

Az alkáliföldfémek szétválasztása ioncserélő kromatográfiás eljárással

II. rész

TIMÁR JUDIT

Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet, Budapest

Érkezett: 1962. január 31.

Korábbi közleményünkben (1) beszámoltunk arról az általunk kidolgozott eljárásról, melynek segítségével a kalcium és stroncium ioncserélő gyantaoszlopon szétválasztható. Ez az eljárás lehetővé teszi, hogy ezt a két anyagot kellő tisztaságban egyszerűen elkülönítsük.

Kísérleti munkánk során célul tűztük ki azoknak a tényezőknek és körülményeknek (gyanta szemcse nagyság, oszlop-magasság, lefolyási idő, eluáló oldat minősége, töménysége, mennyisége, stb.) vizsgálatát, amelyek betartása esetében az ioncserélő oszlopra juttatott három ion egymás mellől teljes biztonsággal, veszteségmentesen, de szennyezés nélkül leoldható.

Kísérleteinket a bevált munkamódszerrel tovább folytatva eljárásokat dolgoztunk ki mind a három fontos alkáliföldfém (kalcium, stroncium és bárium) egymástól való ioncserélős elválasztására is.

Különböző koncentrációjú oldatokban végezve vizsgálatokat, arra a megállapításra jutottunk, hogy míg a Ca minden esetben élesen elválasztható és leoldható az oszlopról; 50 mg-nál több Sr és Ba jelenlétében ajánlatos azokat együttesen eluálni és a közös eluátumból meghatározni őket. Ebben az esetben figyelembe vettük azt a tényt (2-3), hogy az alkáliföldfémek oxalátjai és kromátjai komplexontartalmú oldatban különböző pH mellett különböző stabilitásúak.

50 mg-nál kevesebb Sr és Ba jelenlétében mindhárom iont frakcionált leoldással el tudtuk választani egymástól. Lényegében kétféle eljárás is megfelelőnek bizonyult:

A) Az oszlopra felvitt három anyag közül a kalciumot *külön*, a stronciumot és báriumot *együtt* eluáljuk, s az utóbbi oldatból előbb a báriumot kromát, majd a stronciumot oxalát alakban csapjuk le és határozzuk meg (2).

B) Mindhárom iont *külön-külön* frakcióban eluáljuk, és az így nyert három oldatból végezzük el a gravimetriás meghatározást.

A módszerek leírása a következő:

I. A vizsgálatok előkészítése

1. Az ioncserélő gyanta előkészítése

Varion KS kationcserélő műgyantát (Medicolor Vegyitermékek Gyára, Fűzfő. Szemcseméret 0,5-1,0 mm, kapacitás 1,8-2,0 meq/ml) 100 C°-on szárítószekrényben kiszáritjuk és golyósmalomban megőröljük. Az őrléményt szitán átszítáljuk, és kiemeljük annak a 0,25 mm-es szitán áteső, 0,16 mm-esen fennmaradó részét.

2. Az ioncserélő oszlop elkészítése

10 mm átmérőjű, 40 cm hosszú, alsó végén kihúzott üvegcsőbe üvegyapottól olyan sűrűségű tömitést helyezünk el, amely a gyantaszemcséket nem engedi át. Az üvegcső végéhez egy vékonyra kihúzott végű, normál csiszolatos

csapot gumicső segítségével úgy csatlakoztatunk, hogy a kettő egymással szorosan érintkezzenek.

A száraz gyantaőrleményből 10 g-t főzőpohárba mérünk, és vízben két órán át duzzasztjuk, majd veszteség nélkül, bő vízzel az üvegcsőbe töltjük, úgy, hogy az oszlop légbuboréktól mentes legyen. Ily módon kb. 19 – 20 cm magas gyantaoszlopot nyerünk. Ezután az oszlopot 1:1 arányban hígított sósavval mindaddig mossuk, amíg a lecsepegő oldat csaknem szintelen lesz. Kétszer desztillált vízzel semlegesre (pH 6,5–7,0) mossuk, miközben a lecsepegő víz pH-ját indikátorpapírral ellenőrizzük. A következő lépésben a gyantaoszlopot ammónia formára hozzuk, 20 ml 1:1 arányú hígított ammóniát engedünk rajta keresztül. Az oszlopon visszamaradt szabad ammónium ionokat ismételt deszt. vizes mosással távolítjuk el.

A gyantaoszlop regenerálása ugyanezen a módon történik. A szennyezések leoldására 20–25 ml sósav elegendő.

II. Kémszerek

1 mólos ammóniumlaktát, pH 5,5. Acidum lactium Ph. Hg. V. össz-tejsav tartalmát Ph. Hg. V. szerint meghatározzuk. Az 1 mólos oldathoz szükséges mennyiséget lemérjük és deszt. vízzel kb. 6–700 ml-re hígítjuk. Az oldat kémhatását (radiométerrel ellenőrizve) cc. ammóniával pH 5,5-re állítjuk be, majd mérőlombikban desztillált vízzel 1000 ml-re egészítjük ki.

cc. sósav p. a.

1:1 hígítású sósav p. a.

3 n sósav p. a.

1,5 n sósav p. a.

1:1 hígítású ammónia p. a.

0,5 mólos komplexon III. [etiléndiamintetraacetát dinátrium]

2,5% ammóniumoxalát

1 n ecetsav p. a.

40%-os ammóniumacetát p. a.

10%-os nátriumkromát p. a.

0,1%-os metilvörös indikátor.

III. Az A) módszer keresztülvitele

A kalcium-, stroncium- és bárium-sót tartalmazó oldatot (radiométerrel ellenőrizve) pH 5,0-re állítjuk be és ezt a fent leírt módon előkészített gyantaoszlopra felöntjük. Az oldatot tartalmazó edényt kis részletekben 50 ml deszt. vízzel utánamosunk és a mosóvizet is folyamatosan az oszlopra öntjük. Miután a felöntött oldat és az összes mosóvíz lefolyt, az oszlop alatt szedőt cserélünk.

A kalcium leoldására a gyantaoszlopra 150 ml 1 mólos ammóniumlaktátot adunk, ennek lefolyása után ezt 50 ml deszt. vízzel átmosunk. A szedőben összegyűlt oldat tartalmazza a kalciumot.

A következő lépésben – újabb szedő-csere után – 150 ml 3 n sósavval együttesen oldjuk le a stronciumot és a báriumot, majd az oszlopot ismételtelen 50 ml deszt. vízzel utánamosunk.

1. Kalcium meghatározása (4)

A kalciumlaktátot tartalmazó oldatot elektromos főzőlapon lassan bepároljuk, mindaddig, míg az szirupsűrűségűvé válik. (A bepárlást óvatosan kell végezni, nehogy a tejsav elbarnuljon, különben a gravimetriás meghatározást nem lehet elvégezni). A bepárolt oldatot metilvörös indikátor mellett 1:1 hígí-

tású ammóniával semlegesítjük, 3 g ammóniumkloridot és 10 ml 1 n ecetsavat adunk hozzá. Térfogatát kb. 100 ml-re egészítjük ki. Forralás közben 20 ml 2,5%-os ammóniumoxalátot csepegtetünk hozzá, utána még 5 percig forrásban tartjuk, hogy a csapadék tömörüljön. Másnapig állni hagyjuk, majd G 4-es üvegszűrőn szűrjük és 50 ml hideg vízzel mossuk, 2–3 órán át 100 C°-on szárítjuk. $\text{Ca}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alakban mérjük.

2. Bárium meghatározása (3)

A stronciumot és báriumot tartalmazó 3 n sósavas oldatot kb. felére bepároljuk, majd 10 ml 0,5 mólos komplexon III-t (EDTA) adunk hozzá. Az oldat kémhatását (elektrometriásan ellenőrizve) pontosan pH 5-re állítjuk be. Az oldathoz forralás közben 10 ml 10%-os nátriumkromátot csepegtetünk. A levált báriumkromátot másnapig állni hagyjuk, majd G 4-es üvegszűrőn szűrjük és 132 C°-on szárítjuk. BaCrO_4 alakban mérjük.

3. Stroncium meghatározása (3)

A báriumkromát csapadék szűrletét és mosóvizét egyesítve ecetsavval megsavanyítjuk és felforraljuk, a Cr [III]-komplexonáttól sötétszínű oldat kémhatását 40%-os ammóniumacetáttal (elektrometriásan ellenőrizve) pH 3,5–4-re állítjuk be, forralás közben kb. 20 ml 2,5%-os ammóniumoxaláttal leválasztjuk a stronciumot. Másnap az összetömörült csapadékot G 4-es szűrőn szűrjük stronciumoxaláttal telített vízzel mossuk, majd 100 C°-on 2–3 órán át szárítjuk. $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alakban mérjük.

A fenti módszer hátránya, hogy a bárium leválasztása és szűrése után az oldat kémhatásának beállítása, továbbá a csapadék kimosása a stronciumot tartalmazó oldat mennyiségét erősen felduzzasztja. Ez a stroncium leválasztását nehezkesse és hosszadalmassá teszi.

A módszer pontossága kielégítő. Mint az 1. táblázatból látható, a három alkáliföldfém A módszerrel történő meghatározása jobb eredményeket biztosít a bárium és stroncium közös oldatból való elválasztása esetében, mint a Szebellédy-féle módszerrel történő meghatározások. (1. táblázat).

1. táblázat

A SZEBELLÉDY FÉLE ELJÁRÁSOK ÉRTÉKEINEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA AZ A MÓDSZERREL SZÉTVALASZTOTT S UTÁNA SZEBELLÉDY SZERINT MEGHATÁROZOTT ÉRTÉKEKKEL SZEBELLÉDY SZERINT

	Külön oldatból kalcium* g	Közös oldatból				
		%	stroncium g	%	bárium g	%
Bemérés	0,0909		0,0999		0,1000	
Meghatározva	0,0910	100,1	0,0953	95,4	0,1045	104,5
	0,0910	100,1	0,0949	94,9	0,1040	104,0
	0,0910	100,1	0,0942	94,3	0,1039	103,9
			0,0944	94,5	0,1045	104,5
			0,0943	94,4	0,1040	104,0
Középérték	0,0910	100,1	0,0946	94,6	0,1042	104,1

OSZLOP UTÁN A MÓDSZERREL

	Kalcium*		Stroncium**		Bárium***	
	g		g		g	
Bemérés	0,0488		0,0498		0,0481	
Meghatározva	0,0485	99,3	0,0472	94,8	0,0488	101,5
	0,0485	99,3	0,0474	95,2	0,0487	101,3
	0,0487	99,7	0,0488	98,1	0,0484	100,6
	0,0483	99,0	0,0481	97,5	0,0485	100,8
	0,0486	99,5			0,0486	101,0
Középérték	0,0485	99,3	0,0478	96,4	0,0486	101,0

* kalciumkloridban kifejezve

** stronciumnitrátban kifejezve

*** báriumnitrátban kifejezve

IV. B) módszer

15 ml vizsgálandó oldatot 40 %-os ammóniumacetát segítségével elektrometriásan pH 5–5,2-re állítunk be, veszteség nélkül az oszlopra öntjük, majd az edényt még 50 ml deszt. vízzel kiöblítjük és kis részletekben ezt is az oszlopra visszük. A gyantán megkötődött ionok közül először a kalciumot eluáljuk 150 ml 1 mólos ammóniumlaktáttal, majd 50 ml vízzel átmoszuk az oszlopot.

A következő lépésben – szedő-csere után – a stronciumot oldjuk le 150 ml 1,5 n sósavval. A gyantát ismét 50 ml deszt. vízzel mossuk ki.

A második frakció lefolyása után ismét szedőt cserélünk és a báriumot 1:1 hígítású sósav 50 ml-ével eluáljuk, utána ismét kimossuk az oszlopot.

Az ilyen módon nyert három frakcióból egyenként határozzuk meg a leoldott anyagokat.

Kalcium meghatározása

Lásd az A) módszernél.

Stroncium meghatározása (4)

A stronciumot tartalmazó sósavas oldatot teljesen szárazra pároljuk. A visszamaradó sót kb. 100 ml vízzel felvesszük és metilvörös indikátor egy cseppje mellett 1:1 hígítású ammóniával és 1 n ecetsavval átmeneti színűre állítjuk be. 1 ml 1 n ecetsavat adunk még hozzá és forralás közben 20 ml 2,5%-os ammóniumoxalátot csepegtetünk bele. A csapadékot másnapig állni hagyjuk, G 4-es üvegszűrőre gyűjtjük és stronciumoxaláttal telített mosóvízzel mossuk. 2 órán át 100 C°-on szárítjuk. SrC₂O₄·H₂O alakban mérjük.

Bárium meghatározása

A leoldott báriumot tartalmazó frakciót zárt főzőlapon szárazra pároljuk, s a kapott maradékot kb. 100 ml deszt. vízben melegítés közben feloldjuk. Kémhatását metilvörös indikátor egy cseppje mellett semlegesre állítjuk be, majd

10 ml 1 n ecetsavat adunk hozzá. Forralás közben 10 ml cseppenként adagolt 10%-os nátriumkromáttal leválasztjuk a báriumkromátot, az oldatot még néhány percig forraljuk, majd másnapig állni hagyjuk. G 4-es üvegszűrőn szűrjük és 50 ml deszt. vízzel mossuk. 132 C°-on két órán át szárítjuk, BaCrO₄ alakban mérjük.

A B módszer alapján – a 2. táblázat szerint – elegendő pontossággal elválasztható és meghatározható a három alkáliföldfém egymás mellett. (2. táblázat)

2. táblázat

AZ OSZLOPRÓL B ELJÁRÁS SZERINT ELUÁLT ALKÁLIFÖLDFÉMEK MEGHATÁROZOTT ÉRTÉKEI

	Kalcium*	Stroncium**	Bárium***
Bemérés	0,0545 g %	0,0498 g %	0,0481 g %
Meghatározva	0,0525 96,2 0,0535 98,3 0,0528 96,8 0,0531 97,3 0,0526 96,5 0,0522 95,7 0,0530 97,2 0,0532 97,5 0,0532 97,5 0,0538 98,6 0,0537 98,5 0,0532 97,5	0,0483 97,0 0,0483 97,0 0,0486 97,7 0,0480 96,3 0,0481 96,6 0,0482 96,8 0,0483 97,0 0,0481 96,6 0,0483 97,0 0,0482 96,8 0,0483 97,0 0,0483 97,0	0,0486 101,0 0,0484 100,8 0,0480 99,9 0,0482 100,2 0,0484 100,6 0,0484 100,6 0,0484 100,6 0,0479 99,5 0,0480 99,8 0,0482 100,2 0,0491 102,1 0,0481 100,0
Középérték	0,0530 97,3	0,0482 96,9	0,0483 100,4
Bemérés	0,1090 g %	0,0498 g %	0,0481 g %
Meghatározva	0,1071 98,2 0,1066 97,8 0,1063 97,5 0,1064 97,6 0,1071 98,2 0,1064 97,6 0,1073 98,4	0,0485 97,5 0,0485 97,5 0,0486 97,7 0,0488 98,1 0,0487 97,9 0,0487 97,9 0,0486 97,7	0,0486 100,8 0,0477 99,1 0,0481 99,9 0,0485 100,8 0,0482 100,2 0,0479 99,5 0,0481 99,9
Középérték	0,1067 97,9	0,0486 97,7	0,0481 100,0

* kalciumkloridban kifejezve

** stronciumnitrátban kifejezve

*** báriumnitrátban kifejezve

Ebben az eljárásban az oszlopon való szétválasztás ideje hosszabb ugyan, mint az A eljárásnál, de a műveletek kényelmesebbek, s a stroncium eluálása után (bárium eluálása alatt) annak meghatározása megkezdhető. – Megjegy-

zendő, hogy mindkét módszer akkor ad jó eredményt, ha a vizsgálandó (az oszlopra felöntött) oldatban a kalcium tartalom 50 – 100 mg között van, a kalcium és stroncium mennyisége pedig 30 – 50 mg közé esik. – Az élelmiszerből nyert hamuoldat tehát úgy higitandó, hogy annak kalcium tartalma a megadott határok között legyen, míg a stroncium és bárium tartalmat hordozók hozzáadásával kell a kívánt mennyiségre feldúsítani.

I R O D A L O M

- (1) *Timár, J.*: KÉKI Közlemények 1961, IV,7.
- (2) *Ballezo, H., Doppler, G.*: Z. für Anal. Chem. 151, 16, 1956.
- (3) *Ballezo, H., Doppler, G.*: Z. für Anal. Chem. 152, 321, 1956.
- (4) *Szebellédy, L.*: Calcium, Stroncium, Bárium. Magy. Királyi Egyetemi Nyomda. Budapest, 1926.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА ИОНООБМЕННИКАХ

Ю. Тимар

Автор для разделения кальция, бария и стронция предлагает метод хроматографии на ионообменниках.

Метод: А: Раствор содержащий кальций, барий и стронций при pH=5 наливается на столбу изготовленному из 10 г-ов катионита Варийон КШ длиной 190–200 мм-ов, диаметром 10 мм-ов.

Кальций из адсорбированных материалов элюируется раздельно 150 мл-ов 1 м раствора молочнокислого аммиака (pH=5,5), а стронций и барий совместно 150 мл-ов 3 Н раствора соляной кислоты. В первой фракции кальций определяется в виде оксалата. Во второй фракции барий определяется в виде хромата в присутствии комплексона III, а стронций определяется в фильтрате в виде оксалата. Метод Б: Раствор 3 щелочноземельного металла (pH=5) наливается на указанном столбу. Металлы раздельно элюируются в следующем порядке: первым элюируется кальций 150 мл-ов 1 м раствора молочнокислого аммиака, после этого стронций 150 мл-ов 1,5 Н раствора соляной кислоты, а последним барий 50 мл-ов раствора соляной кислоты разбавленной водой в отношении 1:1. Из полученных растворов щелочноземельные металлы определяются гравиметрическим путем.

TRENNUNG DER ALKALIERDMETALLE VERMITTELS VON MIT IONENAUSTAUSCH VERBUNDENEM CHROMATOGRAPHISCHEN VERFAHREN

J. Timár

Verfasser empfiehlt zur Trennung von Calcium, Strontium und Barium zwei mit Ionenaustausch verbundene chromatographische Verfahren. Methode A: Die Calcium Strontium und Barium enthaltende Lösung wird auf pH 5 eingestellt auf eine aus 10 g Varion KS kationen-austauschendem Kunstharz bereitete 19 – 20 cm lange Säule mit einem Durchmesser von 10 mm aufgetragen. Von den gebundenen Substanzen wird das Calcium gesondert mit 150 ml einer 1 M Ammoniumlaktatlösung (pH 5,5), Strontium und Barium zusammen mit 3 n Salzsäure eluiert. Aus der ersten Fraktion wird das Calcium in Form von Oxalat bestimmt. Aus der zweiten Fraktion wird das Barium in Anwesenheit von Komplexon III. in Form von Chromat, aus dem Filtrat aber das Strontium als Oxalat gefällt.

Methode B: Die alle drei Alkalierdmetalle enthaltende Lösung (pH 5) wird auf die oben beschriebene Kunstharzsäule aufgetragen. Zuerst wird das Calcium mit 150 ml Ammoniumlaktat (1 M, pH 5,5), hernach Strontium mit 150 ml 1,5 n Salzsäure, schliesslich Barium mit 50 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure als gesonderte Fraktion eluiert und aus den so gewonnenen Lösungen die gravimetrischen Bestimmungen durchgeführt.

SEPARATION OF ALKALI EARTH METALS BY AN ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHIC METHOD, II.

J. Timár

Two ion exchange chromatographic methods are suggested by the author for the separation of calcium, strontium and barium. In method A, the solution containing calcium, strontium and barium is adjusted to pH 5 and transferred onto a column of 19–20 cm length and 10 mm diameter, prepared from 10 g of the cation exchanger Varion KS. Of the cations bound by the column, calcium is separately eluted with 150 ml of a 1 M solution of ammonium lactate (of pH 5.5), while strontium and barium are eluted together in the second step with 150 ml of 3 N hydrochloric acid. In the first fraction, calcium is determined as oxalate. In the second fraction, in turn, barium is precipitated as chromate in the presence of complexone III while strontium is precipitated as oxalate.

In method B, the solution, which contains all three alkali earth metals (of pH 5), is transferred onto the exchanger column described above. Subsequently, at first calcium is eluted with 150 ml of 1 M ammonium lactate, then strontium with 150 ml of 1,5 N hydrochloric acid, and in the third step barium is separately eluted with 50 ml 1 : 1 diluted hydrochloric acid. In the obtained three separate fractions, the cations are determined by conventional gravimetry.

SÉPARATION DES MÉTAUX ALCALINOTERREUX PAR LA CHROMATOGRAPHIE À ÉCHANGE D'IONS II.

J. Timár

L'auteur préconise pour la séparation du calcium, du stroncium et du barium deux méthodes de chromatographie à échange d'ions.

Méthode A: la solution ajustée à pH 5 contenant du calcium, du stroncium et du barium est versée sur une colonne longue de 19 à 20 cm et d'un diamètre de 10 mm faite avec 10 g de résine synthétique échangeur d'ions Varion KS. Le calcium fixé est ensuite élué séparément avec 150 ml de lactate d'ammonium à 1 mol (pH 5,5), le stroncium et le barium sont élués ensemble avec 150 ml d'acide chlorhydrique 3 n. Le calcium est dosé dans la première fraction sous forme d'oxalate. Dans la deuxième fraction le barium est dosé sous forme de chromate en présence de Komplexon III, et dans le filtrat la stroncium est précipité sous forme d'oxalate.

Méthode B: la solution (pH 5) des trois métaux alcalinoterreux est versée sur la colonne de résine décrite plus haut. Le calcium est élue tout d'abord avec 150 ml de lactate d'ammonium à 1 mol, ensuite le stroncium avec 150 ml d'acide chlorhydrique 1,5 n et dans une autre fraction le barium avec 50 ml d'acide chlorhydrique dilué 1 : 1. Le dosage gravimétrique se fait avec les solutions ainsi obtenues.