

用不同浓度的稀土标准溶液和试样，在同一块层析板上，点样均为1微升。展开，显色，扫描得峰积分值。稀土标准物的量对峰积分值作图。从标准曲线测得试样中稀土的量。Nd 标准和人工混合稀土试样中 Nd 的测定结果列于表1。标准曲线见图5。

Nd 的 测 定 结 果 表 1

	标 准 物				人工混合 稀土试样	人工试样 测得 Nd 量	测 得 的 绝对误差
Nd 量 (微克)	0.100	0.150	0.200	0.250	0.165	0.159	-0.006
峰积分值	0.213	0.300	0.420	0.500	0.322		

人工混合稀土试样测定结果列于表2。

人工混合稀土试样测定结果 表 2

元 素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu*
人工试样稀土量 (微克)	0.165	0.165	0.165	0.165	0.485	1.200
测得稀土量 (微克)	0.160	0.160	0.158	0.159	0.475	0.950

\* Eu、Sm 显色的灵敏度低，测定的准确度差。

为了检查方法的重视性，用六块层析板，将 Nd 标准和人工混合稀土试样点样在同一块板上。层析测定的结果为0.150、0.151、0.155、0.165、0.175、0.159 微克。Nd 的均值为 0.159 微克。标准偏差为0.0095微克。相对误差为 5.9%。

薄层色谱的定量，只要把标准物与试样在同一块板上层析，可以获得较好结果。本法可作轻稀土的分离及其微量测定。

致谢：沈台治、陈新榕两同志做薄层扫描，特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] E. Hohmann, M. Rafizadeh, H. Specker, Z. Anal. Chem., 286, 50 (1977).
- [2] K. Jung, H. Specker, Z. Anal. Chem., 288, 28 (1977).
- [3] K. Jung, J. Maurer, J. Urlichs, H. Specker, H. Z. Anal. Chem., 291 (4), 328 (1978).
- [4] 陈永熙, 郑可秋, 罗焕光, 程介克, 分析化学, 11(2), 101 (1983).
- [5] 关根达也, 长谷川佑子等著, 滕藤等译,《溶剂萃取化学》, 北京, 原子能出版社 (1981).

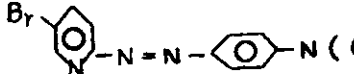
(收稿日期: 1984年7月11日)

## 5-Br-PADAP 的过渡金属离子络合物的 薄层色谱行为研究

胡之德 张彦生

(兰州大学化学系)

灵敏的通用或专用试剂在薄层色谱中的应用研究已见于报导<sup>[1]</sup>。许多研究表明

5-Br-PADAP (  ) 是一高灵敏度的通用显色剂<sup>[2]</sup>, 但多见于显色反应的研究。本文对 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 几种金属离子的 5-Br-PADAP 络合物的薄层色谱行为、分离条件及定性、定量工作进行了探讨。通过实验, 选定甲醇—氯仿—乙酰丙酮的混合溶剂 (1:10:0.005) 为展开剂。分离和测定了矿样、废水、氯化渣和钴渣中的 Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>, 获良好结果。

5-Br-PADAP 既为络合剂, 又为显色剂, 可直接观察分离情况, 斑点清晰, 灵敏度高, 简便快速。

## 实 验 部 分

### (一) 主要仪器与试剂

硅胶 G, 青岛海洋化工厂生产; 1% 淀粉溶液, 用常法配制<sup>[3]</sup>; 0.03%, 0.05% 5-Br-PADAP 乙醇溶液; 岛津 CS-910 薄层扫描仪。

### (二) 实验操作

1. 制板: 按常法制备薄板<sup>[3]</sup>, 厚度约 0.3 毫米。

2. 络合物的制备: 移取 1.00 毫升金属离子标准溶液于分液漏斗中, 加入 2.0 毫升 HAc—NaAc 缓冲溶液 (pH = 4.8), 视金属离子含量, 加入 0.03% 或 0.05% 的 5-Br-PADAP 溶液 1.00 毫升, 振荡 1 分钟, 用氯仿萃取。

3. 展开: 用微量注射器吸取络合物的氯仿溶液 10.0 微升, 点样, 在室温下于层析缸中展开, 距离为 8 厘米, 展开剂预饱和, 以消除边缘效应。

## 结 果 与 讨 论

### (一) 展开剂的选择

先以甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯、氯仿、乙醚、乙酸乙酯、丙酮和乙酰丙酮单独展开, 由实验结果筛选出甲醇、乙醇、乙醚、氯仿和乙酰丙酮作混合溶剂展开, 结果见表 1。为了提高重现性和便于比较, 采用相对比移值 R<sub>r</sub>' 表示:

$$R_r' = \frac{\text{络合物的 } R_f \text{ 值}}{\text{络合剂的 } R_f \text{ 值}} = \frac{R_f}{R_f'}$$

络合剂的 R<sub>r</sub> 值是以相同的条件展开不含有金属离子的 5-Br-PADAP 氯仿溶液而得到的。

混合体系的 R<sub>r</sub>' 值 (展开 8 厘米, 20—21°C)

表 1

溶 剂	比 例	金 属					
		R <sub>F</sub> / R <sub>F</sub> '	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
乙醇—氯仿	1:1	0.94	0.00	0.74	1.00	0.27	1.06
	1:3	0.92	0.00	0.54	1.00	0.24	1.03
	1:5	0.79	0.00	0.29	0.96	0.22	1.02
	1:10	0.59	0.00	0.10	0.90	0.2	1.00

溶 剂	比 例	金 属		Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
		R <sub>F</sub>	R <sub>F</sub> '					
甲醇-氯仿	1:1	0.95		0.00	0.88	1.00	0.30	1.05
	1:5	0.90		0.00	0.70	0.98	0.59	1.04
	1:10	0.73		0.00	0.27	0.88	0.42	1.01
	1:15	0.56		0.00	0.09	0.86	0.27	1.00
甲醇-乙醚-氯仿	1:1:10	0.75		0.00	0.11	0.81	0.13	1.04
	1:3:10	0.73		0.00	0.05	0.79	0.08	1.00
	1:5:10	0.69		0.00	0.01	0.63	0.05	0.94
	1:10:10	0.67		0.00	0.01	0.60	0.04	0.90

由表 1 可见, 1:10 的甲醇-氯仿为较好的展开剂, 但此条件下, Cu<sup>2+</sup> 的斑点不集中, 不利于扫描测定。加入少量乙酰丙酮, 可使其斑点集中, 并改善了 Cu<sup>2+</sup> 与 Co<sup>2+</sup> 的分离。结果见图 1 和图 2。

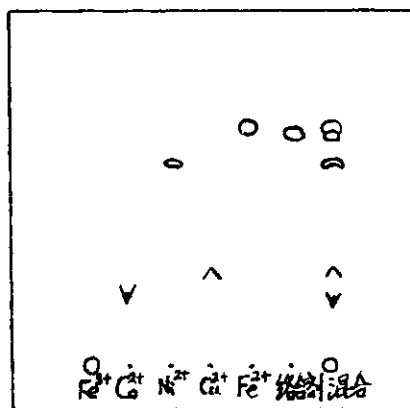


图 1 展开示意图

展开剂: 甲醇-氯仿 (1:10)

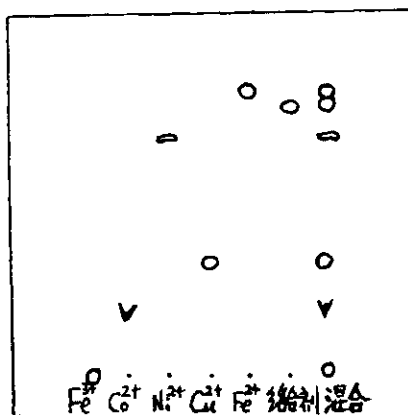


图 2 展开示意图

展开剂: 甲醇-氯仿-乙酰丙酮 (1:10:0.005)

因此选择甲醇-氯仿-乙酰丙酮 (1:10:0.005) 混合溶剂为展开剂。

### (二) 灵敏度

将络合物稀释至展开后肉眼尚能分辨的最低浓度, 该浓度即为本方法灵敏度。结果见表 2。

金属离子	灵 敏 度				
	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
灵敏度 (μg/ml)	0.0020	0.0015	0.0005	0.0020	0.0070

Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>。分离良好。

### (四) 定量测定

1. 扫描测定: 取一定量某矿氯化渣样, 以王水反复溶解, 蒸干、水溶、过滤。废

### (三) 定性检出

取某矿废水制备络合物, 展开。由 R<sub>F</sub> 值、斑点形状和颜色判定该水样中含有 Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、

水样仅需稀释10倍。样品液与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  标准溶液同点于一块薄板上，展开，20分钟后于岛津 CS-910 薄层扫描仪上测定。结果见表 3。

Cu、Ni 测定结果

表 3

测定项目	氯化渣中 Ni (%)	废水中 Cu ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
结果	7.38, 7.30, 7.43, 7.53, 7.08	85.5, 86.5, 85.6, 85.8, 85.0, 86.8
平均值	7.36	85.9
变异系数	2.4%	0.8%
其他方法结果	7.40	

测定条件：参比波长 700nm，工作波长 500nm，狭缝  $1.25 \times 1.25\text{mm}$ ，扫描速度 20mm/min，纸速 20mm/min，轮廓放大  $\times 1$ ，积分放大  $\times 2$ 。

2. 钴的测定：实验中发现， $\text{Co}^{2+}$  络合物展开高度与其含量有关，展开剂为甲醇-氯仿 (1:5) 时， $\log h_{\text{Co}}$  与  $\text{Co}^{2+}$  的浓度成直线关系，上限为15微克/毫升。据此对钴渣中  $\text{Co}^{2+}$  进行了测定，结果见表 4。

Co 的测定结果

表 4

测定值 (%)	变异系数	回收率
5.66, 5.68, 5.66, 5.65, 5.66, 5.68	0.3%	92%

### 参 考 文 献

- [1] E. Stohl, J. Chromatogr., 165, 59 (1979).
- [2] 魏瑞盛等, 化学试剂, 2(1), 52(1980).
- [3] 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社, 1983.

(收稿日期: 1984年9月18日)

## 砷酸铊无机离子交换剂性质研究 ——33种金属离子的薄层电泳层析行为

雷根虎 郭治安 张明新 殷伯海

(西北大学化学系, 西安)

砷酸铊无机离子交换剂由于其交换性能较好，故是一种研究较早且较多的无机离子交换剂，将其应用于纸电泳<sup>[1]</sup>和薄层层析<sup>[2]</sup>等方面的研究工作已有报道。而将其涂成薄板与电泳技术结合起来研究各种金属离子的电层析行为迄今未见报道。继我们以前对磷酸铊的研究工作<sup>[3]</sup>。我们选用0.1M酒石酸、0.1M柠檬酸和不同浓度的盐酸作为支持电介质，对33种金属离子在砷酸铊薄层板上的电层析行为在各种实验条件下进行了研究，结果证明：以0.02M HCl 作为支持电介质溶液，能成功地分离一些一元和三元混合物，其分离效果良好。