

Trennung von Metallionengemischen im System: stark saurer Kationenaustauscher—Chelatbildner mit Phosphonsäuregruppen

A. MUCHOVÁ und Z. PIKULÍKOVÁ

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, CS-832 32 Bratislava

Eingegangen am 17. Dezember 1984

Herrn Professor Jaroslav Majer, Akademiemitglied der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurden die in einer früheren Arbeit beschriebenen Ionenaustauschgleichgewichte einer Reihe von Metallionen im System: stark saurer Kationenaustauscher—*N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure bzw. Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) ergänzt und zur Ausarbeitung von Trennungen konkreter Ionengemische benutzt. Unter Verwendung beider Säuren gelang durch Elutionschromatographie an einer Kolonne von Amberlite IR 120 in Na^+ -Form die Auftrennung von zwei bis fünf Ionen enthaltenden Gemischen. Als Beispiele für die Trennungsfähigkeit beider Reagenzien werden die Analysenergebnisse einiger Gemische in Form der Elutionskurven angeführt.

The results of study of the ion-exchange equilibria of a selected group of metal ions in the system: strong acidic cation exchanger—*N*-(methylphosphonic)iminodiacetic acid, and glycine-*N,N*-bis(methylphosphonic) acid, respectively, were enlarged. On the basis of these results as well as of the findings of our previous work the conditions for the separation of specified cation mixtures were worked out. With the aid of both acids the successful separation of two- up to five-component cation mixtures was attained by the elution chromatography on a column with the Amberlite IR 120 ion exchanger in the Na^+ cycle. The results of analysis of the individual mixtures in the form of elution curves are reported as the example of the separation capability of both agents.

Получены дополнительные результаты исследования ионообменного равновесия избранной группы ионов металлов в системе: сильноокислый катионообменник — *N*-(метилфосфоно)иминодиуксусная кислота и глицин-*N,N*-бис(метилфосфоновая) кислота. На основании этих результатов, а также результатов наших предыдущих исследований были выработаны условия для разделения некоторых смесей катионов. С помощью обеих упомянутых кислот было достигнуто успешное разделение от двух-

до пятикомпонентных смесей катионов посредством жидкостной хроматографии на колоне ионообменника Амберлит IR 120 в Na^+ форме. Представлены результаты анализа индивидуальных смесей в виде элюционных кривых как примеры разделяющей способности обоих реагентов.

Phosphonsäuregruppen enthaltende Chelatbildner wurden bisher in der Ionenaustauschchromatographie nur zur Auftrennung von Seltenerdmetallgemischen eingesetzt [1—3]. Aufgrund unserer früheren Ergebnisse [4] können wir aber von der Annahme ausgehen, daß sowohl *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) als auch Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP) als Bestandteile der flüssigen Phase in optimal gewählten Konzentrationen und Aziditätsverhältnissen die Kationenaustauschchromatographie von Metallionen günstig beeinflussen. Diese Arbeit stellt daher den Versuch dar, die beiden genannten Reagenzien bei der Auftrennung von Metallionengemischen mittels Elutionschromatographie an einer Kationenaustauschersäule zu prüfen.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

N-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP) wurden durch Mannich-Reaktion [5] aus Iminodiessigsäure (Synthese der MPIDA) bzw. α -Aminoessigsäure (GDP), Formaldehyd und phosphoriger Säure dargestellt und die Identität der hergestellten Stoffe mittels Elementaranalyse bestätigt.

Die Stammlösungen der Dinatriumsalze beider Chelatbildner wurden in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ durch Auflösen der Säureeinwaagen in dem entsprechenden Volumen einer Natriumhydroxidlösung hergestellt.

Die Konzentration der Stammlösungen der Ionen Cd(II), Co(II), Cr(III) und Mn(II) für die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse war $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Die Stammlösungen der Metallionen für die Herstellung der Modellgemische wiesen eine Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ auf. Alle Kationen wurden in Form ihrer Nitrate verwendet. Die genaue Konzentration wurde komplexometrisch bestimmt.

Die Reinigung der Kationenaustauscher (Amberlite IR 120, 0,150—0,075 mm, Gegenion Na^+ , prakt., Gesamtkapazität 4,25 mmol g^{-1} und Dowex 50 W X4, 0,150—0,075 mm, Gegenion H^+ , prakt., Gesamtkapazität 5,02 mmol g^{-1}), ihre Einarbeitung und Überführung in den Arbeitszyklus Na^+ erfolgte in der für stark saure Kationenaustauscher üblichen Weise [6].

Alle übrigen, zur Bereitung der Elutionslösungen notwendigen Lösungen (Pufferlösungen, Lösungen zur Regulierung des pH-Wertes: NaOH- bzw. HNO_3 -Lösung, NaNO_3 -Lösung zur Einstellung der Ionenstärke) wurden aus analytisch reinen Chemikalien hergestellt.

Die benutzten Geräte wurden bereits in Arbeit [17] beschrieben.

Ausführung

Die Bestimmung der Verteilungsverhältnisse der Ionen Cd(II), Co(II), Cr(III) und Mn(II) wurde nach einem in früheren Arbeiten [4, 7] beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Trennung von Metallionengemischen

Elutionslösungen

Die für die jeweiligen Auftrennungen optimalen Elutionslösungen wurden in gleicher Weise wie in Arbeit [4] hergestellt.

Probelösungen

Modellgemische der zu trennenden Metallionen wurden durch Mischen der Lösungen der entsprechenden Ionen ($c = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) zu gleichen Teilen bereitete. Die auf die Kolonne aufgetragene Probenmenge betrug 0,2–0,5 cm³ je nachdem, ob es sich um die Trennung von Zwei- bis Fünfkomponentengemischen handelte, so daß in jedem Falle 0,25 mmol der einzelnen Metallionen aufgetragen wurden.

Kolonnen

Zur Bereitung der Kolonne wurden 2 g des lufttrockenen Kationenaustauschers Amberlite IR 120 in Na⁺-Form abgewogen und nach 24stündigem Quellen in Wasser in eine Kolonne von 10 mm Durchmesser eingeführt. Nach Auftragen des Metallionengemisches wurden die Metallionen nacheinander mit einer geeigneten Elutionslösung ausgewaschen und das Eluat in 10 cm³-Fraktionen aufgefangen. Die Durchflußgeschwindigkeit der Elutionslösung betrug 2 cm³/min.

Der Gehalt der einzelnen Fraktionen an Metallionen wurde mittels Atom-Absorptions-Spektrophotometrie kontrolliert und die Ergebnisse wurden in Form von Elutionskurven veranschaulicht.

Ergebnisse und Diskussion

Das Ionenaustauschverhalten von Metallionen wird im System: stark saurer Kationenaustauscher—MPIDA bzw. GDP durch die unterschiedlichen Komplexstabilitäten jener Ionen mit beiden Reagenzien und durch die freie Ligandkonzentration des Chelatbildners in der flüssigen Phase bestimmt. Deshalb liegen bei abgestuften pH-Werten der flüssigen Phase (pH = 1,5–10) zum Teil sehr unterschiedliche Verteilungsverhältnisse der Metallionen vor. Die Verteilungsverhält-

nisse der Ionen Cu(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Ca(II), Mg(II) [4] wurden durch die Werte für Co(II), Mn(II), Cr(III) und Cd(II) (Abb. 1 und 2) ergänzt. Für die Ionen Cr(III) und Mn(II) wurden die Werte D_M nur im sauren Medium bestimmt, bei höheren pH-Werten kam es zur Bildung von Niederschlägen (bei Mn(II)—MPIDA pH > 5,5; Mn(II)—GDP pH > 5,4; Cr(III)—MPIDA pH > 4,0; Cr(III)—GDP pH > 4,5). In Übereinstimmung mit den in Arbeit [4] veröffentlichten Ergebnissen wurde die Beziehung zwischen der Stabilitätskonstante des entsprechenden Chelats, der freien Ligandkonzentration in der flüssigen Phase und dem Verteilungsverhältnis bestätigt.

Ein Maß für die Anwendungsmöglichkeit der studierten Systeme zur Auftrennung von Zwei- bis Fünfkompontengemischen sind die Verteilungskonstanten K_d der zu trennenden Ionenpaare, die aus den Verteilungsverhältnissen D_M ermittelt werden. Besonders günstig sind jene Trennbedingungen, bei denen ein

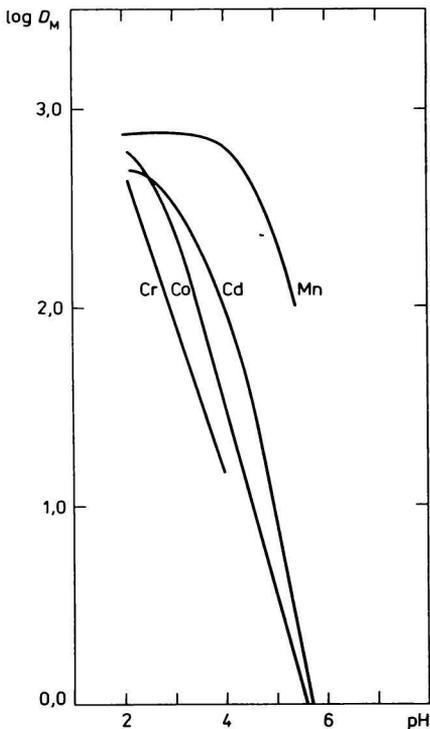


Abb. 1. Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH (Dowex 50 W X4—MPIDA, $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $c_M : c_L = 1 : 2$).

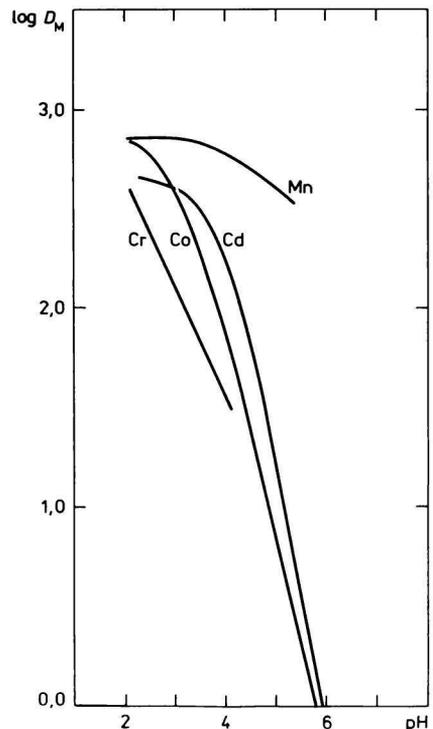


Abb. 2. Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH (Dowex 50 W X4—GDP, $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $c_M : c_L = 1 : 2$).

Ion völlig komplex gebunden in die flüssige Phase übergeht, während die restlichen Ionen noch durch hohe Verteilungsverhältnisse am Austauscher gebunden sind. Diese Bedingungen sind bei Verwendung von stark bis schwach sauren Elutionslösungen erfüllt.

Die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse D_M vom pH-Wert der flüssigen Phasen ist bei beiden Säuren qualitativ gleich. Beiden Säuren gemeinsam ist die Bildung stabiler Komplexe mit Cu(II)-Ionen, die dessen Elution bereits bei pH=3—4 erlaubt. Fe(III) gibt mit GDP schon im stark sauren Bereich einen unlöslichen Komplex, so daß die Werte D_{Fe} in GDP-Systemen nicht bestimmt werden konnten. Im schwach sauren Medium (pH \approx 6) kommt es zur Komplexbildung mit Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Co(II) und Cd(II). Dies ermöglicht ihre Abtrennung von Cu(II), eventuell in MPIDA-Systemen auch von Fe(III). Mn(II) löst sich im neutralen bis schwach alkalischen Medium vom Kationenaustauscher, und erst im alkalischen Bereich sind Bedingungen für die Komplexbildung der Erdalkalimetallionen Ca(II) und Mg(II) gegeben. Während Ca(II) noch in dem von uns studierten pH-Bereich (pH \approx 10) eluiert werden kann, tritt die Chelatbildung des Mg(II) sehr zögernd ein. Zur Ablösung des Mg(II) vom Kationenaustauscher kann eine Lösung von NaCl ($c = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$) verwendet werden.

Die Elutionsfolge der studierten Metallionen vom Kationenaustauscher unterscheidet sich zwar nicht wesentlich in MPIDA- und GDP-Systemen; für Cu(II),

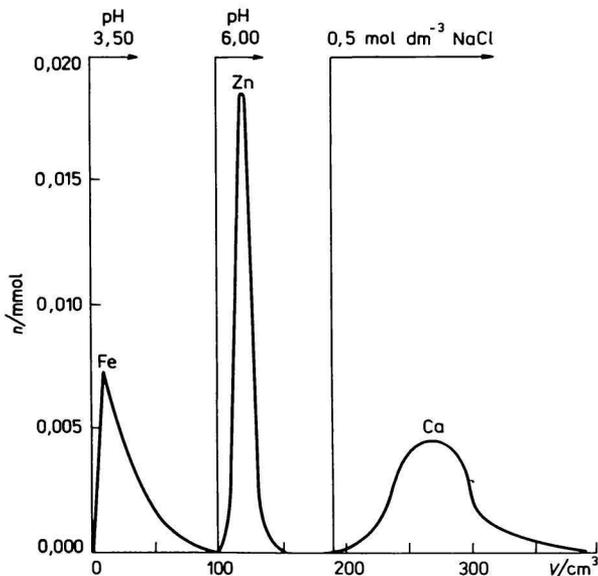


Abb. 3. Elutionskurven eines Gemisches von Fe(III)—Zn(II)—Ca(II) am Kationenaustauscher Amberlite IR 120 im MPIDA-Medium.

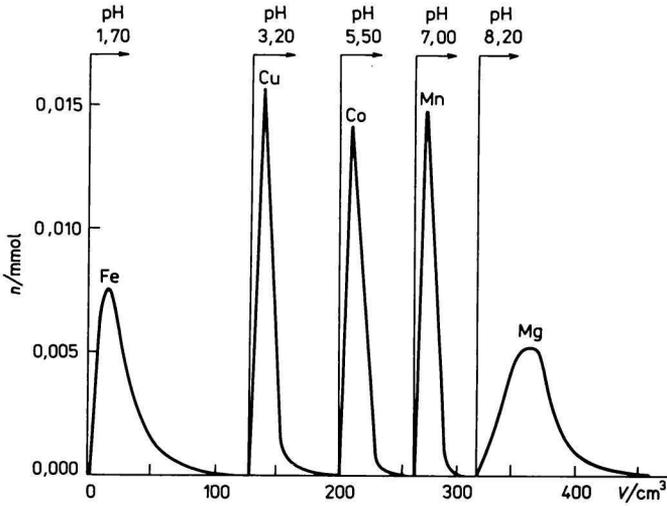


Abb. 4. Elutionskurven eines Gemisches von Fe(III)—Cu(II)—Co(II)—Mn(II)—Mg(II) am Kationenaustauscher Amberlite IR 120 im MPIDA-Medium

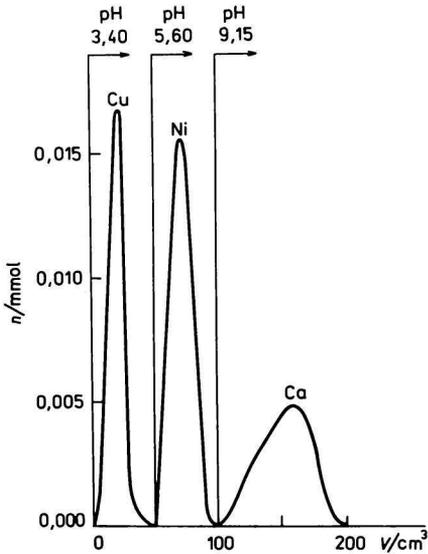


Abb. 5. Elutionskurven eines Gemisches von Cu(II)—Ni(II)—Ca(II) am Kationenaustauscher Amberlite IR 120 im GDP-Medium.

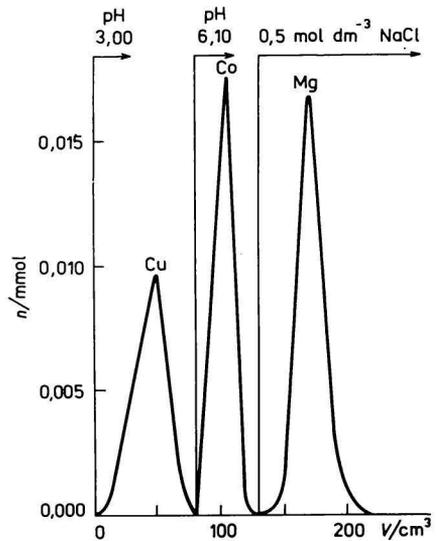


Abb. 6. Elutionskurven eines Gemisches von Cu(II)—Co(II)—Mg(II) am Kationenaustauscher Amberlite IR 120 im GDP-Medium.

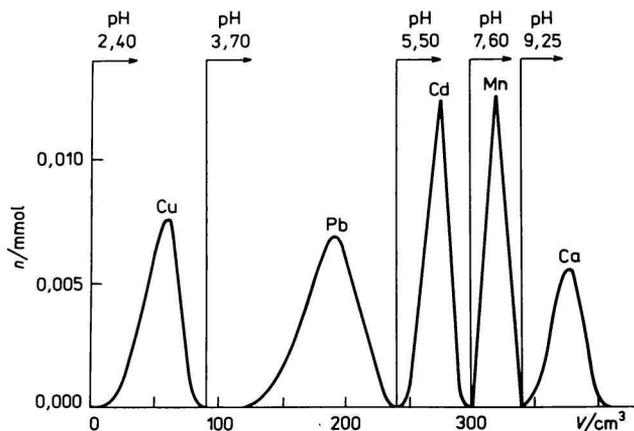


Abb. 7. Elutionskurven eines Gemisches von Cu(II)—Pb(II)—Cd(II)—Mn(II)—Ca(II) am Kationenaustauscher Amberlite IR 120 im GDP-Medium.

Pb(II), Zn(II), Ca(II) und Mg(II) sind die Kurven $D_M = f(\text{pH})$ bei GDP im Vergleich mit MPIDA-Systemen in den niedrigeren pH-Bereich verschoben. Einen praktisch gleichen Verlauf der Kurven weisen in beiden Systemen die Ionen Co(II), Cd(II) und Ni(II) auf, während Mn(II) in MPIDA-Systemen bei gleichen pH-Werten niedrigere Verteilungsverhältnisse aufweist als bei GDP.

Beide Systeme ermöglichen eine größere Anzahl von Trennungen, von denen einige in Form von Elutionskurven wiedergegeben werden (Abb. 3—7).

Literatur

1. Hubicki, W. und Majdan, M., *Mater. Sci.* 3, 135 (1977).
2. Soltysiak, I. und Hubicki, W., *Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem.* 88, 166 (1979).
3. Čuveleva, E. A., Charitonov, O. V., Gelis, V. M., Nazarov, P. P. und Čmutov, K. V., *Zh. Fiz. Khim.* 48, 2846 (1974).
4. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem Zvesti* 38, 781 (1984).
5. Moedritzer, K. und Irani, R. R., *J. Org. Chem.* 31, 1603 (1966).
6. Marhol, M., *Měničč iontů v chemii a radiochemii.* (Ionenaustauscher in Chemie und Radiochemie.) Academia, Prag 1976.
7. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 36, 97 (1982).

Übersetzt von A. Muchová