

CHROM. 6251

PAPIERELEKTROPHORESE VON METALLIONEN IN EDTA-LIGANDENPUFFERN

III. QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE VON SELTENERDMETALLGEMISCHEN

V. JOKL* UND Z. PIKULÍKOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie** , Pharmazeutische Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 13. Juli 1972)

SUMMARY

Paper electrophoresis of metal ions in EDTA ligand buffer solutions. III. Qualitative and quantitative analysis of rare earth metal mixtures

Electrophoretic analyses of mixtures of rare earth metal ions were carried out in the ligand buffer system $Zn^{2+}-ZnL^{2-}$ (pH 2). The qualitative electrophoretic separation of the complete rare earth mixture by using two ligand buffers (pL values 17.5 and 18.5) was quite satisfactory. The quantitative analyses were performed after detection with alizarine via indirect densitometry. It was possible to determine 1–10 μg of the rare earth metal ions, the relative deviation being less than 7.5%. A model mixture, lighter flints and a rare earth alloy were analysed.

EINLEITUNG

Elektrophoretische Trennungen von Ionen der Seltenerdmetalle lassen sich am besten in Form geeigneter Komplexe bzw. Chelate durchführen. Dabei kommen als chelatbildende Grundelektrolyten am häufigsten Hydroxysäuren oder Amino-polykarbonsäuren zur Verwendung. Beim Einsatz der letzteren treten jedoch gewisse Komplikationen auf¹, welche die praktischen Trennungen erschweren.

Die vorangegangenen Mitteilungen dieser Reihe^{1,2} ergaben, dass die EDTA-haltigen Ligandenpuffer u.a. zur elektrophoretischen Trennung von Gemischen der Seltenerdmetallionen herangezogen werden könnten. Der Verlauf von den betreffenden Beweglichkeitskurven zeigt, inwieweit die Beweglichkeiten einzelner Ionen— in Abhängigkeit von der Konzentration des freien Liganden—reproduzierbar vari-

* Jetzige Adresse: Pharmazeutische Fakultät der Karls-Universität, Hradec Králové, Tschechoslowakei.

** Vorstand: Prof. J. MAJER, DrSc.

ieren können. Darüber hinaus werden bei einer geeigneten Azidität des Ligandenpuffers (pH 2) regelmässige und gut abgegrenzte Zonen gebildet. Somit bestehen gute Voraussetzungen sowohl für qualitative als auch quantitative Trennungen. Das Verfahren wurde bei Analysen von Modellgemischen und Legierungen der Seltenerdmetalle eingesetzt. Quantitative Bestimmungen erfolgten mittels indirekter Densitometrie^{3,4}.

EXPERIMENTELLES

Die Zubereitung der Ligandenpuffer, das Material, die verwendete elektro-phoretische Arbeitsmethodik sowie die chemische Detektion von Seltenerdmetallionen wurden bereits früher ausführlicher beschrieben². Für quantitative Bestimmungen wurden immer 10 μ l der Probelösungen aufgetragen. Die Zündsteine für Feuerzeuge waren handelsübliches Erzeugnis. Die Legierung der Seltenerdmetalle stammte von der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava; über ihre Zusammensetzung lagen keine Angaben vor. Quantitative Analysen wurden durchwegs bei pL 17.5 ausgeführt.

Auftragslösungen

Für qualitative Versuche wurde eine Mischlösung benutzt, die Y^{3+} und alle Lanthanidionen (ausser Pm^{3+}) in ungefähr äquimolaren Konzentrationen enthielt (je 0.01 M). Diese Lösung wurde auch als Vergleichsprobe bei den qualitativen Analysen der Legierungen eingesetzt.

Die Grundlösungen für quantitative Analysen enthielten etwa 1% (Gew./Vol.) des betreffenden Ions und wurden komplexometrisch standardisiert. Von diesen wurden durch Vermischen bzw. Verdünnen die Lösungen zur Untersuchung der Linearität der Kalibrationskurven, die Standardlösungen für quantitative Analysen sowie das Modellgemisch der Seltenerdmetallionen zubereitet.

Verarbeitung der Legierungen

Die Verarbeitung der Legierungen wurde auf übliche Weise vorgenommen. Die Einwaage der Probe wurde in konz. HCl gelöst und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde in 0.2 N HCl erneut gelöst, die Lösung filtriert und nach Verdünnung bei 60° mit Oxalsäure gefällt. Die isolierten Oxalate wurden durch Glühen (500°) in Oxide übergeführt und diese in HCl gelöst. Die Reduktion von Ce(IV) zu Ce(III) erfolgte mittels einer Natriumsulfitlösung. Nach entsprechendem Verdünnen war die Fertiglösung 0.5%-ig (Gew./Vol., bezogen auf die Einwaage der Probe).

Auswertung

Zu den quantitativen Analysen wurde die indirekte Densitometrie herangezogen. Die Elektropherogramme wurden fotografiert und die Negative densitometrisch untersucht. Die Auswertung der densitometrischen Kurven erfolgte planimetrisch. Die Arbeitsmethodik wurde anderswo^{3,4} ausführlicher beschrieben. Um eine statistische Beurteilung der Methode zu ermöglichen, wurden alle quantitativen Analysen als zehn unabhängige Parallelbestimmungen durchgeführt.

QUALITATIVE ANALYSE

In den Vorversuchen wurde das Gemisch von Seltenerdmetallionen an dessen elektrophoretischem Verhalten in den Ligandenpuffer-Systemen $Zn^{2+}-ZnL^{2-}$ bei verschiedenen Konzentrationsquotienten² a und bei den pH-Werten 2 und 4 untersucht. Systeme mit pH 4 erwiesen sich im allgemeinen als ungeeignet für den Trennungszweck: die Zonen waren meist langgezogen und überdeckten sich häufig. Es wurde deshalb von deren weiteren Benutzung abgesehen.

In Systemen mit pH 2 wurden viel bessere Resultate erreicht. Allerdings war keines der Puffersysteme an sich für die Trennung der gesamten Gruppe geeignet.

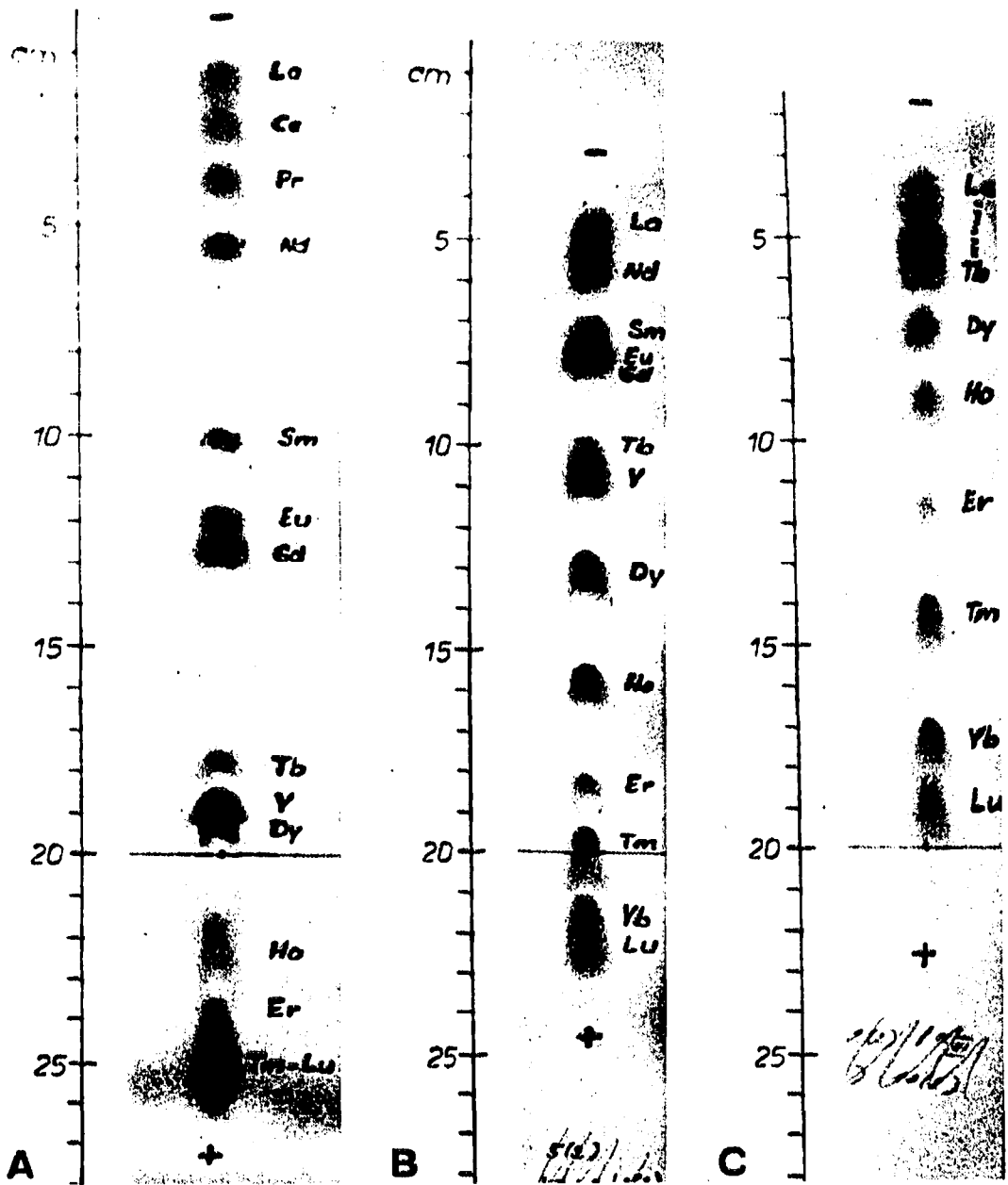


Fig. 1. Trennung der Seltenerdmetallionen in Ligandenpuffern mit verschiedenen pL-Werten: (A) pL 17.5; (B) pL 18.1; (C) pL 18.5.

Mit dem Anstieg des pL -Wertes wächst die kathodische Beweglichkeit (vgl. Lit. 1 und 2), so dass bei niedrigeren pL -Werten nur die leichteren Elemente kathodisch wandern, bei höheren pL -Werten dagegen geschieht dies bereits bei allen. Dabei erfolgt die beste Trennung begreiflicherweise in der Mitte des "Feldes". Die Verhältnisse sind an der Fig. 1 deutlich zu sehen. Im Grundelektrolyten $a = 2$ (pL 17.5, relativ hohe Konzentration des freien Liganden) werden die Elemente vom La bis Dy getrennt, die Separation des Paares Y-Dy ist dabei unvollkommen und für quantitative Zwecke nicht ausreichend. Elektrophorese mit dem Puffer $a = 5$ (pL 18.1) ergibt eine verbesserte Trennung der Yttererden vom Tb bis Tm (Tb-Y unvollkommen). Die schweren Lanthanidionen vom Dy zum Lu lassen sich im

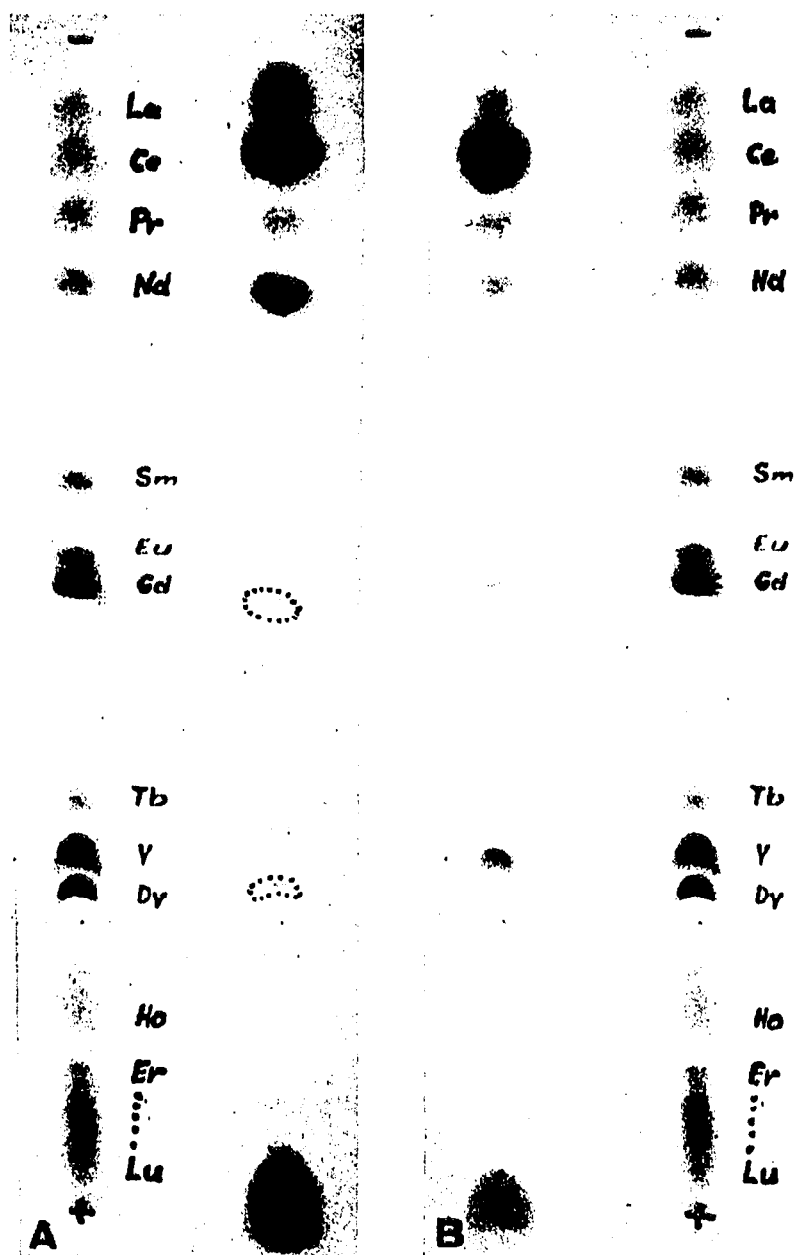


Fig. 2. Qualitative Analysen von Aufschlüssen der Seltenerdmetallgemische, pL 17.5. (A) Zündsteine; (b) SE-Logierung.

Puffer $a = 10$ (pL 18,5, niedrige Konzentration des freien Liganden) befriedigend trennen. Es reichen also zwei Pufferlösungen aus, um die komplette Gruppe trennen zu können ($a = 2$ und $a = 10$). Die Beweglichkeitswerte im Gemisch sind durchwegs höher als bei einzeln untersuchten Ionen (vgl. Lit. 2). Das wird zweifellos durch die Wechselwirkung im Gemisch und durch die bedeutend höhere Gesamtkonzentration der Metallionen verursacht, bei welcher die begrenzte Pufferkapazität bereits ihre Rolle spielt. Diese Erscheinung ist ohne Nachteil für die Trennungen.

Es sei zu bemerken, dass auch Eu vom Gd getrennt wird, obwohl sich die Stabilitätskonstanten ihrer normalen EDTA-Chelate nicht unterscheiden. Offensichtlich kommt dabei die Bildung der Hydrogenkomplexe LnHL zur Geltung², deren Stabilitäten doch eingermassen unterschiedlich sind.

Als Illustration der praktischen Anwendung soll in Fig. 2 die qualitative Analyse der Zündsteine und der SE-Legierung angeführt werden (s. EXPERIMENTELLES). Es handelt sich hier um Aufschlüsse in HCl ohne Isolierung der Seltenerden; die ausgeprägte Zone im anodischen Teil entspricht also dem Eisen(III). Die Zündsteine enthalten neben La, Ce, Pr und Nd noch einen geringen Anteil von Gd und Y. Wird ein grösseres Volumen der Probe aufgetragen, so können ausserdem noch Spuren von Tb und Dy entdeckt werden (auf Reproduktion nicht sichtbar). Die qualitative Zusammensetzung der SE-Legierung ist dieselbe. Allerdings weichen offensichtlich in beiden Fällen die quantitativen Verhältnisse voneinander ab.

QUANTITATIVE ANALYSE

Die Linearität von Kalibrationsdiagrammen wurde für jedes Ion durch Analyse einer Reihe von Lösungen mit einer Konzentration an Metallionen von 0.01–0.16% untersucht. Bei einem Auftragsvolumen von $10 \mu\text{l}$ bedeutet dies 1–16 μg des betreffenden Metallions. Je zehn Parallelanalysen für jedes Ion und jede Konzentration ergaben eindeutig, dass unter unseren Versuchsbedingungen bei allen Lanthanidionen die Flächen der Maxima der densitometrischen Kurven im Bereiche 1–10 μg eine lineare Funktion der Konzentration darstellen. Diese obere Grenze liess sich weder bei erhöhter Konzentration der Pufferlösung noch durch Benutzung eines Papiers mit grösserer Kapazität überschreiten.

Modellgemisch

Die Zusammensetzung des Modellgemisches der Seltenerdmetallionen wurde annähernd jener des "Mischmetalles" angepasst⁵. Es enthielt 109.5 mg La, 184.9 mg Ce, 18.8 mg Pr, 76.2 mg Nd und 12.4 mg Sm in 100 ml der Probelösung. Mit Hinsicht auf das aufgetragene Volumen ($10 \mu\text{l}$) sowie auf die Grenzmöglichkeiten der Methode wurde die Lösung zur Bestimmung von La, Ce und Nd im Verhältnis 1:3 verdünnt; zur Bestimmung von Pr und Sm wurde sie jedoch unverdünnt aufgetragen. Auf dasselbe Elektropherogramm wurden parallel auch Standardlösungen aufgetragen (1–8 μg Ce, 1–5 μg der übrigen Elemente), die zur Konstruktion von Kalibrationskurven dienten. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle I enthalten. Wegen eines einfachen Vergleiches mit nachfolgenden Analysen sind sie hier jedoch im Prozentsatz der Summe der Seltenerdmetalle ausgedrückt.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (durch Variationskoeffizienten ausgedrückt) entspricht den Möglichkeiten der Methode und ist annehmbar. Die Genauig-

TABELLE I

ANALYSEN DER GEMISCHE VON SELTENERDMETALLEN

SE	Modellgemisch			Zündsteine		SE-Legierung	
	Ber. (%)	Gef. (%)	V.K. (%) ^a	Gef. (%)	V.K. (%)	Gef. (%)	V.K. (%)
La	27.25	27.0 ± 0.97	3.6	13.00 ± 0.85	6.5	6.86 ± 0.44	6.4
Ce	46.02	45.6 ± 2.10	4.6	39.86 ± 0.56	1.4	51.52 ± 1.59	3.1
Pr	4.68	4.8 ± 0.32	6.7	3.83 ± 0.17	4.5	5.09 ± 0.19	3.7
Nd	18.96	19.0 ± 1.34	7.1	11.83 ± 0.47	4.0	3.85 ± 0.13	3.4
Sm	3.09	3.0 ± 0.22	7.3	—	—	—	—
Gd	—	—	—	1.39 ± 0.06	4.6	3.79 ± 0.19	5.0
Y	—	—	—	< 1	—	2.74 ± 0.14	5.1
Tb, Dy	—	—	—	< 1	—	—	—

^a V.K. = Variationskoeffizient (relative Standardabweichung).

keit nimmt natürlich mit abnehmendem Gehalt der Komponente ebenfalls ab, aber die relativen Abweichungen steigen nicht über 7.5% und meist sind sie niedriger.

Zündsteine

Die 0.5%-ige Grundlösung der Probe (s. EXPERIMENTELLES) wurde zur quantitativen Analyse einzelner Seltenerden gegebenenfalls verdünnt, wobei man von der Abschätzung des qualitativen Elektropherogramms ausging. Für die Bestimmung von La und Nd betrug die Verdünnung 1:3, für Ce 1:5, für Pr unverdünnt. Zur Gadoliniumbestimmung (Gehalt ca. 1%) musste die 0.5%-ige Probelösung ausnahmsweise auf eine 1%-ige eingeeengt werden. Y, Tb und Dy liessen sich nicht einmal unter diesen Bedingungen bestimmen, ihr Gehalt lag wesentlich tiefer als 1%. Standardlösungen waren wie bei dem Modellgemisch.

Nach Literaturangaben⁵ soll die Legierung für Zündsteine mindestens 76% des Mischmetalls enthalten. Den Rest bilden Fe, Cu, Mg und Sn. Nach unseren Analyseergebnissen liegt der Gesamtgehalt der Legierung an Seltenerdmetallen nahe bei 70%.

SE-Legierung

Die Analyse der Legierung wurde auf dieselbe Weise wie oben vorgenommen. Verdünnt wurde die 0.5%-ige Lösung der Probe folgendermassen: für La 1:2, für Ce 1:5, für Pr, Nd, Gd und Y unverdünnt. Die Legierung enthielt nach unserer Analyse nicht ganze 74% der Seltenerdmetalle.

ZUSAMMENFASSUNG

Elektrophoretische Analysen von Gemischen der Seltenerdmetallionen wurden im Ligandenpuffer Zn^{2+} - ZnL^{2-} (pH 2) durchgeführt. Zur qualitativen Trennung eines kompletten SE-Gemisches war Elektrophorese in zwei Ligandenpuffern mit pL-Werten von 17.5 und 18.5 ausreichend. Quantitative Analyse nach Detektion mit Alizarin erfolgte mittels indirekter Densitometrie. Es liessen sich 1–10 µg der Seltenerdmetallionen bestimmen, wobei der relative Fehler unter 7.5% lag. Ein Modellgemisch, sowie Zündsteine für Feuerzeuge und eine SE-Legierung wurden analysiert.

LITERATUR

- 1 V. JOKL, *J. Chromatogr.*, 71 (1972) 523.
- 2 V. JOKL UND I. VALÁŠKOVÁ, *J. Chromatogr.*, 72 (1972) 373.
- 3 Z. PIKULÍKOVÁ, V. JOKL UND J. MAJER, *Chem. Zvesti*, 23 (1969) 869.
- 4 V. JOKL UND Z. PIKULÍKOVÁ, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 540.
- 5 W. SCHREITER, *Seltene Metalle*, Bd. II, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1961, S. 363.

J. Chromatogr., 74 (1972) 325-331