

## Note

### Trennung von Metallionen mittels Papierelektrophorese in N-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und Glycin-N,N-bis(methylphosphonsäure)

TRINH VAN QUY\*, I. VALÁŠKOVÁ und J. MAJER

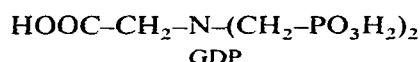
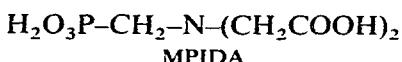
*Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Komenský-Universität, 880 34 Bratislava  
(Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 1. Juli 1980, geänderte Fassung eingegangen am 18. Februar 1981)

Bei Analysen von Mehrkomponentengemischen anorganischer Ionen in der Praxis ist die Abtrennung einzelner Ionen, sowie auch von Gruppen oft notwendig. Zu diesem Zweck kann als schnelle und anspruchslose Methode die Papierelektrophorese angewandt werden. Freie (hydratierte) Ionen gleicher Ladung weisen nicht die für eine effektive Trennung erforderlichen Unterschiede in ihren elektrophoretischen Beweglichkeiten auf. Dagegen sind bei Elektrophorese in komplexbildenden Reagenzien gute Voraussetzungen für Trennungen gegeben, und dies besonders bei Verwendung von Liganden, die Anionen einer Säure sind. Unterschiede in Zusammensetzung und Stabilität der entstehenden Komplexe bewirken Veränderungen der Ladung und damit auch unterschiedliche Beweglichkeiten der migrierenden Teilchen. Der Grad der Komplexbildung wird durch Stabilitätskonstante und Konzentration des freien Liganden bestimmt<sup>1,2</sup>. Handelt es sich bei dem Liganden um das Anion einer schwachen Säure, so ist die Gewährleistung seiner optimalen Konzentration durch Regulierung des pH-Wertes möglich.

Bei der elektrophoretischen Trennung von Metallionengemischen kamen bisher Komplexbildner wie z.B. HCl<sup>3,4</sup>, Zitronensäure<sup>5,6</sup> und Glycin<sup>7,8</sup>, aber auch Stoffe vom Typ der Komplexone, wie EDTA<sup>9-11</sup>, NTA<sup>7,10</sup> und N-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure (HIDA)<sup>12</sup> in Frage.

Auf Grund der Ergebnisse des Studiums der Chelatbildung der N-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und der Glycin-N,N-bis(methylphosphonsäure) (GDP) mit einer Reihe zwei- und dreiwertiger Kationen<sup>13</sup> durften wir auf gute Möglichkeiten ihrer erfolgreichen Ausnutzung für praktische Analysen hoffen. Deshalb untersuchten wir in dieser Arbeit Beispiele für elektrophoretische Trennungen von Gemischen anorganischer Ionen mittels dieser Reagenzien.



## EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde die elektrophoretische Auftrennung von Modellgemischen in MPIDA und GDP an einer von Jokl<sup>1,2</sup> beschriebenen Apparatur, ohne Elektro-

dengefässen unter Anwendung von Whatman Papier (No. 2) vorgenommen. Die Grundelektrolyten für die Elektrophorese enthielten die komplexbildenden Reagenzien in Konzentrationen von  $2 \cdot 10^{-2} M$ . Da die für die Trennungen optimalen Bedingungen in pH-Bereichen lagen, die mit den Pufferbereichen der Säure übereinstimmten [MPIDA  $pK_{a_1} = 2.0$ ,  $pK_{a_2} = 2.25$  (Lit. 14); GDP  $pK_{a_1} = 1.73$ ,  $pK_{a_2} = 2.00$  (Lit. 15)] könnten wir auf die Hinzufügung fremder Puffer verzichten. Die Azidität der Grundelektrolyte wurde mit 1 M HNO<sub>3</sub> reguliert, die Ionenstärke mit KNO<sub>3</sub> auf den Wert  $I = 0.1$  eingestellt. Lösungen der Metallkomplexe ( $5 \cdot 10^{-2} M$ ; Ligand-Metall = 1:1) wurden durch Mischen gleicher Volumen der Lösungen der Metallnitrate und Reagenzien ( $1 \cdot 10^{-1} M$ ) hergestellt. Die aufgetragene Menge betrug 1–2 µl. Die Elektrophorese fand bei 20°C und einem Potentialgefälle von ca. 15 V/cm statt; Die Dauer betrug 1 h.

Die Elektropherogramme wurden an der Luft getrocknet. Zur Sichtbarmachung dienten die üblichen analytischen Reagenzien (alkoholische Lösung des Alizarins unter Zugabe von HCl, alkoholische Lösung des 8-Hydroxychinolins, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S). In Fällen, in denen ein einziges Reagens nicht genügte, führten wir parallele Trennungen von zwei oder mehreren identischen Proben auf dem gleichen Elektropherogramm durch und machten die elektrophoretisch getrennten Zonen mit den entsprechenden Reagenzien sichtbar. Die schematischen Aufzeichnungen sind wiedergegeben als wäre die Sichtbarmachung in einem Schritt geschehen. Relative Fleckengröße und -gestalt entsprechen der Wirklichkeit.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Entstehen verschiedener Komplextypen unterschiedlicher Stabilität bei der MPIDA und der GDP<sup>13</sup> schuf gute Voraussetzungen für die Ausarbeitung von Trennungen von Gemischen anorganischer Ionen.

Beide Stoffe sind durch einfache synthetische Verfahren schnell zugänglich<sup>16</sup>. Ihre Komplexe migrieren in kompakten und scharf abgegrenzten Zonen, was für die Trennbarkeit der Gemische von grundlegender Bedeutung ist. Dem Problem breiter diffuser Zonen begegnen wir bei Verwendung von Zitronensäure<sup>5</sup> und NTA<sup>10</sup>. MPIDA und GDP erfüllen auch noch eine weitere sehr wichtige Bedingung, sie sind – nämlich auch in sauren wässrigen Lösungen gut zu lösen. Gerade die geringe Löslichkeit bei niedrigen pH-Werten schränkt oft die Anwendungsmöglichkeiten von Stoffen des Komplexontypes ein.

Bei der Auswahl der Modellgemische berücksichtigten wir Kombinationen von Elementen, deren Trennung aktuell ist, auf Gruppen verwandter Elemente, die oft gemeinsam im natürlichen Material auftreten und deren Trennung schwierig ist.

In Fig. 1 sind Beispiele aufgeführt für elektrophoretische Trennungen in MPIDA. Optimale Trennungsbedingungen entstehen bei pH 2.0 (Fig. 1A–D) und pH 2.9 (Fig. 1E und F). Elemente mit geringer Komplexbildungstendenz (Erdalkalimetallionen) weisen eine hohe kathodische Beweglichkeit auf, stabile Chelatbildende Elemente dagegen migrieren schon unter diesen Bedingungen als Anionen. Vom analytischen Standpunkt aus gesehen ist die Trennung des allgemein schwer zu trennenden Paars Be-Al das wichtigste Ergebnis. In der Literatur wird bisher keine vergleichbar schnelle und wirksame elektrophoretische Trennung dieses Gemisches beschrieben. Die Trennung mittels HIDA<sup>12</sup> verläuft in 2 h, die Trennung unter Verwendung von NH<sub>4</sub>Cl<sup>17</sup> erfordert 5 h.

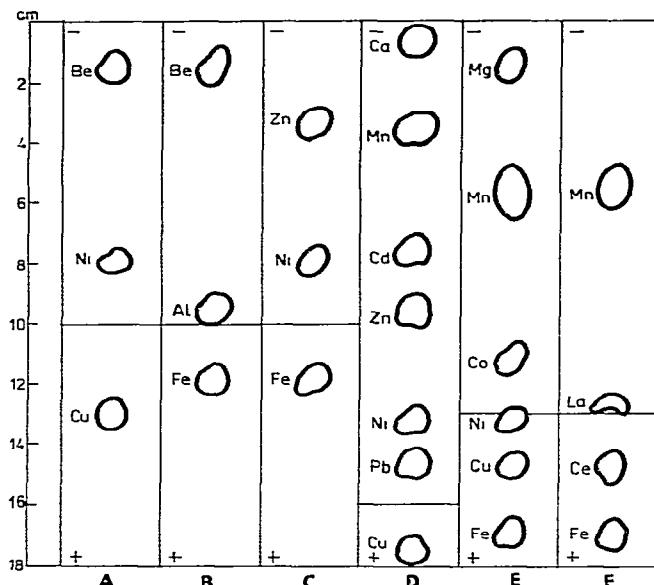


Fig. 1. Elektrophoretische Trennungen von Metallionen in MPIDA. Potentialgefälle 15 V/cm,  $t = 20^\circ\text{C}$ , Dauer: 1 h.

Ebenfalls gelingt die Auf trennung von Gemischen der Übergangsmetalle wie Zn–Ni–Fe (Fig. 1C), Mn–Zn–Ni–Cu (Fig. 1D) und Mn–Co–Ni–Cu–Fe (Fig. 1E) mit MPIDA. Ähnliche Trennungen als Polyphosphatkomplexe<sup>18</sup> dauern 4 h.

In Fig. 2 sind Beispiele aufgeführt für die Trennung von Gemischen in GDP.

Ebenso wie bei MPIDA bieten saure Lösungen optimale Trennungsbedingungen,

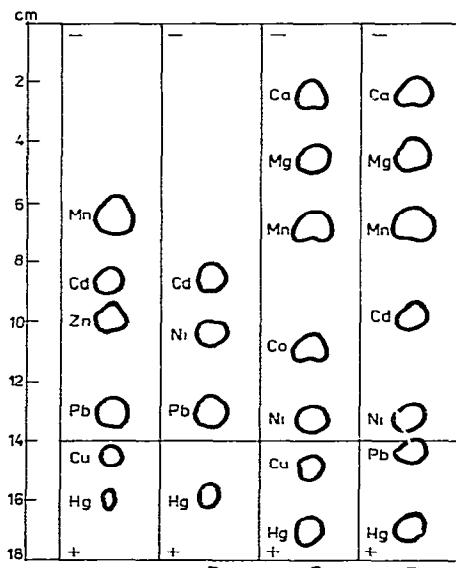


Fig. 2. Elektrophoretische Trennungen von Metallionen in GDP. Potentialgefälle 15 V/cm,  $t = 20^\circ\text{C}$ , Dauer: 1 h.

und zwar Lösungen von pH 1.8 (Fig. 2A und B) und pH 2.5 (Fig. 2C und D). Als GDP-Komplexe lassen sich auch einige Übergangselemente trennen, Mn–Co–Ni–Cu (Fig. 2C). GDP eignet sich ebenfalls für die Trennung der Elemente der zweiten Gruppe des Periodensystems Ca–Mg–Cd–Hg (Fig. 2D). Ähnliche Trennungen in der Form von Halogenkomplexen<sup>4</sup> sind in einigen Fällen gekennzeichnet durch Bildung von schlecht abgegrenzter, diffuser Zonen.

Die in den Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Trennungsbeispiele erschöpfen auch nicht annähernd alle Verwendungsmöglichkeiten der MPIDA und GDP. Aber diese Ergebnisse deuten bereits auf die mannigfältigen Perspektiven der analytischen Ausnutzung dieser Reagenzien hin.

## LITERATUR

- 1 V. Jokl, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 451.
- 2 V. Jokl, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 71.
- 3 Z. Pučar, *Anal. Chim. Acta*, 17 (1957) 476.
- 4 Z. Pučar, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 290.
- 5 D. Gross, *Nature (London)*, 180 (1957) 596.
- 6 E. K. Korchemnaya, V. I. Naumova und A. N. Ermakov, *Zh. Anal. Khim.*, 24 (1969) 342.
- 7 H. Meier, E. Zimmerhackl, W. Albrecht, D. Bösche, W. Hecker, P. Menge, A. Ruckdeschel, E. Unger und G. Zeitler, *Microchim. Acta*, 5 (1969) 1070.
- 8 H. Meier, E. Zimmerhackl, W. Albrecht, D. Bösche, W. Hecker, P. Menge, A. Ruckdeschel, E. Unger und G. Zeitler, *Microchim. Acta*, 1 (1970) 95.
- 9 G. H. Evans und H. H. Strain, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1560.
- 10 E. K. Korchemnaya, V. I. Naumova, N. A. Ezerskaya und A. N. Ermakov, *Zh. Anal. Khim.*, 27 (1972) 1150.
- 11 J. Maslowska und R. Orzelowski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 21 (1976) 219.
- 12 V. Jokl, M. Undeutsch und J. Majer, *J. Chromatogr.*, 26 (1967) 208.
- 13 J. Majer, Trinh Van Quy und I. Valášková, *Chem. Zvesti*, 34 (1980) 637.
- 14 G. Schwarzenbach, H. Ackermann und P. Ruchstuhl, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1175.
- 15 S. Westerbach, K. S. Rajan und A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2567.
- 16 K. Moedritzer und R. R. Irani, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1603.
- 17 A. K. Majumdar und B. R. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 224.
- 18 M. Maki, *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 4 (1955) 302; *Anal. Abstr.*, 3 (1956) 644.