

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXIV/XXV, 1

SECTIO AA

1969/1970

Z Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Farmaceutycznego AM w Lublinie
Kierownik: prof. dr Edward Soczewiński

Stanisław PRZESZLAKOWSKI

Chromatograficzny rozdział mieszanin niektórych metali na bibule impregnowanej roztworami rodanku amonowego przy użyciu jako faz ruchomy roztworów ciekłych anionów

Хроматографическое разделение смесей некоторых металлов на бумаге, пропитанной растворами роданида аммония, при применении как подвижных фаз растворов жидких анионитов

Chromatographic Separation of some Metal Ion Mixtures on Paper Treated with Solutions of Ammonium Thiocyanate and Developed with Solution of Liquid Anion Exchangers

Jony rodankowe tworzą z licznymi metalami różne jony kompleksowe i obojętne cząsteczki soli, a szereg utworzonych kompleksów ekstrahuje się z fazy wodnej rozpuszczalnikami oksoniowymi [1, 2], a także roztworami soli wysokocząsteczkowych amin [3—13]. Opublikowano również szereg prac dotyczących chromatografii kompleksów rodankowych metali zarówno w układach oksoniowych [14—18], jak i w układach anionowymiennych przy stosowaniu bibuły anionitowanej [19], a także impregnowanej ciekłymi anionitami [20—23]. Dodatkowe możliwości rozdziału chromatograficznego mieszanin metali w znacznie krótszym od wyżej wymienionych metod czasie nasuwa technika wilgotnej bibuły; fazę stacjonarną stanowi tu roztwór wodny zawierający aniony kompleksujące, a fazę ruchomą roztwór ciekłych anionitów w nie mieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych, takich jak np. benzen czy chloroform [24]. Poprzednio wykazano [25], że stosując jako fazę stacjonarną roztwory wodne rodanku amonowego, a jako fazę ruchomą roztwory ciekłych anionitów w benzenie lub chloroformie, uzyskuje się dla wielu metali zróżnicowane wartości R_F . W związku z tymi możliwościami podjęto próbę rozdziału niektórych metali z ich mieszanin.

METODYKA DOŚWIADCZALNA

Doświadczenia chromatograficzne przeprowadzono stosując jako fazę ruchomą 0,1m roztwory rodankowodoru niektórych amin w benzenie lub chloroformie. Fazę stacjonarną stanowiły roztwory wodne rodanku amonowego o różnym stężeniu molowym; w tym celu bibułę chromatograficzną Whatman nr 4 impregnowano roztworami rodanku amonowego o odpowiednim stężeniu i suszono na powietrzu do uzyskania współczynnika wilgotności 1,5. Chromatogramy rozwijano na dystansie 16 cm w temp. $293^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{K}$. Czas rozwijania chromatogramów wynosił ok. 30 min. Szczegółowy opis stosowanej metodyki chromatograficznej (technika wilgotnej bibuły) podano w poprzednich pracach [24, 25]. Przy badaniu zależności współczynników R_F lub R_M od stężenia rodankowodoru decyloaminy lub trójbutyloaminy w fazie ruchomej rozwijano chromatogramy chloroformowymi roztworami tych amin o różnym stężeniu molowym, otrzymywanymi przez rozcieńczenie wyjściowego 0,4m roztworu rodankowodoru decyloaminy lub trójbutyloaminy.

Podane w tabelach i na rycinach stężenia rodanku amonowego odnoszą się do stężenia tej soli w roztworze stosowanym do impregnacji bibuły (po wysuszeniu pasków bibuły do uzyskania współczynnika wilgotności 1,5 stężenie końcowe NH_4SCN w fazie stacjonarnej jest ok. 2,5-krotnie wyższe).

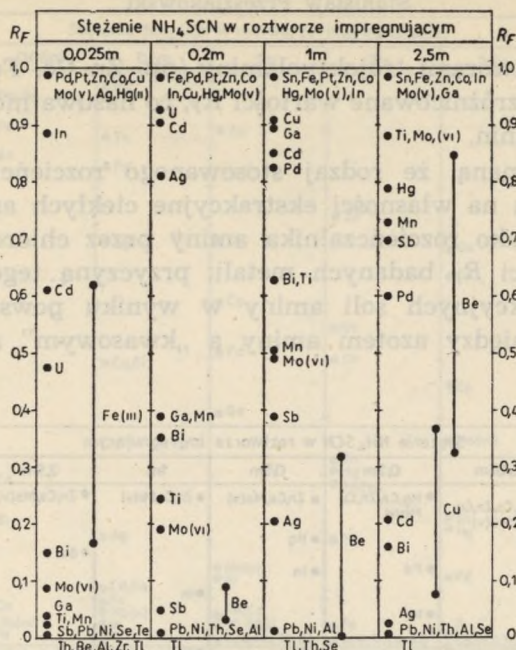
WYNIKI I Dyskusja

Zdolność rozdzielczą układu chromatograficznego określają różnice w wartościach R_F rozdzielanych składników. W chromatografii bibułowej metali techniką wilgotnej bibuły z zastosowaniem jako fazy ruchomej roztworów ciekłych anionitów w rozpuszczalnikach organicznych zróżnicowanie wartości R_F jonów metali można osiągnąć przez zmianę:

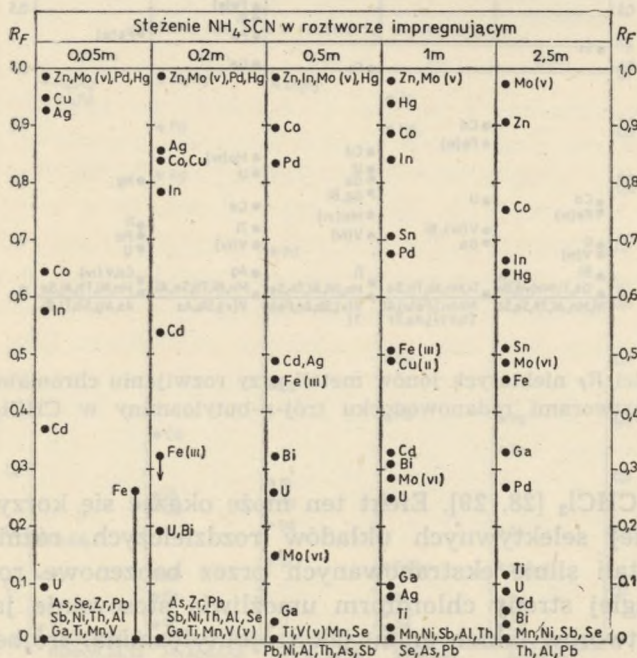
- 1) rodzaju lub stężenia anionów kompleksowych w fazie stacjonarnej,
- 2) rodzaju aminy w fazie ruchomej,
- 3) rozcieńczalnika aminy [26, 27],
- 4) stężenia aminy w fazie ruchomej.

Dla uwidoczenia niektórych z tych możliwości podano wartości R_F niektórych metali (ryc. 1), uzyskiwane na bibule impregnowanej roztworami rodanku amonowego o różnym stężeniu molowym.

Zróżnicowanie wartości R_F większej liczby jonów metali można uzyskać stosując jako fazę ruchomą 0,1 m benzenowe roztwory II-rzędowej aminy — Amberlitu LA-2 (ryc. 2). W tym przypadku niektóre z badanych metali, wędrujące z czołem fazy ruchomej przy rozwijaniu chro-



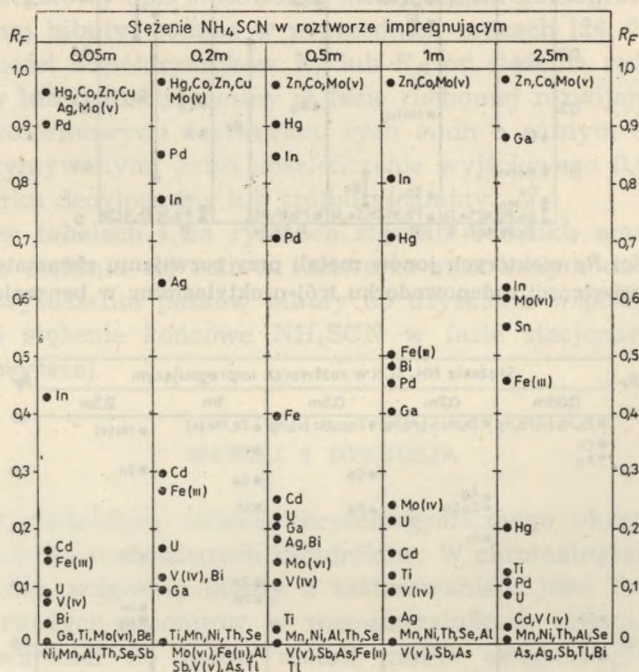
Ryc. 1. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodorku trój-n-oktyloaminy w benzenie



Ryc. 2. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodorku Amberlitu LA-2 w benzenie

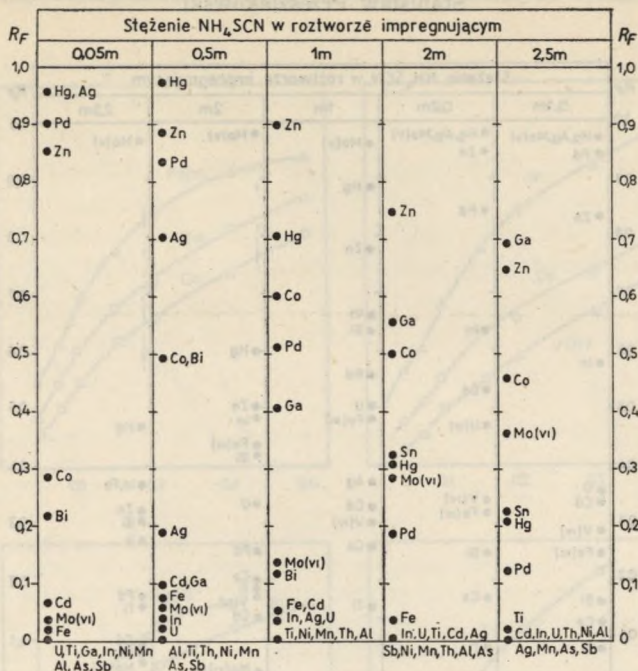
matogramów roztworami trójoktylaminy (np. Zn, Co, Fe(III)), wykazują znacznie niższe i zróżnicowane wartości R_F , co nasuwa możliwość rozdzielania ich z mieszanin.

Jest rzeczą znaną, że rodzaj stosowanego rozcieńczalnika wpływa w dużym stopniu na własności ekstrakcyjne ciekłych anionitów. Zastąpienie benzenu jako rozcieńczalnika aminy przez chloroform powoduje obniżenie wartości R_F badanych metali; przyczyną tego jest obniżenie własności ekstrakcyjnych soli aminy w wyniku powstawania mostka wodorowego pomiędzy azotem aminy a „kwasowym” atomem wodoru

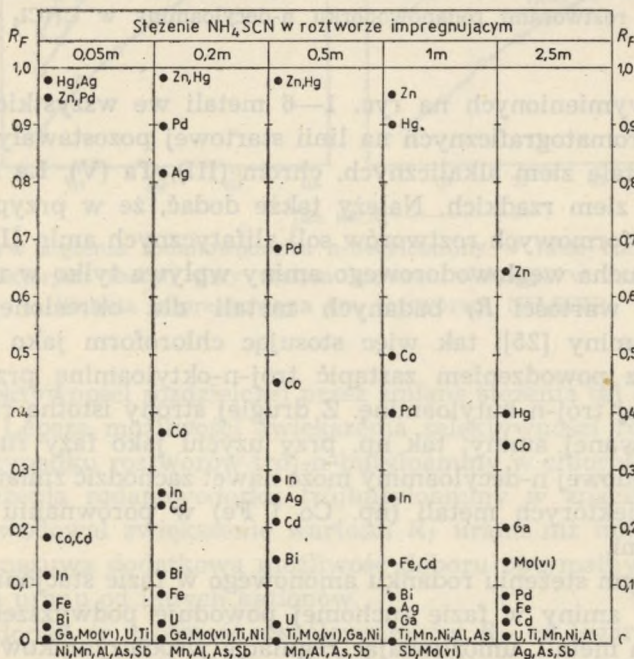


Ryc. 3. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodoru trój-n-butyloaminy w CHCl_3

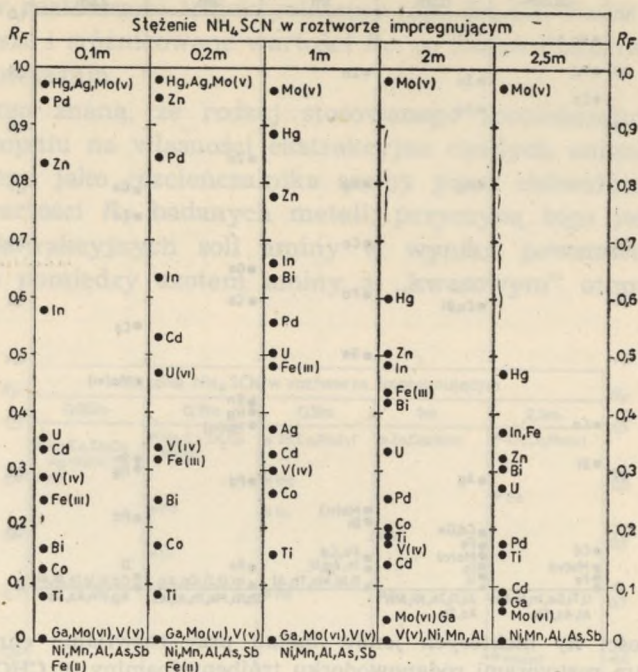
z cząsteczki CHCl_3 [28, 29]. Efekt ten może okazać się korzystny w doborze bardziej selektywnych układów rozdzielczych, różnicując wartości R_F metali silnie ekstrahowanych przez benzenowe roztwory soli amin. Z drugiej strony chloroform umożliwia stosowanie jako faz ruchomych roztworów takich amin, jak trójbutyloamina, trójbenzyloamina czy n-decyloamina, których sole są trudno rozpuszczalne w mało polarnych rozpuszczalnikach węglowodorowych (ryc. 3—6).



Ryc. 4. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodorku trójbenzylaminy w CHCl_3



Ryc. 5. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodorku Amberlitu LA-2 w CHCl_3

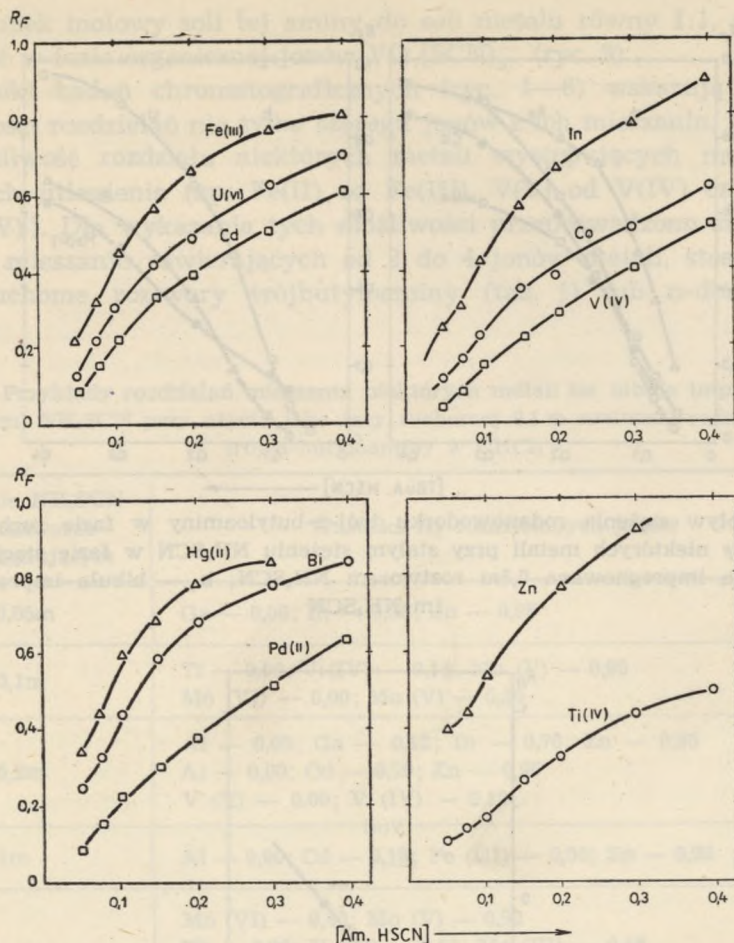


Ryc. 6. Wartości R_F niektórych jonów metali przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodoru n-decyloaminy w $CHCl_3$

Oprócz wymienionych na ryc. 1—6 metali we wszystkich badanych układach chromatograficznych na linii startowej pozostawały: metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych, chrom (III), Ta (V), La (III), Y (III) oraz metale ziem rzadkich. Należy także dodać, że w przypadku stosowania chloroformowych roztworów soli alifatycznych amin III-rzędowych długość łańcucha węglowodorowego aminy wpływa tylko w nieznacznym stopniu na wartości R_F badanych metali dla określonego stężenia molarnego aminy [25]; tak więc stosując chloroform jako rozcieńczalnik można z powodzeniem zastąpić trój-n-oktyloaminę przez znacznie tańszą od niej trój-n-butyloaminę. Z drugiej strony istotną rolę odgrywa rodzaj stosowanej aminy; tak np. przy użyciu jako fazy ruchomej roztworów I-rzędowej n-decyloaminy może nawet zachodzić zmiana sekwencji ekstrakcji niektórych metali (np. Co i Fe) w porównaniu z aminami III-rzędowymi.

Przy stałym stężeniu rodanku amonowego w fazie stacjonarnej wzrost stężenia soli aminy w fazie ruchomej powoduje podwyższenie wartości R_F badanych metali, umożliwiając regulację współczynników R_F (ryc. 7).

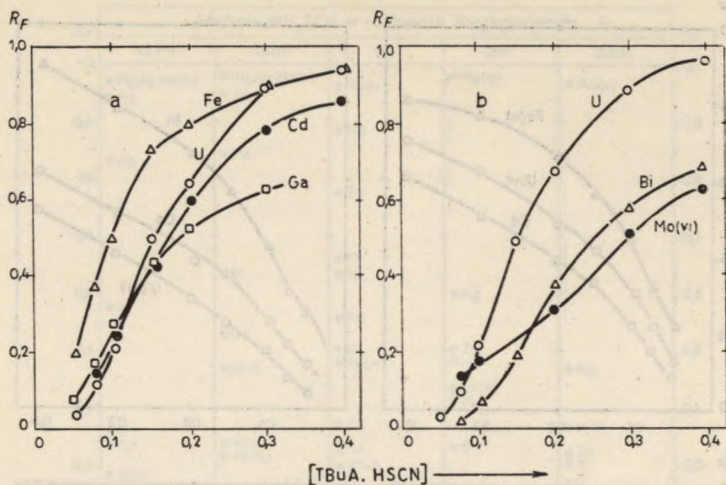
Podobny przebieg krzywych zależności współczynników R_F od stężenia rodanowodoru decyloaminy wskazuje na ograniczone możliwości re-



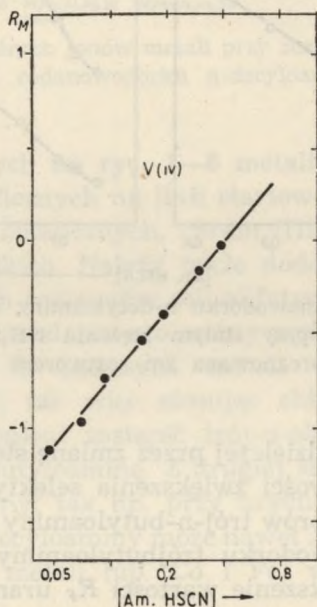
Ryc. 7. Wpływ stężenia rodnawodorku n-decyloaminy w fazie ruchomej na wartości R_F niektórych metali przy stałym stężeniu NH_4SCN w fazie stacjonarnej (bibuła impregnowana 2m roztworem NH_4SCN)

gulacji selektywności rozdzielczej przez zmianę stężenia tej aminy w fazie ruchomej. Lepsze możliwości zwiększenia selektywności rozdzielczej uzyskano w przypadku roztworów trój-n-butyloaminy w chloroformie (ryc. 8). Wzrost stężenia rodnawodorku trójbutyloaminy w znacznie większym stopniu powodował zwiększenie wartości R_F uranu niż innych badanych metali, co nasuwa dodatkową możliwość doboru optymalnych warunków oddzielenia uranu od innych kationów.

Warto dodać, że zależność współczynników R_M od logarytmu stężenia soli aminy wyraża się linią prostą, umożliwiając określenie składu powstających w fazie organicznej kompleksów soli metali z solą aminy.



Ryc. 8. Wpływ stężenia rodanowodorku trój-n-butyloaminy w fazie ruchomej na wartości R_F niektórych metali przy stałym stężeniu NH_4SCN w fazie stacjonarnej; a — bibuła impregnowana 0,5m roztworem NH_4SCN ; b — bibuła impregnowana 1m NH_4SCN



Ryc. 9. Zależność współczynników R_M wanadu (IV) od stężenia rodanowodorku n-decyloaminy w fazie ruchomej. Bibuła impregnowana 2m roztworem NH_4SCN

Nachylenie uzyskanej prostej zależności współczynników R_M wanadu (IV) od logarytmu stężenia rodanowodorku decyloaminy wskazuje

na stosunek molowy soli tej aminy do soli metalu równy 1:1, sugerując obecność w fazie organicznej jonów $\text{VO}(\text{SCN})_3^-$ (ryc. 9).

Wyniki badań chromatograficznych (ryc. 1—6) wskazują na duże możliwości rozdzielania nie tylko szeregu jonów z ich mieszanin, lecz także na możliwość rozdzielania niektórych metali występujących na różnych stopniach utlenienia (np. Fe(II) od Fe(III) , V(V) od V(IV) czy Mo(VI) od Mo(V)). Dla wykazania tych możliwości przeprowadzono szereg rozdzielania mieszanin zawierających od 2 do 4 jonów metali, stosując jako fazy ruchome roztwory trójbutyloaminy (tab. 1) lub *n*-decyloaminy (tab. 2).

Tab. 1. Przykłady rozdzielania mieszanin niektórych metali na bibule impregnowanej roztworami NH_4SCN przy użyciu jako fazy ruchomej 0,1 m roztworu rodanowodoru trój-*n*-butyloaminy w CHCl_3

Stężenie NH_4SCN w roztworze impregnującym	Wartości R_F rozdzielanych jonów
0,05m	Ga — 0,00; In — 0,39; Zn — 0,96
0,1m	Ti — 0,00; V (IV) — 0,13; Mo (V) — 0,95 Mo (VI) — 0,00; Mo (V) — 0,95
0,2m	Al — 0,00; Ga — 0,12; In — 0,76; Zn — 0,95 Al — 0,00; Cd — 0,29; Zn — 0,95 V (V) — 0,00; V (IV) — 0,12
1m	Al — 0,00; Cd — 0,18; Fe (III) — 0,50; Zn — 0,95
2m	Mo (VI) — 0,40; Mo (V) — 0,92 Th — 0,00; U (VI) — 0,10; Mo (VI) — 0,48 Th — 0,00; U (VI) — 0,10; Fe (III) — 0,50; Zn — 0,95 Mn — 0,00; Ti (IV) — 0,18; Zn — 0,95 Ni — 0,00; Fe (III) — 0,46; Co — 0,95 Fe (II) — 0,00; Fe (III) — 0,46

Jak widać z różnic R_F , uzyskano dobry rozdział szeregu metali z ich mieszanin ze względu na dobrą powtarzalność wyników i małą powierzchnię plamek. Powstawanie „ogonów” obserwowano tylko w przypadku cyrkonu, miedzi i berylu przy wyższych stężeniach NH_4SCN w fazie stacjonarnej oraz w przypadku Sn(II) , a w mniejszym stopniu w przypadku Fe(III) przy niskich stężeniach rodanku amonowego. W większości przypadków stwierdzono identyczne lub bardzo zbliżone wartości R_F jak dla pojedynczych metali, co świadczy o tym, że powyższy proces chromatograficzny nie zależy w dużym stopniu od obecności składników

Tab. 2. Przykłady rozdelań mieszanin niektórych metali na bibule impregnowanej roztworami NH_4SCN przy użyciu jako fazy ruchomej 0,1 m roztworu rodanowodoru n-decyloaminy w CHCl_3

Stężenie NH_4SCN w roztworze impregnującym	Wartości R_F rozdzielanych jonów
0,1m	V (V) — 0,01; V (IV) — 0,29 Ti (IV) — 0,03; V (IV) — 0,25; Fe (III) — 0,48 Al — 0,00; Cd — 0,18; In — 0,48; Zn — 0,84 Ga — 0,00; Fe (III) — 0,41; In — 0,50; Zn — 0,87
0,2m	Ni — 0,00; Co — 0,16; Fe (III) — 0,47; Zn — 0,88 Ti (IV) — 0,00; V (IV) — 0,30; Fe (III) — 0,50
0,5m	Ti (IV) — 0,12; V (IV) — 0,33; Fe (III) — 0,55 Al — 0,00; Cd — 0,50; Zn — 0,90
1m	Ni — 0,02; Co — 0,28; Fe (III) — 0,55; Zn — 0,85
2m	Fe (II) — 0,05; Fe (III) — 0,43

towarzyszących. Uzyskane dane doświadczalne (ryc. 1—8) mogą służyć do doboru odpowiednich układów chromatograficznych dla rozdzielania konkretnych mieszanin pierwiastków.

Jest rzeczą znaną, że kompleksy rodankowe niektórych metali odznaczają się intensywnym zabarwieniem [2], dlatego też na chromatogramach powstają barwne plamki niektórych jonów, umożliwiając lokalizację plamek na chromatogramach bez dodatkowego wywoływania paszków. Ciekłe aniony zwiększają czułość reakcji jonów niektórych metali; wykorzystano to m. in. do wykrywania śladów kobaltu na bibule [31].

Tab. 3. Wykrywalność niektórych metali tworzących barwne kompleksy z jonami SCN^- na bibule impregnowanej 0,1m i 2m roztworami NH_4SCN przy rozwijaniu chromatogramów 0,1m roztworami rodanowodoru trój-butyloaminy w CHCl_3

Metal	Barwa plamy	Wykrywalna ilość metalu na bibule w μg	
		0,1m NH_4SCN	2m NH_4SCN
Fe (III)	czerwona	0,03	0,015
Co (II)	niebieska	0,1	0,1
Bi (III)	żółtopomarańczowa	0,05	0,05
Pd (II)	żółtobrunatna	0,5	0,5
Mo (V)	pomarańczowa	0,1	0,1
Mo (VI)	pomarańczowa	0,1	0,1
U (VI)	jasnożółta	1	1
Ti (IV)	żółta	0,1	0,05
Cu (II)	ciemnobrunatna	0,5	—

Z tego względu postanowiono określić minimalne stężenia metali dających barwne plamy na chromatogramach. Zaobserwowano, że czułość reakcji maleje wraz z odległością przebytą przez plamkę od linii startowej, a niekiedy zależy także od stężenia rodunku amonowego w fazie stacjonarnej. Dlatego też w tab. 3 przedstawiono graniczne wykrywalne ilości metali na chromatogramach przy migracji plamki na odległość 8 cm (odpowiada to wartości $R_F = 0,5$ przy standartowym dystansie 16 cm).

Molibden (VI) daje barwną plamę dopiero po wysuszeniu w suszarce w temp. 120°C (prawdopodobnie w wyniku redukcji do Mo(V)).

Warto dodać, że nie obserwowano wpływu stężenia metalu w nakrapianym roztworze soli na wartości R_F w granicach $0,01\ \mu\text{g}$ — $30\ \mu\text{g}$; wskazuje to na liniowość izotermy podziału w podanym zakresie stężeń i nasuwa możliwość identyfikacji bardzo małych ilości zanieczyszczeń w obecności dużych ilości innego metalu.

PIŚMIENNICTWO

1. Morrison G., Freiser H.: Ekstrakcja w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1961.
2. Różycki C.: Chem. Anal., **11**, 447 (1966).
3. Ziegler M., Glemser O., Petri N.: Z. anal. Chem., **154**, 81 (1957).
4. Ziegler M., Glemser O.: *ibid.*, **157**, 19 (1957).
5. Watanabe H., Murozumi M.: Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1006 (1967).
6. Wilson A. M., Mc Farland A. K.: Anal. Chem., **35**, 302 (1963).
7. Ziegler M., Glemser O., Preisler E.: Angew. Chem., **68**, 436 (1956).
8. Ziegler M.: Z. anal. Chem., **158**, 358 (1957).
9. Wilson A. M., Churchill L., Kiluk K., Hovsepian P.: Anal. Chem., **34**, 203 (1962).
10. Ласкорин Б. Н., Тимофеева В. К.: Ж. прикл. хим., **36**, 37 (1963).
11. Selmer-Olsen A. R.: Anal. Chim. Acta, **31**, 33 (1964).
12. Watanabe H., Akatsuko K.: *ibid.*, **38**, 547 (1967).
13. Wilson A. M., Mc Farland O. K.: Anal. Chem., **36**, 2488 (1964).
14. Martin E. C.: Anal. Chim. Acta, **5**, 511 (1951).
15. Елисеєва Г. Д.: Труды комиссии аналит. химии, **6**, 295 (1955).
16. Soczewiński E., Rojowska M., Przeszlakowski S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **21**, 21 (1966).
17. Soczewiński E., Mańko R., Kuczyński J.: *ibid.*, **23**, 161 (1968).
18. Soczewiński E., Mańko R.: *ibid.*, **23**, 171 (1968).
19. Bagliano G., Ossicini L., Lederer M.: J. Chromatogr., **21**, 471 (1966).
20. Waksmundzki A., Przeszlakowski S.: Materiały II Sympozjum w Liblicach k. Pragi, Stationary Phases in Paper and Thin Layer Chromatography, Elsev. Pub. Comp., Amsterdam 1965, s. 199.
21. Przeszlakowski S.: Chem. Anal., **21**, 57 (1967).
22. Przeszlakowski S.: *ibid.*, **12**, 1071 (1967).
23. Brinkman U. A. Th., De Vries G., Van Dalen E.: J. Chromatogr., **23**, 287 (1966).
24. Przeszlakowski S.: Roczniki Chem. **42**, 975 (1968).

25. Przeszlakowski S.: *ibid.*, **43**, 1337 (1969).
26. Przeszlakowski S.: *ibid.*, **43**, 1113 (1969).
27. Przeszlakowski S.: *ibid.* **43**, 151 (1969).
28. Good M. L., Bryan S. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 140 (1961).
29. Siekierski S.: *Nukleonika*, **9**, 601 (1964).
30. Przeszlakowski S.: *Roczniki Chem.*, **41**, 1681 (1967).
31. Fujimoto M., Nakatsukasa Y.: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 373 (1962).

РЕЗЮМЕ

Приводятся коэффициенты R_F ряда металлов на бумаге, пропитанной растворами NH_4SCN различных концентраций, применяя в качестве подвижных фаз 0,1 М растворы гидророданидов три-*n*-октиламина и Амберлита LA2 в бензоле или гидророданидов три-*n*-бутиламина, трибензиламина, Амберлита LA2 и *n*-дециламина в хлороформе. Даны также зависимости коэффициентов R_F некоторых металлов от концентрации гидророданидов *n*-дециламина и три-*n*-бутиламина в хлороформе при постоянной концентрации NH_4SCN в неподвижной фазе. Приводятся обнаруженные значения металлов, образующих заметные цветные пятна на хроматограммах в исследуемых системах (Fe (III) — 0,015 мкг; Co, Mo (V), Mo (VI) и Ti (IV) — 0,1 мкг; Bi — 0,05 мкг; Cu (II) и Pd (II) — 0,5 мкг; U (VI) — 1 мкг). Описан ряд разделений смесей, состоящих из 2—4 ионов; в частности, разделены ионы металлов на различных степенях окисления: Fe (II) от Fe (III), Mo (V) от Mo (VI), V (V) от V (IV).

SUMMARY

R_F values of a number of metal ions were presented on the paper impregnated with aqueous solutions of NH_4SCN of various concentration and developed with 0.1 M solutions of hydrothiocyanates of tri-*n*-butylamine, tribenzylamine, Amberlite LA-2 and *n*-decylamine in chloroform or with 0.1 M solutions of hydrothiocyanates of tri-*n*-octylamine and Amberlite LA-2 in benzene. The variations of R_F values of some metals correlated with the concentration of hydrothiocyanates of *n*-decylamine and tri-*n*-butylamine in chloroform were studied at constant concentration of NH_4SCN in the stationary phase. The limiting detectable amounts of separated metal ions forming coloured spots on the chromatograms were given: Fe(III) — 0.015 μg ; Co, Mo(V), Mo(VI) and Ti(IV) — 0.1 μg ; Bi — 0.05 μg ; Cu(II) and Pd(II) — 0.5 μg ; U(VI) — 1 μg . Several separations of mixtures composed of 2 to 4 metals were carried out; among others, ions of the same metals of various valency states were separated, e.g. Fe(II) from Fe(III), Mo(V) from Mo(VI) and V(V) from V(IV).