

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

Edward SOCZEWIŃSKI,
Stanisław PRZESZLAKOWSKI, Anna FLIEGER

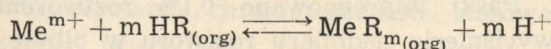
**Chromatografia kationów niektórych metali na bibule impregnowanej
kwasami karboksylowymi**

**Хроматография катионов некоторых металлов на бумаге,
пропитанной карбоксилowymi кислотами**

Chromatography of Some Metals on Paper Impregnated with Fatty Acids

W ekstrakcji metali dla celów analitycznych w ostatnim czasie duże zainteresowanie wzbudziły kwasy tłuszczowe. West, Lyons i Carlton [1] ekstrahowali miedź roztworem kwasu masłowego w octanie etylu i benzenie, a Sandaram i Banerjee [2, 3] ekstrahowali rozpuszczalnikami organicznymi beryl, żelazo i glin w postaci soli kwasu masłowego. Gindin i współprac. [4—6, 9, 12] badali ekstrakcję ołowiu, miedzi, kadmu, cynku, niklu, kobaltu, glinu, bizmutu, żelaza, magnezu, sodu, cyny i antymonu kwasami tłuszczowymi frakcji C₇—C₉. Tę samą frakcję kwasów tłuszczowych C₇—C₉ użyli Adamski i współprac. [8] do ekstrakcji cezu, niobu, cyrkonu, żelaza i uranu. Prowadzono również próby zastosowania kwasów tłuszczowych celem oddzielenia żelaza i miedzi od niklu [10] oraz żelaza i miedzi od kobaltu [7] w stali, w rudach i w roztworach syntetycznych. Kyrš i współprac. [11] opracowali metodę ekstrakcji niewielkich stężeń cyrkonu, stosując benzenowe roztwory kwasu kapronowego, kaprylowego, pelargonowego, laurynowego i walerianowego.

Mechanizm ekstrakcji przy użyciu kwasów karboksylowych przedstawia reakcja dwufazowej wymiany jonowej [8, 9]:



Powstająca w wyniku reakcji sól kwasu tłuszczowego MeR_m jest dobrze rozpuszczalna w nadmiarze tego kwasu; w rezultacie następuje przechodzenie metalu do fazy organicznej. Warunki równowagi dla tej reakcji charakteryzuje równanie [8]:

$$\frac{[\text{MeR}_m]_{\text{org}} [\text{H}^+]^m}{[\text{Me}^{m+}] [\text{HR}]_{\text{org}}^m} = K \quad \frac{(\text{MeR}_m)_{\text{org}} (\text{H}^+)^m}{(\text{Me}^{m+}) (\text{HR})_{\text{org}}^m} = \tilde{k}$$

gdzie: R — rodnik kwasu karboksylowego, org — faza organiczna, K i \tilde{k} — termodynamiczna i pozorna stała równowagi, [] — aktywność, () — stężenie.

Z równania tego można znaleźć współczynnik ekstrakcji:

$$D = \frac{(\text{MeR}_m)_{\text{org}}}{(\text{Me}^{m+})_{\text{wod}}} = \frac{\tilde{k} (\text{HR})_{\text{org}}^m}{(\text{H}^+)^m} = \frac{k'}{(\text{H}^+)^m}$$

$$\log D = \log k' + m \text{ pH}$$

Teoretycznie współczynnik ekstrakcji rośnie więc w miarę zmniejszania stężenia jonów wodorowych, a jego logarytm w tym zakresie, gdzie $k' = k (\text{HR})_{\text{org}}^m$ liniowo zależy od pH , przy czym współczynnik kierunkowy jest równy ładunkowi ekstrahowanego jonu. W zakresie wysokich wartości pH obserwuje się pogorszenie ekstrakcji i odchylenie od prostoliniowej zależności. Tłumaczymy to wpływem następujących czynników: 1) hydroliza w fazie wodnej, 2) solwatacja w fazie organicznej, 3) dimeryzacja kwasu w fazie organicznej, 4) zmiana rozpuszczalności kwasu w fazie wodnej w zależności od pH . Odchylenia od liniowej zależności $\log D$ od pH w zakresie pH 5—6 tłumaczone są związaniem kwasu tłuszczowego przez jony sodowe, a więc zmniejszeniem stężenia kwasu w fazie organicznej.

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania kwasów tłuszczowych jako fazy stacjonarnej w chromatografii bibułowej do rozdzielania mieszanin metali i porównanie wyników chromatograficznych z opublikowanymi danymi dotyczącymi ekstrakcji jonów metali kwasami tłuszczowymi.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

METODYKA PRACY

W badaniach wykorzystano metodę chromatografii bibułowej odwróconymi fazami. Chromatogramy rozwijano na paskach bibuły Whatman nr 4 ciętych prostopadle do kierunku maszynowego; dystans rozwijania wynosił 16 cm. Paski impregnowano 0,1% roztworem benzenowym kauczuku i po wyciśnięciu nadmiaru roztworu w bibułę filtracyjną su-

szone przez 10 min. w suszarce w temp. 100°C. Ilość zaadsorbowanego kauczuku wynosiła średnio 0,31 mg/cm². Następnie paski impregnowano 4-molowymi roztworami odpowiednich kwasów tłuszczowych w dekalinie, rozcieńczonymi benzenem w stosunku 1:4 i po wyciśnięciu nadmiaru roztworu w bibułę filtracyjną suszono na powietrzu przez 15 min. w celu usunięcia benzenu. Fazę stacjonarną stanowił więc roztwór odpowiedniego kwasu tłuszczowego w dekalinie. Jako roztwory impregnujące stosowano 4 m roztwory kwasu kapronowego, kaprylowego lub pelargonowego oraz czysty kwas olejowy. Jako rozcieńczalnik kwasów tłuszczowych C₇—C₉ stosowano dekalinę ze względu na jej stosunkowo niską prężność pary, nierozpuszczalność w wodzie i małą polarność. Stosując do impregnacji bibuły roztwór kwasu tłuszczowego w dekalinie bez rozcieńczalnika, otrzymywano zbyt wysoki stopień impregnacji i w rezultacie czoło fazy ruchomej tworzyło nieregularną linię. Dlatego w dalszych badaniach zastosowano jako rozcieńczalnik benzen, zmniejszając w ten sposób stosunek objętości faz r ($r = \frac{v_o}{v_w}$). Przykładowo doświadczalnie stwierdzono, że ilość 4 m roztworu kwasu kapronowego w dekalinie pozostająca na bibule po odparowaniu benzenu wynosiła 1,37 mg/cm², a stosunek objętości faz r wyniósł 0,10.

Fazę ruchomą stanowiły roztwory kwasu solnego doprowadzone do żądanego *pH* bądź przez rozcieńczenie (*pH* 1—3), bądź przez zobojętnienie wodorotlenkiem sodowym. W przypadku kwasu kapronowego, którego rozpuszczalność w wodzie jest większa od pozostałych kwasów (wynosi 1,1 w temp. 20°C) następował częściowy wzrost kwasowości roztworów rozwijających, bardziej wyraźny dla roztworów o wyższych *pH*. Dlatego w tym przypadku jako fazę ruchomą stosowano roztwory kwasu solnego wytrąsane z kwasem kapronowym. W tym celu roztwór kwasu solnego mieszano z 4 m roztworem kwasu kapronowego w dekalinie w stosunku objętościowym 10:1 i wytrąsano w rozdzielaczu przez 15 min. Fazę wodną oddzielano i doprowadzano do odpowiedniego *pH* przez zobojętnienie wodorotlenkiem sodu.

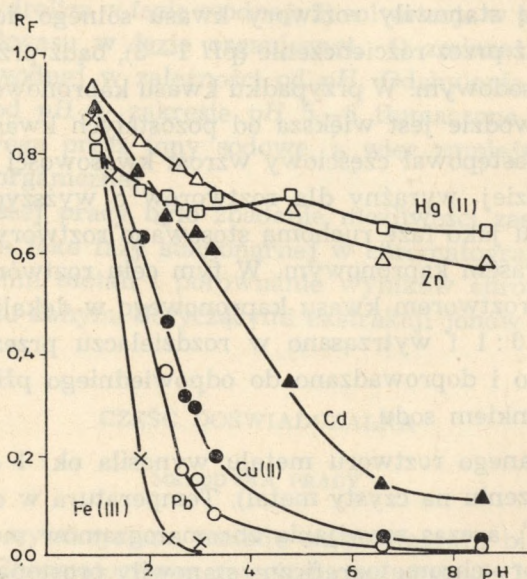
Ilość nakraplanego roztworu metalu wynosiła ok. 1 μ l 1% w/v roztworu (w przeliczeniu na czysty metal). Temperatura w czasie pomiarów wynosiła 18—19°, a czas rozwijania chromatogramów metodą spływową ok. 2 godz. Komory chromatograficzne stanowiły prostopadłościennie słoje szklane o wymiarach 9 \times 5 \times 23 cm, przykryte doszlifowanymi płytkami szklanymi. Do wywoływania chromatogramów stosowano odczynniki opisane w poprzedniej pracy [13].

WYNIKI I DYSKUSJA

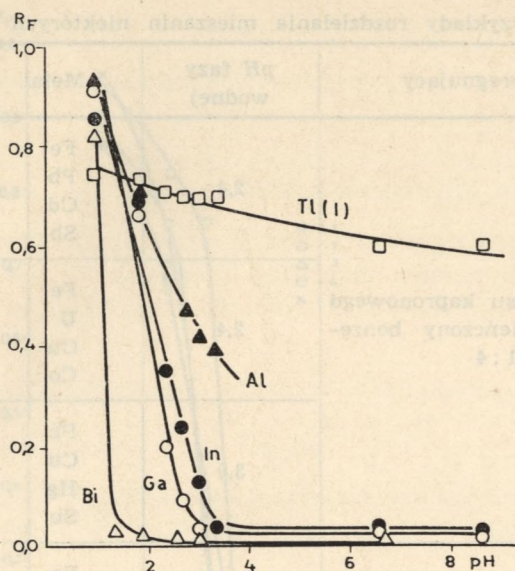
Badano zależności współczynników R_F od pH fazy ruchomej na bibule impregnowanej roztworami kwasów tłuszczowych w dekalinie dla 17 jonów metali w zakresie pH 1,0—8,6. Spośród badanych metali bismut, tor i żelazo (III) dają zależności tylko w wąskim zakresie od pH 1,0 do pH 1,9; przy wyższych wartościach pH pozostają na linii startu. Wyraźne zależności współczynników R_F od pH w szerszym zakresie pH dają metale: ołów, miedź (II), kadm, rtęć (II), glin, cynk, uran (VI), lantan, ind, cer (III), gal, tal (I). Zależności współczynników R_F tych metali od pH roztworu rozwijającego na bibule impregnowanej 4 m roztworem kwasu kapronowego w dekalinie ilustrują ryc. 1—3.

Zróznicowanie zależności R_F od pH dla poszczególnych kationów stwarza możliwości rozdzielania chromatograficznego mieszanin jonów metali. Metodę doświadczalną przy rozdzielaniu mieszanin stosowano taką samą, jak w przypadku chromatografii pojedynczych jonów, a uzyskane wartości R_F wykazywały minimalne odchylenia w porównaniu z wartościami R_F pojedynczych metali w tych samych warunkach doświadczalnych. Przykłady rozdzielania niektórych mieszanin umieszczono w tab. 1.

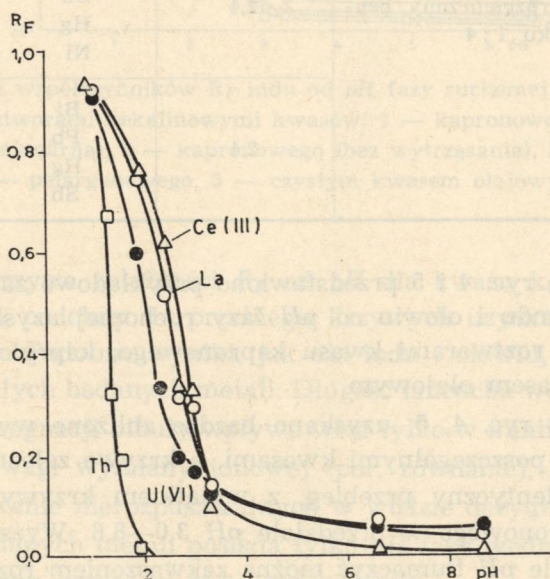
Dysponując czterema kwasami tłuszczowymi starano się zbadać wpływ długości łańcucha węglowego kwasu użytego do impregnacji bibuły na



Ryc. 1. Zależności współczynników R_F od pH roztworu rozwijającego; faza stacjonarna — 4 m roztwór dekalinowy kwasu kapronowego; faza ruchoma nasycona fazą stacjonarną



Ryc. 2. Zależności współczynników R_F od pH roztworu rozwijającego; faza stacjonarna — 4 m roztwór dekalinyowy kwasu kapronowego; faza ruchoma nasycona fazą stacjonarną



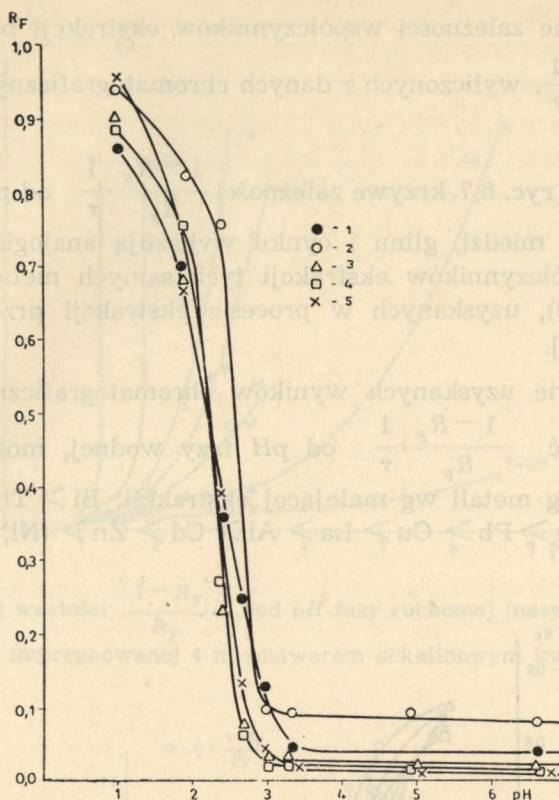
Ryc. 3. Zależności współczynników R_F od pH roztworu rozwijającego; faza stacjonarna — 4 m roztwór dekalinyowy kwasu kapronowego; faza ruchoma nasycona fazą stacjonarną

Tab. 1. Przykłady rozdzielania mieszanin niektórych kationów

Roztwór impregnujący	pH fazy wodnej	Metal	R_F
4 m roztwór kwasu kapronowego w dekalinie rozcieńczony benzenu w stosunku 1:4	2,4	Fe	0,08
		Pb	0,54
		Cd	0,77
		Sb	0,98
	2,4	Fe	0,08
		U	0,46
		Cu	0,64
		Co	0,92
	3,0	Pb	0,28
Cu		0,45	
Hg		0,72	
Sb		0,96	
4 m roztwór kwasu pelargonowego w dekalinie rozcieńczony benzenu w stosunku 1:4	1,9	Fe	0,10
		Pb	0,66
		Cd	0,76
		Sb	0,92
	2,4	Fe	0,08
		Cu	0,42
		Hg	0,68
		Ni	0,93
	2,4	Bi	0,04
Pb		0,40	
Hg		0,70	
Sb		0,88	

wartości R_F . Na ryc. 4 i 5 przedstawiono przykładowo zależności współczynników R_F indu i ołowiu od pH fazy ruchomej uzyskane na bibule impregnowanej roztworami kwasu kapronowego, kaprylowego, pelargonowego lub kwasem olejowym.

Jak widać z ryc. 4, 5, uzyskano bardzo zbliżone wyniki na bibule impregnowanej poszczególnymi kwasami, a krzywe zależności R_F od pH mają prawie identyczny przebieg, z wyjątkiem krzywych uzyskanych dla kwasu kapronowego w przedziale pH 3,0—8,6. Wyższe wartości R_F w tym przedziale pH tłumaczyć można zakwaszeniem roztworów rozwijających w wyniku znaczniejszej rozpuszczalności kwasu kapronowego w wodzie w porównaniu z pozostałymi. Przy zastosowaniu jako fazy ruchomej roztworów kwasu solnego wytrząsanych z roztworem kwasu



Ryc. 4. Zależności współczynników R_F indu od pH fazy ruchomej na bibule impregnowanej 4 m roztworami dekalinowymi kwasów: 1 — kapronowego (faza ruchoma nasycona fazą stacjonarną), 2 — kapronowego (bez wytrząsania), 3 — kaprylowego, 4 — pelargonowego, 5 — czystym kwasem olejowym

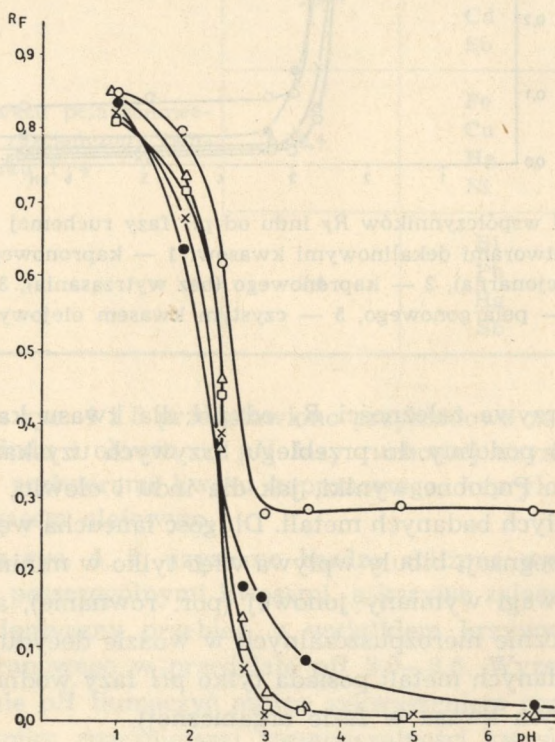
kapronowego krzywa zależności R_F od pH dla kwasu kapronowego ma przebieg bardzo podobny do przebiegu krzywych uzyskanych dla pozostałych kwasów. Podobne wyniki, jak dla indu i ołowiu, uzyskano również dla pozostałych badanych metali. Długość łańcucha węglowego kwasu użytego do impregnacji bibuły wpływa więc tylko w minimalnym stopniu na stałą równowagi wymiany jonowej (por. równanie), a w przypadku kwasów praktycznie nierozpuszczalnych w wodzie decydujący wpływ na wartości R_F badanych metali posiada tylko pH fazy wodnej (przy stałym stężeniu molowym kwasu w fazie organicznej).

W celu porównania uzyskanych wyników chromatograficznych z danymi z piśmiennictwa, odnoszących się do ekstrakcji metali, przedsta-

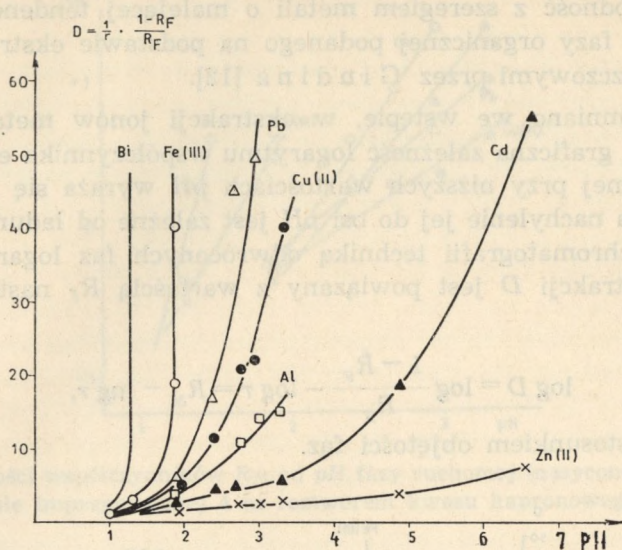
wiono graficznie zależności współczynników ekstrakcji badanych metali $D = \frac{1 - R_F}{R_F} \cdot \frac{1}{r}$, wyliczonych z danych chromatograficznych, od pH fazy ruchomej.

Jak widać z ryc. 6,7, krzywe zależności $\frac{1 - R_F}{R_F} \cdot \frac{1}{r}$ od pH dla bizmutu, żelaza, ołowiu, miedzi, glinu i cynku wykazują analogie do krzywych zależności współczynników ekstrakcji tych samych metali od pH fazy wodnej (ryc. 8), uzyskanych w procesie ekstrakcji przez Gindina i współprac. [9].

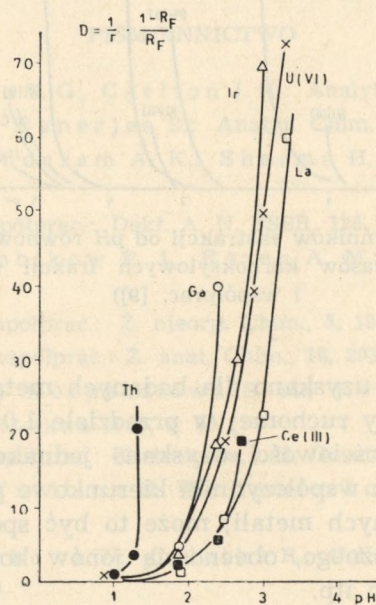
Na podstawie uzyskanych wyników chromatograficznych, uwzględniając zależność $\frac{1 - R_F}{R_F} \cdot \frac{1}{r}$ od pH fazy wodnej, można ułożyć następujący szereg metali wg malejącej ekstrakcji: $Bi > Th > Fe > Ga > > In > U > Ce > Pb > Cu > La > Al > Cd > Zn > (Ni, Co)$. Szereg ten



Ryc. 5. Zależności współczynników R_F ołowiu od pH fazy ruchomej na bibule impregnowanej kwasami karboksylowymi; oznaczenia jak ryc. 4



Ryc. 6. Zależność wartości $\frac{1 - R_F}{R_F} \cdot \frac{1}{r}$ od pH fazy ruchomej (nasyconej fazą stacjonarną) na bibule impregnowanej 4 m roztworem dekalinyowym kwasu kapronowego



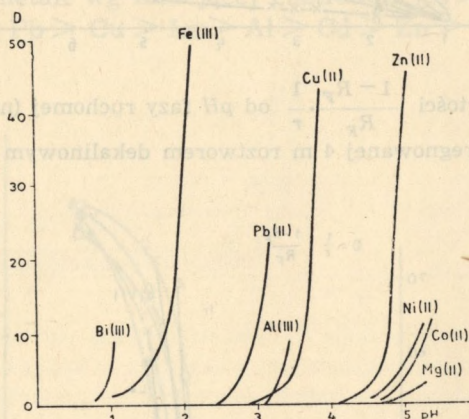
Ryc. 7. Zależność wartości $\frac{1 - R_F}{R_F} \cdot \frac{1}{r}$ od pH fazy ruchomej (nasyconej fazą stacjonarną) na bibule impregnowanej 4 m roztworem dekalinyowym kwasu kapronowego

wykazuje zgodność z szeregiem metali o malejącej tendencji do przechodzenia do fazy organicznej podanego na podstawie ekstrakcji metali kwasami tłuszczowymi przez Gindina [12].

Jak wspomniano we wstępie, w ekstrakcji jonów metali kwasami tłuszczowymi graficzna zależność logarytmu współczynnika ekstrakcji od pH fazy wodnej przy niższych wartościach pH wyraża się teoretycznie linią prostą, a nachylenie jej do osi pH jest zależne od ładunku kationu. W procesie chromatografii techniką odwróconych faz logarytm współczynnika ekstrakcji D jest powiązany z wartością R_F następującą zależnością:

$$\log D = \log \frac{1 - R_F}{R_F} - \log r = R_M - \log r,$$

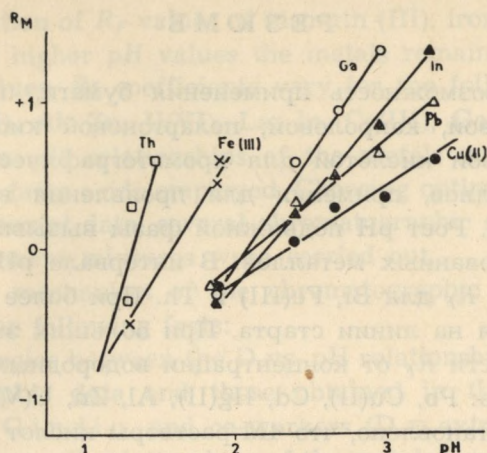
gdzie r jest stosunkiem objętości faz.



Ryc. 8. Zależność współczynników ekstrakcji od pH równoważnej fazy wodnej przy ekstrakcji mieszaniną kwasów karboksylowych frakcji C_7 — C_9 (wg Gindina i współprac. [9])

Jak widać z ryc. 9, uzyskano dla badanych metali liniowe zależności wartości R_M od pH fazy ruchomej w przedziale 1,0—3,3, przy czym dla jonów tej samej wartościowości uzyskano jednakowe nachylenie prostych do osi pH , jednak współczynniki kierunkowe prostych są niższe od ładunków jonów badanych metali; może to być spowodowane efektami procesu chromatograficznego, obecnością jonów kompleksowych o niższym ładunku dodatnim itp.

Wyniki doświadczeń wraz z analogią danych chromatograficznych i ekstrakcyjnych (ryc. 6, 8) świadczą o podziałowym charakterze procesu chromatografii na bibule impregnowanej kwasami tłuszczowymi, a uży-



Ryc. 9. Zależności współczynników R_M od pH fazy ruchomej (nasyconej fazą stacjonarną) na bibule impregnowanej 4 m roztworem kwasu kapronowego w dekalinie

skane dane chromatograficzne mogą posłużyć do orientacyjnego przewidywania warunków ekstrakcji kwasami karboksylowymi dotychczas nie badanych metali.

PIŚMIENICTWO

- West P. W., Lyons T. G., Carlton J. K.: *Analyt. Chim. Acta*, **6**, 400 (1952).
- Sandaram A. K., Banerjee S.: *Analyt. Chim. Acta*, **8**, 526 (1953).
- Banerjee S., Sandaram A. K., Sharma H. D.: *Analyt. Chim. Acta*, **10**, 256 (1954).
- Gindin L. M. i współprac.: *Dokł. A. N. SSSR*, **122**, 445 (1958).
- Gindin L. M., Bobikow P. J., Rozen A. M.: *Dokł. A. N. SSSR*, **128**, 295 (1959).
- Gindin L. M. i współprac.: *Ž. nieorg. Chim.*, **5**, 1868 (1960).
- Krejmer S. E. i współprac.: *Ž. anal. Chim.*, **16**, 303 (1961).
- Adamskij N. M., Korpacziewa S. M., Rozen A. M.: *Ekstrakcija*, t. II, Gosatomizdat, Moskwa 1962, s. 80.
- Gindin L. M. i współprac.: *Ekstrakcija*, t. II, Gosatomizdat, Moskwa 1962, s. 87.
- Krejmer S. E., Tużiłina N. W., Łomiechow A. S.: *Ž. anal. Chim.*, **18**, 1080 (1963).
- Kyrš M., Jedinakowa W., Caletka R.: *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, **30**, 2179 (1965).
- Gindin L. M., Wasiliewa A. A., Iwanow A. A.: *Ž. nieorg. Chim.*, **10**, 497 (1965).
- Waksmundzki A., Przeszlakowski S.: *Chemia anal.*, **11**, 159 (1966).

РЕЗЮМЕ

Исследована возможность применения бумаги, пропитанной растворами капроновой, капроловой, пеларгоновой кислот в декалине и чистой олеиновой кислотой для хроматографического разделения ионов ряда металлов, применяя для проявления водные растворы с различными рН. Рост рН подвижной фазы вызывает снижение величин R_F исследованных металлов. В интервале рН 1,0—1,9 наблюдалось изменение R_F для Bi, Fe(III) и Th. При более высоких рН эти металлы остаются на линии старта. При больших значениях рН получены зависимости R_F от концентрации водородных ионов для следующих металлов: Pb, Cu(II), Cd, Hg(II), Al, Zn, U(VI), La, In, Ce(III), Ga(III) и Tl(I). Установлено, что 4М-растворы кислот C_5 — C_9 ведут себя подобно олеиновой кислоте, а для индия и свинца во всех четырех сериях экспериментов получены практически идентичные величины R_F .

Используя разницу в коэффициентах R_F , было проведено несколько разделений четырехкомпонентных смесей металлов в системах с оптимальной селективностью.

О распределительном механизме хроматографии в случае применяемой методики свидетельствуют:

1. Близкая аналогия зависимости коэффициентов экстракции, вычисленных из хроматографических данных $D = \frac{1}{r} \cdot \frac{1 - R_F}{R_F}$ с зависимостями, полученными Гиндиным в непосредственно экстракционных экспериментах.

2. Линейный ход кривых зависимости коэффициентов R_M исследованных металлов от рН подвижной фазы и одинаковый наклон линий ионов одинаковой валентности.

3. Коэффициенты R_M уменьшаются в следующем ряду: Bi > Th > Fe(III) > Ga > In > U(VI) > Ce(III) > Pb > Cu(II) > La > Al > Cd > Zn > (Ni, Co); этот ряд совпадает с уменьшающейся тенденцией к экстракции указанных металлов карбоксилловыми кислотами.

SUMMARY

The chromatographic behaviour of metal ions on paper impregnated with decaline solutions of capronic, caprylic and pelargonic acids and with oleic acid was investigated, using aqueous solutions of varying pH as developing solvents. It was found that the R_F values of the metals investigated decreased with the pH of the mobile phase. In pH range

of $1.0 \div 1.9$ variation of R_F values of bismuth (III), iron (III) and thorium was observed; at higher pH values the metals remain on the start line. At higher pH values, R_F coefficients vary for the following metals: Pb, Cu(II), Cd, Hg(II), Al, Zn, U(VI), La, In, Ce(III), Ga and Tl(I). It was found that R_F vs. pH relationships of the metals were practically the same for all four fatty acids employed. Choosing optimal solvent systems from the experimental data, several chromatographic separations of synthetic four-component mixtures were carried out.

The partition mechanism of the chromatographic method employed is indicated by the following facts:

1. Close analogies between the D vs. pH relationships calculated from the chromatographic data and those obtained in the bulk extraction experiments by Gindin and co-workers (D = extraction coefficient).

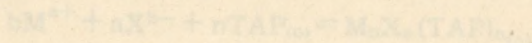
2. Linear R_M vs. pH relationships of the metals investigated, and their similar slopes for ions of the same valency.

3. R_M values decrease in a sequence which is generally in accordance with the decreasing tendency of the metals to extraction with fatty acids: $Bi > Th > Fe > Ga > In > U > Ce > Pb > Cu > La > Al > Cd > Zn > (Ni, Co)$.

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

Wydawo wydzajnymi ekstrahentami wielu metali z roztworów wodnych kwasów i soli okazały się niektóre połączenia organiczne o dużym stopniu rozpuszczalności w rozpuszczalnikach chromatograficznych, zawierające fosfor lub azot. Ekstrahenty tego typu w związku z mechanizmem procesu ekstrakcji można podzielić na trzy grupy (1):

I. Ekstrahenty o charakterze objętowym, do których należą między innymi: trójbutylowy kwas fosforowy lub jego trójalkilfosfoniowe (TAP). Dołączona do ekstrahentu zwykle objętość wateczki soli metali, a przebieg procesu ekstrakcji można wyrazić równaniem:



gdzie: M^{n+} (2) oznacza fazę organiczną, a brak indeksu fazy wodnej.

Do drugiej grupy ekstrahentów o charakterze zasadowym należą: I, II, III- i IV-rzędowe aminy alifatyczne o dużym ciężarze cząsteczkowym, ekstrahujące metale w postaci kompleksów anionowych. Proces ekstrakcji tego typu posiada charakter wymiany jonowej.

