

离心加速紙上色层分析

鉀、鈷、鉍在磷鉬酸鉍紙上的层析*

章 竹 君

(西北大学化学系)

我們曾將磷鉬酸鉍固着于滤紙作为交換剂,以硝酸鉍和硝酸的乙醇水溶液下行展开,鉀、鈷、鉍和鉍可以一次分离,缺点为所需时间达六小时之久^[1]。而离心加速紙层析可大为提高层析速度,虽已用于有机物^[2-5]分离但少见于无机离子^[6,7]。

本文报告鉀、鈷、鉍在磷鉬酸鉍紙上的离心加速层析,并对展开剂的浓度、流速、转速对比移值的影响进行研究,展开时间可缩短至一刻钟。

实 驗 部 份

一、仪器和试剂

离心加速紙层析仪:用上海高真空器材厂 1004 型离心机改装,构造如图 1 所示:

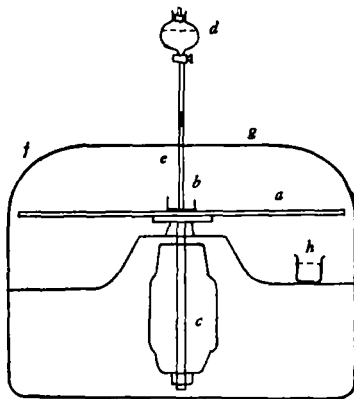


图 1 离心加速紙层析仪

a. 有机玻璃圆板:直径 29 厘米,厚 1 厘米。安装成水平。

b. 溶剂注入小室:取 25 毫升 4 号玻璃过滤坩埚一只。将坩埚半融玻璃板(直径 2.5 厘米)以上的部分去掉,磨平,构成一小室。在垂融玻璃滤片的中心做一圆孔,使小室能紧密套在离心机的轴上。孔的深度以刚好能套住离心机轴露出有机玻璃板的部分为宜。在此小室内放一张直径为 2.3 厘米的滤纸片(Whatman 3 MM)。展开剂由玻璃毛细管(c)流出,注入在此小室中,再经半融玻璃板而均匀加在各条展开用的滤纸上。这样,在圆板各方向上,溶剂的移动速度就可以保持一致。

c. 马达:转速为 300—1600 转/分,用变压器调节,并以手持转速表测量。转速需恒定,变化应不大于 $\pm 5\%$ 。必要时用稳压器稳定电压。

d. 滴液漏斗: 125 毫升。

e. 玻璃厚壁毛细管:展开时溶剂经过此毛细管注入,流速用 20℃ 水校正。使用不同孔径和不同长度的毛细管,可以改变溶剂的流速。

f. 离心机盖。

g. 有机玻璃盖:中心钻一圆孔以便插入玻璃毛细管(c),孔径较毛细管外径稍大,使毛细管能在此孔中自由转动。

h. 饱和用溶剂。

* 一九六四年九月五日收到。

为使仪器具有良好的密闭系统,在离心机盖和有机玻璃盖的缝隙处均涂以石蜡。整个仪器放在 1 厘米厚的橡皮板上,以减少振动。

磷钼酸铵纸: 14×1.5 厘米,用杭州新华滤纸按前文所述方法制备^[1],此纸每平方厘米含磷钼酸铵约 3.2 毫克。

本实验所用试剂均属分析纯。钾、铷、铯离子溶液用硝酸盐或氯化物配制,其浓度均为 20 毫克/毫升。

钴亚硝酸钠铅: 作显色剂,配制方法见前文^[1]。

二、操作法

用毛细移液管移一滴试液(2 微升)于磷钼酸铵纸离一端 1.5 厘米处,斑点直径约为 0.8 厘米。风干。取直径为 2.5 厘米的 Whatman 3 MM 滤纸一块,在纸中心作一直径为 0.6 厘米的小孔。用溶剂浸湿此滤纸,并用干滤纸吸除多余液体。然后将滤纸置于有机玻璃圆板中央;取已滴试液的磷钼酸铵纸六条,沿板半径对称置于板上,两条之间作 60° 角,外用胶水粘好;上加溶剂注入小室,加盖;装溶剂供给器,使毛细管端离小室底部约 1 毫米。待展开器内部被溶剂蒸气饱和后,接电源,调节至适当转速,待转速稳定后(约五分钟),打开滴液漏斗活塞,开始展开。一刻钟后停止。取出滤纸,用铅笔记下前缘位置,风干,显色同前文^[1]。

结 果 及 讨 论

一、展开剂浓度对比移值的影响

以硝酸铵和硝酸的水溶液作展开剂,转速为 700 转/分,溶剂流速为 0.16 毫升/分,展开时间为一刻钟。当硝酸浓度为 0.1M,硝酸铵浓度在 0.2—2.0M 之间时,各离子的比移值列于表 1。

表 1 硝酸铵浓度不同时的 R_f 值 (20°C)
HNO₃ 0.1M; 转速 700 转/分; 溶剂流速 0.16 毫升/分。

NH ₄ NO ₃ , M		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
R_f	K	0.51 (0.47)*	0.65 (0.59)	0.78 (0.67)	0.87 (0.69)	0.95 (0.74)	0.95 (0.84)	0.97 (0.92)
	Rb	0.13 (0.09)	0.18 (0.10)	0.23 (0.14)	0.29 (0.16)	0.33 (0.19)	0.38 (0.23)	0.48 (0.29)
	Cs	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.02 (0.00)	0.03 (0.01)	0.04 (0.01)	0.06 (0.03)	0.07 (0.03)

* 括号内的数字系用普通上升法所测的比移值。与离心法条件相同时的展开时间约为一小时半。

由表 1 可见,各离子的比移值均随硝酸铵浓度的增加而增加。在较大浓度范围内,上述各离子均能相互分离。且比移值都较用上升法在同样的实验条件下(展开剂组成、溶剂前缘移动距离、温度)所测比移值为高。

硝酸浓度在 0.1—0.5M 之间对比移值无大影响,但酸度较大时斑点扩散,显色比较困难。

二、转速、溶剂流速对比移值的影响

图 2, a—c 为在不同转速和不同溶剂流速时各离子的比移值。当流速固定时, 各离子的比移值最初均随转速而增大; 到一定转速后, 即使转速再增大, R_f 值不再发生变化。这一转速称为最佳转速。溶剂流速增大时, 最佳转速亦增加, 且在各最佳转速下的 R_f 值均相近。

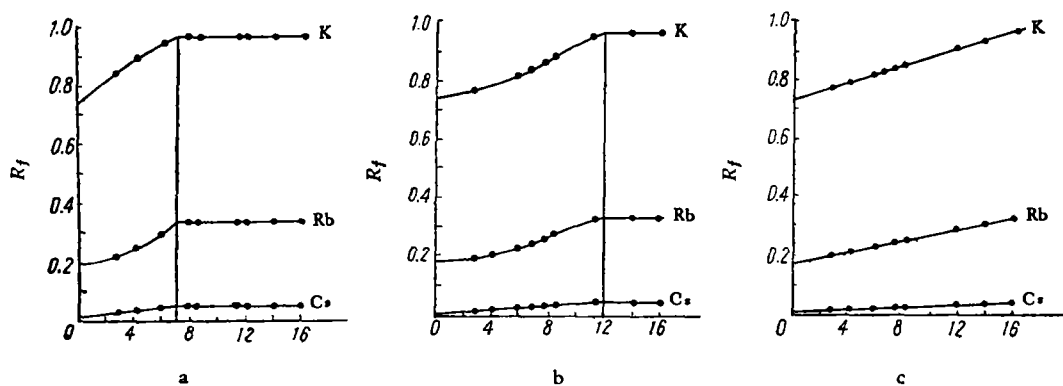


图 2 转速和溶剂流速对比移值的影响

a. 溶剂流速 0.16 毫升/分; b. 溶剂流速 0.25 毫升/分;
c. 溶剂流速 0.41 毫升/分。

参 考 文 献

- [1] 沈石年、章竹君、程佩文, 化学学报 **30**, 21 (1964).
- [2] H. J. McDonald, L. V. McKendell, E. W. Bermes, Jr., *J. Chromatog.* **1**, 259 (1958).
- [3] J. F. Herndon, H. E. Appert, J. C. Touchstone, C. N. Davis, *Anal. Chem.* **34**, 1061 (1962).
- [4] Z. Deyl, M. Pavlíček, J. Rosmus, *Chem. Listy* **57**, 479 (1963).
- [5] R. Indovina, B. M. Ricotta, *Ann. Chim. (Rome)* **45**, 241 (1955).
- [6] S. K. Shukla, *J. Chromatog.* **11**, 93 (1963).
- [7] C. Heininger, Jr., F. M. Lanzafame, *Anal. Chim. Acta* **30**, 148 (1964).

SEPARATIONS OF POTASSIUM, RUBIDIUM, AND CAESIUM WITH CENTRIFUGALLY ACCELERATED PAPER CHROMATOGRAPHY

ZHANG ZHU-JÜN

(*Department of Chemistry, Northwestern University*)

ABSTRACT

The centrifugally accelerated paper chromatographic separations of potassium, rubidium, and caesium, using aqueous solutions of ammonium nitrate and nitric acid as eluent on a filter paper impregnated with ammonium molybdophosphate have been investigated.

When the rate of rotation was kept at 700 r.p.m., the flow rate of eluent (HNO_3 , 0.1 M ; NH_4NO_3 , 0.2–2.0 M) was kept at 0.16 ml per minute and at 25°C, complete separations were obtained in 15 minutes, much shorter than when the conventional ascending technique was used (90 minutes).

The R_f value were 0.95 for potassium; 0.33 for rubidium and 0.04 for caesium, when the concentration of ammonium nitrate in eluent was 1.0 M , which were in all cases slightly higher than those obtained by the conventional ascending technique.

The effects of rate of rotation and flow rate of solvent on R_f value have been studied. When the rate of rotation was varied from 300 to 1600 r.p.m., the R_f values first increased with increasing rate of rotation, and then remained constant. This constant speed is called the "optimum speed" (cf. Fig. 2a, b), which increases with increasing flow rate of solvent and is 700 r.p.m. at 0.16 ml/min, and 1200 r.p.m. at 0.25 ml/min. The R_f values at every optimum speed did not change.