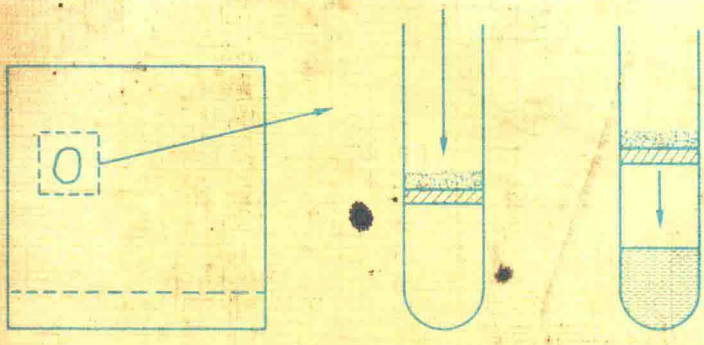
Chromatographische Praxis in der anorganischen Analyse

Beispiele zur qualitativen und quantitativen Analyse mit Dünnschicht-, Säulen- und Gas-Chromatographie

Georg Schwedt



Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

Chromatographische Praxis in der anorganischen Analyse

Beispiele zur qualitativen und quantitativen Analyse mit Dünnschicht-, Säulen- und Gas-Chromatographie

Von Georg Schwedt

24 Abbildungen, 14 Tabellen

1982
Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

Prof. Dr. GEORG SCHWEDT
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen
Tammanstraße 4
3400 Göttingen

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Schwedt, Georg:
Chromatographische Praxis in der anorganischen Analyse : Beispiele zur qualitativen u. quantitativen Analyse mit Dünnschicht-, Säulen- u. Gas-Chromatographie / von Georg Schwedt.
– Stuttgart ; New York : Thieme, 1982.

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden *nicht* besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, daß es sich um einen freien Warennamen handele.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 1982, Georg Thieme Verlag, Rüdigerstraße 14, D-7000 Stuttgart 30
Printed in Germany
Druck: K. Grammlich, 7401 Pliezhausen

ISBN 3-13-626001-5

Für meine Mutter

Vorwort

Die Aufgaben der Chromatographie in der Analytik organischer Stoffe liegen im wesentlichen darin, Vielkomponentensysteme möglichst vollständig in ihre Bestandteile aufzutrennen und die getrennten Substanzen einer somit störungsfreien und meist sehr empfindlichen Detektion zugänglich zu machen. Vergleichbare Anwendungen in der Analytik anorganischer Stoffe, z.B. Trennungen möglichst vieler Elemente mit einer chromatographischen Methode, sind im weitaus geringeren Maße erfolgreich. Hierfür bieten elementselektive Methoden wie die Röntgenfluoreszenz- und Atomabsorptionsspektrometrie und die Voltammetrie häufig bessere Möglichkeiten einer Simultanbestimmung. Chromatographische Methoden können jedoch ganz spezielle Aufgaben vor allem auch in der anorganischen Spurenanalytik übernehmen, die wiederum von den speziellen elementanalytischen Methoden weniger gut bewältigt werden.

Das vorliegende Buch mit 43 ausgewählten Versuchsbeschreibungen stellt geeignete chromatographische Methoden und Techniken zur Trennung anorganischer Ionen, metall- und metalloidorganischer Verbindungen, von Metallchelaten und anderen Derivaten anorganischer Stoffe vor (Teil A) und zeigt auch die Grenzen oder weniger gut geeignete Methoden in Vergleichen für bestimmte Trenn- und Anwendungsprobleme. An einigen ausgearbeiteten Analysenvorschriften im Teil B sollen die Schwerpunkte und die Besonderheiten in der praktischen Anwendung und die Leistungsfähigkeit der Chromatographie für die anorganische Spurenanalyse verdeutlicht werden.

Das Buch ist so aufgebaut, daß für den Anfänger in der chromatographischen Analytik vor allem die ausführlich beschriebenen Versuche zur Dünnschicht-Chromatographie (Versuch 1–9) und auch zur klassischen Säulen-Chromatographie (Versuch 10–16) geeignet sind. Die Versuche 17–23 setzen Erfahrungen in der Analysentechnik HPLC voraus und enthalten weniger detaillierte Versuchsvorschriften, da deren Durchführung von der vorhandenen apparativen Ausstattung abhängig ist. Sie sind als Anregung für eine weitergehende Ausarbeitung in Spezialpraktika oder zur Einführung in die spezielle Anwendung der HPLC für eigene Analysenprobleme gedacht. Auch die Versuche zur Gas-Chromatographie (Versuch 24–31) verlangen einige wenige Grundkenntnisse in der Analysentechnik, können aber in der angegebenen Reihenfolge auch zur Einübung durchgeführt werden. Als Anwendungsbeispiele sind relativ einfache Versuche ausgewählt worden, die sich zum überwiegenden Teil auch in Spezialpraktika für Fortgeschrittene durchführen lassen.

Unter dem Stichwort „Diskussionspunkte" werden erklärende und weiterführende Angaben zum Thema des vorangegangenen Versuches gemacht und Hinweise auf zu beachtende und zu diskutierende Vor- und Nachteile des Verfahrens gegeben. Die zitierten Originalarbeiten ermöglichen eine vertiefende Beschäftigung mit der speziellen Methodik. Im Teil B sollen vor allem auch Anregungen zur Anwendung der Chromatographie für eigene Analysenprobleme gegeben werden.

Das theoretische Grundwissen der Chromatographie im Umfang des Buches *SCHWEDT: Chromatographische Trennmethoden, Thieme 1979* wird vorausgesetzt.

Göttingen, im Juli 1982 *Georg Schwedt*

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

Inhaltsverzeichnis

Vorwort V

A Chromatographische Methoden und Techniken 1

1 Flüssigkeits-Chromatographie 1

1.1 Dünnschicht-Chromatographie 1

1.1.1 Verteilungs-Chromatographie anorganischer Ionen 5

Versuch 1: Verteilungs-Chromatographie von Cobalt-, Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Nickel- und Zink-Ionen 5

Versuch 2: Verteilungs-Chromatographie der Anionen Chlorid, Chlorit, Chlorat und Perchlorat 8

1.1.2 Ionenaustausch von Kationen und Anionen 9

Versuch 3: Ionenaustausch-Chromatographie im Vergleich mit der Verteilungs-Chromatographie der Elemente Aluminium, Beryllium, Eisen, Magnesium und Zink 10

Versuch 4: Ionenaustausch-Chromatographie von Phosphaten auf DC-Folien 12

1.1.3 Trennungen von Metallchelaten durch Adsorptions-Chromatographie 14

Versuch 5: Zweidimensionale Adsorptions-Chromatographie der Elemente Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Blei und Zink als Dithizon-Komplexe 14

Versuch 6: Zweifach-DC von PAN-Komplexen der Elemente Cobalt(III), Kupfer, Eisen(III) und Nickel 16

1.1.4 Vergleich von Detektionsmethoden 17

Versuch 7: Vergleich von Detektionsmethoden am Beispiel der dünnschichtchromatographischen Trennung von Kupfer, Nickel, Blei und Zink als Dithiocarbamate 18

1.1.5 Methoden der quantitativen Dünnschicht-Chromatographie 21

Versuch 8: Quantitative Dünnschicht-Chromatographie am Beispiel des Kupferdiethyldithiocarbamates 23

Versuch 9: Quantitative Dünnschicht-Chromatographie am Beispiel des Berylliumacetylacetonats 26

1.2 Säulen-Chromatographie 28

1.2.1 Adsorptions-Chromatographie in der Säule 30

Versuch 10: Trennung von Kupfer und Nickel als 8-Hydroxychinolate 30

1.2.2 Verteilungs-Chromatographie in der Säule 32

Versuch 11: Trennung von Zinn und Kupfer an Cellulosesäulen mit quantitativer Analyse des Zinns 33

1.2.3 Ionenaustausch 35

Versuch 12: Ionenaustausch-Chromatographie der Halogenide im Säulenverfahren an Dowex 1-X 10 36

Versuch 13: Säulen-chromatographische Trennung der Halogenide Fluorid, Chlorid und Bromid mit einem flüssigen Ionenaustauscher 38
Versuch 14: Trennung von Zink und Cadmium mit einem Kationenaustauscher 40
Versuch 15: Trennung von Calcium, Kupfer und Blei mit einem Chelationenaustauscher 41
Versuch 16: Abtrennung und Anreicherung von Kupferspuren an Polyethylenimin-Cellulose 43

1.3 Schnelle Flüssigkeits-Chromatographie in Säulen 45
1.3.1 Adsorptions-Chromatographie 45
Versuch 17: Trennung von Metalldithizonaten an Kieselgelen unterschiedlicher Teilchendurchmesser 45
Versuch 18: Adsorptions-Chromatographie von Metalldithiocarbamaten (HPLC) 47
1.3.2 Reversed-phase-Chromatographie 49
Versuch 19: Reversed-phase-Chromatographie von Metalldiethyldithiocarbamaten 49
Versuch 20: Reversed-phase-Chromatographie von PAN-Chelaten 51
Versuch 21: Reversed-phase-, Ionenpaar-Chromatographie von Anionen 52
1.3.3 Ionenaustausch-/Ionen-Chromatographie 53
Versuch 22: Ionenaustausch-chromatographische Trennung von Nitrit- und Nitrat-Ionen 54
Versuch 23: Ionen-Chromatographie von Alkali-Ionen 55

2 Gas-Chromatographie 56
Versuch 24: Optimierung einer gas-chromatographischen Trennung am Beispiel von Triphenylamin und -phosphin 57

2.1 Trennung von Gasen 59
Versuch 25: Trennung einiger anorganischer Gase am Molekularsieb und an Porapak Q 59

2.2 Trennung von Metallhalogeniden 60
Versuch 26: Trennung anorganischer Chloride 61
Versuch 27: Bestimmung der stoffspezifischen Konstanten für anorganische Chloride 62

2.3 Gas-Chromatographie von Metallchelaten 64
Versuch 28: Gas-Chromatographie von Metallacetylacetonaten 65
Versuch 29: Gas-Chromatographie von Metalldithiocarbamaten 66

2.4 Gas-Chromatographie metallorganischer Verbindungen 67
Versuch 30: Gas-Chromatographie von n-Butylzinn-Verbindungen 67

2.5 Gas-Chromatographie von Derivaten anorganischer Anionen 68
Versuch 31: Gas-Chromatographie sauerstoffhaltiger Anionen als Trimethylsilylester 68
Versuch 32: Gas-Chromatographie von Chlorid, Bromid und Iodid als 1-Halogenheptane 70

B Anwendungsbeispiele chromatographischer Analysenverfahren in der anorganischen Analyse 72
Versuch 33: Nachweis toxischer Metalle im Wasser mit der Dünnschicht-Chromatographie 72

Versuch 34: Dünnschicht-Chromatographie seltener Erden aus Monazitsand 74
Versuch 35: Dünnschicht-Chromatographie zinnorganischer Verbindungen aus PVC-Kunststoffen 76
Versuch 36: Bestimmung von Aluminiumspuren in Legierungen – Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie zur Trennung des Reagenz-Überschusses an 8-Hydroxychinolin vom Aluminiumchelat 78
Versuch 37: Bestimmung von Schwermetallspuren in Silikaten nach Abtrennung an einem Chelationenaustauscher 80
Versuch 38: Gas-chromatographische Iodid- und Gesamtiod-Bestimmung in Milch 83
Versuch 39: Fluorid-Bestimmungen in Mineralwässern – Vergleich von gaschromatographischer und photometrischer Bestimmung 85
Versuch 40: Gas-chromatographische Simultanbestimmung von Aluminium und Chrom im Wasser 88
Versuch 41: Selen-Bestimmung im Wasser – Vergleich von photometrischem, gas- und hochdruckflüssigkeits-chromatographischen Verfahren . 89
Versuch 42: Bestimmung von elementarem Schwefel in Mineralölen mit der HPLC 91
Versuch 43: Zinkbestimmung im Wasser durch Kopplung von Ionenaustausch und post-chromatographischer Derivatisierung 92

C Literaturverzeichnis 96

D Sachverzeichnis 101

A Chromatographische Methoden und Techniken

1 Flüssigkeits-Chromatographie

Die anorganisch-chemische Analytik findet aufgrund der Natur organischer Substanzen überwiegend in wäßrigen Lösungen statt. Daher sind von den chromatographischen Methoden auch diejenigen besonders gut für Trennungen geeignet, die Wasser in einer Phase oder sogar in beiden Phasen verwenden: so die **Verteilungs-Chromatographie** und vor allem die **Ionenaustausch-Chromatographie**. Die Verteilungs-Chromatographie wird bevorzugt als Papier- oder Dünnschicht-Chromatographie, die Ionenaustausch-Chromatographie mehr als Säulen-, aber auch als Dünnschicht-Chromatographie ausgeführt. Werden vor der chromatographischen Trennung aus anorganischen Ionen organische Komplexverbindungen gebildet, die in Wasser schwerlöslich, in weniger polaren organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich sind, so finden vorwiegend Systeme der **Adsorptions-Chromatographie** Anwendung.

Alle drei chromatographischen Methoden und ihre Systeme werden in den folgenden Abschnitten sowohl in Form der Dünnschicht- als auch der Säulen-Chromatographie an ausgewählten Beispielen vorgestellt. Die Säulen-Chromatographie ist in den meisten Fällen dann der Dünnschicht-Chromatographie vorzuziehen, wenn Trennungen mit einer quantitativen Analyse zu verbinden sind. Dünnschicht-chromatographische Trennungen mit gleichen chromatographischen Systemen wie in der Säulentechnik sind dann vorteilhafter, wenn die Detektion erst nach einer chemischen Umsetzung möglich ist, die sich direkt auf der Schicht durchführen läßt.

Es ist das Ziel der Versuche, im Vergleich von mehr und weniger gut geeigneten chromatographischen Systemen Möglichkeiten und Grenzen der Leistungsfähigkeit deutlich werden zu lassen und nicht nur die überzeugendsten Trennbeispiele vorzustellen. In allen Fällen soll der Blick für das Erreichbare und das weniger Brauchbare im kritischen Vergleich an Beispielen zur qualitativen und quantitativen Analyse geschult werden.

1.1 Dünnschicht-Chromatographie

Die Flüssigkeits-Chromatographie an dünnen Schichten verbindet eine große Variabilität in den Trennmethoden mit zahlreichen Möglichkeiten der Detektion direkt auf der Schicht. Sie ist mit geringem apparativem Aufwand durchzuführen und für den Anfänger daher besonders gut zum Kennenlernen der verschiedenen chromatographischen Systeme geeignet. Trotz der apparativen Entwicklungen der letzten Jahre gerade in der Flüssigkeits-Chromatographie zur Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) in Säulen nimmt die Technik der Dünnschicht-Chromatographie weiterhin einen wichtigen Platz innerhalb der chromatographischen Analytik ein: sie wird als *Pilot*-Verfahren für die HPLC, zur Optimierung und Auswahl von Trennsystemen und vor allem für die qualitative Analyse bei Reihenuntersuchungen bevorzugt eingesetzt. Ihre Grenzen liegen in der quantitativen Analyse, wo der Säulen-Chromatographie (vor allem als HPLC) wegen der

besseren Reproduzierbarkeit der Trennungen und der günstigeren Detektions- und Bestimmungsmethoden mit Messungen im Durchfluß eine größere Bedeutung zukommt.

Zahlreiche, allgemein gültige Hinweise zur Technik der Dünnschicht-Chromatographie sind in den am Ende dieses Abschnittes aufgeführten Monographien zu finden.

Für die folgenden Versuche sollten einige allgemeine Hinweise beachtet werden:

Alle Trennungen werden auf käuflichen **Dünnschicht-Fertigfolien** (Polyesterfolien der Firmen Merck/Darmstadt, Macherey + Nagel/Düren, Riedel-de Haen/Seelze, Schleicher + Schüll/Dassel, Woelm/Eschwege) durchgeführt, die sich leicht in beliebige Größen zerschneiden lassen. Auch Systeme der Papier-Chromatographie können mit Cellulose als Schichtmaterial auf die DC übertragen werden. Bei einigen Fließmittelgemischen können aus diesen Materialien oligomere Anteile aus der Folienoberfläche herausgelöst werden, die aber nur im Fall der Detektion an leuchtstoffhaltigen Schichten infolge einer Fluoreszenzminderung zu Schwierigkeiten in der Auswertung führen. Außerdem sind Fertigplatten mit Glas oder Aluminiumfolien bzw. aluminiumbedampften Polyesterfolien als Träger im Handel, die für die folgenden Trennungen jedoch nur in speziellen Einzelfällen verwendet wurden. Die DC-Fertigfolien werden 1,5 cm vom unteren Rand entfernt mit einem weichen Bleistift vor dem Auftragen der Lösungen markiert (Abb. 1), ohne dabei die Schicht zu verletzen.

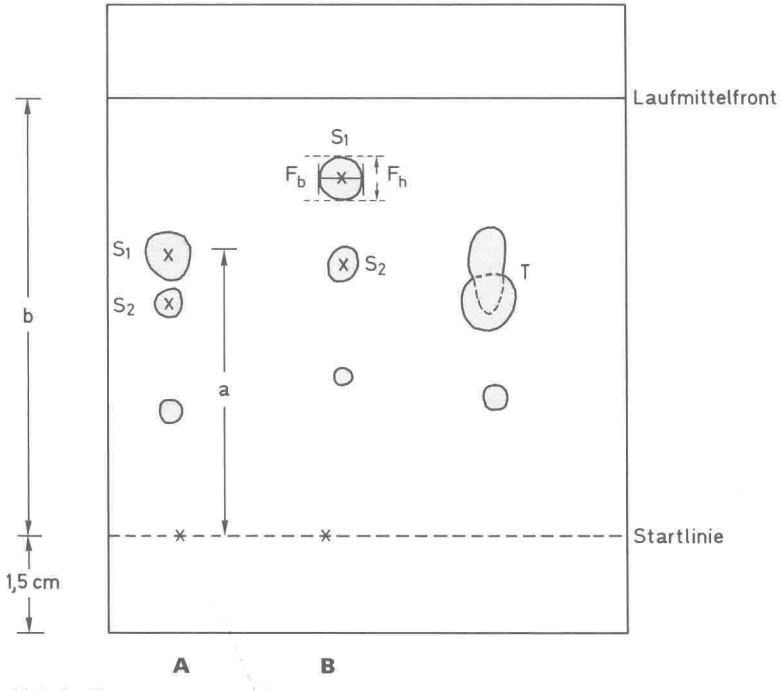


Abb. 1 Form und Auswertung eines Dünnschicht-Chromatogrammes

Rf-Wert = $\frac{a}{b}$, *hRf*-Wert = *Rf* x 100, Fleckenhöhe F_h, Fleckenbreite F_b, *T* = Tailing eines Substanzfleckens (z.B. bei Überladung der Schicht), **A** und **B** = Vergleich der Trennungen von S_1 und S_2 (aus der Differenz $\Delta Rf - \frac{1}{2}F_{n1} - \frac{1}{2}F_{n2}$)

Beim **Auftragen** ist darauf zu achten, daß die Startflecken möglichst geringe Durchmesser aufweisen (etwa 2–5 mm), was bei wäßrigen Lösungen je nach Schichtmaterial nicht immer möglich ist: je geringer der Durchmesser des Fleckens ist, umso schärfer wird die anschließende Trennung. In manchen Fällen empfiehlt es sich, eine DC-Platte mit einer **Konzentrierungszone** einzusetzen (Merck, Macherey + Nagel, Schleicher + Schüll). Hierbei handelt es sich um eine Kombinationsschicht aus Kieselgur und Kieselgel. Kieselgur als untere Schicht verhält sich sehr wenig adsorptiv. Die in beliebiger Form und Größe aufgetragenen Flecken werden durch das Fließ(Lauf-)mittel bis an die Grenze zum Kieselgel zusammengeschoben; erst dort beginnt die eigentliche Trennung, d.h. der chromatographische Vorgang. Zum Auftragen sind verschiedene Mikropipetten geeignet (Zusammenstellung der verschiedenen Typen, s. Tab. 1). Die Volumina sollten zwischen 1 und 10 Mikrolitern liegen. Für quantitative Analysen werden Mikroliter-Spritzen benutzt, wobei durch Zwischentrocknen auch ein größeres Volumen auf einem Fleck geringen Durchmessers aufgetragen werden kann. Wegen der geringen Schichtdecke von 0,1 bis 0,25 mm ist die auftragbare und trennbare Substanzmenge begrenzt: Bei der Überladung der Schicht treten nach dem chromatographischem Vorgang keine scharfen, abgegrenzten Flecken auf, sondern es bilden sich unsymmetrische Verteilungen mit schwanzförmiger Ausdehnung (Abb. 1), die sich gegenseitig durchdringen und somit die mögliche Trennung wieder aufheben. Die in den Versuchen angegebenen Mengen und Konzentrationen sind daher unbedingt einzuhalten.

Tab. 1 Auftragepipetten zur Dünnschicht-Chromatographie

Art der Pipette	Volumina (µl)	Hersteller
Kapillar-Dosierpipetten	1,2,5,10,20	Desaga
Kapillar-Auftragepipetten (graduiert, Spitze mit Spezialschliff: verhindert Verletzung der Schicht, gewährleistet gleichmäßiges Auslaufen)	10,20 Graduierung: 0,1 µl	Desaga
Mikrokapillaren	2	Desaga
Mikropipetten (selbstansaugende Einmalpipetten)	1,2,5,10	Desaga
selbstfüllende Mikropipetten (Halter mit kapillar ausgebildetem Meßeinsatz)	2,5,10	Camag
Wegwerf-Kapillaren	ca. 10	Camag
kalibrierte Wegwerf-Kapillaren	1,2,3,4,5	Camag

Für die Versuche in diesem Buch wurden die Mikropipetten von Desaga eingesetzt.

Zur chromatographischen Trennung werden spezielle **Dünnschicht-Chromatographie-Kammern** eingesetzt, die dicht abgedeckt werden können, um eine Veränderung des Fließmittelgemisches durch Verdunsten zu verhindern. Die Deckel aus Glas sind am Rand plan geschliffen, Metalldeckel umschließen den oberen Rand der Glaskammer. Auf drei Seiten werden die Kammern mit Fließpapier (zur DC) ausgekleidet und etwa 1 bis 2 cm hoch mit dem Fließmittel gefüllt. Nachdem das Papier vollständig durchfeuchtet ist, kann mit der Entwicklung der Chromatogramme begonnen werden. Der Flüssigkeitsstand in der Kammer sollte jetzt noch etwa 1 cm betragen, so daß die Startlinie für die zu trennenden Substanzen auf den DC-Fertigfolien über der Flüssigkeitsoberfläche liegt. Die Fertigfolien dürfen das Papier in der Kammer nicht berühren; sie werden möglichst senkrecht, mit der Rückseite gegen die nicht ausgekleidete Wand, gestellt. Eine gute Kammersättigung ist die Voraussetzung für einigermaßen gut reproduzierbare Trennungen, vor allem in der Verteilungs-Chromatographie. Nach der jeweils angegebenen Zeit bzw. der

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

vorgeschriebenen Laufstrecke wird die Folie aus der Kammer genommen, der obere Rand der mobilen Phase durch einen Bleistiftstrich gekennzeichnet und die Oberfläche der Schicht getrocknet.

Sind die Substanzen nicht selbst gefärbt, so können sie bei Schichtmaterialien mit Fluoreszenzindikator infolge der Fluoreszenzminderung unter einer UV-Lampe oder aber nach dem **Besprühen** mit speziellen Reagenzlösungen sichtbar gemacht werden. Das Besprühen erfolgt unter einem Abzug mit speziellen Laborsprühgeräten aus Glas (Desaga, Camag) oder mit Hilfe eines Treibgases aus Schraubgläsern über einen Sprühkopf (Camag-Unispray).

Die **Auswertung der Chromatogramme** erfolgt auf folgende Weise: Die sichtbaren Flecken werden mit weichem Bleistift umpunktet. Danach können die Folien aufbewahrt oder die Chromatogramme auf Transparentpapier übertragen werden (Startlinie – Fleckenumrisse – Laufmittelfront).

Folgende Angaben sind zur vollständigen Charakterisierung und zur Festlegung der DC-Bedingungen erforderlich:

- Bezeichnung der Substanzen,
- Konzentrationen der aufgetragenen Lösungen,
- Dosiervolumen,
- Bezeichnung der Fertigfolien (Handelsname, Schichtmaterial, Schichtdicke, Korngröße),
- Zusammensetzung des Fließmittels,
- Angabe der Kammersättigung,
- Trennzeit, Trennstrecke,
- Detektion: Sprühmittel (genaue Zusammensetzung und Herstellung), Färbung der Substanzflecke direkt nach dem Trennen und Sichtbarmachen.

Zur **Beurteilung der Trennung** sind folgende Größen auszumessen bzw. zu berechnen:

- Abstand Startlinie – Mittelpunkt des Substanzfleckes (a),
- Abstand Startlinie – Laufmittelfront (b),
- *Rf*-Wert (a/b) bzw. *hRf*-Wert (a/b x 100),
- Fleckenhöhe (F_h),
- Fleckenbreite (F_b).

Die Güte der Trennung hängt nicht nur von der Differenz der *Rf*-Werte, sondern vor allem von der Differenz $\Delta Rf - \frac{1}{2} F_{n1} - \frac{1}{2} F_{n2}$ ab (s. Abb. 1).

Neuere Bücher zur Praxis der Dünnschicht-Chromatographie

Randerath, K., Dünnschicht-Chromatographie, Weinheim, Verlag Chemie, 1975

Stahl, E., Dünnschicht-Chromatographie – ein Laboratoriumshandbuch, Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1972

Gasparic, J., Churacek, J., Laboratory handbook of paper and thin-layer chromatography, New York, Wiley, 1978

Kirchner, J. G., Thin-layer chromatography, New York, Wiley, 1978

Touchstone, J. C., Dobbins, M. F., Practice of thin-layer chromatography, New York, Wiley, 1978

Touchstone, J. C., Rogers, D., Thin-layer chromatography: quantitative environmental and clinical applications, New York, Wiley, 1980

Touchstone, J. C., Sherma, J., Densitometry in thin-layer chromatography – practice and applications, New York, Wiley, 1979.

1.1.1 Verteilungs-Chromatographie anorganischer Ionen

In der Papier-Chromatographie wird zur Trennung einer Reihe organischer Substanzen als eines der Standard-Fließmittelgemische *n*-Butanol/Essigsäure/Wasser eingesetzt. Zur Trennung anorganischer Salze bzw. derer Kationen wird die Essigsäure in der Regel durch Salzsäure ersetzt.

Im Vergleich zur Papier-Chromatographie sind bei der Dünnschicht-Chromatographie die Laufzeiten erheblich kürzer, außerdem werden in den meisten Fällen auch bessere Trennungen erzielt. Chromatographische Systeme, die sich bereits in der Papier-Chromatographie bewährt haben, lassen sich meistens auch auf die Dünnschicht-Chromatographie mit Cellulose-Schichten übertragen. Das Wesen der Papier-Chromatographie und das der Dünnschicht-Chromatographie an Cellulose-Schichten besteht in einer Verteilungs-Chromatographie zwischen dem System Cellulose-Wasser als stationärer Phase und einem unpolareren organischen Lösungsmittel mit begrenzter Mischbarkeit (hier: *n*-Butanol). Für die Beweglichkeit und auch Verteilung der anorganischen Ionen ist außerdem der Salzsäure-Gehalt in der mobilen Phase von Bedeutung.

Versuch 1: Verteilungs-Chromatographie von Cobalt-, Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Nickel- und Zink-Ionen

Aufgaben

Im folgenden Versuch 1 wird die Verteilungs-Chromatographie der Elemente Co, Cu, Fe, Mn, Ni und Zn in Form von Ionen mit einer mobilen Phase aus *n*-Butanol/Wasser/Salzsäure zunächst von der Technik der Papier-Chromatographie auf die Dünnschicht-Chromatographie mit Celluloseschichten übertragen. Außerdem wird ein Vergleich der Verteilungs-Chromatographie mit dieser mobilen Phase an verschiedenen Schichtmaterialien durchgeführt (Kieselgel, Aluminiumoxid, Polyamid), die alle mehr oder weniger Wasser zur Ausbildung einer stationären Phase anlagern können. Die speziellen Aufgaben des Versuchs bestehen darin, zunächst einmal die Übertragbarkeit einer papier-chromatographischen auf eine dünnschicht-chromatographische Trennung an Celluloseschichten zu beurteilen. In einer Versuchsreihe ist dann das chromatographische Verhalten der einzelnen Kationen im Laufmittelsystem *n*-Butanol/Wasser/Salzsäure in Abhängigkeit von den verschiedenen Schichtmaterialien festzustellen. Aus diesen Einzelergebnissen soll dasjenige Schichtmaterial ermittelt werden, welches die größte Zahl von Kationen der genannten Reihe zu trennen erlaubt, d.h. welches die höchste Selektivität im Hinblick auf das gestellte Trennproblem aufweist. Mit diesem Schichtmaterial wird dann in einem weiteren Versuchsteil die Selektivität der mobilen Phase durch den Wechsel auf das System Aceton/Salzsäure untersucht.

Durchführung

Materialien

Chromatographie-Papier Schleicher + Schüll 2043 b Mg;
Fertigfolien der Fa. Macherey + Nagel:
Polygram a) SIL N–HR 0,2 mm Schichtdicke;
b) ALOX N: 0,2 mm Schichtdicke;
c) POLYAMID–11: 0,1 mm Schichtdicke;
d) CEL 400: 0,1 mm Schichtdicke mikrokristalliner Cellulose;
Format der 20 x 20 cm Folien für die Durchführung der DC-Trennungen: 10 x 10 cm,
4 Reagenzgläser 25 x 200 mm,
Sprühgerät zur DC,

DC-Kammer 20 x 10 cm,
graduierte 1-, 5- und 10 cm^3-Pipetten,
5 μl-Kapillarpipetten.

Lösungsmittel: (alle vom Reinheitsgrad *zur Analyse* – z.A.)
n-Butanol; konz. Salzsäure (mind. 32%); Acetön; Ethanol; 25% Ammoniak.

Reagenzien
Metallchloride z.A. von: Cobalt, Kupfer, Eisen(III), Mangan(II), Nickel und Zink;
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) von Merck.

Lösungen
PAN-Lösung: 100 mg PAN in 100 cm^3 Ethanol als Sprühreagenz;
Laufmittel I: *n*-Butanol/Salzsäure/Wasser (75 + 3 + 12);
Laufmittel II: Aceton/Salzsäure (79 + 1);
Metallsalz-Lösungen jeweils 0,1 mol/dm^3 (Lösungsvolumen 100 cm^3, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure ansäuern).

a) Papier-Chromatographie von Cobalt, Nickel und Kupfer[1]

Mit Hilfe einer Schablone schneidet man vier Streifen Chromatographie-Papier (ca. 15 mm breit, 18 cm lang, nach unten konisch zulaufend: Abb. 2) aus und markiert jeden Streifen 3 cm vom unteren Rand mit einem Bleistiftkreuz, das den Startpunkt festlegt. Etwa 5 mm vom unteren Rand des Streifens entfernt steckt man zur Beschwerung ein Glasstäbchen durch den Papierstreifen. Auf den markierten Stellen werden jeweils 5 μl der Metallsalz-Lösungen und einmal 3 x 2 μl aller Lösungen gemeinsam aufgetragen. Man läßt diese Streifen zunächst an der Luft trocknen. In vier Reagenzgläsern (25 x 200 mm) werden je 8 cm^3 des Laufmittelgemisches I pipettiert, die Papierstreifen dann in die Reagenzgläser eingehängt, indem das Glas mit einem Stopfen verschlossen wird. Das Einhängen der Streifen soll möglichst gleichzeitig erfolgen, damit die Laufzeiten sich bei den einzelnen Proben nicht wesentlich voneinander unterscheiden; außerdem ist darauf zu achten, daß die Papierstreifen nicht die Glaswand berühren. Nach einer Laufstrecke von etwa 10 cm werden die Streifen herausgenommen (Zeit notieren) und mit einem Fön oder im Trockenschrank getrocknet. Die anhaftende Salzsäure wird über Ammoniakdämpfen entfernt, dann erfolgt das Besprühen mit der PAN-Lösung.

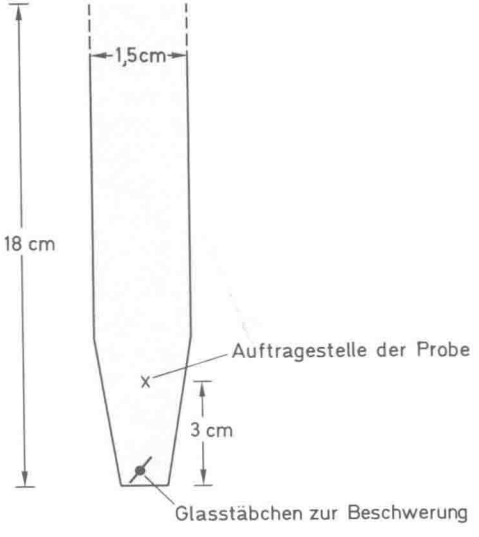


Abb. 2 Papierstreifen zur Papierstreifen-Chromatographie

b) Dünnschicht-Chromatographie von Cobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Eisen und Zink

Auf Folien der Größe 10 x 10 cm werden 1,5 cm vom unteren Rand entfernt mit Abstand von mindestens 1 cm vom rechten bzw. linken Rand und etwa 1,5 cm Zwischenraum je 5 µl der Metallsalz-Lösungen mit einer Kapillar-Dosierpipette (s. Tab. 1, S. 3) oder sonstigen Kapillaren aufgetragen. Jeweils zwei Folien können in der mit Papier bis auf die Rückwand ausgekleideten Kammer entwickelt werden (s. S. 3). Die Laufzeiten betragen etwa 60 bis 70 min für das Laufmittelgemisch aus *n*-Butanol/Salzsäure/Wasser: nach einer Strecke von 7 bis 8 cm kann die Entwicklung abgebrochen werden. Die Laufmittelfront wird nach Beendigung der Entwicklung mit Bleistift an den Rändern markiert, die Folien im Trockenschrank 10 bis 15 min bei 110 °C getrocknet. Der Rest an Salzsäure wird über einer konz. Ammoniak-Lösung entfernt, dann werden die Platten mit der PAN-Lösung besprüht und nochmals über Ammoniakdämpfe gehalten, um einen besseren Kontrast zwischen Reagenzuntergrund und Metallkomplexen zu bekommen.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt nach folgenden Gesichtspunkten:

- Bestimmung der *hRf*-Werte der einzelnen Kationen für jedes Schichtmaterial,
- Vergleich der *hRf*-Werte aus der Papier-Chromatographie mit denen an der Cellulose-Schicht,
- Messung der einzelnen Fleckendurchmesser,
- Farbbeschreibung nach dem Besprühen zur Identifizierung der Metalle,
- Auswahl des Schichtmaterials mit den besten Trennmöglichkeiten: An diesem Schichtmaterial werden die *hRf*-Werte mit dem Laufmittel II (Aceton/Salzsäure) bestimmt, Trennbarkeit der Kationen (s. S. 4) und Trennzeiten miteinander verglichen.

Diskussionspunkte

Nicht allein die Trennbarkeit, sondern auch die Analysenzeit ist bei der Auswahl des geeigneten Trennsystems ein wesentliches Kriterium. Die langen Trennzeiten in der Papier-Chromatographie lassen sich auf den dünnen homogenen Schichten der Folien oder auch Glasplatten verkürzen. Bei der Diskussion der Ergebnisse in Form der *hRf*-Werte sind die Eigenschaften der Schichtmaterialien mit zu berücksichtigen:

Kieselgel kann als Kationenaustauscher wirken. In salzsaurem Medium werden jedoch negativ geladene Chlorokomplexe gebildet, so daß diese Austauschwirkung bei höherer Salzsäure-Konzentration keine große Bedeutung gegenüber der Flüssig-flüssig-Verteilung haben dürfte, jedoch auch nicht völlig zu vernachlässigen ist (Einzelheiten s. *Seiler* 1962[2]).

Aluminiumoxid läßt sich durch Behandeln mit 2molarer Salzsäure in anionotropes Aluminiumoxid (s. Abb. 3) überführen und ist nun in der Lage, Anionen zu binden. Dieser Effekt dürfte auch bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel wie im Laufmittel I bedeutend sein.

Polyamid wird bei Verwendung von *n*-Butanol/Salzsäure-Gemischen mit nicht zu hoher Salzsäure-Konzentration stark hydratisiert: es entsteht eine wasserreiche stationäre Phase, Adsorptionseffekte z.B. für Metallchlorokomplexe sind jedoch auch möglich[3].

An **Celluloseschichten** bildet sich ein Verteilungssystem, für das wie in der Papier-Chromatographie die Gesetzmäßigkeiten der Flüssig-flüssig-Verteilung gelten, ohne daß andere Effekte bestimmend werden.

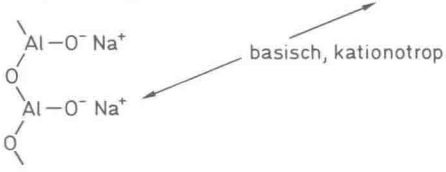
Einen Vergleich der *Rf*-Werte für 19 Elemente mit dem Gemisch *n*-Butanol/3molarer Salzsäure als mobiler Phase an Fertigschichten aus Cellulose-, Celluloseaustauscher- und Polyamid-Materialien haben *Prosperi* u. *Lederer* 1972[4] durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen die unterschiedlichen Trenneffekte, bei Anwendung der Ionenaustauschmaterialien spielen Verteilungs- und Ionenaustauschvorgänge eine Rolle. Das Verhalten der anorganischen Ionen an Polyamid wird mit dem an acetylierter Cellulose verglichen.

Bildung von aktivem $Al_2O_3 \cdot aq$: (schematisch)

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightleftharpoons Na^+ [Al(OH)_4]^-$$

intramolekulare Wasserabspaltung (summarisch):

$$Na^+ [Al(OH)_4]^- - H_2O \rightleftharpoons Na^+ [AlO_2]^-$$



Umstimmen mit HCl :

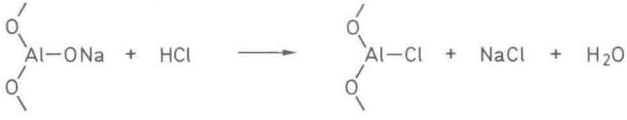


Abb. 3 Umwandlung von basischem, kationotropen Aluminiumoxid in saures, anionotropes Aluminiumoxid

Versuch 2: Verteilungs-Chromatographie der Anionen Chlorid, Chlorit, Chlorat und Perchlorat

Aufgaben

In diesem Versuch wird mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran, *iso*-Propanol und Ammoniak (in der Reihenfolge mit steigender Lösungsmittelstärke) das Verhalten anorganischer Cl-haltiger Anionen mit dem Ziel untersucht, die Trennbarkeit dieser Anionen im vorgegebenen System der mobilen Phase sowohl an Kieselgel als auch an Cellulose und Polyamid zu überprüfen und Unterschiede im chromatographischen Verhalten der Anionen und auch der Kationen an den verschiedenen Trennmaterialien festzustellen.

Durchführung

Materialien
Fertigfolien der Fa. Macherey + Nagel:
SIL N-HR, Cel und POLYAMID-11 (s. auch Versuch 1), Format 10 x 10 cm,
DC-Kammern 20 x 10 cm, 50 cm^3-Meßzylinder, 2 μl-Kapillaren.

Lösungsmittel: (Reinheitsgrad *zur Analyse*)
iso-Propanol, Tetrahydrofuran, 25% Ammoniak, Ethanol.

Reagenzien
Natriumchlorid, -chlorit, -chlorat, -perchlorat (z.A.), Methylrot.

Lösungen
Methylrot-Lösung: 100 mg Methylrot in 100 cm^3 50%igem wäßrigen Ethanol (als Sprühreagenz-Lösung),
Laufmittel: *iso*-Propanol/Tetrahydrofuran/Ammoniak (50 + 30 + 20),
Salzlösungen: je 0,5 mol/dm^3 der einzelnen Salze (Lösungsvolumen je 100 cm^3) in dest. Wasser.

2 µl der Salzlösungen werden in der gleichen Weise wie in Versuch 1 auf die verschiedenen DC-Folien aufgetragen und für 60 bis 90 min mit dem o.g. Laufmittel entwickelt. Nach dem Trocknen der Schichten bei Raumtemperatur besprüht man mit der Methylrot-Lösung. Die gesamte Fläche der DC-Folien erscheint zunächst durch den noch vorhandenen Ammoniak gelb. 10 bis 15 min werden die Folien dann im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet, wonach in der Nähe des Starts gelbe (Kationen) und für die Anionen rote Flecken auftreten, die aber nur kurze Zeit erhalten bleiben und daher sofort durch Umpunkten mit einem Bleistift gekennzeichnet werden müssen. Die Auswertung erfolgt über die *hRf*-Werte. Es soll entschieden werden, welches Trennmaterial die günstigsten Trenneffekte für diese Gruppe von Anionen zeigt.

Diskussionspunkte[6,7]

Die Alkali-Ionen der Ausgangslösungen werden umso mehr in der Nähe der Startlinie festgehalten, je mehr Ionenaustauscheffekte vom Schichtmaterial her auftreten können, und sie erscheinen infolge der Indikatorreaktion des Methylrots durch das Natriumhydroxid als gelbe Flecken. Die im Laufmittel gebildeten Ammoniumsalze der Anionen wandern auf der Schicht. Nachdem das ungebundene Ammoniak von der Schicht nach der chromatographischen Trennung verflüchtigt ist, bewirkt die Hydrolyse dieser Ammoniumsalze den Indikatorumschlag nach Rot. Die Ionenaustauscheffekte in bezug auf die Natrium-Ionen werden besonders im Vergleich der *Rf*-Werte für die verschiedenen Materialien deutlich.

1.1.2 Ionenaustausch von Kationen und Anionen

Cellulose-Ionenaustauschmaterialien auf Dünnschichtplatten werden zur Trennung organischer Substanzen häufig in der biochemischen Analytik eingesetzt. Ausgangsmaterial für die Herstellung sind Alkali-Cellulosen, die mit verschiedenen Reagenzien zur Bildung austauschfähiger Gruppen umgesetzt werden (s. Tab. 2). Diese Ionenaustauscher lassen sich für spezielle Trennprobleme auch in der anorganischen Analytik einsetzen. Sie erweitern die Möglichkeiten der Verteilungs-Chromatographie anorganischer Ionen an Cellulose infolge der zusätzlichen oft die Trennung begünstigenden Ionenaustauscheffekte. Beide Mechanismen können wirksam werden, wenn eine mobile Phase Metall-Ionen in kationischer und in anionischer Form (z.B. als Chlorokomplex) enthält. Ausführliche Angaben zur Herstellung dieser Materialien, die im Handel auf Fertigplatten erhältlich sind, gibt z.B. die Monographie von *Kirchner* 1978[8].

Weitere Austauschmaterialien sind in Tab. 3 zusammengestellt: Außer anorganischen Substanzen, die Ionen austauschen können, finden auch organische polymere Materialien auf der Basis des Polystyrols für die Trennung anorganischer Ionen Verwendung. Die analytische Bedeutung der DC-Verfahren ist aber erheblich geringer als die der säulen-chromatographischen Verfahren, die zu Trennungen und Anreicherungen in der Spurenanalyse eingesetzt werden.

Die folgenden Versuche stellen sowohl einige Cellulose-Austauscher als auch ein Polymermaterial zur Trennung von Kationen und Anionen vor.

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com