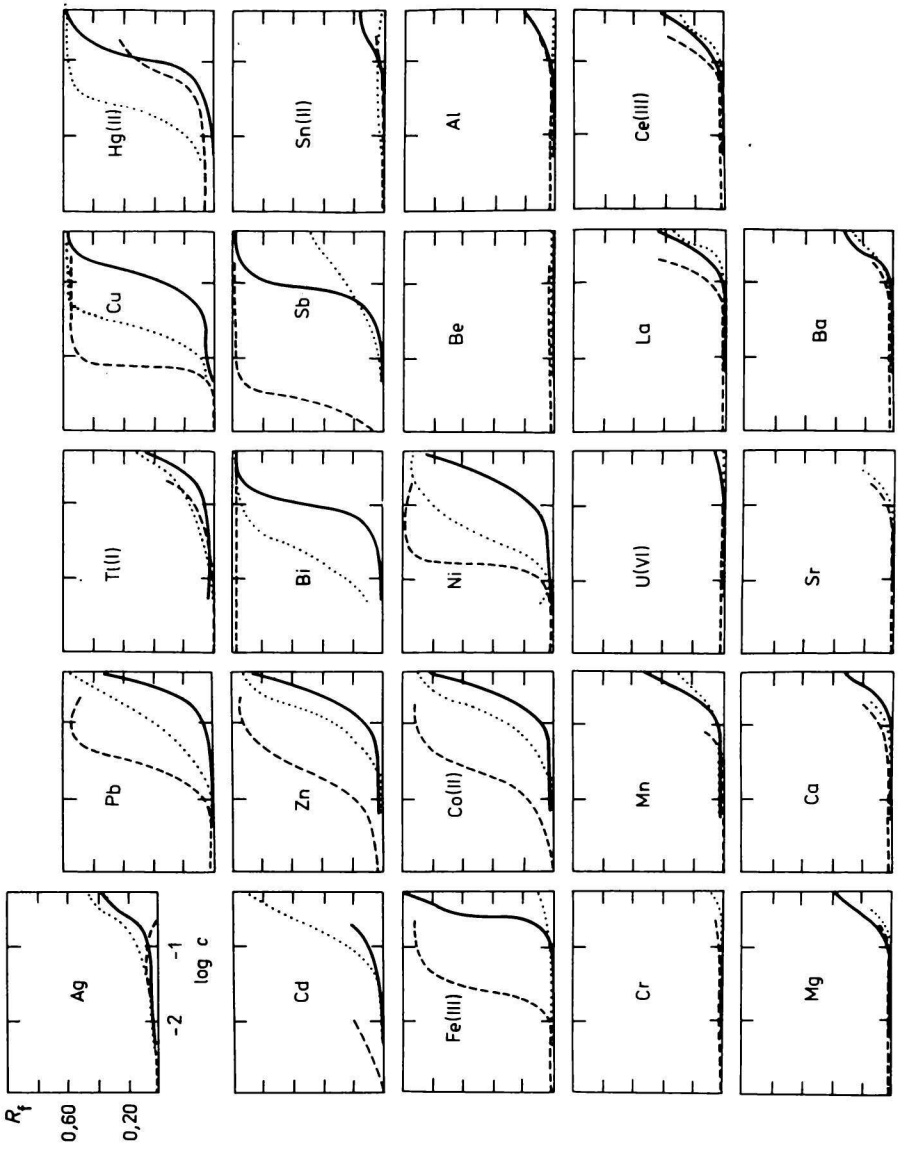

Abb. 1. Graphische Darstellung der Funktion $R_f = f(\log c)$.
c = Konzentration des Reagens in der mobilen Phase [mol dm^{-3}]; ——— IDA, ····· NTA, — — — EDTA.

mender Konzentration der Gegenionen Na^+ nach links. Wie in unserer früheren Arbeit [16] können wir unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (*A*) das Verteilungsverhältnis der Metallionen im geprüften chromatographischen System folgendermaßen ausdrücken

$$D = \frac{[\underline{M}]}{[M]} = K \frac{[\underline{Na}]^n}{[Na]^n} \qquad (1)$$

Zwischen den für die Metallionen ermittelten R_f-Werten und dem Verteilungsverhältnis besteht die Beziehung

$$D \cdot k = \frac{1}{R_f} - 1 \qquad (2)$$

(k ist unter gleichen chromatographischen Bedingungen konstant), so daß wir nach Einsetzen von (*1*) in (*2*) und Logarithmieren zur Beziehung

$$\log\left(\frac{1}{R_f} - 1\right) = R_M = \log K + \log k + n \log [\underline{Na}] - n \log [Na] \qquad (3)$$

gelangen.

Die Funktion $R_M = f(\log [Na])$ ist also unter Voraussetzung konstanter chromatographischer Bedingungen linear, und die Richtungskoeffizienten der Geraden

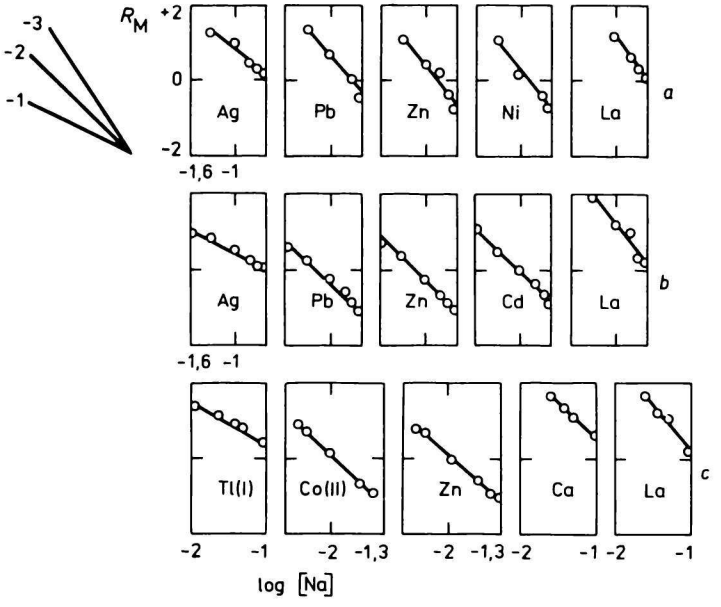

Abb. 2. Graphische Darstellung der Funktion $R_M = f(\log [Na])$ für einige Metallionen in IDA (*a*)-, NTA (*b*)- und EDTA-Systemen (*c*).

sollten der Ladung der Metallionen entsprechen. Die Linearität der Beziehung ist in allen drei geprüften Fließmittelsystemen in der überwiegenden Mehrheit der Metallionen gegeben, und die Zahlenwerte der Richtungskoeffizienten kommen oft ihren Ladungen nahe (Beispiele sind in Abb. 2 angegeben). Diese Ergebnisse dokumentieren den Einfluß der Konzentration der Gegenionen im Fließmittelsystem auf den Verlauf des steigenden Astes der R_f-Spektren. Die bei dreiwertigen Metallionen meist niedrigeren Werte n werden wahrscheinlich durch die Bildung von Hydroxokomplexen während des Chromatographievorganges bedingt.

Ein weiterer wichtiger, das chromatographische Verhalten der Ionen beeinflussender Faktor sind die komplexbildenden Eigenschaften der im Fließmittel eingesetzten Reagenzien. Unter unseren experimentellen Bedingungen (relativ hohe pH-Werte der Fließmittelsysteme) entstehen mit den studierten Ionen allgemein negativ geladene bzw. elektroneutrale Komplexe, die dem Kationenaustausch entzogen werden, und nur der nicht komplex gebundene Anteil eines jeden Metallions wird am Kationenaustauscher sorbiert. Je stabiler also ein Komplex ist, umso geringer ist der zur Sorption befähigte freie Anteil des jeweiligen Metallions. Dies kommt deutlich bei einer Reihe von Metallionen durch die Verschiebung der Kurven $R_f = f(\log c)$ zu niedrigeren Reagenskonzentrationen, d. h. nach links, in der Reihenfolge IDA→NTA→EDTA zum Ausdruck und läßt sich besonders gut bei den Ionen Pb(II), Cu(II), Zn(II), Bi(III), Co(II), Ni(II) beobachten (Abb. 1). Durch diese Ergebnisse finden wir den Anteil der komplexbildenden Gleichge-

Tabelle 1

Trennungen von Metallionen im System: P-Zellulose—wäßrige Lösungen von Na_2IDA, Na_2NTA und Na_2EDTA

Mobile Phase	Getrennte Ionen*
0,5 M-Na_2IDA	Be—Ag—Pb—Co—Bi
0,5 M-Na_2IDA	Cr—Ca—Mn—Sb
0,5 M-Na_2IDA	Be—Tl(I)—Pb—Hg(II)
0,5 M-Na_2IDA	Cr—Mg—Ca—Ni
0,3 M-Na_2NTA	U(VI)—La—Ce(III)—Pb—Hg(II)
0,3 M-Na_2NTA	Al—Ba—Tl(I)—Co—Cu
0,4 M-Na_2NTA	Sn(II)—Mg—Sb—Cd—Cu
0,4 M-Na_2NTA	Be—Mn—Tl(I)—Co—Bi
0,2 M-Na_2EDTA	Cr—La—Co
0,2 M-Na_2EDTA	Be—Ca—Ce(III)—Zn
0,2 M-Na_2EDTA	Al—Ba—La—Bi
0,2 M-Na_2EDTA	U(VI)—Tl(I)—Cu

* Metallionen sind nach steigenden R_f-Werten geordnet.

wichte am Verteilungsprozeß der Metallionen bestätigt. Die in allen drei Fließmittelsystemen feste Sorption der Cr(III)-Ionen liegt wahrscheinlich in kinetischen Ursachen begründet.

Neben den beiden oben angeführten Faktoren kommt bei einigen Metallionen deren spezifische Affinität zur funktionellen Phosphatgruppe der P-Zellulose zur Geltung und bedingt niedrige R_f-Werte der jeweiligen Ionen auch bei hohen Komplexbildnerkonzentrationen (dies betrifft hauptsächlich dreiwertige Ionen, aber auch Ionen der Erdalkalimetalle und Be(II)).

Der Einsatz von Reagenzien des Komplexontyps in der mobilen Phase schafft auch auf Kationenaustauscherschichten gute Bedingungen für die Auftrennung von Metallionengemischen. Einige Trennungsbeispiele fügen wir tabellarisch bei (Tabelle 1).

Literatur

1. Lepri, L., Desideri, P. G., Coas, V. und Cozzi, D., *J. Chromatogr. 47,* 442 (1970).
2. Lepri, L., Desideri, P. G. und Mascherini, R., *J. Chromatogr. 70,* 212 (1972).
3. Lepri, L. und Desideri, P. G., *J. Chromatogr. 84,* 155 (1973).
4. Shimizu, T., Kogure, Y., Arai, H. und Suda, T., *Chromatographia 9,* 85 (1976).
5. Shimizu, T., Nakazawa, K. und Kikuchi, T., *Chromatographia 9,* 574 (1976).
6. Shimizu, T. und Kobayashi, H., *Chromatographia 10,* 611 (1977).
7. Zukriegelová, M., Šulcek, Z. und Povondra, P., *Collect. Czech. Chem. Commun. 37,* 560 (1972).
8. Sixta, V. und Šulcek, Z., *Collect. Czech. Chem. Commun. 37,* 88 (1972).
9. Yusaf, M., Sixta, V. und Šulcek, Z., *Collect. Czech. Chem. Commun. 40,* 3652 (1975).
10. Martynenko, L. I., Mitrofanova, N. D. und Spicyn, V. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 9,* 1949 (1968).
11. Čmutov, K. V., Nazarov, P. P., Maslova, G. B. und Šeptunov, V. N., *J. Chromatogr. 59,* 415 (1971).
12. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti 26,* 289 (1972).
13. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti 30,* 629 (1976).
14. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti 33,* 229 (1979).
15. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti 25,* 280 (1971).
16. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti 26,* 303 (1972).

Übersetzt von A. Muchová