

CHROM. 10,877

KONTINUIERLICHE ELEKTROPHORETISCHE IONENFOKUSSIERUNG

II. TRENNUNG UND ANREICHERUNG VON METALLIONEN

H. WAGNER und D. NEUPERT

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 17. Januar 1978)

SUMMARY

Continuous electrophoretic ion focusing. II. Separation and enrichment of metal ions

Various possibilities for the separation of metal ions by means of continuous electrophoretic ion focusing are demonstrated and verified by numerous examples. In addition to the separation of two components, this method allows the separation of single elements from mixtures of several components. By reason of the effect of focusing simultaneous enrichment takes place during the electrophoretic separation.

EINLEITUNG

Bereits veröffentlichte Untersuchungen¹ über die kontinuierliche trägerfreie Ionenfokussierung beschränken sich auf Grundlagen zum Fokussierungsvorgang sowie auf einfache Trennbeispiele. Die Wanderungsrichtung des Metallions ist durch den eingesetzten Komplexbildner NTA (nitrilotriacetic acid) oder EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) festgelegt. Metallionen, die mit dem Komplexbildner starke Komplexe bilden ($pK > 10$), werden an der Anodenseite, und Metallionen, die schwache Komplexe bilden ($pK < 10$), an der Kathodenseite fokussiert. Als vorteilhaft erweist sich die durch den Fokussierungseffekt bedingte gleichzeitige Anreicherung der Metallionen.

In der vorliegenden Arbeit werden Trennergebnisse mitgeteilt, die durch Verwendung weiterer Komplexbildner bzw. Komplexbildnergemische sowie Variation des pH-Wertes der anodenseitigen Elektrolytlösung erhalten werden.

Die vorgestellten Beispiele zeigen den Anwendungsbereich der kontinuierlichen trägerfreien Ionenfokussierung. Die gewählten Analysenkonzentrationen von 0.4–1 ppm lassen sich ohne Schwierigkeiten um den Faktor 100 erhöhen. Eine Übertragung auf andere Trennprobleme ist gut möglich.

VERSUCHSANORDNUNG

Für die kontinuierliche Ionenfokussierung wird die beschriebene Apparatur zur trägerfreien Durchflusselektrophorese² eingesetzt. Sie gestattet über die ent-

sprechenden Bohrungen die Zuführung der alkalischen Komplexbildnerlösung, Analysenlösung und Säurelösung in angrenzende Bereiche.

Für die Messungen der Metallkonzentration stehen bei Radionukliden (Tabelle I) Flüssigszintillation sowie NaI (TI)-Bohrloch-Szintillation, sonst die Atomabsorptions-Spektralanalyse (Tabelle II) zur Verfügung.

TABELLE I
VERWENDETE RADIONUKLIDE

Markiertes Salz	Spez. Aktivität	Messmethode
$^{85}\text{SrCl}_2$	5000 Ci/g	NaI(Tl)-Szintillation
$^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	233 mCi/g	Flüssig-Szintillation
$^{90}\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	Trägerfrei	Flüssig-Szintillation
$^{133}\text{BaCl}_2$	7.77 Ci/g	NaI(Tl)-Szintillation
$^{210}\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	240 mCi/g	Flüssig-Szintillation

TABELLE II
VERWENDETE INAKTIVE ELEMENTE

Als Empfindlichkeit wird diejenige Konzentration bezeichnet, die eine Extinktion von 0.005 ergibt; dies entspricht einer Absorption von 1.15%.

Element	Empfindlichkeit (ppm)
Mg	0.02
Ca	0.2
Sr	0.2
Cu	0.2
Zn	0.06
Cd	0.03

ERGEBNISSE

Verwendung weiterer Komplexbildner zur Trennung von starken und schwachen Komplexen

Fig. 1 zeigt die Abtrennung des Tochternuklids ^{90}Y ($t_{1/2} = 64.1$ h) von ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28.1$ a) mit DCTA (1,2-diaminocyclohexanetetraacetic acid) als Komplexbildner.

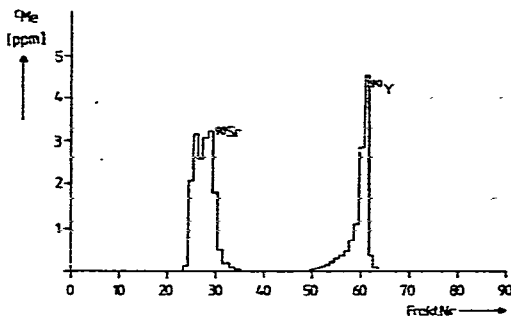


Fig. 1. ^{90}Sr - ^{90}Y -Trennung. Elektrolytssystem, $5 \cdot 10^{-3}$ M HCl, $5 \cdot 10^{-4}$ M DCTA (pH = 10). Analysenlösung, 0.5 ppm $^{90}\text{Sr}^{2+}$ und 0.5 ppm $^{90}\text{Y}^{3+}$. Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 145 sec Verweilzeit.

Mit EGTA (ethyleneglycol-bis-(2-aminoethylether)-tetraacetic acid) gelingt die Zn-Cd Trennung (Fig. 2).

Entsprechend lassen sich auch einzelne Metallkationen aus Mehrkomponentengemischen abtrennen (Fig. 3).

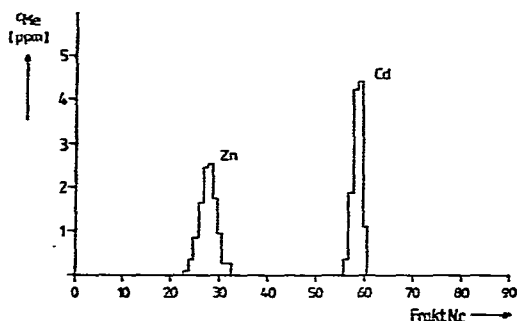


Fig. 2. Zn-Cd-Trennung. Elektrolytssystem, $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, $5 \cdot 10^{-4} M$ EGTA (pH = 10). Analysenlösung, 0,4 ppm Zn^{2+} und 0,4 ppm Cd^{2+} . Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 175 sec Verweilzeit.

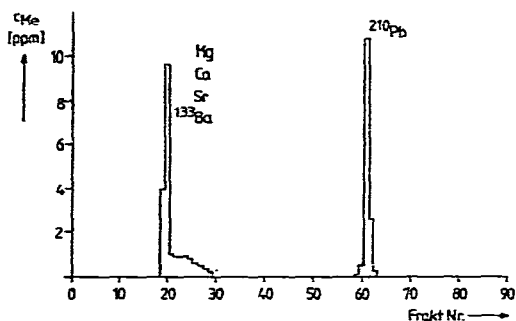


Fig. 3. Pb-Abtrennung von Mg, Ca, Sr und Ba. Elektrolytssystem, $5 \cdot 10^{-3} M$ HCl, $5 \cdot 10^{-4} M$ DCCTA (pH = 10). Analysenlösung, 0,5 ppm $^{210}Pb^{2+}$, 0,5 ppm Mg^{2+} , 0,5 ppm Ca^{2+} , 0,5 ppm Sr^{2+} und 0,5 ppm $^{133}Ba^{2+}$. Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 175 sec Verweilzeit.

Verwendung von Komplexbildnergemischen zur Trennung von starken und schwachen Komplexen

Die Cu-Cd Trennung lässt sich mit einem Gemisch von NTA und Tiron durchführen (Fig. 4a). Dagegen erzielt man mit den einzelnen Komplexbildnern keine Trennung. Bei NTA wird Cu an der Anodenseite fokussiert, während Cd in der vorgegebenen Ausgangskonzentration und Zugabebreite durchläuft (Fig. 4b). Bei Tiron kommt es zu einer gemeinsamen Fokussierung von Cu und Cd auf der Kathodenseite (Fig. 4c).

Variation des pH-Wertes der anodenseitigen Elektrolytlösung zur Trennung schwacher Komplexe

Die Komplexstabilitäten sollten sich um mindestens 1,5 pK-Einheiten unterscheiden. Innerhalb der Reihe der Erdalkalielemente gelingt die Ca-Sr-Trennung mit

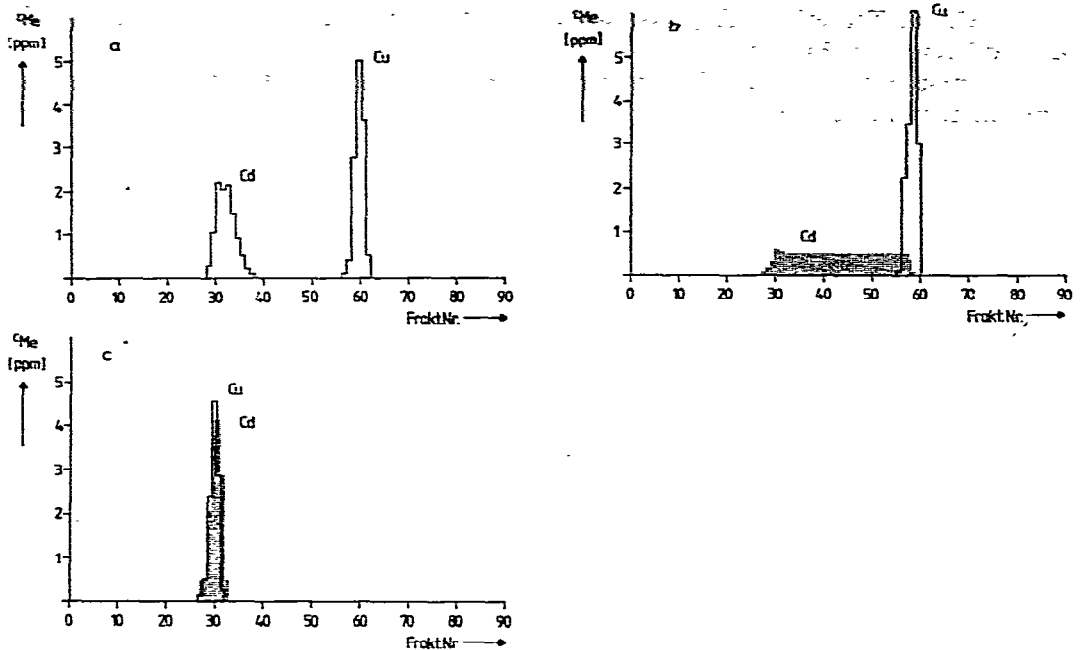


Fig. 4. Cu-Cd-Trennung. Komplexbildner, (a) NTA-Tiron, (b) NTA, (c) Tiron. Elektrolytsystem, $10^{-2} M$ HCl, $5 \cdot 10^{-4} M$ je Komplexbildner (pH = 10). Analysenlösung, 0,4 ppm Cu^{2+} und 0,4 ppm Cd^{2+} . Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 175 sec Verweilzeit.

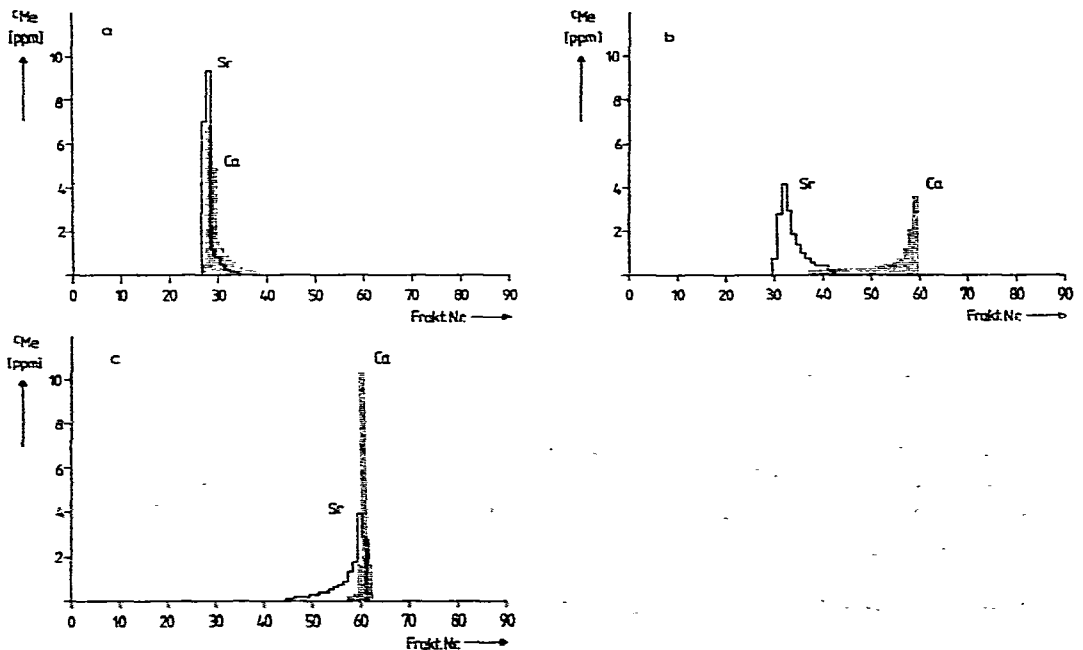


Fig. 5. Ca-Sr-Trennung durch Änderung des pH-Wertes der anodenseitigen Elektrolytlösung. pH, (a) 3,0, (b) 3,4, (c) 4,0. Elektrolytsystem, HCl-Lösung des entsprechenden pH-Wertes, $5 \cdot 10^{-4} M$ NTA (pH = 10). Analysenlösung, 0,5 ppm Ca^{2+} und 0,5 ppm Sr^{2+} . Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung, 175 sec Verweilzeit.

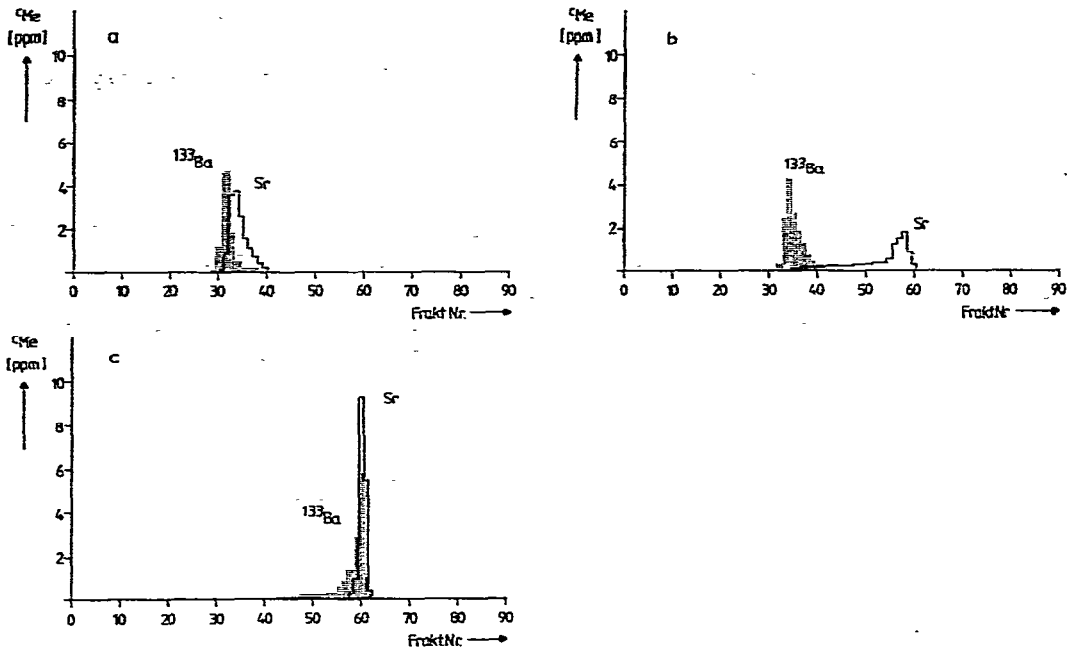


Fig. 6. Sr-Ba-Trennung durch Änderung des pH-Wertes der anodenseitigen Elektrolytlösung. pH, (a) 3.0, (b) 3.4, (c) 3.6, Elektrolytsystem, HCl-Lösung des entsprechenden pH-Wertes, $5 \cdot 10^{-4}$ M DCTA (pH = 10). Analysenlösung, 0.5 ppm Sr^{2+} und 0.5 ppm $^{133}\text{Ba}^{2+}$. Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 145 sec Verweilzeit.

NTA (Fig. 5 a-c) und die Sr-Ba Trennung mit DCTA (Fig. 6a-c) als Komplexbildner jeweils bei pH 3.4. Die Leitfähigkeit der anodenseitigen Elektrolytlösung wird durch Zugabe von KCl-Lösung immer auf $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ eingestellt.

Ebenso gelingt die Spurenabtrennung. Die Modelltrennung von trägerfreiem $^{85}\text{Sr}^{2+}$ aus einer Ca^{2+} -Lösung zeigt gleichzeitig, dass durch extreme Konzentrationsverhältnisse zweier Kationen die Trennergebnisse nicht verschlechtert werden (Fig. 7).

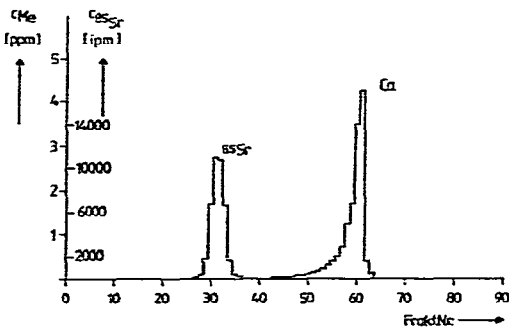


Fig. 7. Abtrennung von Sr-Spuren aus einer Ca-Salzlösung. Elektrolytsystem, HCl-Lösung (pH = 3.4), $5 \cdot 10^{-4}$ M NTA (pH = 10). Analysenlösung, 1 ppm Ca^{2+} und trägerfreies $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ($1 \mu\text{Ci}/\text{ml}$). Zugabebreite, Frakt. Nr. 30-60. Trennbedingungen, 2000 V Spannung; 175 sec Verweilzeit.

DANK

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

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Trennung von Metallionen durch kontinuierliche elektrophoretische Ionenfokussierung aufgezeigt und durch zahlreiche Beispiele belegt. Diese Methode erlaubt neben der Zweistofftrennung auch die Abtrennung einzelner Elemente aus Mehrkomponentengemischen. Durch den Fokussierungseffekt kommt es bei der Trennung gleichzeitig zu einer Anreicherung.

LITERATUR

- 1 H. Wagner und D. Neupert, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 281.
- 2 H. Wagner, D. Neupert und K. Schlick, *J. Chromatogr.*, 115 (1975) 357.