

# Sorption von Metallionen an chelatbildenden Zelluloseaustauschern

Z. PIKULÍKOVÁ und A. MUCHOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
der Komenský-Universität, CS-832 32 Bratislava*

Eingegangen am 24. Januar 1986

Es wurden die Kapazitäten von chelatbildenden Ionenaustauschern auf Zellulosebasis OSTSORB OXIN, OSTSORB DETA und OSTSORB DTTA für Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Mg(II) und Ca(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert der wäßrigen Phase bestimmt. Von den studierten Ionenaustauschern weist OSTSORB DTTA verhältnismäßig hohe, OSTSORB OXIN mittlere Kapazitätswerte auf, OSTSORB DETA bindet im untersuchten pH-Bereich praktisch nur Cu(II). Die in Abhängigkeit vom pH-Wert abgestuften Kapazitätswerte für die studierten Ionen stehen mit der Stabilität der entstehenden Chelate im Zusammenhang.

Die Ergebnisse wurden für die Ausarbeitung einiger Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallionen aus Lösungen einfacher anorganischer und organischer pharmazeutischer Präparate benutzt.

The capacities of chelateforming ion exchangers on the basis of cellulose OSTSORB OXIN, OSTSORB DETA, and OSTSORB DTTA have been determined for Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Mg(II), and Ca(II) in dependence on the pH value of the aqueous phase. Of the studied ion exchangers OSTSORB DTTA exhibits rather high, OSTSORB OXIN medium capacity values, and OSTSORB DETA binds practically only Cu(II) in the investigated pH range. The capacity values for the studied ions graded in dependence on pH are connected with the stability of the forming chelates.

The results were used for elaborating of several procedures for the separation of heavy metal ions from the solutions of simple inorganic and organic pharmaceutical preparations.

Проведено определение емкостей следующих хелатирующих ионообменников на основе целлюлозы: OSTSORB OXIN, OSTSORB DETA и OSTSORB DTTA по отношению к ионам Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Mg(II) и Ca(II) в зависимости от pH водной фазы. Из числа изучаемых ионообменников были найдены у OSTSORB DTTA относительно высокие, у OSTSORB OXIN средне высокие величины емкости, а OSTSORB DETA в изучаемой области pH связывает практически лишь Cu(II). Значения емкостей по перечисленным ионам, поставленные в зависимость от pH, взаимосвязаны со стабильностью образующихся хелатов.

Полученные результаты были использованы при разработке нескольких методов разделения ионов тяжелых металлов в растворах простых неорганических и органических фармацевтических препаратов.

Chelatbildende Ionenaustauscher wurden in den letzten dreißig Jahren in mehreren Gebieten der analytischen Chemie benutzt. Sie gelangten entweder direkt bei quantitativen analytischen Methoden zur Anwendung oder sie bereiteten andere Analysengänge vor durch Anreicherung bzw. Entfernung von Schwermetall- und Erdalkalispuren aus Wasser, Salzlösungen und Komplexbildnerlösungen [1—5]. Die extrem quantitative Abtrennung dieser Metallspuren hat aber nicht nur für deren Bestimmung eine weitreichende Perspektive, sondern bietet auch breite Möglichkeiten für die Herstellung extrem reiner anorganischer und organischer Substanzen [6, 7].

Als Ankergruppen wurden die unterschiedlichsten chelatbildenden Reagenzien geprüft. Als besonders geeignet erweisen sich Ionenaustauscher mit verankerten Polyaminopolyessigsäure-Gruppen, mit deren Hilfe viele praktische Probleme gelöst werden, für die konventionelle Ionenaustauscher ungeeignet sind [8]. Ganz allgemein ist aber die Spezifität der chelatbildenden Ionenaustauscher gegenüber Metallionen geringer als jene des monomeren Chelatbildners [8]. Grund dafür sind physikalische Eigenschaften des Skeletts, sphärische Behinderungen durch die Struktur des Makromoleküls des Ionenaustauschers.

Im Gegensatz zur großen praktischen Bedeutung der chelatbildenden Ionenaustauscher ist die theoretische Behandlung der den Ionenaustausch bestimmenden Komplexbildungsgleichgewichte sehr schwierig. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die meisten für den praktischen Gebrauch hergestellten Ionenaustauscher keinen monofunktionellen Charakter haben, sondern neben der angegebenen Ankergruppe noch eine ganze Reihe von anderen chelatbildenden Gruppen aufweisen. Trotz dieses Mangels an theoretischer Grundlagenforschung über Ionenaustausch an chelatbildenden Sorbentien ist deren praktische Bedeutung jedoch unbestritten.

Zur Zeit wird eine Reihe von chelatbildenden Ionenaustauschern tschechoslowakischer Herkunft in den Handel gebracht [9—11]. Eine Gruppe bilden Derivate der sphärischen Zellulose, die durch den Spolek pro chemickou a hutní výrobu, n. p., Ústí/Elbe unter der Bezeichnung OSTSORB hergestellt werden. Diese chelatbildenden Ionenaustauscher weisen aufgrund ihrer stark porösen Struktur und ausgeprägten hydrophilen Eigenschaften eine sehr hohe Austauschgeschwindigkeit auf. Damit beseitigen sie einen Nachteil der bisher meist hergestellten Chelat-Harze, deren Anwendbarkeit deutlich eingeschränkt war.

Aus der größeren Zahl der bisher angebotenen chelatbildenden Ionenaustauscher OSTSORB wählten wir für ein Studium der Kapazität dieser Materialien gegenüber einer Reihe von Metallionen folgende Ionenaustauscher: OSTSORB OXIN mit 8-Hydroxychinolin-Gruppen, OSTSORB DETA mit Diäthylentria-

mingruppen und OSTSORB DTTA mit Diäthylentriamintetraessigsäure-Gruppen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen benutzten wir bei der Ausarbeitung der experimentellen Bedingungen für die Abtrennung von Metallionen aus Lösungen einfacher anorganischer und organischer pharmazeutischer Präparate.

## Experimenteller Teil

### *Chemikalien, Lösungen und Geräte*

Die chelatbildenden Ionenaustauscher OSTSORB OXIN, OSTSORB DETA und OSTSORB DTTA wurden uns von Spolek pro chemickou a hutní výrobu, n. p., Ústí/Elbe als Proben zur Verfügung gestellt. Der Mindestgehalt an aktiven Gruppen wurde vom Hersteller wie folgt angegeben [9]:

$m_s$  (OSTSORB OXIN) = 0,20 mmol/g,

$m_s$  (OSTSORB DETA) = 1,00 mmol/g,

$m_s$  (OSTSORB DTTA) = 0,85 mmol/g.

Die Herstellung der für die Kapazitätsbestimmungen benutzten Stammlösungen der Nitrate von Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Mg(II) und Ca(II) ( $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ), sowie die benutzten Geräte wurden in einer früheren Arbeit beschrieben [12].

Die für die Herstellung der Modellgemische benutzten Chemikalien ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , Weinsäure und Milchsäure) sowie alle übrigen in der Arbeit benutzten Chemikalien entsprachen den Anforderungen des ČsL 3 [13].

### *Kapazitätsbestimmung*

#### *Bereitung der Austauschersäule*

Die Suspension des Austauschers in einer Lösung von  $\text{HCl}$  ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) wurde 24 h stehengelassen. Nach Dekantation mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis zur negativen Reaktion auf  $\text{Cl}^-$  wurde der Ionenaustauscher durch Ausdrücken zwischen Filtrierpapier vom überflüssigen Wasser befreit. Dem feuchten Ionenaustauscher wurden drei Einwaagen zwecks Bestimmung des Trockenanteils entnommen (die genauen Einwaagen wurden an der Luft bei Labortemperatur bis zur konstanten Masse getrocknet), und aus einer genauen Einwaage von ca. 2 g wurde die Säule bereitet (Kolonnenlänge = 200 mm, Durchmesser = 7 mm).

#### *Herstellung der Metallionenlösungen*

Die flüssigen Phasen mit einer Endkonzentration der Metallionen von  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  wurden aus den Stammlösungen der entsprechenden Nitrate hergestellt. Den Lösungen wurden geeignete Pufferlösungen zugegeben [12], ihre Endkonzentration betrug  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dann wurden die Lösungen unter potentiometrischer Kontrolle mit  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{HNO}_3$  auf den gewünschten pH-Wert eingestellt.

### *Bestimmung der Kapazität*

200 cm<sup>3</sup> der flüssigen Phase wurden mit einer Geschwindigkeit von 1,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> durch die Austauschersäule geschickt. Die sorbierten Metallionen wurden mit HCl ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) vom Ionenaustauscher abgelöst und im Eluat mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt.

Aus der ermittelten Metallionenmenge wurde die Gesamtkapazität des Ionenaustauschers errechnet, die in mmol pro 1 g des trockenen Austauschers ausgedrückt wird.

### *Abtrennung von Schwermetallionen aus Modellgemischen*

Die Trennsäule wurde in gleicher Weise wie bei den Kapazitätsbestimmungen hergestellt. Eine Einwaage von 2 g des feuchten Ionenaustauschers entspricht ca. 0,5 g des lufttrockenen Austauschers. Vor der eigentlichen Analyse wurde durch die Säule eine Pufferlösung mit einem pH-Wert der nachfolgenden Modelllösung geschickt.

Nach dem Durchlaufen der Modellgemische mit einer Geschwindigkeit von 1,5 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> wurde das Effluent auf sein Gehalt an abgetrennten Metallionen geprüft. Nach gründlichem Nachwaschen mit Wasser wurde das sorbierte Schwermetallion wiederum mit HCl eluiert und sein Gehalt im Eluat mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt.

### *An OSTSORB DETA und OSTSORB DTTA getrennte Modellgemische*

Zur Analyse wurden 500 cm<sup>3</sup> (bei Milch- und Weinsäure 1000 cm<sup>3</sup>) der Modelllösung hergestellt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 zusammen mit den Ergebnissen angegeben.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Bei neuen in den Handel gekommenen Ionenaustauschern ist vor ihrer Einführung in die Praxis die Prüfung der Selektivität besonders wichtig. Es wird dabei von den allgemeinen Kenntnissen über den Ablauf von komplexbildenden Reaktionen ausgegangen, bei denen dem pH-Wert eine besondere Bedeutung zukommt.

Zwecks Charakterisierung der neuen chelatbildenden Ionenaustauscher OSTSORB OXIN, OSTSORB DETA und OSTSORB DTTA richteten wir daher unser Interesse auf deren Kapazitätsverhalten gegenüber einer Reihe von Schwermetall- und Erdalkalimetallionen, bei deren Auswahl wir eine unterschiedlich abgestufte Komplexbildungstendenz berücksichtigten. Anhand dieser Testionen wollten wir die grundlegende Beziehung zwischen Stabilitätskonstante und pH-abhängiges Kapazitätsverhalten studieren.

Die Ergebnisse dieser Kapazitätsbestimmungen sind für OSTSORB OXIN und OSTSORB DTTA in den Abbildungen 1 bzw. 2 veranschaulicht. Der studierte pH-Bereich wurde durch Hydrolyse der Schwermetallionen in den benutzten Konzentrationen ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) eingeschränkt; die Kapazität für Fe(III) konnte unter diesen Bedingungen nur bei pH ~ 2 ermittelt werden, die Kapazität

Tabelle 1

Abtrennung von Beimischungen an Schwermetallionen aus Lösungen pharmazeutischer Präparate auf chelatbildenden Zelluloseionenaustauschern

Ionenaustauscher	Präparat (c. mol dm <sup>-3</sup> )	Beimischung des Metalls (c. mol dm <sup>-3</sup> )	pH der Sorption	Ausbeute des Metalls %
OSTSORB DETA	NaCl (1 · 10 <sup>-1</sup> )	Cu(II) (2 · 10 <sup>-5</sup> )	4.20	98.0
	ZnSO <sub>4</sub> (4 · 10 <sup>-3</sup> )	Cu(II) (2 · 10 <sup>-5</sup> )	4.75	101.0
	Milchsäure (1 · 10 <sup>-3</sup> )	Cu(II) (5 · 10 <sup>-6</sup> )	5.20	100.5
OSTSORB DTTA	NaNO <sub>3</sub> (1 · 10 <sup>-1</sup> )	Cu(II) (2 · 10 <sup>-5</sup> )	4.20	100.0
		Ni(II) (2 · 10 <sup>-5</sup> )		98.0
	ZnSO <sub>4</sub> (2 · 10 <sup>-3</sup> )	Cu(II) (2 · 10 <sup>-5</sup> )	1.95	100.0
		Fe(III) (2 · 10 <sup>-5</sup> )		86.0
	Weinsäure (1 · 10 <sup>-3</sup> )	Ni(II) (5 · 10 <sup>-6</sup> )	5.30	99.0

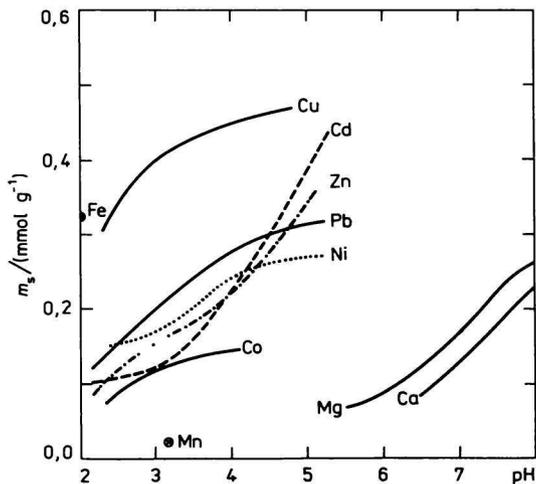


Abb. 1. Kapazitäten des Ionenaustauschers OSTSORB OXIN für Kationen in Abhängigkeit vom pH.

für Mn(II) bis  $\text{pH} \sim 3$ . Für Co(II) wurde die Kapazität nur im sauren Bereich bis  $\text{pH} = 4$  festgestellt, um Oxidationsvorgängen und Fällungsreaktionen auszuweichen. Dagegen ließ sich bei den Erdalkalimetallionen Ca(II) und Mg(II) die Sorption bis zu Werten von  $\text{pH} = 8,5$  verfolgen. Um einer Änderung der Aziditätsverhältnisse in der Ionenaustauschersäule als Folge der Komplexbildung vorzubeugen, wurden den Kationen enthaltenden flüssigen Phasen Puffersysteme zugesetzt.

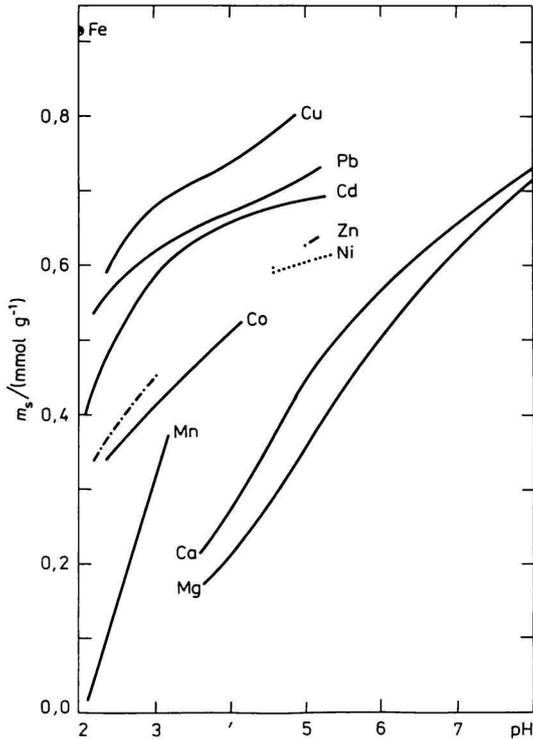


Abb. 2. Kapazitäten des Ionenaustauschers OSTSORB DTTA für Kationen in Abhängigkeit vom pH.

Die Selektivitätsfolge der Ionenaustauscher für die geprüften Schwermetall- und Erdalkalimetallionen entspricht dem allgemeinen Trend dieser Ionen zur Komplexbildung. Fe(III) und Cu(II) haben ein starkes Komplexbildungsvermögen und weisen daher schon bei niedrigen pH-Werten hohe Kapazitätswerte auf. Der im Vergleich mit Cu(II) wesentlich höhere Wert für Fe(III) ist eventuell darauf zurückzuführen, daß neben Komplexbildung des Fe(III) noch eine hydrolytische Adsorption an der Austauscheroberfläche stattfindet. Dieser Nebeneffekt wurde auch von anderen Autoren beobachtet, die sich eingehender mit diesem Problem an Zelluloseaustauschern mit chelatbildenden Ankergruppen beschäftigten [4].

Cu(II) wird wegen seiner ausgeprägten Komplexbildungseigenschaften oft zur Bestimmung der Totalkapazität von chelatbildenden Ionenaustauschern benutzt [8]. Die Erdalkalimetallionen Ca(II) und Mg(II) erreichen entsprechend ihrem deutlich schwächeren Komplexbildungsvermögen ihre maximale Kapazität erst aus alkalischem Medium. Zwischen diesen Extremen bewegen sich die Kapazitätswerte für Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) und Co(II), also Ionen mit mittlerer Komplexbildungstendenz.

Der Kurvenverlauf auf den Abbildungen 1 und 2 gibt eindeutig den engen Zusammenhang zwischen den Stabilitätskonstanten der am Ionenaustauscher gebildeten Komplexe und dem pH-Wert wieder. Das qualitative Bild des Kurvenverlaufs ist bei OSTSORB OXIN als auch OSTSORB DTTA sehr ähnlich. Allerdings liegen die Kapazitätswerte für OSTSORB DTTA wesentlich höher. Dagegen weist ein weiterer von uns geprüfter Ionenaustauscher dieser Serie und zwar OSTSORB DETA nur für Cu(II) und in ganz geringem Maße für Ni(II) in dem von uns geprüften pH-Bereich meßbare Kapazitätswerte auf (Cu(II) pH = 4,70—0,18 mmol/g; Ni(II) pH = 5,2—0,03 mmol/g). Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Angaben der Herstellerfirma, die eine minimale Konzentration an funktionellen Gruppen von 1,0 mmol/g und eine hohe Selektivität des Austauschers für Schwermetalle allgemein und Cu(II) und Co(II) im besonderen angegeben hat [9].

Ausgehend von diesen Ergebnissen ergeben sich breite Anwendungsmöglichkeiten für die studierten Ionenaustauscher. Wir untersuchten in einführenden Arbeiten zunächst ihre Eignung bei der Abtrennung von Schwermetallionen aus Modellgemischen anorganischer und organischer pharmazeutischer Präparate.

Am einfachsten stellt sich die Problematik der Abtrennung von Schwermetallionen aus Salzlösungen dar, deren Kationen selbst zur Komplexbildung nicht befähigt sind und deren lockere Salzbindung am chelatbildenden Ionenaustauscher der weit stabileren Chelatbindung auch bei großen Überschüssen nicht konkurrieren kann. So gelang die Abtrennung des Cu(II) aus einer NaCl-Lösung an einer Säule des OSTSORB DETA und die Abtrennung von Cu(II) und Ni(II) aus einer NaNO<sub>3</sub>-Lösung mittels einer Trennsäule von OSTSORB DTTA. Das Verhältnis der Stoffmenge der abgetrennten Ionen zum Salz betrug 1 : 5000 (Tabelle 1).

Schwieriger ist bereits die Abtrennung aus Salzlösungen solcher Metallionen, die selbst zur Komplexbildung mit den Ankergruppen des Ionenaustauschers neigen. Aber auch in jenen Fällen lassen sich bei der Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen erfolgreiche Trennungen erzielen, wie auch unsere Beispiele zeigen (Tabelle 1). Aus dem Verlauf der pH-Abhängigkeit der Kapazitäten auf Abbildung 1 lassen sich die pH-Werte ablesen, bei denen die zu trennenden Ionen unterschiedlich an den Austauscher gebunden werden. Für die Abtrennung des Cu(II) und Fe(III) aus einer Zinksalzlösung am OSTSORB DTTA wählten wir mit Rücksicht auf die Neigung des Fe(III) zu hydrolysieren pH = 1,95, für die

Abtrennung des Cu(II) aus der Zinksalzlösung am OSTSORB DETA pH = 4,75. In beiden Fällen gelang die quantitative Abtrennung der Ionen (Verhältnis der Stoffmengen der beigefügten Ionen zur Matrix war 1 : 200). Allerdings konnten wir nach Desorption der Ionen Cu(II) und Fe(III) vom Austauschere OSTSORB DTTA mit HCl ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) neben diesen Ionen auch Spuren von Zn(II) nachweisen (ungefähr  $1 \cdot 10^{-3}$  der ursprünglichen Konzentration).

Besonders schwierig ist die Abtrennung von geringen Mengen von Schwermetallen aus Lösungen komplexbildender Stoffe. Zur Prüfung von Möglichkeiten solcher Trennungen wählten wir deshalb Stoffe mit schwachen komplexbildenden Eigenschaften und zwar Weinsäure und Milchsäure. Der pH-Wert der Modelllösungen ( $n(\text{Kation}) : n(\text{Säure}) = 1 : 200$ ) wurde vor dem Auftragen auf die Kolonne auf den Wert 5,3 bei Weinsäure bzw. 5,2 bei Milchsäure eingestellt. Unter diesen Bedingungen gelang die Abtrennung des Ni(II) aus der Weinsäure an der OSTSORB DTTA-Säule und des Cu(II) aus der Milchsäure an der OSTSORB DETA-Säule.

Schon diese sehr einfachen Trennungsbeispiele zeigen die große Effektivität der studierten chelatbildenden Ionenaustauscher. Die Abtrennung von Schwermetallionen aus bedeutenden Überschüssen an Natrium- und auch Zinksalzen läßt sich in der konventionellen Ionenaustauschchromatographie durch einfache selektive Sorption nicht erzielen. Es besteht kein Zweifel, daß bei einer Weiterführung dieser Arbeiten (z. B. durch Ausarbeitung von speziellen Trennungsgängen, eventueller Kombination von selektiver Sorption und anschließender selektiver Elution mit Komplexbildnerlösungen als flüssige Phase) mit Hilfe der studierten chelatbildenden Ionenaustauscher sich noch interessante Ergebnisse erzielen lassen.

### Literatur

1. Riley, J. P. und Taylor, D., *Anal. Chim. Acta* 40, 479 (1968).
2. Savvin, S. B., Antokolskaja, I. I., Mjasoedova, G. V., Bolšakova, L. I. und Svoeva, O. P., *J. Chromatogr.* 102, 287 (1974).
3. Griesbach, M. und Lieser, K. H., *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 302, 184 (1980).
4. Goldbach, K. und Lieser, K. H., *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 311, 183 (1982).
5. De Mora, S. J. und Harrison, R. M., *Anal. Chim. Acta* 153, 307 (1983).
6. Foerster, M. und Lieser, K. H., *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 309, 352 (1981).
7. Phillips, R. J. und Fritz, J. S., *Anal. Chim. Acta* 139, 237 (1982).
8. Hering, R., *Chelatbildende Ionenaustauscher*. Akademie-Verlag, Berlin 1967.
9. Tokar, O., *Iontovýměnné a chelatační deriváty sférické celulosy*. (Ionenaustausch- und Chelationsderivate der sphärischen Zellulose.) Prospekt der Firma Spolchemie, n. p., Abteilung IONEXY, Ústí nad Labem.
10. Kahovec, J., *Chem. Listy* 75, 398 (1981).
11. Kahovec, J., Matějka, Z. und Štamberg, J., *Polym. Bull.* 3, 13 (1980).
12. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 36, 97 (1982).
13. *Tschechoslowakisches Arzneibuch*, 3. Ausgabe. Avicenum, Prag 1970.

Übersetzt von A. Muchová