

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego AM w Lublinie
Kierownik: doc. dr Edward Soczewiński

Edward SOCZEWIŃSKI, Maria ROJOWSKA,
Stanisław PRZESZLAKOWSKI

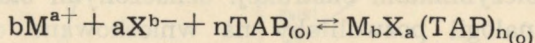
Chromatografia jonów niektórych metali na bibule impregnowanej fosforanem trójzooktylowym i kwasem bis(2-etyloheksylo)fosforowym

Хроматография ионов некоторых металлов на бумаге, пропитанной триизооктилфосфатом и ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой

Chromatography of Some Metal Ions on Paper Impregnated with Triisooctyl Phosphate and Di-(2-ethylhexyl)orthophosphoric Acid

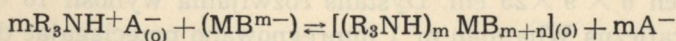
Bardzo wydajnymi ekstrahentami wielu metali z roztworów różnych kwasów i soli okazały się niektóre połączenia organiczne o dużym ciężarze drobinowym, zawierające fosfor lub azot. Ekstrahenty tego typu ze względu na mechanizm procesu ekstrakcji można podzielić na trzy grupy [1]:

1. Ekstrahenty o charakterze obojętnym, do których należą estry trójalkilowe kwasu fosforowego lub tlenki trójalkilofosfinowe (TAP). Połączenia te ekstrahują zwykle obojętne cząsteczki soli metalu, a przebieg procesu ekstrakcji można wyrazić równaniem:



gdzie: indeks (o) oznacza fazę organiczną, a brak indeksu fazę wodną.

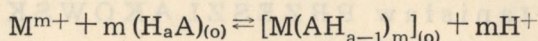
2. Drugą grupę ekstrahentów o charakterze zasadowym stanowią I-, II-, III- i IV-rzędowe aminy alifatyczne o dużym ciężarze drobinowym, ekstrahujące metale w postaci kompleksów anionowych. Proces ekstrakcji tego typu połączeń ma charakter wymiany jonowej:



gdzie n — oznacza wartościowość metalu, m — ładunek kompleksu anionowego metalu.

Niektóre z wyżej wymienionych ekstrahentów znalazły również zastosowanie jako faza stacjonarna w chromatografii kolumnowej i bibułowej jonów metali metodą odwróconych faz, w której fazę ruchomą stanowią roztwory kwasów lub soli.

3. Trzecią grupę ekstrahentów o charakterze kwaśnym, stanowią np. kwasy jedno- lub dwualkilofosforowe. Proces ekstrakcji, podobnie jak w grupie ekstrahentów o charakterze zasadowym, tłumaczy się mechanizmem jonowymiennym. Ekstrakcję kationu M^{m+} z fazy wodnej do fazy organicznej można przedstawić równaniem:



W r. 1959 Siekierski w chromatografii podziałowej metali jako fazę nieruchomą po raz pierwszy zastosował fosforan trójbutylowy (TBP) zaadsorbowany na hydrofobizowanym silika żelu, a jako fazę ruchomą roztwór kwasu octowego [2].

Z ciekłych anionitów zastosowano jako fazę stacjonarną w chromatografii bibułowej trójoktyloaminę (3—5) i Aliquat 336 [6].

Z ciekłych wymienniczy kationowych w chromatografii bibułowej i kolumnowej znalazł zastosowanie kwas bis-(2-etyloheksylo) fosforowy (HDEHP) przy rozdzielaniu lantanowców i aktynowców [7], metali alkalicznych i ziem alkalicznych [8] oraz glinowców [9, 10].

W chromatografii bibułowej stosuje się bibułę impregnowaną benzenowymi roztworami HDEHP, zaś jako fazę ruchomą roztwory kwasów o różnym stężeniu (HCl, HNO₃, HClO₄, CH₃COOH).

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania jako fazy stacjonarnej trójizooktylofosforanu (TIOP), ekstrahentu o charakterze obojętnym, do rozdzielania chromatograficznego niektórych metali metodą chromatografii bibułowej i porównanie uzyskanych wyników z danymi chromatografii jonów metali uzyskanych na bibule impregnowanej HDEHP dla tych samych faz ruchomych. Poza zastosowaniem analitycznym badania miały także na celu stwierdzenie ewentualnych analogii ze współczynnikami ekstrakcji oznaczonymi statycznie; wystąpienie takich analogii pozwoliłoby na wnioskowanie o równowagach ekstrakcji na podstawie łatwo uzyskiwanych danych chromatograficznych.

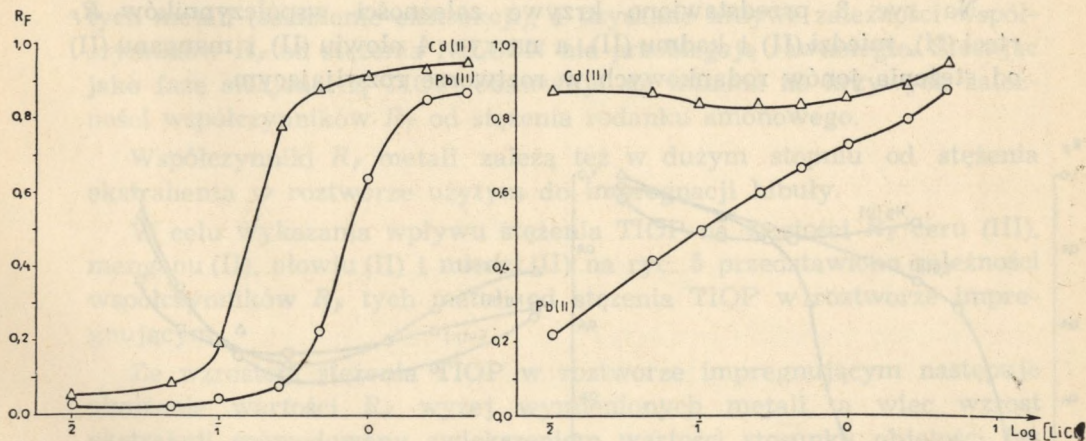
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do rozwijania chromatogramów użyto komór chromatograficznych o wymiarach 6 × 9 × 25 cm. Dystans rozwijania wynosił 16 cm. Bibułę chromatograficzną Whatman nr 1 impregnowano przeciągając dwukrotnie paski przez 0,1 m benzenowy roztwór kwasu bis-(2-etyloheksylo)fosforowego (produkcji Light, Anglia) lub trójizooktylofosforanu (produkcji

Light, Anglia); paski wyciskano następnie między arkuszami bibuły i suszono na powietrzu do wyparowania benzenu. Po nakropleniu 0,03 ml roztworu soli metalu 1% względem czystego metalu, chromatogram rozwijano techniką spływową roztworami rodanku amonu lub chlorku litu o różnych stężeniach molowych. Temperatura w czasie pomiarów wynosiła $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Chromatogramy wywoływano roztworami siarczku sodu lub dwuetylodwukarbaminianu sodowego.

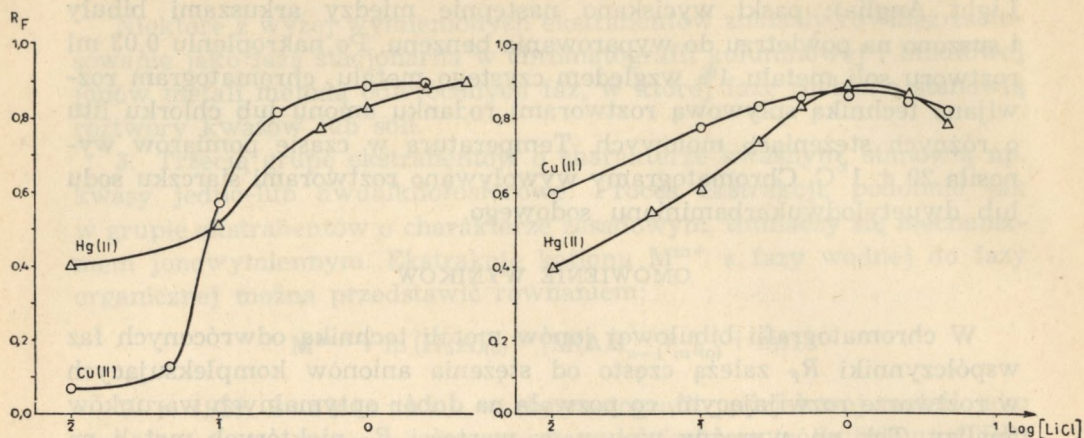
OMÓWIENIE WYNIKÓW

W chromatografii bibułowej jonów metali techniką odwróconych faz współczynniki R_F zależą często od stężenia anionów kompleksujących w roztworze rozwijającym, co pozwala na dobór optymalnych warunków analizy. Tak np. wyraźny wpływ na wartości R_F niektórych metali na bibule impregnowanej TIOP wywiera stężenie chlorku litu w fazie ruchomej. Metale takie jak: Sb(III), As(III), Mn(II), Co, Ni, Al charakteryzują się wysokimi wartościami R_F przy rozwijaniu chromatogramów roztworami LiCl o stężeniach 0,01—5 n (wskazuje to na ich słabą ekstrakcję). Natomiast wyraźne zależności współczynników R_F od stężenia LiCl w fazie ruchomej uzyskano dla Cu(II), Cd(II), Pb(II) i Hg(II). Na ryc. 1 i 2 przedstawiono graficznie zależności współczynników R_F wyżej wymienionych metali od stężenia LiCl, uzyskanych na bibule impregnowanej TIOP lub HDEHP.



Ryc. 1. Wpływ stężenia LiCl w fazie ruchomej na wartości R_f ołowiu i kadmu; na prawej części rys. 1—4 przedstawiono wyniki uzyskane na bibule impregnowanej TIOP

Jak widać z ryc. 1 i 2 wzrost stężenia LiCl powoduje podwyższenie wartości R_F — przy czym uzyskano znacznie większe nachylenie krzy-

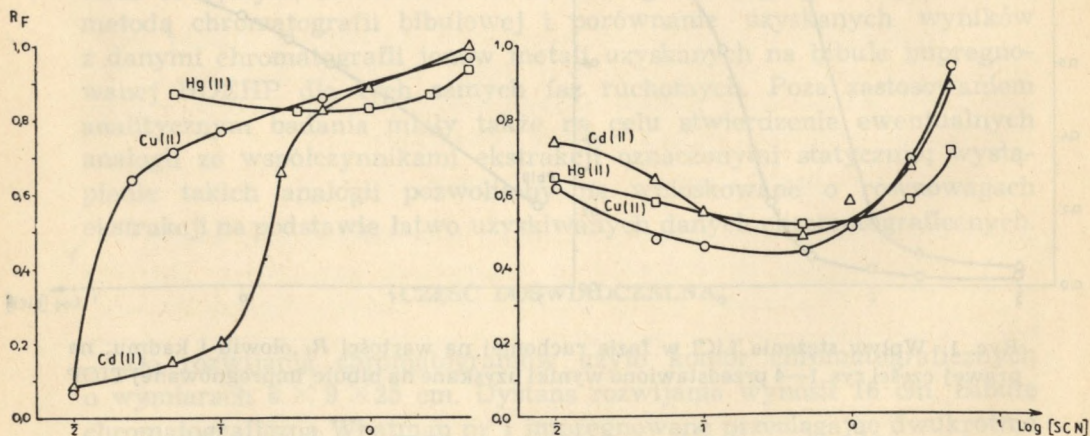


Ryc. 2. Wpływ stężenia LiCl w fazie ruchomej na wartości R_f miedzi i rtęci

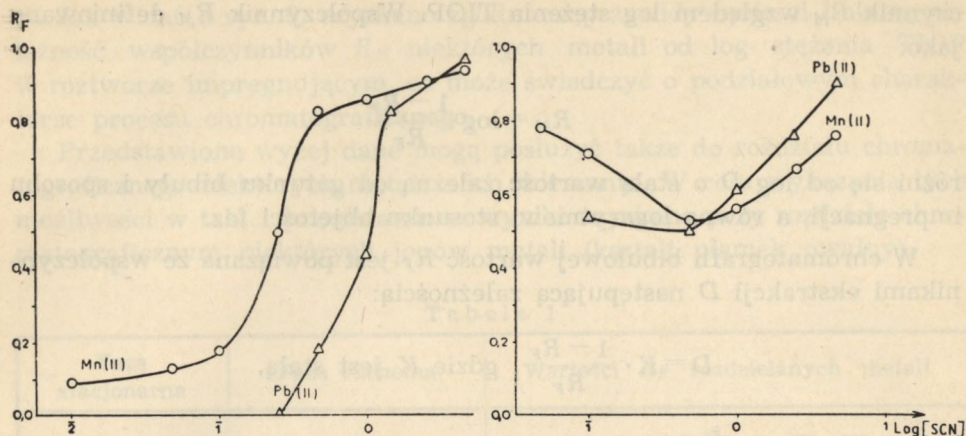
wych zależności współczynników R_F od stężenia LiCl na bibule impregnowanej HDEHP, jako ciekłym wymienniczym kationowym, niż na bibule impregnowanej TIOP (ekstrahentem o charakterze obojętnym).

Ponieważ jony rodankowe wykazują nieco inne właściwości kompleksujące niż jony chlorkowe, zbadano także chromatograficzne zachowanie się niektórych jonów metali na bibule impregnowanej TIOP lub HDEHP przy użyciu jako fazy ruchomej roztworów rodanku amonowego o stężeniu 0,005—7 m.

Na ryc. 3 przedstawiono krzywe zależności współczynników R_F rtęci (II), miedzi (II) i kadmu (II), a na ryc. 4 ołowiu (II) i manganu (II) od stężenia jonów rodankowych w roztworze rozwijającym.



Ryc. 3. Wpływ stężenia NH_4SCN w fazie ruchomej na wartości R_f rtęci, miedzi i kadmu



Ryc. 4. Wpływ stężenia NH_4SCN w fazie ruchomej na wartości R_f ołowiu i manganu

Krzywe zależności współczynników R_F od stężenia NH_4SCN mają nieco inny przebieg niż w przypadku zastosowania jako fazy ruchomej roztworów chlorku litu. Na bibule impregnowanej HDEHP (ciekły kationit) rtęć (II) wykazuje wysokie wartości R_F , gdyż w tych warunkach powstają trwałe obojętne lub ujemnie naładowane kompleksy rodankowe, nie ulegające ekstrakcji.

W przypadku miedzi, kadmu, manganu i ołowiu wzrost stężenia NH_4SCN w fazie ruchomej powoduje wyraźne podwyższenie wartości R_F tych metali (osłabienie ekstrakcji), a uzyskane krzywe zależności współczynników R_F od stężenia NH_4SCN nie przebiegają równolegle. Stosując jako fazę stacjonarną TIOP, obserwuje się minima na krzywych zależności współczynników R_F od stężenia rodanku amonowego.

Współczynniki R_F metali zależą też w dużym stopniu od stężenia ekstrahenta w roztworze użytym do impregnacji bibuły.

W celu wykazania wpływu stężenia TIOP na wartości R_F ceru (III), manganu (II), ołowiu (II) i miedzi (II) na ryc. 5 przedstawiono zależności współczynników R_F tych metali od stężenia TIOP w roztworze impregnującym.

Ze wzrostem stężenia TIOP w roztworze impregnującym następuje obniżenie wartości R_F wyżej wymienionych metali, a więc wzrost ekstrakcji spowodowany zwiększeniem wartości stosunku objętości faz V_o/V_w .

W procesie ekstrakcji metali obserwuje się często liniową zależność logarytmu współczynników ekstrakcji (D) od logarytmu stężenia aktywnego ekstrahenta w rozcieńczalniku organicznym. Z tego powodu wykres przedstawiono także w innym układzie współrzędnych, odkładając współ-

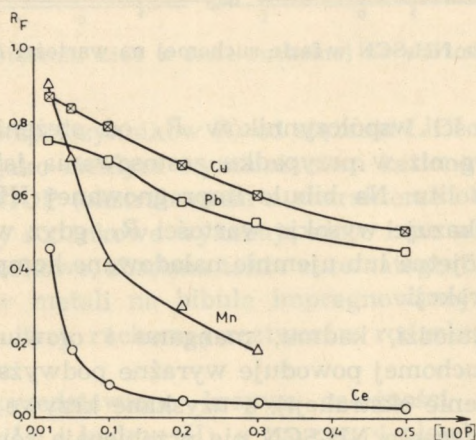
czynnik R_M względem log stężenia TIOP. Współczynnik R_M definiowany jako:

$$R_M = \log \frac{1 - R_F}{R_F}$$

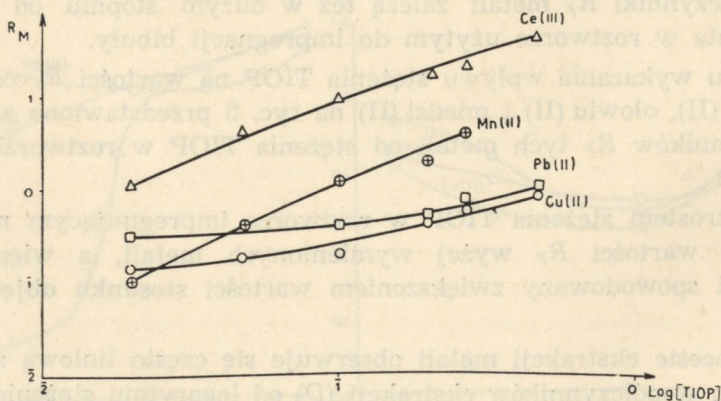
różni się od $\log D$ o stałą wartość zależną od gatunku bibuły i sposobu impregnacji, a równą logarytmowi stosunku objętości faz.

W chromatografii bibułowej wartość R_F jest powiązana ze współczynnikami ekstrakcji D następującą zależnością:

$$D = K \cdot \frac{1 - R_F}{R_F}, \text{ gdzie } K \text{ jest stałą,}$$



Ryc. 5. Wpływ stężenia TIOP w roztworze impregnującym na wartości R_F ; stęż. LiCl w fazie ruchomej 1,5 m



Ryc. 6. Zależność współczynników R_M od log stężenia TIOP w roztworze impregnującym przy stałym stężeniu LiCl w fazie ruchomej (1,5 m)

Jak widać z ryc. 6, uzyskano zgodnie z przewidywaniami liniową zależność współczynników R_M niektórych metali od log stężenia TIOP w roztworze impregnującym, co może świadczyć o podziałowym charakterze procesu chromatograficznego.

Przedstawione wyżej dane mogą posłużyć także do rozdziału chromatograficznego niektórych metali z ich mieszanin. W celu wykazania tych możliwości w tab. 1 przedstawiono wyniki uzyskane przy rozdziale chromatograficznym niektórych jonów metali (kształt plamek owalny).

Tabela 1

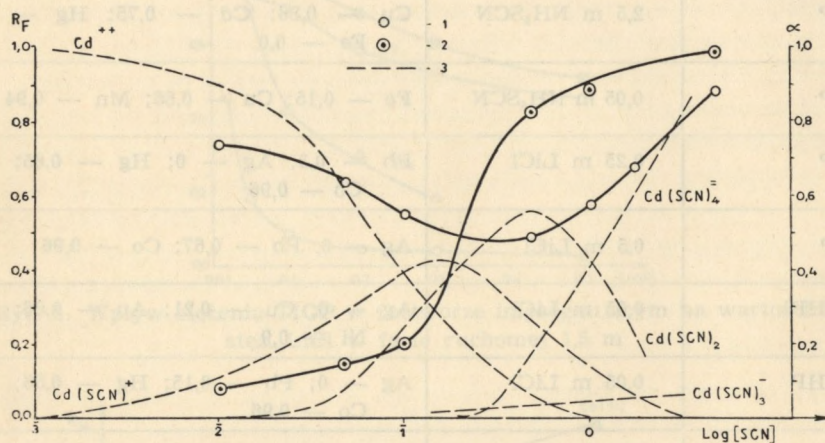
Faza stacjonarna	Faza ruchoma	Wartości R_F rozdzielanych metali
TIOP	0,05 m LiCl	Ag — 0; Au 0,5; Cu — 0,8; Ni — 0,98
TIOP	0,1 m NH_4SCN	Fe — 0; Cu — 0,7; Ni — 0,94
TIOP	2,5 m NH_4SCN	Cu — 0,86; Cd — 0,75; Hg — 0,6; Fe — 0,0
TIOP	0,05 m NH_4SCN	Fe — 0,15; Cu — 0,66; Mn — 0,94
TIOP	0,25 m LiCl	Pb — 0,3; Ag — 0; Hg — 0,65; Co — 0,96
TIOP	0,5 m LiCl	Ag — 0, Pb — 0,67; Co — 0,96
HDEHP	0,05 m LiCl	Ag — 0; Cu — 0,21; Au — 0,66; Ni — 0,9
HDEHP	0,05 m LiCl	Ag — 0; Pb — 0,15; Hg — 0,56; Co — 0,96
HDEHP	0,1 m NH_4SCN	Fe — 0; Cu — 0,76; Ni — 0,86

Zależności przedstawione na ryc. 1—4 można tłumaczyć przesunięciem równowag tworzenia form ekstrahowanych fazą organiczną, spowodowanych zmianą stężenia ligandu w fazie wodnej. Przesunięcie to powoduje z kolei zmiany współczynników ekstrakcji oraz współczynników R_F badanych metali, przy czym wzrost wartości R_F wskazuje na obniżenie ekstrakcji.

Zależności współczynników R_F od stężenia jonów kompleksujących w fazie wodnej (roztwór rozwijający) mogą wskazywać na rodzaj kompleksu ekstrahowanego do fazy organicznej (TIOP lub HDEHP). W celu

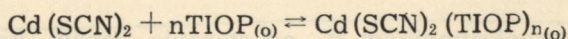
zilustrowania próby takiej interpretacji wyników na ryc. 7 naniesiono krzywe zależności współczynników R_F kadmu od stężenia rodanku amonowego w fazie ruchomej uzyskane na bibule impregnowanej TIOP (krzywa 1) i HDEHP (krzywa 2) na wykres podany przez D. Hume i współprac. [11] przedstawiający udział poszczególnych form kompleksów rodankowych kadmu (krzywe 3) w zależności od stężenia jonów rodankowych w roztworze. Trzeba jednak zaznaczyć, że dane te nie są ściśle porównywalne z danymi chromatograficznymi i należy je traktować jedynie jako orientacyjne, gdyż w doświadczeniach chromatograficznych ze względów praktycznych nie utrzymywano stałej siły jonowej, identycznej jak w cytowanej pracy.

Jak widać z przedstawionej wyżej ryc. 7, w przypadku stosowania bibuły impregnowanej TIOP (ekstrahent obojętny) R_F osiąga minimalną wartość (maksymalna ekstrakcja) przy stężeniu jonów rodankowych w fazie ruchomej, odpowiadających maksymalnemu udziałowi kompleksu $\text{Cd}(\text{SCN})_2$.



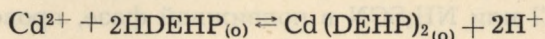
Ryc. 7. Wpływ stężenia rodanku amonowego w fazie ruchomej na wartości R_F kadmu; 1 — faza stacjonarna TIOP, 2 — faza stacjonarna HDEHP, 3 — udziały poszczególnych form kompleksowych przy różnych stężeniach ligandu (skala α)

Jak się wydaje, uzyskane wyniki wskazują, że przy zastosowaniu jako fazy stacjonarnej TIOP ekstrakcji ulega prawdopodobnie niezdysojowana cząsteczka soli, a mechanizm chromatografii można przedstawić równaniem:



W przypadku stosowania jako fazy stacjonarnej HDEHP wzrost stężenia jonów rodankowych w fazie ruchomej powoduje bardzo wyraźny wzrost

wartości R_F (obniżenie ekstrakcji), a przy wyższych stężeniach jonów SCN^- , kiedy obserwuje się powstawanie jonów $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ lub $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$ wartość R_F dąży do jedności (wskazuje to na minimalną ekstrakcję). Wyniki te świadczą, że w danych warunkach ekstrakcji kwasem dwuizooktylofosforowym ulegają głównie jony Cd^{2+} , a mechanizm procesu chromatografii na bibule można przedstawić równaniem wymiany jonowej:



Przedstawione wyżej wyniki chromatograficzne wykazują zgodność z teoriami mechanizmu ekstrakcji metali roztworami kwasów alkilofosforowych lub też obojętnych fosforanów alkilowych. Tak więc w niektórych przypadkach dane chromatografii bibułowej mogą posłużyć do wyjaśniania mechanizmu ekstrakcji jonów metali w danym układzie ekstrakcyjnym.

PIŚMIENICTWO

1. Taube M.: Pierwiastki transuranowe, WNT, Warszawa 1961, s. 136.
2. Siekierski S., Kotlińska B.: Atomnaja Energija, **7**, 160 (1959).
3. Cerrai E.: Chromatog. Rev., **6**, 129 (1964).
4. Waksmundzki A., Przeszlakowski S.: Stationary Phase in Paper and Thin Layer Chromatography CSAV, materiały II Sympozjum w Liblicach, Praha 1965, s. 199.
5. Waksmundzki A., Przeszlakowski S.: Chemia Anal., **11**, 159 (1966).
6. Cerrai E., Ghersini G.: Energia Nucleare (Milan), **11**, 441 (1964).
7. Cerrai E., Testa C.: J. Chromatog., **8**, 232 (1962).
8. Cerrai E., Ghersini G.: J. Chromatog., **13**, 211 (1964).
9. Cerrai E., Ghersini G.: J. Chromatog., **16**, 258 (1964).
10. Cerrai E., Ghersini G.: J. Chromatog., **18**, 124 (1965).
11. Hume D., de Ford D., Cave G.: J. Am. Chem. Soc., **73**, 5323 (1951).

РЕЗЮМЕ

Исследована возможность применения триизооктилфосфата (ТИОП) в качестве стационарной фазы и водных растворов LiCl или NH_4SCN как подвижной фазы для разделения некоторых металлов методом хроматографии на бумаге. Полученные величины коэффициентов R_F кадмия, свинца, ртути, меди и марганца сравнены с результатами для бумаги, пропитанной ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой (HDEHP), жидким катионитом, с применением тех же проявительных растворов. Зависимости коэффициентов R_F от концентрации NH_4SCN , принимая во внимание участие различных роданидных комплексов кад-

мия при возрастающей концентрации лиганда, указывают, что в исследованных системах ТИОР экстрагируют нейтральные молекулы $\text{Cd}(\text{SCN})_2$. Для постоянной концентрации NH_4SCN , равной 1,5 моля/литр, и различных концентраций бензолового раствора ТИОР, применяющегося для пропитки бумаги, получена линейная зависимость коэффициентов R_M от концентрации ТИОР в логарифмическом масштабе.

Используя полученные зависимости коэффициентов R_F от концентрации LiCl или NH_4SCN в подвижной фазе, проведено несколько разделений смесей, содержащих 3—4 металла.

S U M M A R Y

The possibility of the application of triisooctyl phosphate (TIOP) as a stationary phase, and aqueous solutions of LiCl or NH_4SCN as a mobile phase, in paper chromatography of some metals was investigated. The variation of R_F coefficients of cadmium, lead, mercury, copper and manganese with the concentration of complexing ions was compared with the results obtained for paper impregnated with di-(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid (HDEHP), a liquid ion exchanger, employing the same developing solutions.

The experimental relationship between R_F coefficients of cadmium and the concentration of thiocyanate ions, taking into account parallel variations of proportions of various thiocyanate complexes, seem to indicate that in the systems investigated TIOP extracts the neutral complexes $\text{Cd}(\text{SCN})_2$. At a constant concentration of NH_4SCN , equal to 1.5 mole/l, and varying concentration of benzene solutions of TIOP employed for the impregnation of the paper, linear relationships were found between the R_M values and the concentration of TIOP in the logarithmic scale.

Several separations of mixtures composed of 3 to 4 metals were carried out, choosing appropriate solvent systems on the basis of the experimental relationships between the R_F coefficients and the concentration of LiCl or NH_4SCN in the mobile phase.