

Chromatografické rozdeľovanie Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Fe^{III} a Ni^{II}

V. KOPRDA, M. FOJTÍK

*Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania,
Bratislava*

Vypracovala sa metodika rozdeľovania zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni pomocou chromatografie na papieri dvojnásobným vyvíjaním za použitia v jednom smere rozpúšťadlového systému pyridín—voda (60 : 40) a v opačnom smere systému acetón — 7 N-HCl (90 : 10) na jednom pruhu papiera.

Chromatografia na papieri napriek tradičnému použitiu v analytickej organickej chémii je veľmi výhodnou metódou aj na rozdeľovanie anorganických iónov a získava stále širšie použitie pri vypracovávaní separačných postupov. B. Kakáč [1] v knihe I. M. Haisa a K. Macka uvádza rad autorov, ktorí sa zaoberali chromatografickým rozdeľovaním anorganických iónov. Pri vhodnom výbere mobilnej fázy možno rozdeliť Cr, Mn, Co a Fe [2—4] alebo zmes Ni, Mn, Co a Fe [2, 4, 5—10], alebo zmes Ni a Cr [4]. Avšak rozdelenie zložitej zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni jedným separačným postupom je obťažné. Pri použití rozpúšťadlových systémov, vhodných na rozdeľovanie Cr, Mn, Co a Fe, nie je rozdelenie Cr a Ni dokonalé, pretože majú v danom rozpúšťadlovom systéme veľmi blízke hodnoty R_F . Ani chromatografická technika „na pretečenie“ nevedie k žadanému výsledku, pretože chróm tvorí difúzny „chvost“ G. D. Jelisejevová [4] rozdeľovala takúto zložitú zmes pomocou dvojrozsmernej chromatografie: v prvom smere acetón—5 % vody—8 % koncentrovanej HCl, v druhom smere pyridín—voda (60 : 40). Keďže bežné rádiometrické meracie zariadenia sú uspokojené na meranie pruhov chromatografického papiera, bolo by použitie dvojrozsmernej chromatografie vysoko časovo náročné. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli uskutočniť modifikáciu tejto metódy použitím dvoch rozličných rozpúšťadlových systémov pôsobiacich po sebe, avšak v opačných smeroch na jednom pruhu papiera.

Experimentálna časť

Prístroje a chemikálie

Chromatografický papier Whatman 1.

Roztoky rádionuklidov v 0,1 N-HCl bez nosičov o aktivitách: ^{51}Cr 1,7 $\mu\text{Ci/ml}$, ^{54}Mn 0,85 $\mu\text{Ci/ml}$, ^{60}Co 0,90 $\mu\text{Ci/ml}$ a ^{59}Fe 1,20 $\mu\text{Ci/ml}$.

Roztoky nosičov Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} a Ni^{2+} v 1 N-HCl o koncentrácii kovov 5 mg/ml. Acetón, redistilovaný pyridín, 7 N kyselina chlorovodíková, 25 % roztok amoniaku. 0,5 % roztok 8-hydroxychinolínu v 60 % etylalkohole.

1 % roztok dimetylglyoximu v etylalkohole.

Zdroj ultrafialového svetla (ortuťová výbojka).

Chromatografická vaňa podľa K. Macka.

Meracie zariadenie Fy Friesek-Hoepfner FH-452 a FH-49.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a.

Pracovný postup

Používali sme vzostupné usporiadanie s prestrihanými papiermi, čím bolo umožnené súbežne robiť niekoľko operácií. Vzorky v množstvách 0,001–0,010 ml sme nanášali na štart pomocou mikropipety. Najprv sme chromatogramy vyvíjali zmesou pyridín–voda (60 : 40) do vzdialenosti 15–20 cm. Štart bol vo všetkých prípadoch vzdialený od hladiny rozpúšťadlového systému asi 5 cm. Chromatogramy sme asi 20 minút sušili pri 80 °C a za účelom úplného odstránenia pyridínu z papiera niekoľkokrát nastriekali 25 % roztokom amoniaku. Chromatografickú vaňu sme vymyli niekoľkokrát vodou a 1 % roztokom amoniaku. Úplné odstránenie pyridínu z chromatogramu i z chromatografickej vane je nevyhnutné. Pokiaľ nie je k dispozícii viacej než jedna komora a treba v komore sriedať rozpúšťadlové systémy, je potrebné dôkladne odstrániť aj pyridín adsorbovaný na stene, pretože už i jeho stopy nepriaznivo ovplyvňujú rozdelenie pri použití druhého rozpúšťadlového systému. Po vysušení sme chromatogramy vyvíjali v opačnom smere zmesou acetón–7 N-HCl (90 : 10). Po vyvíjaní na potrebnú dĺžku sme chromatogramy vysušili, postriekali roztokom 8-hydroxychinolínu a roztokom dimetyl glyoximu a vystavili parám amoniaku. Škvŕny prislúchajúce oxinátom Cr, Mn, Co a Fe sme pozorovali pod ultrafialovou lampou. Pri práci s rádioaktívnymi nuklidmi sme sa museli obmedziť na použitie rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe , pretože nijaký rádionuklid niklu sme nemali k dispozícii. Aktívne chromatogramy sme vyhodnocovali na meracom zariadení „Radiopapierchromatograph“ FH-452 v spojení s FH-49.

Výsledky a diskusia

Podstatne rozdielne chovanie Cr a Ni v rozpúšťadlových systémoch pyridín–voda (60 : 40) a acetón–7 N-HCl (90 : 10) umožňuje rozdelenie zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni kombinovaným použitím obidvoch rozpúšťadlových systémov. Prvé vyvíjanie sme uskutočnili systémom pyridín–voda, ktorým sme dosiahli rozdelenie kovov do dvoch skupín. Pri nasledujúcom vyvíjaní systémom acetón–7 N-HCl v opačnom smere nastáva postupné rozdeľovanie obidvoch skupín na jednotlivé zložky.

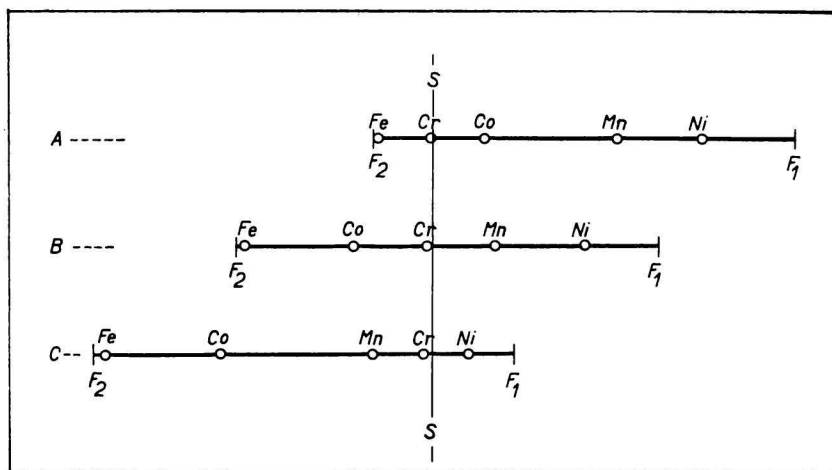
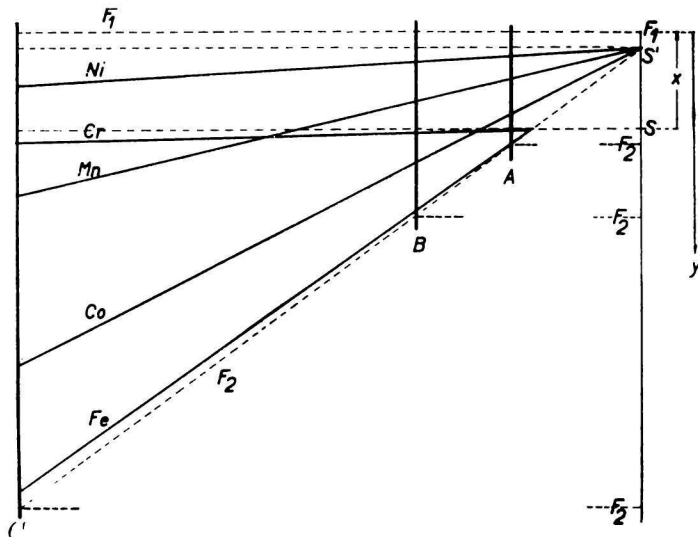
Hodnoty R_F jednotlivých kovov v použitých rozpúšťadlových systémoch sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Rozpúšťadlový systém	R_F				Ni
	Cr	Mn	Co	Fe	
pyridín–voda (60 : 40)	0,00	0,82	0,82	0,00	0,82
acetón–7 N-HCl (90 : 10)	0,03	0,32	0,69	0,96	0,08

Na obr. 1 je schematicky znázornený postup rozdelenia zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni po vyvíjaní v jednom smere rozpúšťadlovým systémom pyridín—voda a v opačnom smere systémom acetón—7 N-HCl. Čelo pyridínovej fázy je označené F_1 a pôvodný štart S. Železo a chróm v tejto fáze ostávajú na štarte, kým kobalt, mangán a nikel postupujú s R_F 0,82. Poloha, v ktorej sa nachádzajú Mn, Co a Ni po ukončení vyvíjania, je označená S' a je zároveň štartom pre uvedené prvky pri vyvíjaní druhým rozpúšťadlovým systémom v opačnom smere. Pri vyvíjaní rozpúšťadlovým systémom acetón—7 N-HCl v opačnom

Obr. 1. Schematický postup rozdelenia zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni pri vyvíjaní v jednom smere rozpúšťadlovým systémom pyridín—voda (60 40) a v opačnom smere systémom acetón—7 N-HCl (90 10).



Obr. 2. Optimálne vzájomné usporiadania pri troch možných spôsoboch rozdelenia po prevedení do rovnakej mierky.

smere postupujú Mn, Co a Ni podľa hodnôt R_F , uvedených vyššie. Keď čelo acetónovej fázy F_2 dospeje k pôvodnému štartu S, na ktorom ostali Cr a Fe, začne prebiehať i rozdelyovanie Cr a Fe. Pri ďalšom postupe čela F_2 za štart S sú možné tri optimálne vzájomné usporiadania všetkých piatich prvkov, pri ktorých je rozdelenie najvýhodnejšie. Podmienky tohto rozdelenia vyžadujú, aby medzi chrómom a prilahlými škvrnami pri danej celkovej dĺžke chromatogramu boli maximálne vzdialenosti. Tieto prípady, označené na obr. 1 *A, B, C*, po prevedení do rovnakej mierky (obr. 2) ukazujú tri možné spôsoby najvýhodnejšieho rozdelenia a umožňujú určenie hodnôt konečných R_F (počítaných od F_1 po F_2), uvedených v tab. 2.

Tabuľka 2

Rozdelenie podľa	Konečné hodnoty R_F				
	Ni	Mn	Co	Cr	Fe
<i>A</i>	0,21	0,42	0,74	0,86	0,98
<i>B</i>	0,16	0,38	0,72	0,54	0,98
<i>C</i>	0,10	0,33	0,69	0,21	0,97

Optimálne podmienky pre tri možné prípady rozdelenia uvedenej zmesi sa zistili výpočtom. Pretože chróm sa rozmýva v smere pohybu acetónovej fázy, mangán, kobalt a nikel tvoria symetrické škvrny a železo úzku zónu, bolo potrebné zistiť vplyv týchto faktorov na najvýhodnejšie rozdelenie. Ukázalo sa, že pre chromatogramy do celkovej dĺžky 40 cm je tento vplyv zanedbateľný.

Najvýhodnejšie rozdelenie, ako vidieť v tab. 2, je podľa schémy *B* (obr. 1 a 2), pre ktorú platí:

$$y = 1,86 x,$$

kde x = vzdialenosť čela F_1 od štartu S (vyvíjanie pyridínovou fázou),

y = vzdialenosť od F_1 po F_2 (vyvíjanie acetónovou fázou).

Vhodná hodnota vyvíjacej dráhy pre pyridínovú fázu pre tento prípad leží v rozmedzí 11—21 cm. Dolná hranica je určovaná požiadavkou rozlíšiteľnosti prilahlých škvín a horná celkovou dĺžkou chromatogramu.

Pre menej výhodné prípady rozdelenia, ktoré sú opísané rovnicami:

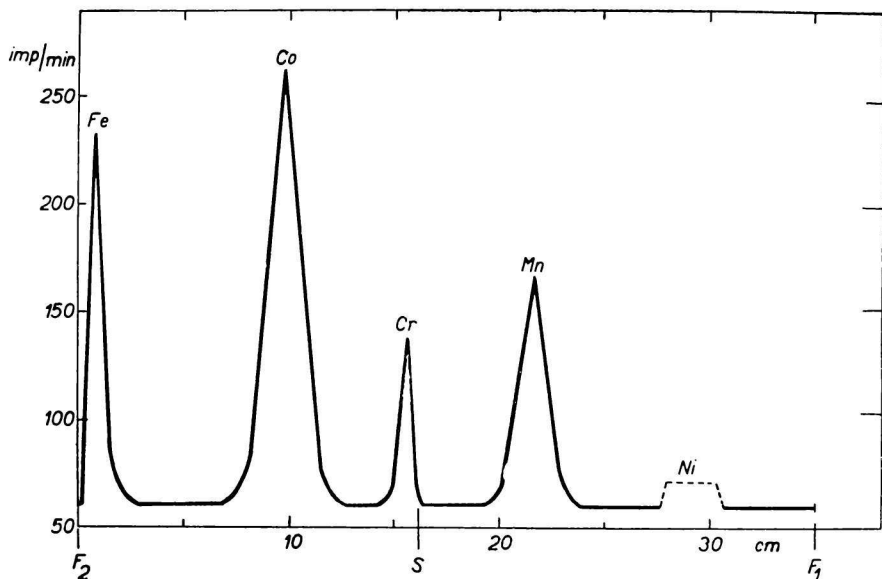
$$y = 1,16 x \text{ (A),}$$

$$y = 5,15 x \text{ (C),}$$

ležia vhodné hodnoty x v rozmedzí 26—34 cm, resp. 6—8 cm.

Orientačné pokusy sa robili s neaktívnymi nosičmi. Vypracovaná metodika

a jej reprodukovateľnosť sa overili použitím beznosičových množstiev rádio-nuklidov príslušných prvkov. Rozdelenie beznosičových množstiev rádio-nuklidov Cr, Mn, Co a Fe za prítomnosti $5\text{ }\mu\text{g}$ neaktívneho niklu je znázornené na obr. 3. Množstvá neaktívnych nosičov v rozmedzí do $50\text{ }\mu\text{g}$ neovplyvňovali rozdelenie a maximálne odchýlky hodnôt R_F neboli väčšie než 0,03.



Obr. Rozdelenie ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn a Ni^{II} podľa schémy B.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že rozdelenie zmesi Cr, Mn, Co, Fe a Ni uvedeným postupom je plne vyhovujúce a že tento postup je pre rádiometrické vyhodnotenie výhodnejší než použitie dvojrozsmernej chromatografie. Princípálne možno uvedený postup aplikovať i na rozdeľovanie iných zmesí. Touto modifikáciou je možné rozdeľovať a kvantitatívne stanoviť rádionuklidy už v množstvách rádovo 1 nCi planimetrickým vyhodnotením rádiometrických záznamov [3]. Po predchádzajúcej úprave vzorky možno tento postup použiť i na stanovenie uvedených rádionuklidov v biologických materiáloch [11].

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Fe^{III} И Ni^{II}

В. Копрда, М. Фойтик

Исследовательский институт гигиены труда и профессиональных заболеваний,
Братислава

Была разработана методика, которая позволяет разделить радиоактивных изотопов Cr, Mn, Co, Fe и Ni методом бумажной хроматографии, используя в стречное проявление

одной полоски бумаги при помощи двух подвижных фаз. Подвижной фазой для проявления в первом направлении служила система пиридин—вода (60 : 40). После удаления пиридина с бумаги было проведено проявление полоски в противоположном направлении системой ацетон—7 N-HCl (90 : 10). Оптимальные расстояния хроматографических пятен определялись при заданной общей длине хроматограмм расчетным путём для трех возможных конфигураций элементов. Методика и её воспроизводимость были проверены также разделением следовых количеств радиоактивных изотопов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{59}Fe и Ni^{II} . Методика является подходящей для разделения и количественного определения радиоактивных изотопов приведенных металлов, свободных от носителей, или в случае применения носителя. Преимуществом предлагаемого способа является разделение Cr, Mn, Co, Fe и Ni с использованием одной полоски бумаги; что удобно для радиометрической обработки хроматограмм.

Preložil D. Chorvát

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Fe^{III} AND Ni^{II}

V. Koprda, M. Fojtík

Research Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,
Bratislava

A paper chromatographic separation of Cr, Mn, Co, Fe and Ni using a double run development in two solvent systems was developed. One strip of paper was developed with solvent system pyridine—water (60 : 40) and after complete pyridine removal in the opposite direction with acetone—7 N-HCl (90 : 10). Optimal distances of chromatographic spots for three possible configurations were computed for given total length of run. The validity of the method was proved by separation of radioisotopes ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{59}Fe and Ni^{II} , and it was found suitable for separation and quantitative determination of these radioisotopes with carriers or carrier-free respectively. The advantage of the presented procedure is in the separation of Cr, Mn, Co, Fe, and Ni on one paper strip suitable for radiometric evaluation.

Preložil M. Fojtík

LITERATÚRA

1. Kakáč B. v knihe *Papírová chromatografie* (red. I. M. Hais a K. Macek), 686. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
2. Shibata M., *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **B 1953**, 73.
3. Fojtík M., Koprda V., *Chem. zvesti* **20**, 180 (1966).
4. Jelisejeva G. D., *Trudy Komissii po analitičeskoj chimii* **6**, 439 (1955).
5. Lederer M., Moscatelli V., Padiglione G., *J. Chromatography* **10**, 82 (1963).
6. Kember N. F., Farmer A., *J. Chromatography* **10**, 106 (1963).
7. Shukla S. K., *J. Chromatography* **11**, 93 (1963).
8. Gross D., *J. Chromatography* **10**, 221 (1963).
9. Lederer M., Moscatelli V., *J. Chromatography* **13**, 194 (1964).
10. Testa C., *J. Chromatography* **5**, 236 (1961).
11. Koprda V., Fojtík M., Neuverejnené výsledky.

Do redakcie došlo 1. 4. 1966

Adresa autorov:

Inž. Vasil Koprda, inž. Marián Fojtík, Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava, Dukelská 20.