

Chromatografia anorganických iónov na tenkých vrstvách (I) Oddeľovanie katiónov za využitia komplexotvorných činidiel

A. MUCHOVÁ, V. JOKL

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Venované prof. Ing. Samuelovi Stankovianskemu k 60. narodeninám

Sledovalo sa chromatografické oddeľovanie komplexov bežných katiónov s kyselinou dietylditiokarbamidovou, ditizónom a 8-hydroxychinolínom na vrstvách silikagélu za použitia väčšieho počtu rozpúšťadlových sústav. Uvádzajú sa príslušné pokusné podmienky, hodnoty R_F , ako aj príklady rozdeľovania modelových zmesí.

Chromatografické rozdeľovanie zmesí anorganických iónov na tenkých vrstvách nie je zatiaľ dôkladnejšie rozpracované. Sústavy sorbentov a rozpúšťadiel, štandardne používané pri oddeľovaní organických látok touto metódou, nie sú vhodné pre jednoduché anorganické ióny. V posledných rokoch badať dve rôzne tendencie, ktorých cieľom je obídenie spomínaných ťažkostí. Predovšetkým je to snaha používať na základe skúseností zo stĺpcovej chromatografie na prípravu vrstiev vymieňače iónov, a to najmä anorganické [1—3], ale aj živočíšne katexy [4] alebo anexy [5]. Takisto boli navrhnuté kvapalné vymieňače katiónov [6—8, 13, 14] a aniónov [9—13] či už na impregnáciu rozličných sorbentov [6, 8—14] alebo ako súčasť pohyblivej fázy [7, 9].

Druhý smer zotráva pri klasickom usporiadaní chromatografie na tenkej vrstve, avšak katióny sa oddeľujú vo forme komplexov, ktoré majú povahu neelektrolytov a sú rozpustné v určitých menej polárnych rozpúšťadlách. Ako komplexotvorné činidlá sa využili niektoré diketóny (najmä acetylacetón [15]), kyselina dietylditiokarbamidová [17], ditizón (difenyliokarbazon [18—21]) a α -nitrozo- β -naftol [22]. Na oddeľovanie niektorých katiónov [27] sa v literatúre opisuje aj použitie tenkej vrstvy silikagélu s obsahom 8-hydroxychinolínu.

V tejto práci sme niektoré zo spomenutých komplexotvorných činidiel aplikovali na širší výber iónov za použitia fáz, s ktorými citovaní autori nepracovali. Súčasne sme sa zaoberali otázkou najvhodnejšej aplikácie toho-ktorého činidla, berúc do úvahy v podstate dve alternatívy: prípravu komplexov pred nanášaním alebo prídavok činidla do pohyblivej fázy. V ďalšom podrobnejšie uvádzame tie výsledky, ktoré sa ukázali analyticky významné.

Experimentálna časť a výsledky

Vrstvy o hrúbke 0,25 mm sa pripravovali na sklenených doskách 20 × 20 cm pomocou nanášacieho prístroja podľa Stahla (výrobok Vývojových dielní ČSAV). Ako sorbent sa použil silikagél (Lachema, Brno), upravený nasledujúcim spôsobom: Po rozomletí (12 hodín) v guľovom mlyne sa zbavil železa postupom podľa [23]. Homogénne preparáty s definovanou veľkosťou zrna sa získali frakčnou dekantáciou [24], vysušením a presiatím. Použitá frakcie (doba dekantácie 20 a 36 minút) mali strednú veľkosť zrna 0,025 mm, resp. 0,010 mm.

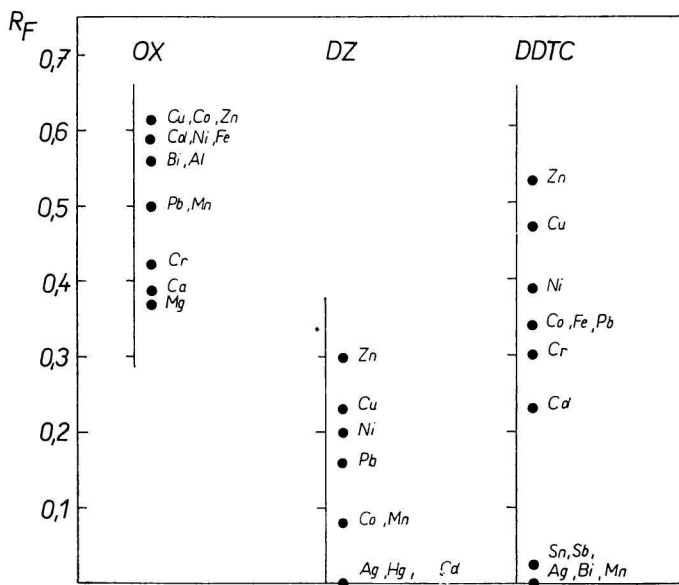
28 g silikagélu sa homogenizovalo v ochladenom škrobovom roztoku (2 g pšeničného škrobu v 60 ml vody) a vzniknutá suspenzia sa okamžite nanášala na dosky. Po usušení na vzduchu sa dosky prechovávali v uzavretom zásobníku.

Ako východiskové roztoky sa použili 0,2 M roztoky dusičnanov Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Ca(II), Mg(II) a Bi(III) a chloridy Sn(II) a Sb(III). Do pokusov sa zahrnuli rozpúšťadlá: toluén, benzén, chloroform, éter, octan etylnatý, *n*-amylalkohol, *n*-butanol, dioxán, acetón a etanol. Použité chemikálie boli analytickej čistoty.

Vznik komplexov sa dosahoval dvojakým spôsobom: a) nanášali sa jednoduché soli a komplexotvorné činidlo bolo súčasťou pohyblivej fázy; b) vopred pripravený komplex sa nanášal ako roztok vo vhodnom rozpúšťadle. Ani jeden z týchto spôsobov nebol všeobecne vhodný a bolo potrebné na základe experimentov z nich vyberať pre ten-ktorý prípad.

Roztoky vzoriek o objeme asi 2 μ l sa mikropipetou nanášali 1,5 cm od dolného okraja dosiek. Chromatografia sa po polhodinovom sýtení atmosféry v komore uskutočnila zostupnou technikou v sklenených vaničkách 15 \times 15 \times 25 cm, ktorých vnútorné steny boli vyložené filtračným papierom navlhčeným mobilnou fázou.

Detekcia bezfarebných alebo len slabó sfarbených komplexov sa robila sírnikom amónnym, prípadne 8-hydroxychinolínom, podobne ako pri chromatografii na papieri; v prípade dietylditiokarbamátov sa detegovalo 5 % roztokom CuSO₄ [17].

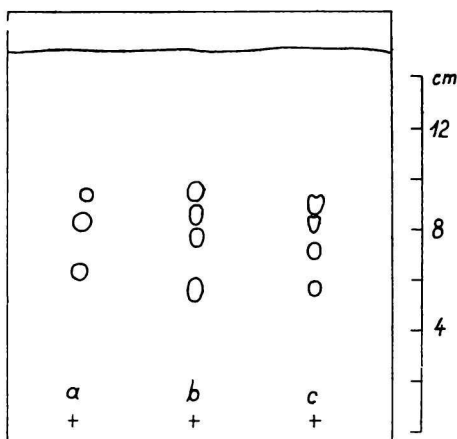


Obr. 1. Grafický prehľad hodnôt R_F pre komplexy kationov s komplexotvornými činidlami: OX — 8-hydroxychinolínom, DZ — difenyltiokarbazonom, DDTC — kyselinou dietylditiokarbamidovou.

Pokusné podmienky sa uvádzajú v texte.

8-Hydroxychinolináty

Ako vzorky sa nanášali 0,05 M roztoky solí, čo zodpovedá 2—20 μg jednotlivých prvkov. Najlepšie výsledky sa dosiahli, ak sa na vyvíjanie použila sústava *n*-butanol nasýtený vodou—ľadová kyselina octová—8-hydroxychinolín (100 : 20 : 5) [25]. Doba vyvíjania (15 cm) bola 2 hodiny pri použití silikagélu so strednou veľkosťou zrna 0,025 mm. Škrvny 8-hydroxychinolinátov boli dobre viditeľné pod ultrafialovou lampou po vystavení plynnému amoniaku. Hodnoty R_F sú graficky znázornené na obr. 1. Modelové zmesi sa pripravili zmiešaním rovnakých objemov 0,2 M roztokov príslušných solí. Na obr. 2 sú príklady rozdelenia modelových zmesí.



Obr. 2. Rozdeľovanie hydroxychinolinátov. Hrúbka vrstvy silikagélu 0,25 mm, zrnitosť 0,025 mm. Pohyblivá fáza: *n*-butanol nasýtený vodou—ľadová kyselina octová—8-hydroxychinolín (100 : 20 : 5).

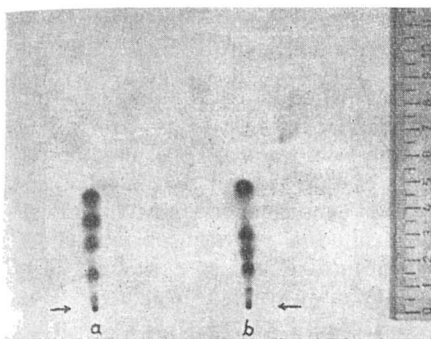
Škrvny zhora nadol: a) Cd, Pb, Ca; b) Ni, Mn, Cr, Mg; c) Fe, Al, Cr, Ca.

Ditizonáty

0,2 ml 0,2 M roztoku solí sa bez úpravy pH extrahovalo 10 ml 0,1 % (asi 0,004 M) roztoku ditizónu v chloroforme. Extrakt sa zahustil odparením na 1 ml a použil sa na nanášanie. Vyvíjanie sa uskutočnilo toluénom, pričom pokus (15 cm) za použitia silikagélu o strednej veľkosti zrna 0,010 mm trval jednu hodinu. Vlastné sfarbenie komplexov je výrazné a chemická detekcia nebola potrebná. Hodnoty R_F sú zrejmé z obr. 1. Zmesi sa pripravili zmiešaním rovnakých objemov 0,2 M roztokov príslušných solí a ďalej sa postupovalo ako v prípade jednotlivých iónov. Príklady rozdelenia zmesí sú na obr. 3.

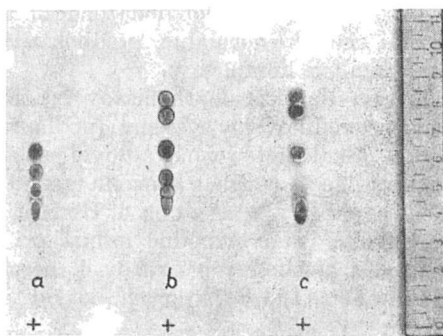
Dietylditiokarbamáty

Do 1 ml 0,2 M roztoku soli sme bez úpravy pridali 2 ml 3,5 % (asi 0,2 M) vodného roztoku dietylditiokarbamidánu sodného („Kupral“). Vzniknutá zrazenina sa bez oddeľovania extrahovala 5 ml chloroformu. Roztok komplexov v chloroforme sa odparením zahustil na 1 ml a nanášal sa na štart. Ako pohyblivá fáza slúžil benzén. Pri použití vrstvy silikagélu o veľkosti zrna 0,025 mm trvalo vyvíjanie (15 cm) asi 20 minút. Pretože niektoré komplexy nie sú priamo viditeľné bez chemickej detekcie, použila sa detekcia postrekom 5 % CuSO_4 [17]. Hodnoty R_F sú takisto na obr. 1. Rovnako sa spracovali modelové zmesi pripravené zmiešaním 0,2 M roztokov príslušných solí. Výsledok rozdelenia sa uvádza na obr. 4.



Obr. 3. Rozdeľovanie ditizonátov. Hrúbka vrstvy 0,25 mm, zrnitosť 0,01 mm. Pohyblivá fáza: toluén.

Škvrný zhora nadol: a) Zn, Cu, Ni, Co, Cd; b) Zn, Ni, Pb, Co, Cd.



Obr. 4. Rozdeľovanie dietylditiokarbamatov. Vrstva ako na obr. 2. Pohyblivá fáza: benzén.

Škvrný zhora nadol: a) Ni, Fe, Cr, Cd; b) Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Cd; c) Zn, Cu, Pb, Cd.

Diskusia

Komplexy 8-hydroxychinolínu sa doteraz využili len na oddelovanie Cu, Fe, Ni a Co zrážacou chromatografiou na tenkej vrstve [27]. V našich pokusných podmienkach sa kompaktné zóny dosiahli iba vtedy, ak komplexotvorné činidlo bolo súčasťou značne polárnej rozpúšťadlovej sústavy. Zo skúšaných systémov sa najlepšie osvedčil kyslý systém, v ktorom je koncentrácia kyseliny octovej asi 2,5 M. V tomto prípade sa hodnoty R_F pohybujú v medziach 0,3—0,7, čo je výhodné. Sled hodnôt R_F jednotlivých komplexov je v približnom súhlase so sledom hodnôt pH, pri ktorých sa príslušné 8-hydroxychinolináty začínajú zrážať z vodných roztokov [26]; súvisí teda s ich stálosťou, pričom najstálejšie komplexy vykazujú najvyššie hodnoty R_F . Napriek zoskupeniu hodnôt R_F viacerých komplexov okolo 0,60 ostáva ešte niekoľko možností rozdeľovania nie veľmi komplikovaných vzoriek. V kombinácii s predbežným chemickým oddelením skupín možno dosiahnuť dobrý rozdeľovací efekt.

Oddelovanie ditizonátov dosť dôkladne prepracovala skupina juhoslovanských autorov, ktorí po predbežných extrakciách pri rôznom pH chromatograficky rozdeľovali zmesi Hg(II)—Cu—Bi, Zn—Pb—Cd, resp. Ni—Co [18, 19]. V ďalších prácach sledovali rozdeľovanie sústav Ag—Au(III)—Pd(II)—Pb [20] a As(III)—Sb(III)—Sn(II) [21]. Ako sme ukázali, je možné uskutočniť ostré rozdelenie až päťzložkovej zmesi, takže vo viacerých prípadoch sa možno zaoberať bez predbežného rozdeľovania postupnou extrakciou. Naproti tomu sústava benzén—metylénchlorid, použitá v práci [19], umožňuje rozdelenie dvojice Hg—Bi, ktorá v našom prípade ostáva nerozdelená na štarte. Kvalita rozdelenia vzhľadom na tvorbu dobre ohraničených škvŕn bez tendencie k tvorbe adsorpčných chvostov je však pri použití toluénu ako pohyblivej fázy oveľa vyššia v porovnaní so spomínanou sústavou [19]. Pozorovali sme, že prítomnosť medi vo vzorke znemožňuje oddelenie menších množstiev zinku, ktorý sa v takomto prípade na chromatograme vôbec neobjaví. Keďže

osobitne pripravené a len dodatočne zmiešané ditizonáty medi a zinku sa pri chromatografii chovajú normálne, predpokladáme, že rušivý vplyv medi sa uplatňuje vo fáze extrakcie komplexov.

Tvorbu dietylditiokarbamátov využil H. J. Senf pri oddeľovaní iónov II. A skupiny sirovodíkového systému (podľa klesajúceho R_F : Hg—Cu—Cd—Bi—Pb) pomocou alkalickej rozpúšťadlovej sústavy hexán—chloroform—dietylamín [17]. Zistilo sa, že za použitia benzénu možno oddeľovať aj ďalšie ióny v početných kombináciách, ako je zrejme z obr. 4. Hodnoty R_F sú podstatne zmenené oproti Senfovým výsledkom, čo je nápadné najmä pri Pb. Pozoruhodná je možnosť vzájomného oddelenia prechodných prvkov 4. periódy (od chrómu po zinok) a kadmia (s výnimkou Fe(III) a Co, ktorých dietylditiokarbamáty majú rovnaké R_F).

ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ТОНКИХ СЛОЯХ (I) РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКТИВОВ

А. Мухова, В. Йокл

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Изучалось хроматографическое разделение комплексов обычных катионов с диэтилдитиокарбамидной кислотой, дитизоном и 8-гидроксихинолином на слоях силикагеля с применением нескольких систем растворителей. Разделение 8-гидроксихинолинатов было произведено с помощью системы бутанол—уксусная кислота—8-гидроксихинолин. Дитизонаты наносились в виде хлороформного экстракта и проявлялись толуолом. Диэтилдитиокарбаматы после осаждения экстрагировались хлороформом и после нанесения экстракта на слой проявлялись бензолом. Описываются соответствующие условия эксперимента, значения R_F , а также примеры разделения модельных смесей.

Перевела Т. Диллингерова

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC IONS (I) SEPARATION OF CATIONS WITH COMPLEXING AGENTS

A. Muchová, V. Jokl

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Komenský University, Bratislava

Chromatographic separation of complexes of current cations with diethyldithiocarbamic acid, dithizone and 8-hydroxyquinoline was studied on the silica gel layers with a number of solvent systems. The separation of 8-hydroxyquinolinates was performed with the system butanol—acetic acid—8-hydroxyquinoline. The ditizonates were applied on the silica gel as the chloroform extract and afterwards they were developed with toluene. The precipitated diethyldithiocarbamates were extracted with chloroform and after this extract has been placed on the layer, the development with benzene took

place. In the article, the conditions of the experiments are discussed, the R_F values are tabulated and the examples of the separation of model mixtures are cited.

Translated by V Šašková

LITERATÚRA

1. Lesigang M., *Mikrochim. Acta* **1964**, 34.
2. Lesigang M., Hecht F., *Mikrochim. Acta* **1964**, 508.
3. Zabin B. A., Rollins C. B., *J. Chromatography* **14**, 534 (1964).
4. Berger J. A., Mayniel G., Petit J., *Bull. Soc. chim. France* **1964**, 3176.
Sherma J., *J. Chromatography* **19**, 458 (1965).
6. Pierce T. B., Flint R. F., *Anal. Chim. Acta* **31**, 595 (1964).
7. Daneels A., Massart D. L., Hoste J., *J. Chromatography* **18**, 144 (1965).
8. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatography* **20**, 580 (1965).
9. Markl P., Hecht F., *Mikrochim. Acta* **1963**, 889, 970.
10. Brinkman U. A. T., de Vries G., *J. Chromatography* **18**, 142 (1965).
11. Brinkman U. A. T., de Vries G., van Dalen E., *J. Chromatography* **22**, 407 (1966).
12. Brinkman U. A. T., de Vries G., van Dalen E., *J. Chromatography* **23**, 287 (1966).
13. Pierce T. B., Flint R. F., *J. Chromatography* **24**, 141 (1966).
14. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatography* **24**, 153 (1966).
15. Seiler H. v knihe Stahl E., *Dünnschicht-Chromatographie*, 481 n. Springer-Verlag, Berlin 1962.
16. Tsunoda Y., Takeuchi T., Yoshino Y., *Sci. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo* **14**, 63 (1964).
17. Senf H. J., *J. Chromatography* **21**, 363 (1966).
18. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Jakovljević K., *Thin-layer Chromatog., Proc. Symp., Rome* **1963**, 221 (1964).
19. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Jakovljević K., *Glasnik Hem. Društva, Beograd* **29**, 115 (1964); *Chem. Abstr.* **64**, 16599 (1966).
20. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Jakovljević K., *Mikrochim. Acta* **1965**, 141.
21. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Jakovljević K., *Mikrochim. Acta* **1965**, 936.
22. Hranisavljević-Jakovljević M., Pejković-Tadić I., Jakovljević K., *Mikrochim. Acta* **1965**, 940.
23. Seiler H., Seiler M., *Helv. Chim. Acta* **43**, 1939 (1960).
24. Pitra J., Štěrba J., *Chem. listy* **57**, 389 (1963).
25. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Stevens H. M., *J. Chem. Soc.* **1952**, 4730.
26. Welcher F. J., *Organic Analytical Reagents I*, 266. Van Nostrand, New York 1948.
27. Hideo Nagai, Chikako Moroguma, *Bunseki Kagaku* **15**, 46 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 6291 (1966).

Do redakcie došlo 7. 1. 1967

V revidovanej podobe 27. 5. 1967

Adresa autorov:

Prom. farm. Anneliese Muchová, doc. RNDr. PhMr. Vladimír Jokl, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.