

Chromatographische Trennung von As^{III} , As^{V} und 2-Nitrophenylarsonsäure

A. Schmidt, J. Brockmann, F. Rösch
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Betrachtet man Arsen als potentiell geeignetes Radioisotop zur Markierung von interessanten biologischen Molekülen so zeigt sich, dass Arsen sowohl metallischen Charakter als auch hohe Neigung zur kovalenten Bindungsbildung besitzt. Aus diesem Grund können keine der existierenden Markierungsregime für Radiometalle, -halogene oder ^{11}C übernommen werden. Vielmehr müssen bei der Reaktionsvielfalt des Arsens unter Berücksichtigung der Trägerfreiheit und der chemischen Form des Arsens geeignete neue chemischer Ansätze gefunden werden.

Dieser liegt zum Beispiel in der Anwendung der von Bart entwickelten Reaktion, mit der Arsen auch bei nichtstöchiometrischer Reaktionsführung an Aromaten gebunden wird [1]. Die Bart-Reaktion ist die Reaktion zwischen As^{III} und diazotierten aromatischen Verbindungen im basischen Milieu (Abbildung 1).

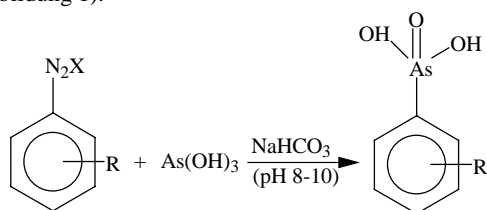


Abbildung 1: Schematischer Verlauf der Bart-Reaktion

Voraussetzung für die Bart-Reaktion ist das Vorliegen des Arsens in der Oxidationsstufe +3. Dabei entsteht Phenylarsonsäure, in der das Arsen die Oxidationsstufe +5 aufweist. Die geringere Reaktivität von As^{V} im Vergleich zu As^{III} reicht aus um eine Weiterreaktion der Phenylarsonsäure zu verhindern. Deshalb ist eine Analytik zur Unterscheidung von As^{III} und As^{V} von großer Bedeutung. Die in der Literatur angegebenen analytischen Methoden zum Nachweis von As^{III} und As^{V} [2] konnten nicht reproduziert werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Neigung der verschiedenen Oxidationsstufen des Arsens zur Komplexbildung mit Tartrat [3] wurde eine chromatographische Methode zur Trennung von As^{III} und As^{V} entwickelt. Weiterhin musste ein Verfahren, zur Trennung der arsenhaltigen Komponenten der Bart-Reaktion entwickelt werden. Dabei wird Phosphorsäure als Laufmittel verwendet, wobei der Trenneffekt vermutlich auf der strukturellen Ähnlichkeit der Phosphorsäure mit der Arsonsäure beruhen.

Analytik mit Tartratlösung:

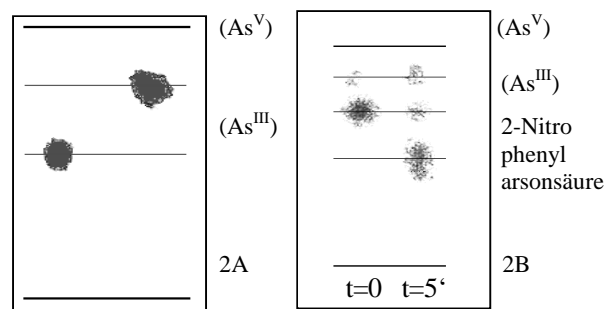
Jeweils 10 mg As_2O_3 und As_2O_5 werden im Triga Mark-II-Reaktor des Institut für Kernchemie der Universität Mainz für 1h bei einem Fluß von $7 \cdot 10^{11}$ thermische Neutronen [$\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] bestrahlt (Bestahlungsausbeute: 653 kBq/mg $^{75}\text{As}/\text{h}$). Die bestrahlten Proben werden jeweils in 1 M NaOH gelöst, so dass 0,3 M As^{III} - und As^{V} -Lösungen entstehen.

Bei den Experimenten zur Trennung der Arsenspezies werden jeweils 1 μL der As-Stammlösung in 99 μL des jeweiligen Laufmittels aufgenommen, und davon 2 μL auf die Si-60 Phase der Dünnschichtplatten der Firma Merck aufgegeben. Die Auswertung erfolgte am Instant Imager der Firma Packard Canberra. Die Verwendung reiner $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen (0,1 M, 0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M) als Laufmittel zeigt für As^{III} und As^{V} keine signifikanten R_f -Unterschiede. Durch Zugabe von Methanol kann dagegen eine Trennung der beiden Oxidationsstufen des Arsens erzielt werden. Ein Laufmittel der Zusammensetzung 0,01 M

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ im Verhältnis 3/1 erweist sich als am geeignetsten (Abbildung 2A).

Zur Überprüfung der Analytik werden 10 μL der As^{V} -Lösung mit 990 μL konz. HCl versetzt und mit SO_2 und katalytischen Mengen KI reduziert. Dabei können die aus Abbildung 2A bestimmten R_f -Werte für das As^{V} und das daraus reduzierte As^{III} reproduziert werden.

Somit erweist sich die entwickelte Analytik als effektive Methode zur Unterscheidung von As^{III} und As^{V} .



Abbildung

2A: DC-Chromatogramm zur Analytik von As^{III} und As^{V} , Si-60, Laufmittel 0,01 M $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ im Verhältnis 3/1; R_f (As^{V}): 0,79; R_f (As^{III}): 0,53

2B: DC-Chromatogramm zur Analytik von As^{III} , As^{V} und 2-Nitrophenylarsonsäure, Si-60, Laufmittel 1%ige H_3PO_4
 R_f (As^{V}): 0,86; R_f (As^{III}): 0,69; R_f (2-Nitrophenylarsonsäure.): 0,49

Analytik mit 1%iger H_3PO_4 :

Für die Bart-Reaktion werden 5 μL der As^{III} -Lösung in 1 mL 0,1 M NaHCO_3 gelöst und bei 13°C für 20 min temperiert. Anschließend werden 0,0132 μmol 2-Nitrophenyldiazoniumchlorid hemizinkchlorid in 87 μL H_2O zugegeben. Abbildung 2B zeigt die Analytik für zwei Zeitpunkte ($t=0$, $t=5'$) einer Kinetik der Bart-Reaktion.

Als Laufmittel wird eine 1%ige Phosphorsäure in Kombination mit Si-60 als feste Phase für die Dünnschichtchromatographie eingesetzt.

Wie aus den R_f -Werten in Abbildung 2B zu erkennen, können mit dieser DC-Methode 2-Nitrophenylarsonsäure, As^{III} und As^{V} getrennt werden. Vergleicht man die beiden Methoden, mit denen jeweils eine Trennung zwischen As^{III} und As^{V} erzielt werden kann, so ist zur Analytik der verschiedenen Oxidationsstufen des Arsens die „Tartrat-Methode“ wegen der größeren Unterschiede der R_f -Werte zu bevorzugen.

Die beiden entwickelten Methoden ermöglichen zum einen eine Quantifizierung der verschiedenen Oxidationszustände des Arsens und zum anderen eine Kontrolle des Umsatzes der Bart-Reaktion. Darüber hinaus sollte es prinzipiell möglich sein, basierend auf diesen Methoden, eine Separation der verschiedenen As-Spezies zu entwickeln.

[1] H. Bart, Anal. Chem. 429, 55-123, (1922)

[2] L. Ossicini, J. Chromatogr., 9, 114, (1962)

[3] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie 8 Auflage, System-Nummer 17, Arsen, Verlag Chemie Weinheim, 470, (1952)

Dieses Projekt ist teilweise gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Ro 985 / 9-1)