

简报

一个简易的梯度淋洗装置

及其在稀土元素分离上的应用

牛春吉 于德才 杨 赋 那全明 田 兴 张树功 凡桂芝

(中国科学院吉林应用化学研究所)

一、引 言

梯度(程序)操作技术是色谱法一个重要技术。它可以使色谱过程在更为理想的条件下进行,因而使色谱分析、分离过程更为有效。对于分析、分离复杂样品的色谱过程,其作用就更明显了,往往由于采用梯度操作技术而收到多快好省的效果。

梯度操作技术在色谱中应用较广,它可应用于固定相、流动相和色谱中其他操作条件(如温度、压力、流速等)。在离子交换色谱中通常采用洗脱剂的梯度操作技术,如使洗脱剂的酸度或浓度按预定程序发生变化。

目前国内产生梯度的方式,依据所用泵结构可分两种方式,即内梯度和外梯度。控制线路也由简单到复杂^[1]。国外则采用较复杂的集成电路,能够产生各种形式的梯度^[2]。

我们在高压离子交换色谱中,根据国内具体情况研制了我们自己的一个简易的梯度淋洗装置。它适于产生内梯度,具有结构简单、性能可靠、可长时间连续使用等特点。在稀土高压离子交换分离中发挥了良好的作用。

国外在高压离子交换法分析、分离稀土方面,亦有一些报道^[3-5]。我们在以前分离以轻稀土为主的八个稀土元素的工作基础上,又进行了包括钇在内的十五个稀土元素(除铈外)的分离工作。稀土元素的分配系数,随原子序数增加而减小。同时重稀土分离因子小、轻稀土分离因子大。如果采用适合于重稀土分离的洗脱剂浓度则对轻稀土洗脱较难,往往洗脱体积大,消耗时间和试剂多;如果采用适于轻稀土分离的洗脱剂浓度则重稀土又难于分离,而梯度淋洗就是解决上述难题的好方法。直线梯度在轻稀土分离中已发挥了良好作用,然而,凹形梯度的使用又使稀土分离再提高一步。我们采用自制的梯度淋洗装置,用凹形梯度进行了十五个稀土元素高压离子交换分离。初步探讨了梯度变化的影响规律,并得到了良好的分离结果。

二、梯度淋洗装置的原理

本梯度淋洗装置适于单泵(双泵也可)内梯度。它控制浓、稀洗脱液混合比例随时间按

1979年2月12日收到。

预定程序变化，因而产生浓度梯度。浓稀两种洗脱液混合比例（即混合后的洗脱液浓度）完全取决于在一个周期（我们用32秒）内控制浓稀洗脱液的高压阀开闭时间的比例。而高压阀的开闭时间比例是通过两个信号发生器和控制线路实现的。

1. 两个信号发生器 短周期信号发生器是一个加10V直流电压的电位器。它由电机带动，每32秒转一圈，即32秒内它输出的电压由0增到10V，这就决定了浓稀高压阀交替开关一次的时间，即所谓的短周期。长周期信号发生器也是一个加10V直流电压的电位器。它也由电机带动，输出电压由0增到10V的时间一般就是每次实验所用的整个时间。通常用短周期、长周期信号发生器分别控制稀、浓洗脱液高压阀开闭时间（即流量）。

2. 控制部分 由两个信号发生器输出的直流电压信号输入下面的运算放大器，经过开关管再通过继电器转换为高压阀的开闭动作。此控制部分作用如下：在一个周期内，如果短周期信号发生器输入的电压信号大于长周期信号发生器输入的电压信号时，则高压阀使稀洗脱液管路接通，即稀洗脱液加入，浓的则闭；反之，如果长周期信号发生器输入的电压信号大于短周期的，则高压阀使浓液管路打开、稀液管路关闭，于是浓液加入。这样，在一个周期里，高压阀使浓、稀洗脱液管路开闭时间的比例等于长、短周期信号发生器输出的电压各自占优势的时间比例。

图1是放大的一个周期。在32秒钟内，短周期信号发生器输出电压由0增到10V。设此时长周期输出电压是2.5V，相应于aa'所示长度。由图可见， $\frac{oa}{ac} = \frac{aa'}{c'd}$ ， $c'd = 10 - aa' = 10 - 2.5$ 。oa为浓液阀开时间，ac为稀液阀开时间。于是上式表明浓、稀溶液阀打开时间之比等于长周期信号发生器输出电压与10V减去长周期信号发生器输出电压之差的比。也就是说，在一个周期内浓液阀所开时间的份数等于长周期信号发生器输出电压与10V之比（即为比例 $\frac{oa}{oc} = \frac{aa'}{cc'}$ ）。

由图2也清楚可见，实验由开始到结束，长周期信号发生器输出电压由0增至10V，而短周期输出的是以32秒为周期的锯齿波。这样长周期信号发生器输出电压与为10V之比由零增到100%，相应的浓液阀开时间也由零增到32秒，而浓溶液加入比例也就由零增到100%。这就是说梯度图形应完全和长周期信号发生器输出电压（ $V_{长}$ ）与时间关系的图形一致。由图3可见，长周期信号发生器输出电压（ $V_{长}$ ）~时间（ t ）曲线与浓液阀在每周期内开的时间（ t_T ）~时间（ t ）曲线是重合的。因此只要控制 $V_{长} \sim t$ 曲线形状，就可以产生各种形状梯度。

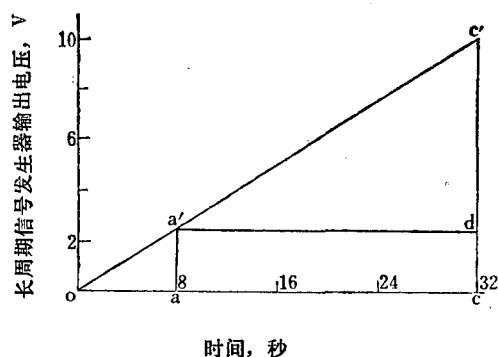


图1 梯度原理简图

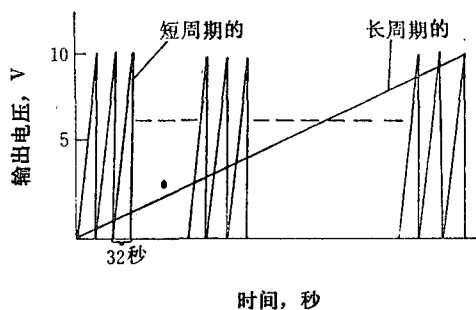


图2 两个信号发生器输出电压信号

3. 凹凸形梯度的发生 在长周期信号发生器上并联电阻 R_2 ，并由 R_2 输出电压，则可以得到各种凹凸及直线梯度，接法如图 4 所示。电阻 R_2 上输出电压 $V_{长}$ 随时间的变化规律可推导如下：设 R_1 、 R_2 分别是电位器及并联电阻的电阻值， a 为电位器旋转时单位时间增加的电阻值。根据并联电路原理， R_2 上的输出电压为：

$$V_{长} = \frac{V_{入} \frac{R_2 at}{R_2 + at}}{R_1 - at + \frac{R_2 at}{R_2 + at}}$$

整理后得：

$$V_{长} = \frac{V_{入} R_2 at}{R_1 R_2 + R_1 at - a^2 t^2} \quad (1)$$

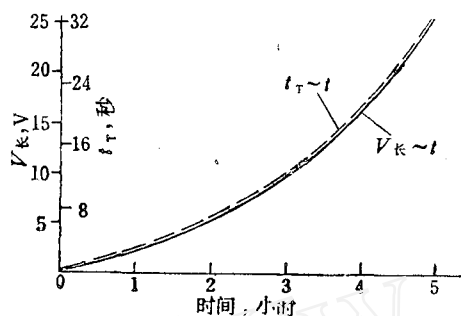


图 3 $V_{长} \sim t$, $t_T \sim t$ 曲线

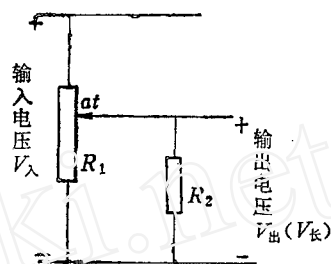


图 4 长周期信号发生器接法

按 (1) 式计算所得 $V_{长} \sim t$ 曲线及实验测定的曲线示于图 5。可见符合得很好。

改变 R_1 、 R_2 值相对大小可改变曲线的曲率。而当 R_2 断开时，(1) 式中相应于 R_2 为无穷大，略去 $R_1 at$ 和 $a^2 t^2$ ，化简得：

$$V_{长} = \frac{V_{入}}{R_1} at \quad (2)$$

(2) 式即为直线方程，相应于图 5 中的直线 3。若将长周期信号发生器电位器逆转，并使长、短周期信号发生器改为分别控制稀、浓洗脱液阀，则可得凸形梯度，如图 5 中曲线 4、5。

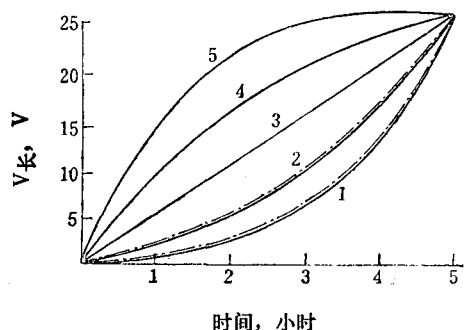


图 5 计算与实测 $V_{长} \sim t$ 曲线
实线为测定曲线；虚线为计算曲线。

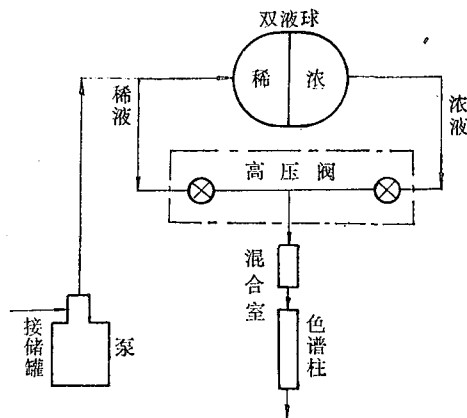


图 6 流程图

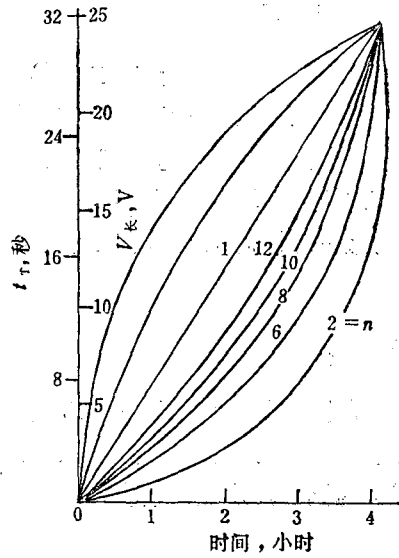


图8 梯度发生实验

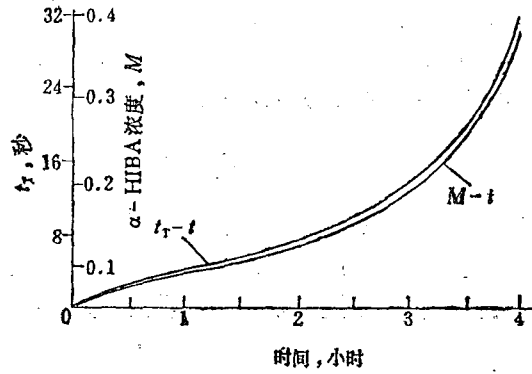


图9 梯度滞后现象
(n=8)

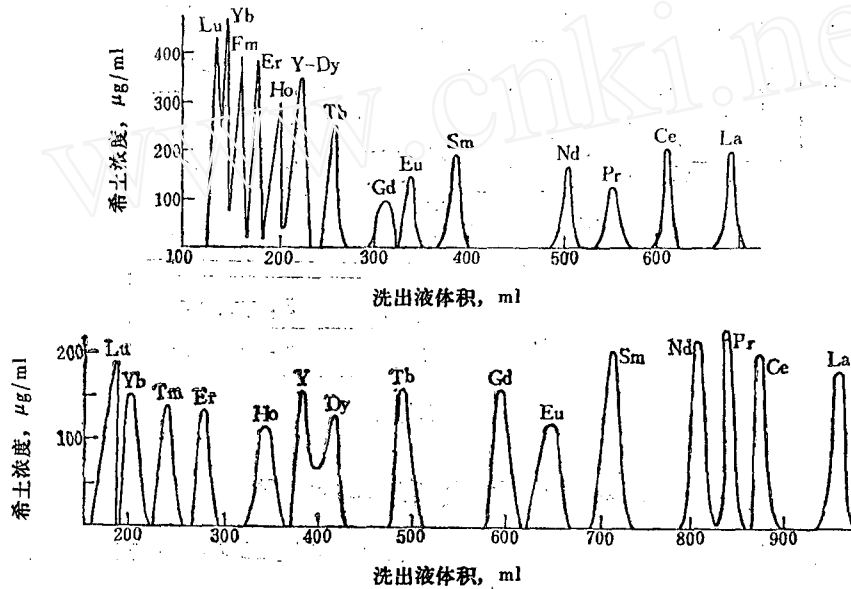


图10 希土的洗出曲线
上图为直线梯度，下图为凹形梯度 (n=8)。

六、在希土元素分离上的应用

在我们以前工作基础上，应用上述自制的梯度淋洗装置进行了包括钇在内的十五个希土元素（除铈）的分离研究。

目前我们重点探讨了 α -羟基异丁酸浓度梯度对分离的影响。所用主要条件为：

树脂：国产聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂，交联度8%，粒度20~30 μ 为主；

树脂床： $\phi 8 \times 500\text{mm}$ ；

温度：75 $^{\circ}\text{C}$ ；流速：2.5~3.0ml/min；

工作气压: ~100大气压;

吸附量: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 各 3mg (以氧化物计);

分析方法: 72型分光光度计比色分析。

使用直线梯度及 $n=8$ 的凹形梯度所得到的希土元素分离结果示于图10。图11是其所用梯度图形。

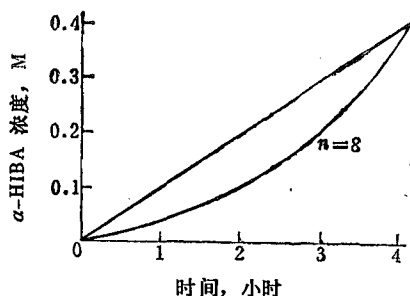


图11 希土分离所用梯度
Pr 洗出后换浓 α -HIBA 洗。

通过实验可见:

1. 当外接电阻值增加 (即梯度曲线曲率减小) 时, 希土元素洗出体积减小, 同时分离度减小, 在直线梯度下分离很差。

2. 降低 n 值有利于改善重希土分离; 但 n 值太低也有使峰加宽的趋势, 而使分离度减小。故应选合适的 n 值。

3. 有两对元素 Lu-Yb、Y-Dy 是难分的。在我们选用的条件下, Y-Dy 交叉很大, 对此有待进一步研究改善。

4. 在我们的实验条件下, 外加电阻为 $\frac{530}{17.3} \times 8(\Omega)$ 时, 除 Y-Dy 外, 其余希土元素基本达到定量分离。

六、小 结

1. 实验证明我们的梯度淋洗装置具有结构简单、性能可靠、可长时间连续使用等特点, 并能根据要求发生各种凹凸及直线梯度, 已成功地用于希土分离。缺点是高压阀机械调整费时间。

2. 初步探讨了不同梯度下, 希土元素分离情况。在我们选定的条件下, 以并联电阻阻值 $\frac{530}{17.3} \times 8 \Omega (n=8)$ 为宜。

3. 在我们目前最佳实验条件下, 除钇-镱外其它希土元素基本达到定量分离。

本工作电子线路承江宜进同志热情指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 上海药物研究所, 多性能高速液相色谱仪, 内部资料。
- [2] S. H. Byrne et al., J. Chromatog. Sci., 9, 592(1971).

- [3] D. H. Sisson et al., J. Chromatog. Sci., 66, 129(1972).
[4] D. O. Campbell, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3911(1973).
[5] 高田芳矩等, 分析化学(日), 24, 762(1975).

A SIMPLE AND CONVENIENT GRADIENT-ELUTION SET-UP AND ITS APPLICATION IN THE SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS

NIU CHUNJI YU DECAI YANG FU NA QUANMING

TIAN XING CHANG SHUGONG FAN GUEIZHI

(Jilin Institute of Applied Chemistry, Changchun)

空心阴极光源发射光谱测定核燃料中的卤素和硫

原子能研究所分析研究室光谱分析组

测定核燃料中 ppm 数量级卤素和硫的通常方法用样量一般都需要上百毫克。这对具有强放射性和高毒性、价格又很昂贵的钚是很不合适的。发射光谱分析法则具有快速、能同时测定几个元素、用样量少等特点。测定非金属元素是发射光谱分析中一个比较特殊的问题,要采用比较特殊的光源,如空心阴极光源。在一些国家先后建立了空心阴极光源发射光谱测定核燃料中卤素和硫的分析方法,所达到的灵敏度为几个 ppm,绝对灵敏度为 10^{-8} 克数量级,满足了核燃料中测定这些元素的要求,我们实验室也先后建立了空心阴极光源测定 U_3O_8 中氟和氯,测定 PuO_2 和铀镓合金氧化物中氟和硫,测定 ThO_2 中氟、氯、硫等光谱分析方法;也建立了空心阴极光源测定水溶液中氟、氯、硫,蒸馏分离-空心阴极光源测定 UF_6 中的氯和溴,阳离子交换-空心阴极光源测定 LiH 中的氯等方法。测定灵敏度较国外资料所报道的一般都有所提高,并扩大了应用范围。

工作中采用 Zeiss 三棱镜玻璃摄谱仪,暗箱焦距为270毫米。空心阴极材料为不锈钢或高纯铜(99.999%)。我们将一般使用的带有锥形底部的空心阴极改为平底的,减少了灼热样品粒子所产生的连续背景,提高了分析灵敏度。真空系统中用往复泵代替水银循环扩散泵,免除了使用水银的麻烦。采用的分析线为氟:6856.02埃,氯:4794.54埃,硫:5453.88埃,溴:4704.86埃。以 $\log I \sim \log C$ 作工作曲线(扣除背景)。

现简单介绍几个具有代表性的工作。

1. U_3O_8 中氟的测定。主要考虑了实际工艺样品中氟蒸发较慢的问题。若用人工合成标样(氟以 CaF_2 形式引入)以及由它所选择的最佳放电条件来分析实际样品将产生很大的系统误差。针对实际样品提高了放电功率,使氟谱线强度有较大的增强。采用氟含量较高的

1979年6月14日收到。