

Trennung der Lanthanide durch Dünnschichthochspannungselektrophorese

Im Rahmen von Untersuchungen zur schnellen Trennung der Lanthanide wurden gute Ergebnisse mit der Hochspannungspapierselektrophorese erzielt¹. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Trennung der Lanthanide durch Dünnschichthochspannungselektrophorese zu versuchen. Im einzelnen interessierten folgende Fragen:

(1) Lassen sich die Versuchsbedingungen der Papierselektrophorese auf die Dünnschichtselektrophorese übertragen?

(2) Ergibt die Dünnschichtselektrophorese gegenüber der Papierselektrophorese eine Verbesserung des Trenneffektes (gemessen durch das Verhältnis der Laufstrecken)? (Da die Dünnschichtchromatographie der Papierchromatographie grundsätzlich überlegen ist, sollte das der Fall sein).

(3) Wie verhalten sich die Trennzeiten bei der Papierselektrophorese und bei der Dünnschichtselektrophorese?

(4) Ist es möglich, durch Dünnschichtselektrophorese grössere Mengen Substanz zu trennen?

Bisher sind nur wenige Trennungen von Kationen durch Dünnschichtselektrophorese durchgeführt worden^{2,3}, so dass noch keine umfangreichen experimentellen Erfahrungen vorliegen.

Experimente

Zur Herstellung der Dünnschichten wurden Glassplatten (20 × 50 cm) in der bei STAHL⁴ beschriebenen Weise beschichtet. Schichtdicken von 0.5 mm ergaben die besten Trennungen. Bei dickeren Schichten ist die Wärmeabführung im Falle einer Hochspannungselektrophorese ungenügend, so dass es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten innerhalb der Schicht kommt. Es wurden Schichten aus Cellulose, acetylierter Cellulose, Aluminiumoxid, Kieselgel sowie einem Gemisch von 30% Hostaflon und 70% Cellulose verwendet (dieses Gemisch konnte nicht mit Wasser angerührt werden; es war notwendig etwa 30% Aceton zuzugeben). Die Platten wurden getrocknet und in Streifen von etwa 4 cm Breite aufgeteilt. Um die Dünnschicht mit dem Elektrolyten für die Elektrophorese anzufeuchten, wurden verschiedene Methoden angewandt:

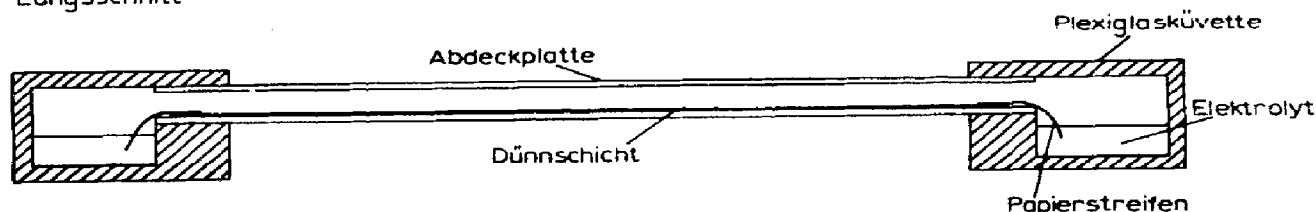
(a) Die Substanz wurde mit dem Elektrolyten angerührt.

(b) Die Substanz wurde mit Wasser angerührt, getrocknet und mit dem Elektrolyten besprüht.

(c) Die Substanz wurde mit Wasser angerührt, getrocknet und der Elektrolyt anschliessend eingesaugt.

Mit der letzten Methode wurden die besten Trennungen erzielt. Lässt man den Elektrolyten in einer Kammer wie bei einer Dünnschichtchromatographie über die Länge von 50 cm hochsaugen, dann erfordert dies sehr lange Zeit; ausserdem entsteht ein Konzentrationsgradient. Deshalb wurde die in Fig. 1 gezeigte Anordnung verwendet. Die Küvetten und die beiden Platten bildeten ein abgeschlossenes System. Die beiden Lösungsmittelfronten benötigten etwa 3 h, bis sie sich in der Mitte trafen. Das Einsaugen des Elektrolyten wurde erst nach weiteren 2 h unterbrochen, um einen vollständigen Konzentrationsausgleich zu ermöglichen. Als

Längsschnitt



Querschnitt

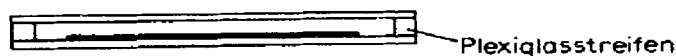


Fig. 1. Anordnung zum Einsaugen des Elektrolyten in die Dünnschicht.

Elektrolyt wurde Weinsäure und α -Hydroxyisobuttersäure (α -HIBA) in verschiedenen Konzentrationen und mit verschiedenen pH-Werten verwendet.

Als Beispiel für die Trennung der Lanthanide wurde die Trennung von Cer, Promethium und Europium untersucht. Es wurden jeweils $5 \mu\text{l}$ einer Lösung aufgebracht, die ^{144}Ce , ^{147}Pm und ^{152}Eu bzw. ^{154}Eu sowie wechselnde Mengen von inaktivem Cer und Europium als Träger enthielt. Obwohl auf die feuchte Schicht aufgetragen wurde, breitete sich die Substanz nur wenig aus. Für die Elektrophorese wurde der Elektrolyt mit Agar Agar angedickt und in der schon an anderer Stelle¹ beschriebenen Weise zugeführt.

Die Elektrophorese wurde mit einer Feldstärke von etwa 60 V/cm durchgeführt. Die Kühlung erfolgte mit einer Kühlsole von -10° . Anschliessend wurden die Platten an der Luft getrocknet. Trocknet man bei höherer Temperatur, dann werden die Substanzzonen breiter und es treten Verschiebungen bis zu 2 cm auf. Diesen Effekt haben auch CRIDDLE *et al.*⁵ gefunden. Trocknet man bei Zimmertemperatur, so findet nur eine Wanderung von etwa 2 mm statt. Die Auswertung der Dünnschichten erfolgte durch Messung der Aktivität mit einem Methandurchflusszähler.

Ergebnisse

Bei den einzelnen Trennungen wurden die Laufzeit, der Trenneffekt und die Ausbreitung der Substanzzonen gemessen. Fig. 2 zeigt eine Trennung, die unter optimalen Bedingungen ausgeführt wurde. Die in der Einleitung gestellten Fragen können folgendermassen beantwortet werden:

Zu (1) Die Versuchsbedingungen für eine Papierelektrophorese lassen sich auf die Dünnschichtelektrophorese übertragen. Im Gegensatz zur Papierelektrophorese, bei der $0.7 \text{ M-}\alpha\text{-HIBA}$ (pH-Wert 2.2) die besten Trennungen lieferte, ergaben sich für die Dünnschichtelektrophorese als optimale Bedingungen: $1.1 \text{ M-}\alpha\text{-HIBA}$, pH-Wert 2.4. Von den verwendeten Dünnschichtsubstanzen wurden mit Cellulose die besten Ergebnisse erzielt (vgl. Fig. 2).

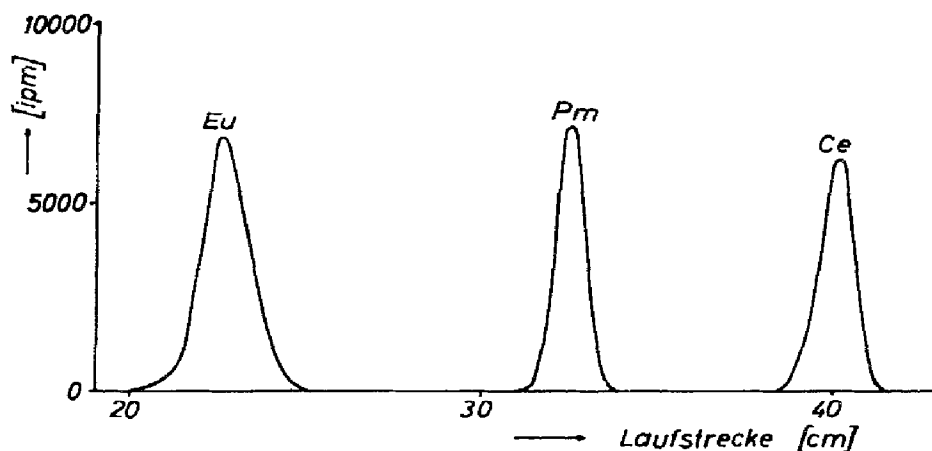


Fig. 2. Trennung von Ce, Pm und Eu (Ce und Eu je 100 g) mit 1.1 *M*- α -HIBA, pH-Wert 2.4, Versuchsdauer 2 h.

Zu (2) Der Trenneffekt ist bei der Dünnschichtelektrophorese etwas besser als bei der Papierelektrophorese. Die verhältnismässig grosse Breite der Substanzzonen ist wahrscheinlich auf die erhöhte Diffusion in der Dünnschicht zurückzuführen.

Zu (3) Die Trennzeiten für Dünnschicht- und Papierelektrophorese sind etwa gleich.

Zu (4) Mit der Dünnschichtelektrophorese lassen sich grössere Substanzmengen trennen als mit der Papierelektrophorese. Während bei der Papierelektrophorese Trennungen von Substanzmengen in der Grössenordnung von 100 μ g pro Komponente eine starke Verbreiterung der Substanzzonen bewirken, ist bei der Dünnschichtelektrophorese ein Einfluss der zugesetzten Substanzmengen nicht erkennbar. So ist in Fig. 2 der Unterschied zwischen Cer, Europium und Promethium nicht sehr gross, obwohl sich die Konzentrationen des Pm und des Eu bzw. Ce wie 1:10⁵ verhalten. Die Substanzmenge hat aber einen Einfluss auf die Laufstrecke, wie aus der Lage des Pm in Fig. 2 hervorgeht.

Herrn Prof. Dr. K. H. LIESER danken wir für wertvolle Diskussionen und die Unterstützung unserer Arbeit.

Lehrstuhl für Kernchemie, Eduard-Zintl-Institut,
Technische Hochschule Darmstadt (Deutschland)

K. BÄCHMANN
H. GÖRISCH

1 K. BÄCHMANN, *Radiochim. Acta*, 4 (1965) 124.

2 F. DOBICI UND G. GRASSINI, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 98.

3 A. MOGHISSI, *Anal. Chim. Acta*, 30 (1964) 91.

4 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.

5 W. J. CRIDDLE, G. J. MOODY UND J. D. R. THOMAS, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 530.

Eingegangen den 23. Dezember 1965