

薄层色谱法分离稀土、镉、钴、铅、铜、锌、铀和钍

罗焕光 谢瑞明 郑可秋

(武汉大学分析化学研究室)

关键词 薄层色谱, P538, 分离, 展开剂。

薄层色谱法与纸色谱法相比, 具有简易、快速、灵敏度高和负载量大等优点。因此, 用薄层色谱法分离铀、钍和稀土, 或其它放射性元素, 也是核化学和放射化学感兴趣的课题。迄今为止, 有关文献资料还不多, 其中主要有Вагина和Волынец等^[1-2], Specker和Jung等^[3-4]做了一些有益的探索, 取得了可喜进展。

本文用P538/乙醚/浓HNO₃作展开剂, 当其各组份最佳体积比为4.0:40.0:0.8时, La—Gd七个稀土元素与10⁵倍的Cd²⁺ (或Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) 可获得满意分离, 相邻稀土之间也可容易地分离; 而当展开剂各组份的最佳体积比为2.0:42.0:2.5时, Tb—Lu七个稀土元素与10⁵倍的UO₂²⁺ (或Th⁴⁺) 可获得完全分离, 相邻稀土之间也可获得完全分离。P538是十四单烷基磷酸, 用这种试剂做展开剂, 用于稀土与铀、钍或过渡金属之间的薄层色谱分离, 还未见文献报道。

实验部分

1. 试剂与仪器

- (1) 单个稀土元素的标准: 溶液用光谱纯氧化物配制, 其浓度均为含稀土离子10mg/ml。
- (2) Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺的标准溶液: 用分析纯的硝酸盐配制, 其浓度均为10mg/ml。
- (3) 铀的标准溶液: 用分析纯UO₂(NO₃)₂·6H₂O配制成含UO₂²⁺10mg/ml的溶液。
- (4) 钍的标准溶液: 用分析纯Th(NO₃)₄配制成含Th⁴⁺10mg/ml的溶液。
- (5) P538, 上海有机化学研究所实验厂产品, 试剂级。
- (6) 硅胶H, 青岛海洋化工厂产品, 粒度为10—40μ。
- (7) 显色剂, 0.1%的三溴偶氮氯磷水溶液; 2%双硫脲的氯仿溶液; 5%(NH₄)₂S的水溶液。
- (8) 展开装置, 13.5×9×24cm带有盖子的层析缸; 24×9cm玻璃板。
- (9) 薄层板按文献[5]方法制备。

2. 分离步骤

- (1) 将P538/乙醚/浓HNO₃按一定的体积比加入层析缸中, 摇匀并密封, 让试剂蒸气饱和和层析缸空间。
- (2) 在硅胶/淀粉/硝酸铵的重量比为2.8:0.15:0.5作固定相的薄层板下端2cm处,

1985年11月7日收到。

用毛细管滴上待分离的试液, 晾干, 用上行法展开, 展开时温度保持在22—25°C, 待溶剂前沿上行约18cm时, 取出薄层板, 晾干, 用显色剂喷雾, 显斑后, 测量比移值 (R_f)。

结果和讨论

1. 展开剂中各组份比例改变对希土 (La—Gd) 与镉、钴、铅、铜、锌分离的影响

(1) **P538/乙醚比例的选择** 希土、镉、钴、铅、铜和锌在单纯的乙醚中展开, R_f 值都等于0。因P538粘度较大, 加入乙醚后才能作展开剂使用, 此处乙醚实际只起稀释作用。为了研究P538在展开剂中比例改变对各元素 R_f 值影响, 我们采用保持P538和乙醚总体积为44 ml的方法, 从2.5/41.5到4.5/39.5之间改变二者体积比, 并保持浓HNO₃用量0.8ml。实验结果说明, 无论展开剂中P538/乙醚比例怎样变化, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺的 R_f 值都等于0, 而希土元素的 R_f 值则随它们原子序数增大和展开剂中P538比例增大而增大。本文选择P538/乙醚体积比为4.0:40.0。

(2) **浓HNO₃用量的选择** 为了寻找分离的最佳酸度, 在保持P538/乙醚体积比为4.0:40.0的条件下, 研究了浓HNO₃用量从0.6到1.1ml变化对各元素 R_f 值的影响。结果表明, 在不同酸度下, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺的 R_f 值也等于0, 而希土元素的 R_f 值则随展开剂中浓HNO₃用量增加明显地下降; 但是当浓HNO₃用量太少时, 斑点扩散严重。本文选用浓HNO₃用量为0.8ml。

(3) **希土 (La—Gd) 与镉、钴、铅、铜、锌混合试样的分离结果** 由于P538/乙醚的体积比和浓HNO₃用量改变时Cd, Co, Pb, Cu, Zn的 R_f 值都等于0, 我们便选择Cd为代表, 和希土 (La—Gd) 各元素以1:1比例配制成混合试样, 用P538/乙醚/浓HNO₃的最佳体积比4.0:40.0:0.8作展开剂, 进行色谱分离, 结果见图1。由图1可见, Cd与希土, 以及La—Gd相邻希土之间可获得完全分离。我们又以La代表La—Gd, Cd代表Cd, Co, Pb, Cu和Zn, 当二者比例分别为1μg:1mg、1μg:10mg、0.1μg:10mg, 即Cd的量比La大10⁵倍时, 仍可获得满意分离。

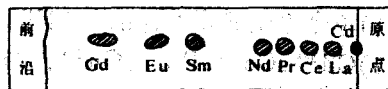


图1 Cd和La—Gd七个希土元素混合试样分离色谱图
展开剂: P538/乙醚/浓HNO₃的体积比为4.0:40.0:0.8。

2. 展开剂中各组份比例改变对希土 (Tb—Lu) 与铀、钍分离的影响

(1) **P538/乙醚比例和浓HNO₃用量的选择** 铀和钍在单纯的乙醚中展开, R_f 值可达0.80左右, 因此, 乙醚在这里不仅对P538起了稀释作用, 而且参与希土和铀、钍的分离。

与上述实验条件选择方法相似, 为寻找希土 (Tb—Lu) 与铀、钍分离的最佳条件, 从1.5/42.5到3.0/41.0之间改变P538/乙醚的体积比, 从2.0到3.5ml之间改变浓HNO₃用量, 观察各元素 R_f 值的变化。结果表明, 铀和钍的 R_f 值都等于1, 而Tb—Lu的 R_f 值变化则与上述La—Gd的变化规律相似。因此, 本文选择P538/乙醚的体积比为2.0:42.0, 浓HNO₃用量为2.5ml。

(2) **希土 (Tb—Lu) 与铀、钍混合试样分离** 从上述实验得知, 当展开剂中P538/乙醚体积比和浓HNO₃用量改变时, U和Th的 R_f 值都等于1。因此用U代表U和Th, 与希土

(Tb—Lu) 各元素以1:1比例配制成混合试样, 用P538/乙醚/浓HNO₃的最佳体积比2.0:42.0:2.5作展开剂, 进行色谱分离, 结果见图2。由图2可见, U与希土, 以及Tb—Lu相邻希土之间可获得完全分离。又以Lu代表Tb—Lu, U代表U和Th, 当二者的比例分别为1 μ g:1mg, 1 μ g:10mg, 0.1 μ g:10mg, 即U的量比Lu大10⁵倍时, 也可获得完全分离。

本法可望用于核燃料中铀与裂变产物中的放射性希土元素的分离分析, 也可用于大量镉、铅、铜、锌等元素与希土元素的分离。

本工作所用希土和铀、钍的显色剂——三溴偶氮氯磷, 是由本研究室余席茂同志合成和提供, 谨此致谢。

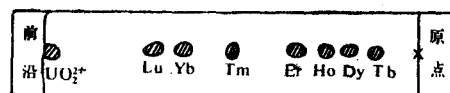


图2 (UVI) 和Tb—Lu七个希土元素混合试样分离的色谱图
展开剂: P538/乙醚/浓HNO₃的体积比为2.0:42.0:2.5。

参 考 文 献

- [1] Вагина Н. С. и др., ЖАХ, 23(4), 521 (1968) .
- [2] Волянец М. П. и др., ЖАХ, 24(10), 1477 (1969) .
- [3] Jung, K. et al., *Naturwissenschaften*, 66(10), 519 (1979) .
- [4] Specker, H. et al., *GIT, Fachz, Lab.*, 25(7), 556 (1981) .
- [5] 陈永熙等, 分析化学, 11(2), 101 (1993) .

SEPARATION OF THE RARE EARTHS, Cd(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), U(VI) AND Th(IV) BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

LUO HUANGUANG XIE RUIMING ZHENG KEQIU

(Laboratory of Analytical Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

In this paper is reported a method for the separation of the rare earths, Cd(II), Co(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), U(VI) and Th(IV) by using thin-layer chromatography. When the optimum volume ratio of each component of the developing solvent of mono tetradecyl phosphoric acid-ethyl ether-concentrated HNO₃ is selected to be 4.0:40.0:0.8, Cd(II) or Co(II), Pb(II), Cu(II) and Zn(II) are satisfactorily separated from the rare earths (La-Gd) despite being present in 10⁵ fold excess over them, and the adjacent rare earths of La-Gd are easily separated. When the volume ratio of each component of the developing solvent is selected to be 2.0:42.0:2.5, U(VI) or Th(IV) can be completely separated from the rare earths (Tb-Lu) despite being present in 10⁵ fold excess over them, and the adjacent rare earths of Tb-Lu also are completely separated.

Key words Thin-layer chromatography, Separation, Developing solvent, Mono tetradecyl phosphoric acid,