

水样仅需稀释10倍。样品液与 Cu^{2+} 、 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， 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 Co^{2+} 的浓度成直线关系，上限为15微克/毫升。据此对钴渣中 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)

砷酸铈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)

砷酸铈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^[1]和薄层层析^[2]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。继我们以前对磷酸铈的研究工作^[3]。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种金属离子在砷酸铈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。

实验部分

(一) 仪器和试剂

WXC—11型电泳仪（以铂丝为电极），广州华南电子仪器厂。

涂布器：天津长征电器厂；实验中所用试剂均为分析纯。

实验溶液 一价：Ag, Tl；二价：Cu, Co, Ni, Cd, Hg, Pb；三价：Al, Au, Bi, Sb, Fe, Sc, Ga, La, Ce, Pr, Sm, Dy, Ho, Y, Ru, Er, Cr；四价：Pt, Ce, Th, Zr, Ti, UO_2^{2+} ；五价：Ta；六价：Mo。所有金属离子溶液均用其硝酸盐或氯化物配制（Ga用硫酸盐），浓度为：10毫克/毫升。

离子的检出，详见文献〔3〕。

(二) 磷酸铋离子交换剂及其薄层板的制备：分别配制0.1M四氯化铋溶液和0.1M磷酸钠溶液各1000毫升，在充分搅拌下将四氯化铋溶液缓缓地加入磷酸钠溶液中，加热近沸，取下静置4~6小时，倾斜法除去上层清液，然后抽滤洗涤。取20毫升磷酸铋匀浆加1克硅胶G（青岛海洋化工厂），用力研磨均匀，用涂布器制成薄板，其厚度为0.30毫米。

(三) 实验方法：将薄层板水平放置于电泳槽上，用选定的支持电介质溶液将薄板喷湿，电泳槽内盛有相同的电介质溶液，用厚型新华层析纸将薄板和槽内溶液接通，然后用玻璃毛细管点加试样于薄板中央，盖好盖子，接通电源，调节电压为一定值，电泳一定时间，关闭电源，取出薄层板放置片刻，喷湿显色剂显色，测量各斑点中心迁移距离。

结果与讨论

(一) 不同电介质溶液对离子迁移距离的影响：调电泳电压为220伏特，分别选用0.1M酒石酸，0.1M柠檬酸和0.01M盐酸为支持电介质溶液，33种金属离子在上述三种不同的电介质溶液中的迁移距离和原子序数的关系如图1~3。

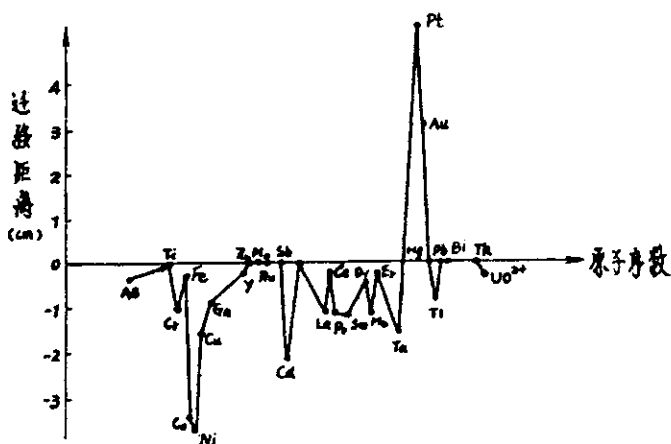


图1 0.01MHCl 介质中离子迁移距离与原子序数关系图
电压：220 伏，时间：1 小时。

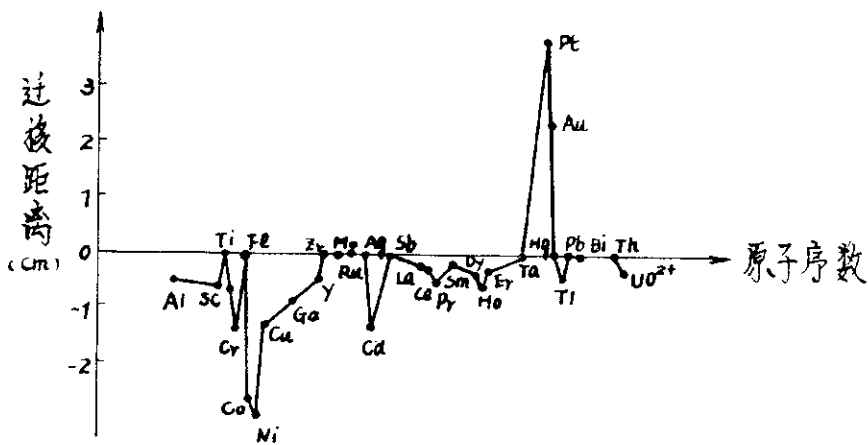


图2 0.10M酒石酸介质中离子迁移距离与原子序数关系图
电压：220 伏，时间：1 小时。

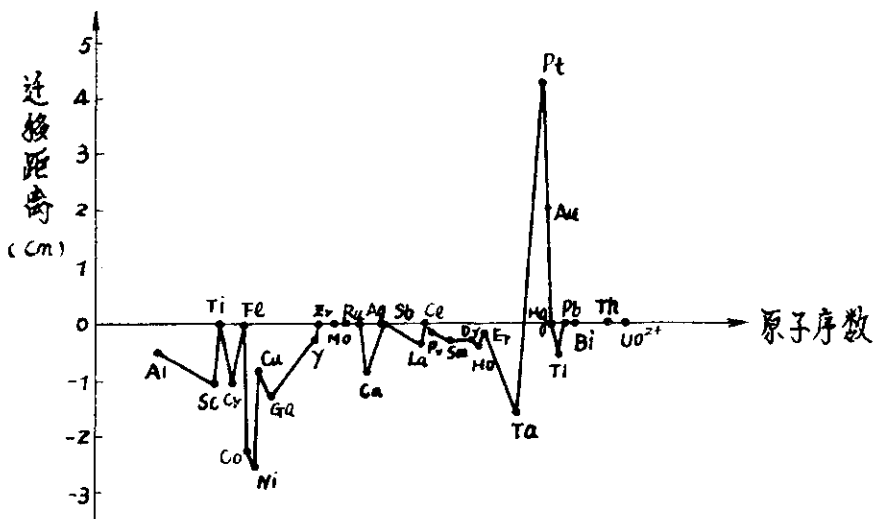


图3 0.1M柠檬酸介质中离子迁移距离与原子序数关系图
电压：220 伏，时间：1 小时

从以上三个图可以看出，在不同的电介质溶液中，由于各个金属离子所处的状态不同，所以在磷酸铋离子交换剂上的电层析交换能力也各异，故其迁移距离和迁移方向也不同。在0.01M盐酸支持电介质溶液中，各种金属离子的迁移距离均较大；而在0.1M酒石酸和0.1M柠檬酸电介质溶液中，各金属离子的迁移距离大致相似。其主要原因可能是盐酸的酸度大，影响了各种离子在交换剂上的交换能力；而在后两种支持电介质中，主要是络合效应的存在影响了各种离子的交换行为。Au(III)，Pt(IV)向正极移动，说明它们是以络阴离子形式存在，且在交换剂上的交换能力较弱，故其迁移距离较大；价态较高的金属离子，如Mo(VI)，Ti(IV)，Zr(IV)，Ru(V)，Fe(III)，Sb(III)，Ce(III)等，基本留在原点不动，其原因可能是形成了沉淀，如：Fe(III)，或为交换能力很强等原因所造成的。在上述实验条件下，钽为双斑，金的斑点扩散严重，对分离不利。

(二) 盐酸浓度对金属离子迁移距离的影响：我们选用不同浓度的盐酸(0.005 M ~ 0.05 M)进行了部分金属离子的电泳层析实验，结果见表1。从表1可以看出，随着盐酸浓度的变大，各种金属离子的迁移距离也变大，如Cu²⁺，Co²⁺，Ni²⁺等离子变化

盐酸浓度对金属离子迁移距离的影响

表 1

(电压: 220 伏, 时间: 1 小时)

离 子	迁 移 距 离 (厘米)			
	0.005M	0.010M	0.033M	0.050M*
Co ²⁺	-1.73	-3.40	-4.30	-4.25
Ni ²⁺	-2.07	-3.80	-4.35	-4.65
Cu ²⁺	-0.52	-1.60	-1.70	-1.70
Ag ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ³⁺	-0.60	-1.10	-0.65	-0.70
Hg ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
La ³⁺	-0.40	-1.10	-0.80	-0.67
Sm ³⁺	-0.40	-1.20	-0.80	-0.65
Uo ²⁺	-0.20	-0.30	-0.10	-0.20
Y ³⁺	-0.10	-0.40	-0.30	-0.25
Pt ⁴⁺	+5.00	+5.30	+9.00	+6.37
Au ³⁺	+3.40	+3.45	+5.80	+5.35
Al ³⁺	0.00	-0.40	-0.20	-0.25
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00

* 电泳时间半小时

较大; La³⁺, Sm³⁺, UO₂²⁺, Y³⁺ 等离子由于在交换剂上的交换能力较强, 故迁移距离变化较小; Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ 等离子可能形成了沉淀, 故留在原点未动。

(三) 电压对离子迁移距离的影响: 选用盐酸作为支持电介质, 我们进行了电压对部分金属离子电层析行为的影响实验, 结果见表 2, 从表 2 可以看出, 升高电泳电压,

电压对离子迁移距离的影响

表 2

(电解法: 0.033MHCl, 时间: 1 小时)

离 子	离 子 迁 移 距 离 (厘米)			
	100伏	150伏	220伏	250伏
Cu ²⁺	-0.72	-0.91	-1.43	-1.52
Co ²⁺	-1.67	-2.59	-4.30	-4.92
Ni ²⁺	-2.07	-2.86	-4.35	-5.12
Au ³⁺	2.57	+4.00	+5.80	+8.40
Pt ⁴⁺	3.97	+5.35	+9.00	—
Ag ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
La ³⁺	-0.18	+0.30	-0.80	-0.80
Sm ³⁺	-0.40	-0.46	-0.80	-0.87
Y ³⁺	-0.05	-0.16	-0.30	-0.33
Uo ³⁺	-0.15	-0.15	-0.10	-0.10
Cr ³⁺	-0.58	-0.62	-0.65	-0.65
Al ³⁺	0.00	-0.10	-0.20	-0.20
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00

离子的迁移距离会显著增加。说明升高电压，增加了电场力强度对分离金属离子是有利的。但是，电压也不可升的过高。电压太高，板电流过大，发热厉害，电介质溶液蒸发严重，甚至烧断板和电介质溶液之间的接头滤纸；另一方面，电压过高，迁移距离重现性也较差。

(四) 混合物的分离：选用0.02MHCl 作为支持电介质液，电压 220 伏，电泳半小时，选用部分二元和三元混合物进行分离，其分离效果良好，结果如表 3。

混合物的分离 表 3
(电压：220 伏，电介质：0.02MHCl，时间：半小时)

Cu ²⁺ (-0.69)-Co ²⁺ (-1.60)	Au ³⁺ (+2.8)-La ³⁺ (-0.5)
Cu ²⁺ (-1.14)-Au ³⁺ (+3.08)	Pt ⁴⁺ (+3.15)-Sm ³⁺ (-0.18)
Cu ²⁺ (-0.58)-Pb ²⁺ (0.00)	Uo ²⁺ (0.00)-Cd ²⁺ (-1.40)
Cu ²⁺ (-0.88)-Ni ²⁺ (-1.93)	UO ²⁺ (0.00)-Co ²⁺ (-2.20)
Cu ²⁺ (-0.94)-Pt ⁴⁺ (+4.53)	UO ²⁺ (0.00)-Cu ²⁺ (-0.90)
Pb ²⁺ (0.00)-Cr ³⁺ (-0.75)	Dy ³⁺ (-0.50)-Au ³⁺ (+2.05)
Pb ²⁺ (0.00)-Au ³⁺ (+3.33)	Ho ³⁺ (-0.47)-Pt ⁴⁺ (+0.7)
Pb ²⁺ (0.00)-Cu ²⁺ (-0.50)-Au ³⁺ (+1.30)	
Ag ⁺ (0.00)-Cu ²⁺ (-0.85)-Au ³⁺ (+1.30)	
Er ³⁺ (-0.60)-Co ²⁺ (-1.8)-Pt ⁴⁺ (+4.2)	
Ce ⁴⁺ (-0.90)-Ni ²⁺ (-1.70)-Au ³⁺ (+3.10)	

参 考 文 献

- [1] M. Qureshi, S. D. Sharma, sep. Technol., 13(8), 723 (1978).
 [2] S. D. Sharma, T. R. Shapma, B. M. sethi, J. Liquid Chromatogr., 6(7), 1253 (1984).
 [3] 殷伯海、雷根虎、谢晓奎, 化学学报, 40(3), 281 (1982).

(收稿日期：1985年7月6日)

同时测定4-甲基-1,3-苯撑二氨基 甲酸二乙酯等组分的薄层色谱法

白清逸 黄天宝

(中国科学院成都有机化学研究所)

4-甲基-1, 3-苯撑二氨基甲酸二乙酯(DEMPDC) 是合成具有广泛用途的异氰酸酯的重要原料。由2,4-二硝基甲苯 (DNT) 合成DEMPDC 的反应产物中可能同时存在 DNT, DEMPDC, 2-甲基-5-硝基苯基氨基甲酸乙酯 (EMNPC) 和3-硝基-4-甲基苯基氨基甲酸乙酯 (ENMPC) 等组分。因此, 分离测定上述组分具有实际意义。黄天宝^[1]等曾报道上述组分的高效液体色谱分析法, 本文研究同时测定上述组分的薄层色谱法。