

CHROM. 10,340

KONTINUIERLICHE ELEKTROPHORETISCHE IONENFOKUSSIERUNG ZUR TRENNUNG UND ANREICHERUNG VON METALLIONEN

H. WAGNER und D. NEÜPERT

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 10. Juni 1977)

SUMMARY

Continuous electrophoretic ion focusing for separation and enrichment of metal ions

The free flow electrophoretic ion focusing is carried out continuously in a suited separation apparatus. Using suitable complexing agents different metal ions can be separated pure from mixtures. Simultaneously enrichment takes place during the electrophoresis resulting in an increase of the detection sensitivity and the determination limit.

EINLEITUNG

Bisher wurde die elektrophoretische Ionenfokussierung anorganischer Ionen auf Trägermaterialien wie Papier, Dünnschichten oder in Gelen durchgeführt^{1,2}. Die Anwendungsbereiche dieser Mikromethode liegen im wesentlichen bei der Trennung von Spaltprodukten³ und Seltenerdeelementen⁴. Nach Schumacher⁵ muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein, wie eine verdünnte Metallsalzlösung in einem inerten Elektrolyten, homogenes und stationäres elektrisches Feld, keine konvektive Strömung und Vernachlässigung der interionischen Wechselwirkungen. Rein qualitativ konnten bereits Schönhofer und Grass⁶ zeigen, dass diese Voraussetzungen in der Praxis nicht immer erfüllt sind. Wahrscheinlich spielen neben Komplexfokussierung im pH-Gradienten auch fokussierende Effekte durch Potentialgradienten und Isotachophorese eine Rolle.

In der vorliegenden Arbeit wird die elektrophoretische Ionenfokussierung auf die trägerfreie Durchflusselektrophorese übertragen. Sie beschränkt sich auf grundlegende Untersuchungen und soll anhand der Beispiele die Möglichkeiten für Trennungen durch Fokussierung an den Grenzflächen, bei geeigneter Wahl des Komplexbildners, zeigen.

EXPERIMENTELLES

Versuchsordnung

Die kontinuierliche elektrophoretische Ionenfokussierung wird in einer selbst

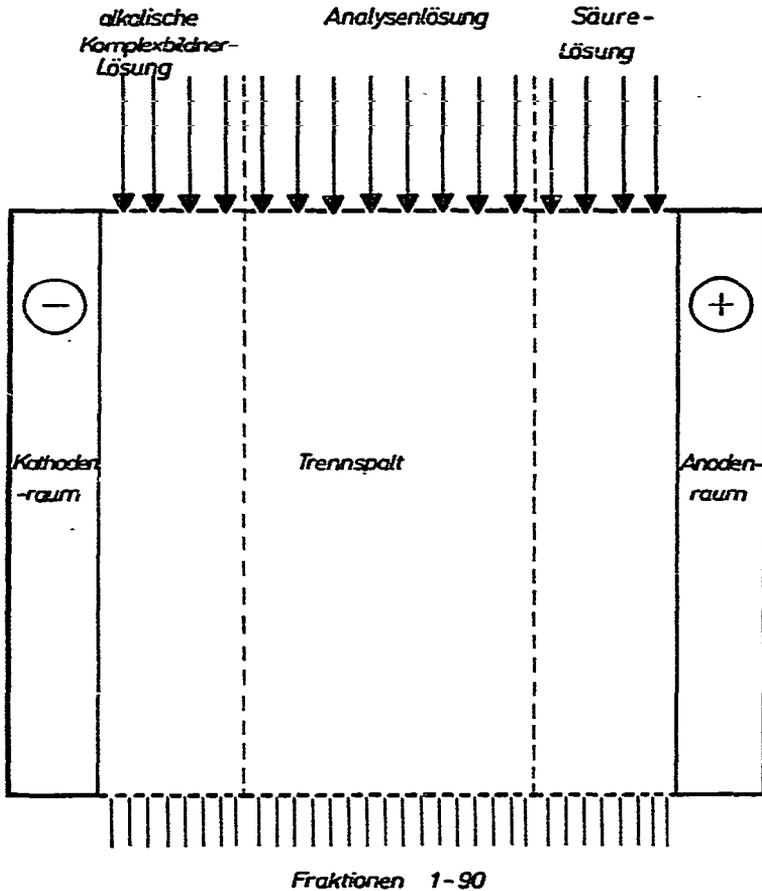


Fig. 1. Fließschema der kontinuierlichen Ionenfokussierung.

entwickelten Apparatur⁷ durchgeführt. Wie aus der schematischen Darstellung hervorgeht (Fig. 1), wird ein diskontinuierliches Elektrolytsystem eingesetzt. Es besteht auf der Kathodenseite aus einer $5 \cdot 10^{-4} M$ alkalischen Komplexbildnerlösung ($\text{pH} = 10$) und auf der Anodenseite aus einer $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl-Lösung. Im Zwischenraum wird die Probelösung zugegeben. Die Elektrodenräume sind mit $10^{-2} M$ NaOH (Kathode) bzw. $10^{-2} M$ HCl (Anode) gefüllt. Die Elektrodenlösungen werden ständig erneuert, damit es zu keiner Verarmung während der Elektrophorese kommt.

Die Bestimmung der Metallionen in den einzelnen Fraktionen erfolgt entweder über Radionuklide oder durch Atomabsorptionsspektralanalyse. Zusätzlich werden noch die Konzentration an Komplexbildner und die Leitfähigkeit gemessen.

Chemikalien und Geräte

Die Chemikalien sind p.a. Substanzen, bezogen von Merck (Darmstadt, B.R.D.).

Die Elektrophoreseapparatur setzt sich zusammen aus der Eigenbaukammer,

dem hochstabilisierten Netzgerät von Knott (München, B.R.D.) und einem Ultrakryomat K 40 DW der Messgeräte Werke Lauda (Lauda, B.R.D.).

Für die Atomabsorptionsspektralanalyse wird das PMQ II mit Flammenansatz FA I von Zeiss (Oberkochen, B.R.D.) eingesetzt, die radiochemischen Messungen werden im Tricarbsspektrometer 3380 Packard Instruments (Downers Grove, Ill., U.S.A.) durchgeführt.

Die Leitfähigkeits- und pH-Messungen erfolgen mit WTW Digitalmeter DIGI 610 (Weilheim, B.R.D.).

ERGEBNISSE

Das diskontinuierliche Elektrolytssystem besitzt ein durch die gewählten Konzentrationen vorgegebenes stufenförmiges Leitfähigkeitsprofil mit der geringsten Leitfähigkeit im Bereich der Analysenlösung (Fig. 2). Lediglich an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Lösungen treten pH-Sprünge auf.

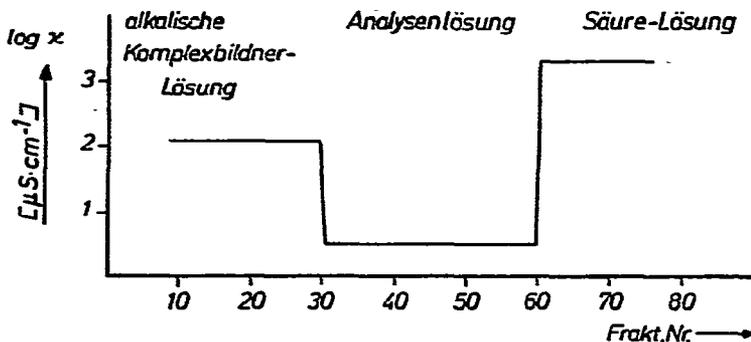


Fig. 2. Leitfähigkeitsprofil des diskontinuierlichen Elektrolytsystems.

Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes ändert sich das Leitfähigkeitsprofil (Fig. 2) in Abhängigkeit von der Verweilzeit (Fig. 3). Zunächst kommt es zu einer Zunahme des Sprungs in der Leitfähigkeit zwischen alkalischer Komplexbildnerlösung und Analysenlösung, während an der Grenzfläche zwischen Analysenlösung und Salzsäurelösung keine Änderung auftritt.

Mit länger werdenden Verweilzeiten nimmt die Leitfähigkeit im Gebiet der Analysenlösung stetig zu. Dies führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeitsunterschiede in den Grenzbereichen zur alkalischen Komplexbildnerlösung sowie zur Säurelösung. Gleichzeitig kommt es zu einem starken Absinken der Leitfähigkeit im Bereich der alkalischen Komplexbildnerlösung.

Die Leitfähigkeitsänderungen werden im wesentlichen durch Änderungen der Konzentrationsverteilung des Komplexbildners hervorgerufen (Fig. 4). Bei längeren Verweilzeiten kommt es zu einer deutlichen Konzentrationserhöhung im Bereich der beiden Grenzflächen.

Auf Grund des Leitfähigkeitsprofils ergeben sich an den Grenzflächen der Analysenlösung zur Kathoden- sowie zur Anodenseite hin grosse Potentialsprünge. Bei geeigneter Wahl des Komplexbildners lassen sich an den Grenzflächen Metall-

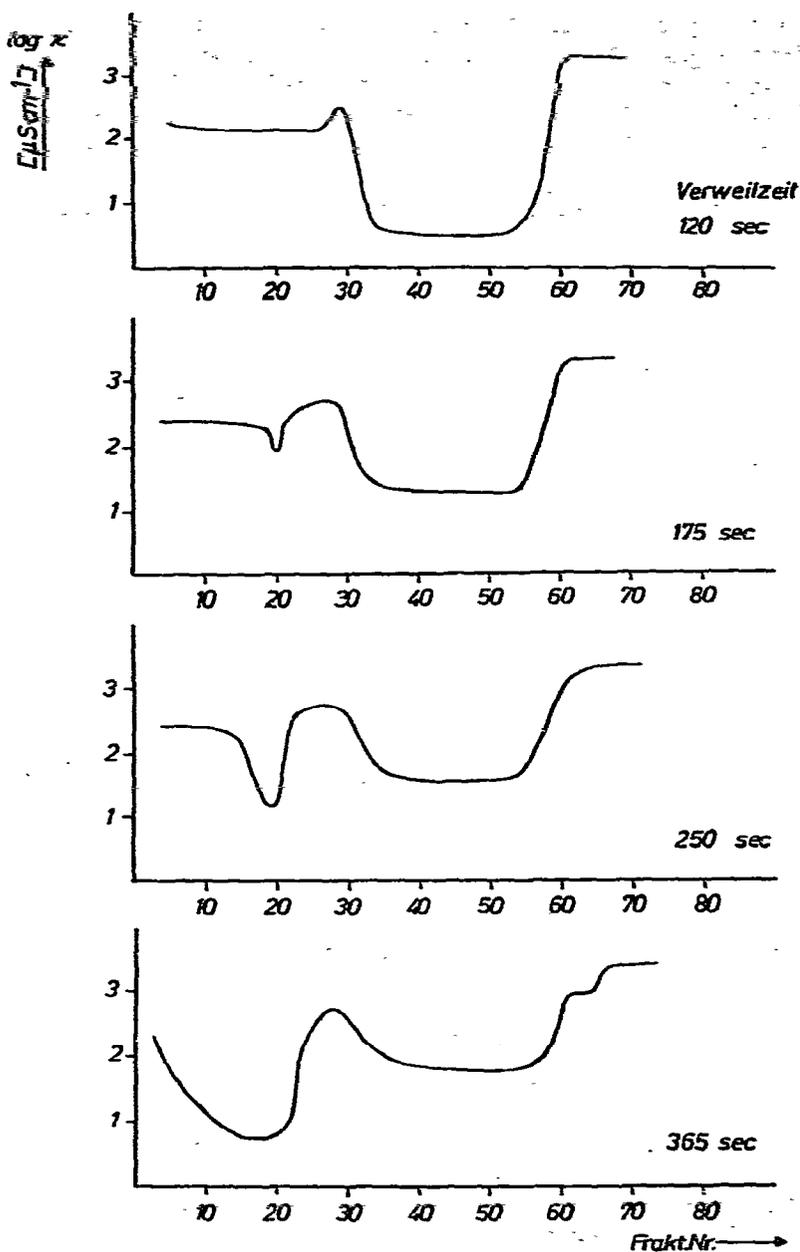


Fig. 3. Änderung des Leitfähigkeitsprofils in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Spannung 2000 V.

ionen fokussieren und in bestimmten Fällen auch Trennungen mit gleichzeitiger Anreicherung durchführen.

Bei einem vorgegebenen Komplexbildner wie z.B. EDTA hängt es von der Stabilität des Metallkomplexes ab, ob es zu einer Fokussierung an der Grenzfläche

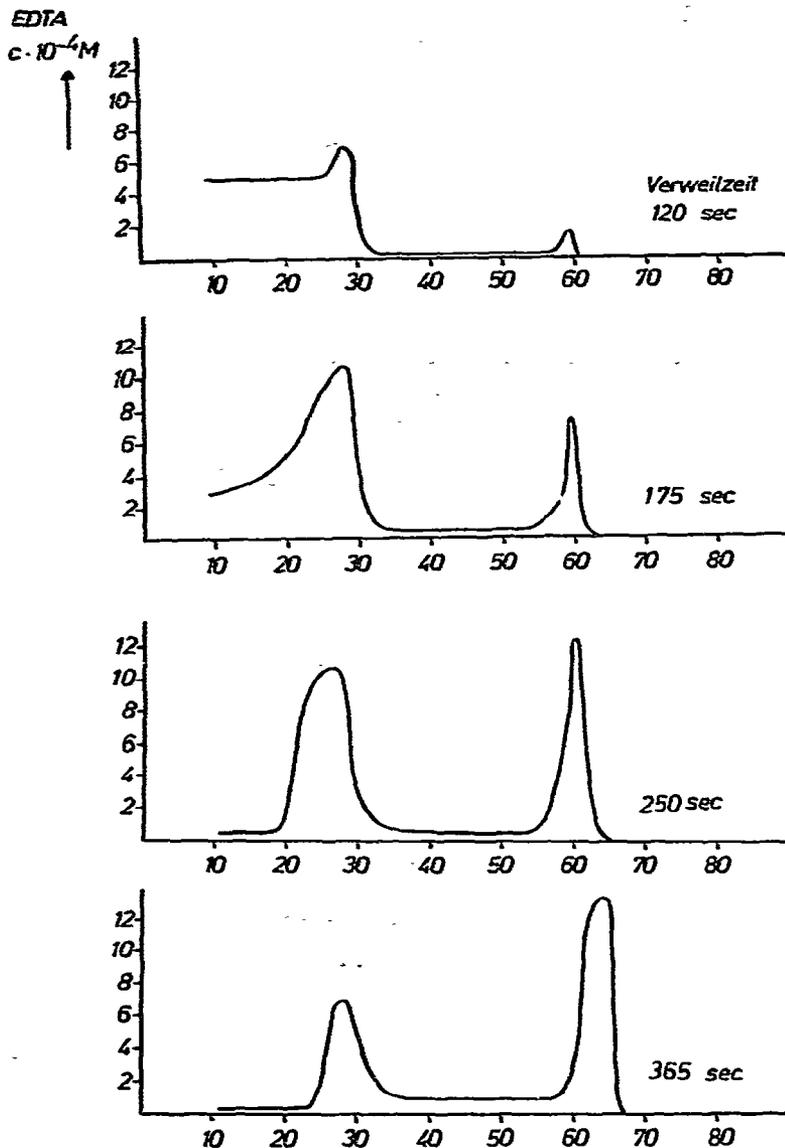


Fig. 4. EDTA-Konzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Spannung 2000 V.

zur alkalischen Komplexbildnerlösung oder zur Säurelösung kommt. So werden z.B. Ca(II) (Fig. 5) bzw. Sr(II) (Fig. 6) an der Grenzfläche zur alkalischen Komplexbildnerlösung und Fe(II) (Fig. 7) an der Grenzfläche zur HCl-Lösung fokussiert. Bei Zugabe der Analysenlösungen über die Hälfte der Trennspaltbreite wird eine 25fache Anreicherung erzielt. Ersetzt man EDTA durch Nitrilotriessigsäure (NTA), das mit Fe(II) einen relativ schwachen Komplex bildet, so wird auch das Fe(II) (Fig. 8) an der Grenzfläche zur alkalischen Komplexbildnerlösung fokussiert.

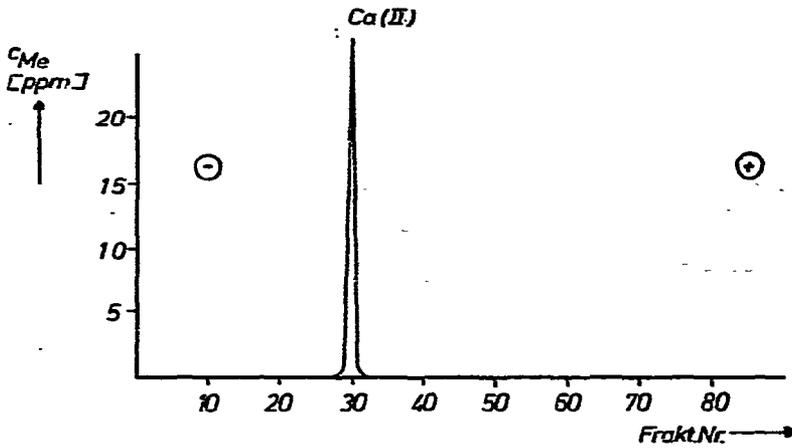


Fig. 5. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1 ppm Ca(II), Zugabebreite Frakt. Nr. 30-75, Komplexbildner $13 \cdot 10^{-4} M$ EDTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 250 sec.

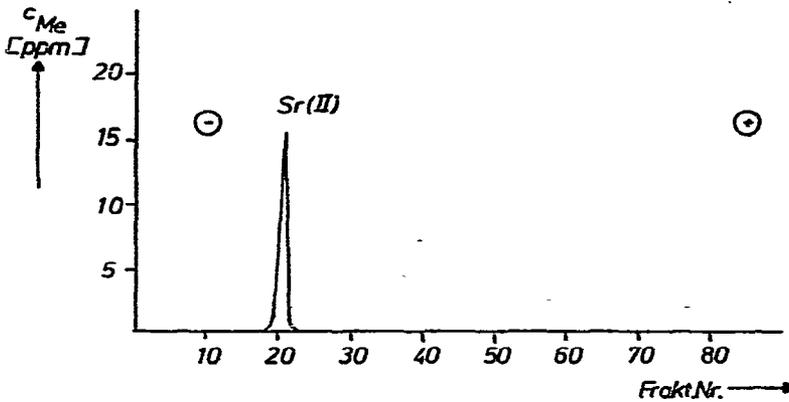


Fig. 6. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1 ppm Sr(II), Zugabebreite Frakt. Nr. 30-60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ EDTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 250 sec.

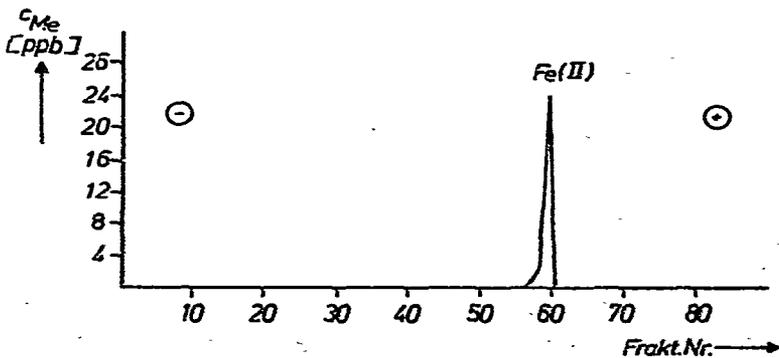


Fig. 7. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1 ppb Fe(II), Zugabebreite Frakt. Nr. 30-60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ EDTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 175 sec.

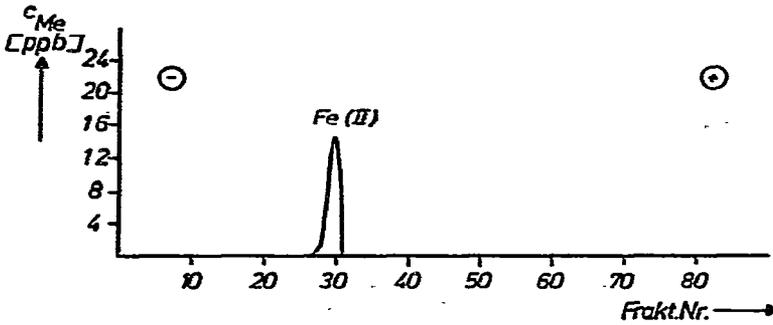


Fig. 8. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1 ppb Fe(II), Zugabebreite Frakt. Nr. 30–60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ NTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 80 sec.

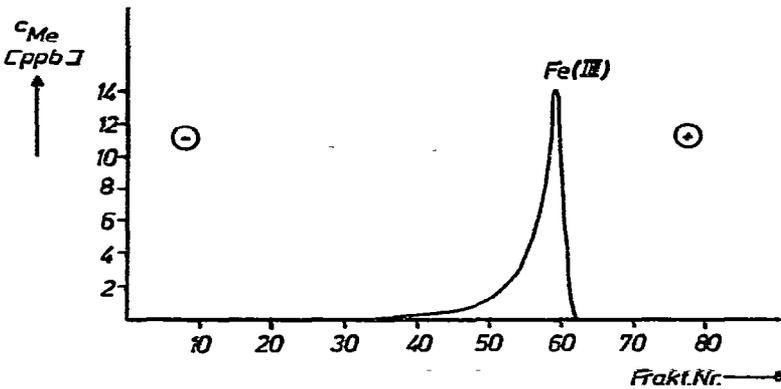


Fig. 9. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 2.4 ppb Fe(III), Zugabebreite Frakt. Nr. 30–60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ NTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 175 sec.

Dagegen kommt es bei Fe(III) (Fig. 9) zu einer Fokussierung an der Grenzfläche zur Säurelösung. Die Schwanzbildung beruht auf einer teilweisen Hydrolyse des Fe(III).

Grundsätzlich sind somit auch Trennungen (Fig. 10 und 11) durch Anreicherung an beiden Grenzflächen möglich.

DISKUSSION

Die kontinuierliche elektrophoretische Ionenfokussierung gestattet die Trennung verschiedener Metallionen. Die Ausgangskonzentrationen für die Analysenlösungen liegen im ppm- bzw. ppb-Bereich.

Während der Trennungen kommt es zu einer Anreicherung, die durch die hier gewählten apparativen Größen auf den Faktor 30 begrenzt ist.

Die kontinuierliche Arbeitstechnik bietet zahlreiche Vorteile. Es lassen sich sehr unterschiedliche Probemengen einfach durchsetzen. Der zeitraubende Schritt der Elution der Probe vom Trägermaterial und die damit verbundene Verdünnung ent-

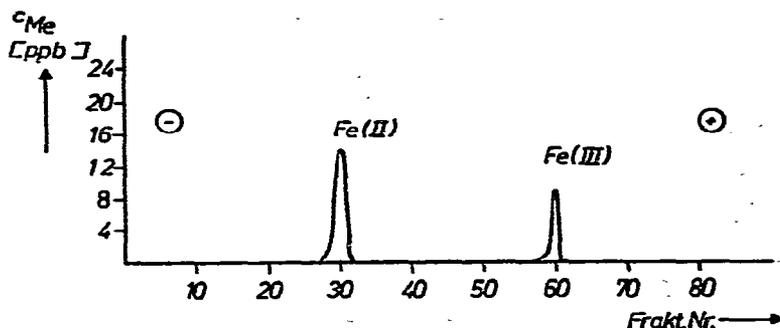


Fig. 10. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1.3 ppb Fe (Gemisch Fe(II)-Fe(III), Zugatebreite Frakt. Nr. 30-60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ NTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 80 sec.

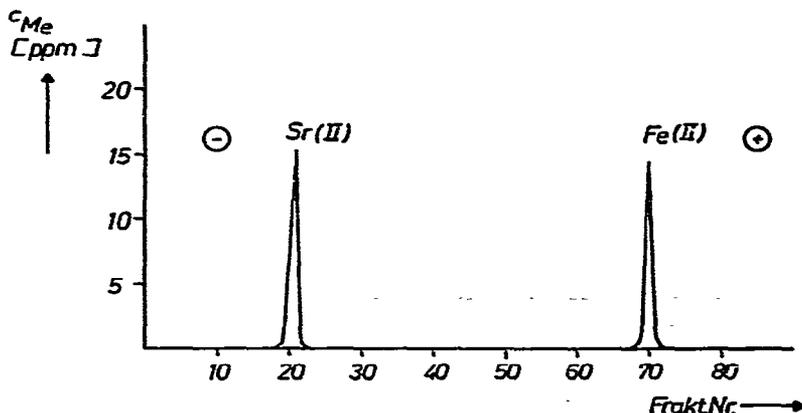


Fig. 11. Säurelösung $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, Analysenlösung 1 ppm Sr(II), 2 ppm Fe(II), Zugatebreite Frakt. Nr. 30-60, Komplexbildner $5 \cdot 10^{-4} M$ EDTA (pH = 10), Spannung 2000 V, Verweilzeit 250 sec.

fällt. Da es während der Trennung gleichzeitig zu einer Anreicherung der Metallionen kommt, wird die Nachweisempfindlichkeit gesteigert. Ausserdem besteht die Möglichkeit der Kopplung mit empfindlichen Bestimmungsmethoden.

Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die auch von Schönhofer und Grass⁶ gemachten Beobachtungen, dass Fokussierungen auch dann stattfinden, wenn die von Schumacher⁵ geforderten Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

Inwieweit, unter Ausnutzung isotachophoretischer Effekte, Trennungen mehrerer Metallionen an ein und derselben Grenzfläche möglich sind, ist Gegenstand noch laufender Untersuchungen.

DANK

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer geeigneten Trennapparatur wird die elektrophoretische Ionenfokussierung kontinuierlich und trägerfrei durchgeführt. Bei richtiger Auswahl des Komplexbildners können unterschiedliche Metallionen aus Gemischen abgetrennt werden. Während der Elektrophorese findet gleichzeitig eine Anreicherung statt, die zu einer Erhöhung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze führt.

LITERATUR

- 1 E. Schumacher und H. J. Streiff, *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 228.
- 2 F. Schönhofer und F. Grass, *Microchim. Acta*, 1 (1975) 89.
- 3 H. Y. Gee, A. H. Heimbuch und M. W. Nathans, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 98.
- 4 W. Friedli und E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1829.
- 5 E. Schumacher, *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 2322.
- 6 F. Schönhofer und F. Grass, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 265.
- 7 H. Wagner, D. Neupert und K. Schlick, *J. Chromatogr.*, 115 (1975) 357.