

ELEKTROPHORETISCHE IONENFOKUSSIONG ANORGANISCHER IONEN AUF KIESELGELDÜNNSSCHICHTEN

F. SCHÖNHOFER, F. GRASS

*Atominstitut der Österreichischen Universitäten,
Schüttelstr. 115, A-1020 Wien (Austria)*

(Angekommen am 5. Juni, 1978)

Analyzing environmental samples it is often necessary to determine traces in a matrix or to separate elements easily activated. In this case the detection limit depends on the amount of sample which can be separated. Frequently group separations are sufficient. In this paper we describe the relationship between amount, focussing area and concentration of the electrolytes in electrophoretic focussing. The load capacity and the possibility of group separations are evaluated. It is shown that within 4–5 min up to mg amounts can be separated into at least five groups on a 2 cm broad strip and that the ions are concentrated into small zones with a concentration of up to $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Einleitung

Die elektrophoretische Ionenfokussierung¹ läßt sich für eine Vielzahl von Trennproblemen einsetzen (z.B. Lit.^{2–4}) Dabei wird üblicherweise Papier als Trägermaterial verwendet. In einer früheren Arbeit⁵ wurde bereits über Trennungen auf Kieselgeldünnschichten und Polyacrylamidgel berichtet. Das Verfahren der elektrophoretischen Ionenfokussierung weist viele Parameter auf – z.B. Elektrolytzusammensetzung, -konzentration, Belastbarkeit, aufgetragene Menge, Fokusfläche usw. – sodaß versucht wurde, zwischen einigen dieser Parameter einfache Zusammenhänge zu finden und dadurch die Versuchsbedingungen leichter optimieren zu können. Der Einfluß des Komplexbildners wurde bereits ausführlich in Lit.^{5,6} diskutiert. SCHUMACHER und STREIFF haben bereits eine quantitative Beziehung zwischen der aufgetragenen Menge und der Fokusbreite für Kupfer gegeben,⁷ doch bezieht sich diese auf die Verwendung von NTA, während sich für unsere Zwecke Citronensäure als günstiger erwiesen hat.

Experimentelles

Apparatur

Es wurde eine sehr einfache Apparatur speziell zur Verwendung von $10 \times 10 \text{ cm}$ großen Dünnschichtplatten aus 4 mm dicken Glasplatten unter Verwendung eines

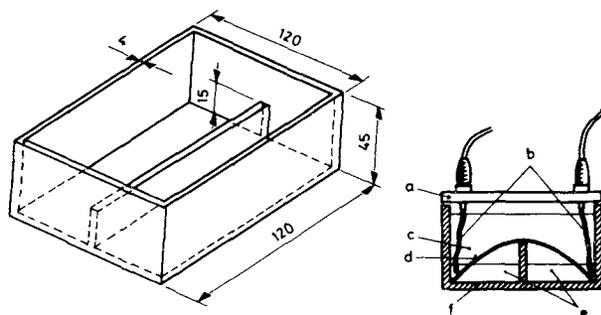


Abb. 1. Elektrophoreseapparatur für Dünnschichten. a – Plexiglasdeckel, b – Platindrähte (Elektroden), c – Toluol, d – Dünnschichte, e – Elektrolyten, f – Glassplatte

Silikonkautschukklebers gebaut. Am Plexiglasdeckel sind Buchsen mit den Stromzuführungen sowie die Platinelektroden befestigt (Abb. 1).

Die Dünnschichtplatten werden in die mit den Elektrolyten gefüllte Apparatur eingesetzt und nach dem Aufsaugen und Auftragen der Proben mit Toluol als Kühlmittel überschichtet. Nach dem Aufsetzen des Deckels mit den Elektroden wird Spannung angelegt.

Dünnschichten

Für die hier beschriebenen Versuche wurden DC-Plastikfolien Kieselgel 60 F 254 (Schichtdicke 0,25 mm) von E. Merck (Darmstadt) verwendet. Sie wurden auf das Maß 10 × 10 cm geschnitten. Die Schichte ist gegen Abrieb relativ stabil und die Kunststoffunterlage wird von Toluol und den verwendeten Säuren nicht angegriffen.

Zusammenhänge

Zusammenhang zwischen aufgetragener Probenmenge und Fokusfläche

Die Versuche wurden mit den Ionen Co, Cu und Ni im Elektrolytssystem Trinitriumcitrat/Salzsäure durchgeführt. Die Konzentrationsreihen wurden stets unter identischen Bedingungen ausgeführt, wobei für jede Probe ein etwa 2 cm breiter Streifen zur Verfügung stand.

Bei Mengen von weniger als 0,1 mg (dies stellt für die Methode der elektrophoretischen Ionenfokussierung bereits eine geringe Menge dar!) werden die Fokussierungsfläche so schmal, daß die Fläche nur sehr ungenau bestimmt werden kann.

Es konnte bei allen drei getesteten Ionen eine lineare Abhängigkeit zwischen Probenmenge und Zonenfläche gefunden werden (Abb. 2–4). (Es ist leicht einzu-

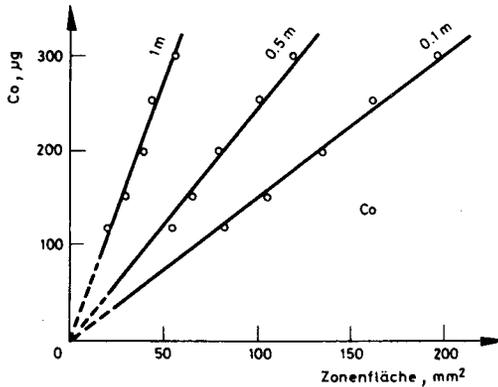


Abb. 2. Abhängigkeit der Zonenfläche von der aufgetragenen Menge Cobalt. Elektrolyten: jeweils 0,1 bzw. 0,5 bzw. 1M Trinatriumcitrat und Salzsäure

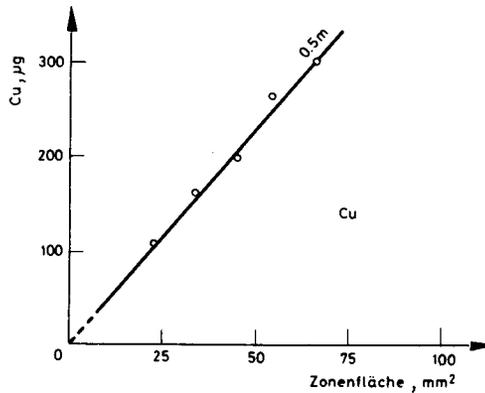


Abb. 3. Abhängigkeit der Zonenfläche von der aufgetragenen Menge Kupfer. Elektrolyten: 0,5M Trinatriumcitrat bzw. Salzsäure

sehen, daß dies als Grundlage für eine quantitative Bestimmung dienen kann. Versuche in dieser Richtung sind geplant.)

Zusammenhang zwischen Fokusfläche und Elektrolytkonzentration

Aus den Versuchen, die zu Abb. 2 führten, ergibt sich auch der Zusammenhang zwischen Fokusfläche und Elektrolytkonzentration. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit. Anoden- und Kathodenlösung wurden hier stets in gleicher Konzentration eingesetzt

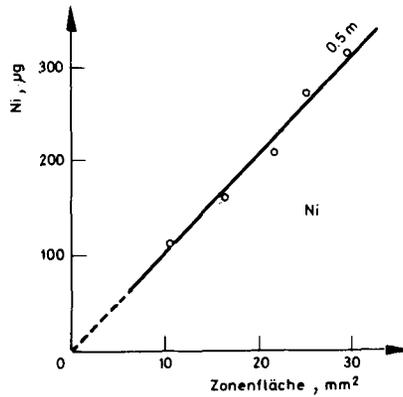


Abb. 4. Abhängigkeit der Zonenfläche von der aufgetragenen Menge Nickel. Elektrolyten: 0,5M Trinatriumcitrat und Salzsäure

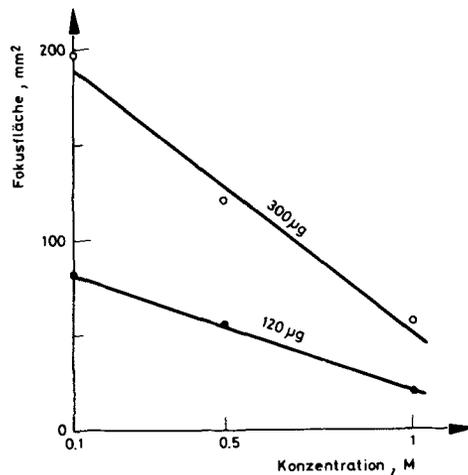


Abb. 5. Abhängigkeit der Fokusfläche von der Elektrolytkonzentration (für Cobalt)

und nicht unabhängig variiert. Aus Erfahrungen bei den Gruppentrennungen (siehe diese) kann jedoch entnommen werden, daß die Säurekonzentration für die Fläche des Fokus maßgeblich ist. (Dies ist im Einklang mit der Vermutung,⁶ daß der Fokussierungsvorgang durch Isotachophorese erklärt werden könne.)

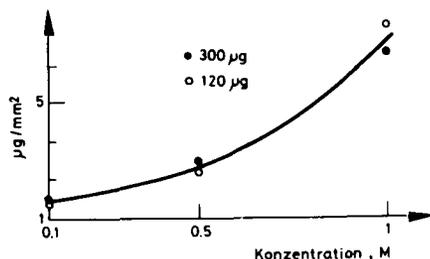


Abb. 6. Abhängigkeit der Ionenkonzentration von der Elektrolytkonzentration (für Cobalt)

Zusammenhang zwischen Ionen- und Elektrolytkonzentration

Aus der Gegenüberstellung der Ionen- und der Elektrolytkonzentration ergibt sich für Cobalt die in Abb. 6 gezeigte Abhängigkeit. Die Konzentration im Fokus ist für eine gegebene Elektrolytkonzentration konstant, sie hängt also nicht von der aufgetragenen Menge ab. (Dies stützt weiter unsere in Lit.⁶ gebrachte Erklärung für den Fokussierungseffekt.)

Belastbarkeit

Es wurden mit Cobalt und Kupfer Mengen bis zu 1, 2 mg auf 2 cm breiten Streifen fokussiert (Elektrolyten: 1M Trinatriumcitrat bzw. 1M Salzsäure), doch ist der Fokus bei Mengen von über etwa 0,6 mg nicht mehr einheitlich, sondern an der sauren Seite konzentrierter (Abb. 7). Dies dürfte auf eine örtliche Verarmung der Dünnschichte an Citronensäureanionen durch Komplexbildung der Metallionen und eine dadurch bewirkte Störung des Ionenflusses und der Feldstärke zurückzuführen sein.

Zur Untersuchung der Belastbarkeit durch Erdalkalien wurde Strontium-90, dem entsprechende Mengen inaktives Strontium beigemischt war, eingesetzt. Als Elektrolyten wurde 0,1M Trinatriumcitrat und 1M HCl verwendet. 0,45 mg Sr konnten unter gleichzeitig vollständiger Abtrennung von Yttrium-90 fokussiert werden (Abb. 8).

“Fokussierung” im pH-Gradienten ohne Komplexbildner

Wird ein pH-Gradient durch Verwendung von starker Lauge und Säure als Elektrodenlösung aufgebaut, so werden manche Ionen relativ gut getrennt (Abb. 9). Es handelt sich hierbei offensichtlich um eine Ausfällung der Hydroxide bei verschiedenen pH-Werten. Es scheinen keine besonders guten Trennmöglichkeiten daraus ableitbar zu sein.

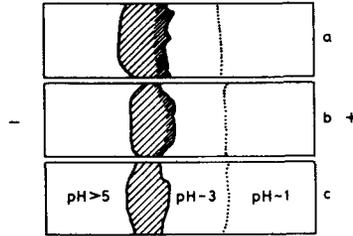


Abb. 7. Belastbarkeitsversuch mit Cobalt. a – 1,2 mg, b – 0,6 mg, c – 0,36 mg. Elektrolyten: jeweils 1M Trinatriumcitrat und Salzsäure

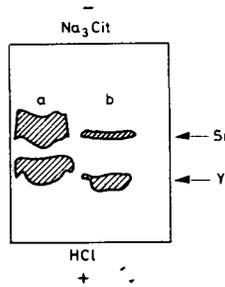


Abb. 8. Belastbarkeitsversuch mit Strontium. a – trägerfreies Strontium-90, b – 0,45 mg Sr inaktiv zugesetzt. Elektrolyten: 0,1M Trinatriumcitrat und 1M Salzsäure. (Autoradiographie unmittelbar nach Trennung)

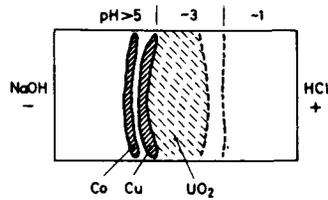


Abb. 9. Trennversuch im pH-Gradienten ohne Komplexbildner. Kathodenlösung: 0,25M Natronlauge, Anodenlösung: 0,25M Salzsäure

Gruppentrennungen

Es wurden verschiedene Modellmischungen, die Alkali-, Erdalkali- sowie 2- und 3-wertige Schwermetallionen enthielten, getrennt. Als Schwermetallionen wurden Cobalt, Kupfer und Eisen verwendet, da sie leicht schon durch ihre Eigenfarbe oder durch Besprühen der Dünnschichte mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) bzw. Natriumsulfid nachgewiesen werden können. Als Alkali- bzw. Erdalkaliionen wurde ^{137}Cs bzw. ^{90}Sr eingesetzt, wobei mit dem Tochterprodukt ^{90}Y noch ein Vertreter der 3-wertigen Ionen und damit außerdem ein sich analog den Seltenen Erden verhaltendes Ion vorhanden ist. Die radioaktiven Ionen wurden durch Autoradiographie lokalisiert. Nach etwa einer Woche nochmals aufgenommene Autoradiographien gestatten es, ohne Zerschneiden der Dünnschichte ^{137}Cs , ^{90}Sr und ^{90}Y eindeutig zu identifizieren: ^{90}Y ist zum Großteil abgeklungen (Halbwertszeit: 64,1 h), der Sr-Fokus zeigt durch die nachgewiesene ^{90}Y -Aktivität eine erhöhte Schwärzung und die ^{137}Cs -Aktivität ist wegen der langen Halbwertszeit (30,0 Jahre) gleichgeblieben. Als Komplexbildner wurde stets 0,1M Trinatriumcitrat von pH = 7 verwendet, als Komplexzerstörer sowohl 0,1M Salzsäure als auch in späteren Versuchen zur Erzielung schmaler Zonen 1M HCl (siehe auch oben über den Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Fokusfläche).

Für die Autoradiographien wurde Kodak Type AA Industrial X-Ray-film AA 14 verwendet; die Entwicklungszeit betrug 5 min bei 20 °C in G 150 (Agfa-Gevaert).

Es sei vorweggenommen, daß die inaktiven Ionen Cobalt, Kupfer und Eisen in allen Fällen voneinander getrennt waren. Es war notwendig, die Bedingungen für eine weitgehende Trennung Cs–Sr–Y zu optimieren. Insbesondere war es notwendig, die Auftragsbedingungen und ihre Auswirkung auf die Trennung sorgfältig zu untersuchen. Es zeigte sich, daß durch Auftragung auf die trockene Schichte und erst nachfolgende Befeuchtung mit den Elektrolyten Adsorption resultiert. Bei Auftragung auf die befeuchtete Schichte ist (wegen der bedeutend verringerten Saugfähigkeit des Kiesgels) bei erhöhten Mengen eine relativ breite Zone notwendig, was jedoch wegen der bekannten Vorteile der Ionenfokussierung nicht stört. Es zeigte sich, daß ein Auftragen auf der Citronensäureseite vorzuziehen ist und bessere Ergebnisse bringt. Anfänglich wurden jeweils 0,1M Trinatriumcitrat und HCl als Elektrolyten verwendet. Auch bei gleichbleibender Citratkonzentration brachte eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration auf 1M schärfere und regelmäßige Zonen (siehe oben) und insbesondere eine Verkürzung des Fokussierungsvorganges bei gleichbleibender Spannung (!) von etwa 12 Minuten auf 4 bis 5 Minuten. Beispiele für die erzielten Trennungen sind in den Abb. 10 bis 12 gegeben.

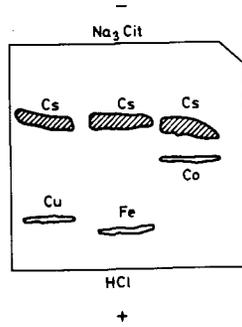


Abb. 10. Abtrennung des Caesium (aktive Ionen: schraffiert). 0,1M Trinatriumcitrat, 0,1M HCl; 200 V, 11 min

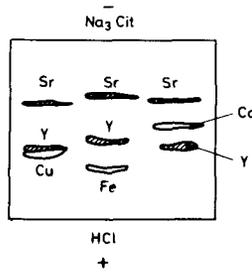


Abb. 11. Fokussierung von Strontium und Yttrium. 0,1M Trinatriumcitrat, 1M HCl, 200 V, 5 min. (Die aktiven Ionen sind schraffiert.)

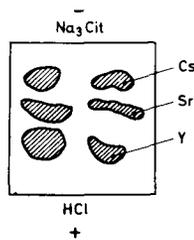


Abb. 12. Fokussierung von Strontium, Yttrium, Caesium. 0,1M Trinatriumcitrat, 1M HCl, 200 V, 4 min

Diskussion

Eine Probe läßt sich in einem Arbeitsgang in zumindest fünf Gruppen von Ionen auftrennen (z.B. Abb. 11 und 12). Gegenanderen Methoden, die ein Gleiches leisten können (z.B. Dünnschichtchromatographie, Ionenaustauschchromatographie oder Zonenelektrophorese) ergeben sich jedoch die Vorteile äußerst kurzer Trennzeit, Konzentrierung der Ionen in schmale Zonen und zudem bedeutend höhere Mengenbelastbarkeit. Eine direkte quantitative Auswertung kann angeschlossen werden, wobei bei radioaktiven Ionen eine densitometrische Auswertung der Autoradiographien sowie Gamma-Spektroskopie infrage kommen. Da es möglich ist, die Alkali-Ionen quantitativ zu entfernen, ist insbesondere auch an eine Abtrennung des ^{24}Na gedacht, das oft die Hauptstörung bei der gammaspektrometrischen Auswertung von Aktivierungsanalysen ist. Auch die Abtrennung anderer Hauptmengen erscheint wegen der hohen Mengenbelastbarkeit möglich.

*

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch den Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung ermöglicht.

Literatur

1. E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 221.
2. W. FRIEDLI, E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1829.
3. E. W. GÜNTHER, K. STARKE, *Radiochim. Acta*, 11 (1969) 131.
4. E. OHYOSHI, A. OHYOSHI, M. SHINAGAWA, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 3 (1970) 1.
5. F. SCHÖNHOFER, F. GRASS, *Mikrochim. Acta*, (1975) 89.
6. F. SCHÖNHOFER, F. GRASS, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 265.
7. E. SCHUMACHER, H. J. STREIFF, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1771.