

*** HDEHP 系中国科学院有机化学研究所赠送, 谨致谢忱。此品经过提纯, 色浅黄, 透明。其密度、溶解度、折射率、粘度和酸碱中和量等值均符合文献值^[6]。

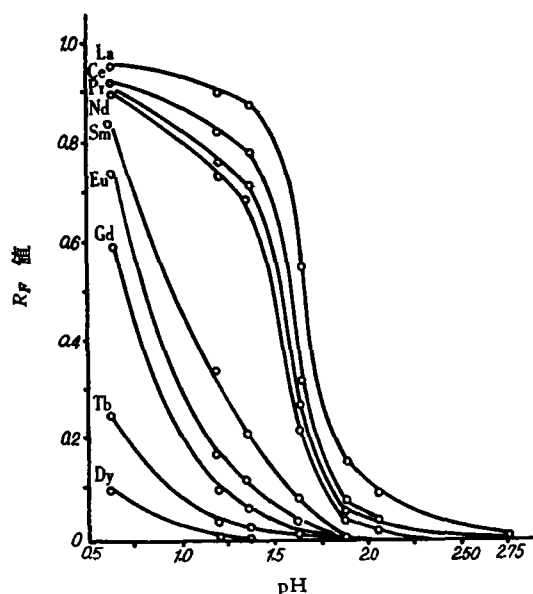
结 果 和 讨 论

(一) 展开剂的选择

鉴于希土元素和硫酸钠能生成硫酸复盐和硫酸根络离子,因此将 HDEHP 涂于滤纸上作固定相,以硫酸钠作展开剂以分离希土。利用各希土元素与 HDEHP 萃取率的差别以及硫酸盐溶解度和络合的程度不同作分离。我们找出展开剂酸度在 2.0 N 至 pH 2—3 之间,比移值随酸度减小。达 pH 2.75 时,希土的比移值均为零,结果见表 1 与图 1。

表 1 展开剂酸度对 R_F 值的影响固定相: 0.1M HDEHP- $C_6H_5CH_3$;展开剂: 0.5M Na_2SO_4 (各种酸度);时 间: 两小时; 室 温: $25 \pm 0.5^\circ$ 。

R_F 值 酸度 元素	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	Th	UO_2^{2+}	U^{4+}
2.0 N	—	—	—	—	—	—	—	—	0.37	0.29	0.18	0.08	0.04	0.02	0.0	0.19	0.05	0.03	—
1.5 N	0.97	0.96	0.96	0.94	0.92	0.90	0.86	0.35	0.25	0.19	0.10	0.04	0.02	0.01	0.0	0.10	0.02	0.02	—
1.0 N	0.96	0.96	0.95	0.93	0.88	0.83	0.63	0.30	0.11	0.09	0.04	0.02	0.0	0.0	0.0	0.04	0.02	0.03	—
pH 0.62	0.95	0.92	0.92	0.90	0.84	0.74	0.60	0.25	0.10	0.05	0.03	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
pH 1.08	0.91	0.83	0.78	0.74	0.37	0.18	0.12	0.05	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
pH 1.18	0.90	0.82	0.76	0.73	0.35	0.17	0.10	0.02	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.85
pH 1.36	0.89	0.78	0.72	0.70	0.21	0.14	0.07	0.02	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—
pH 1.62	0.55	0.32	0.27	0.22	0.04	0.02	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.80
pH 1.85	0.14	0.07	0.05	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.45
pH 2.03	0.09	0.03	0.03	0.02	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.36
pH 2.75	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.07

图 1 展开剂酸度对 R_F 值的影响

从实验得知,于 pH 1 左右对分离轻希土和中希土较好。于 1.5—2.0 N 硫酸中,重希土的比移值的差别开始显著,缺点是随酸度增加斑点出现拖尾现象。故可用约 pH 1 的 0.5M 硫酸钠溶液作展开剂,先将轻、中希土逐一分离,留重希土于原点。再将纸条剪开,将重希土斑点放在另一纸条上,再用较高酸度的 0.5M 硫酸钠溶液以分离重希土和钍。

展开剂中硫酸钠的浓度增大,镧、铈、铈、铈的比移值亦增大,而钍与钍的比移值不改(图 2)。

从实验结果可知展开剂中酸度与硫酸钠浓度均影响比移值,二者量愈多,比移值愈大。

(二) 萃取剂量的影响

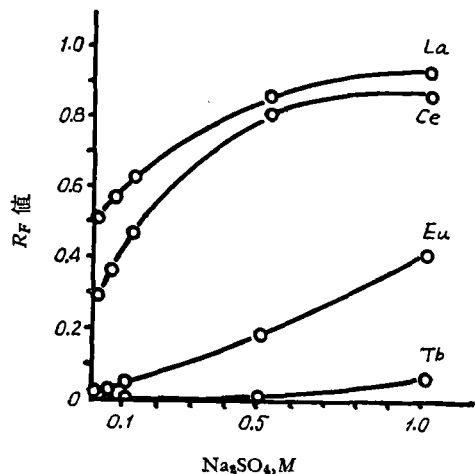


图2 展开剂中硫酸钠浓度对 R_F 值的影响
固定相: 0.1M HDEHP- $C_6H_5CH_3$
展开剂: 0.01M—1.0M Na_2SO_4 (pH 1.10±0.02)
时间: 两小时

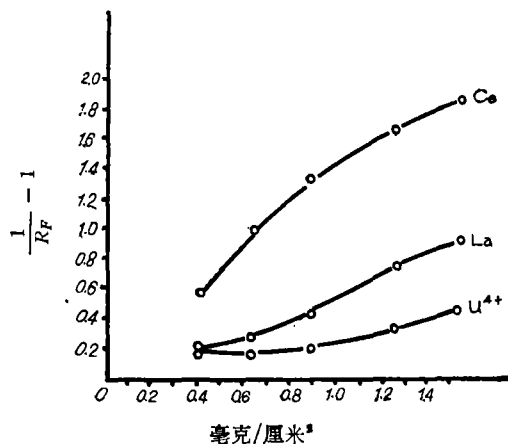


图3 HDEHP 浓度对 R_F 值的影响
固定相: HDEHP- $C_6H_5CH_3$
展开剂: 0.5M Na_2SO_4 (pH 1.18)
时间: 二至二小时半
室温: 24.5°

在纸层上的 HDEHP 量影响镧、铈、四价铀的比移值, 但不影响氧铀离子的比移值 (在相同条件下, $R_F = 0$) (图 3)。

增加萃取剂浓度, 即明显降低镧和铈的比移值, 这是因为固定相多时, 所滞留的希土离子量亦多, 因此离子行动减慢。

(三) 温度的影响

温度控制用国产 DL-3 型调温调湿箱。温度升高, 希土的比移值下降而层析时间随之缩短 (表 2 与图 4)。此点与 Cerrai 等^[2]用盐酸作展开剂的结果适相反, 可能由于温度上升, 形成硫酸根络离子的倾向减少所致。

表2 温度对 R_F 值的影响

固定相: 0.1M HDEHP- $C_6H_5CH_3$; 展开剂: 0.5M Na_2SO_4 (pH ~ 1); 展开剂移动 14—16 厘米。

R_F 值 元素 温度, °C	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	层析时间, 小时
10	0.75 _s	0.58	0.55 _s	0.14 _s	0.07 _s	0.04	2
24	0.53 _s	0.43	0.41	0.12	0.06	0.03 _s	1 $\frac{3}{4}$
30	0.49	0.40	0.36 _s	0.11	0.04	0.03	1 $\frac{1}{2}$
40	0.41	0.37	0.32	0.09 _s	0.04 _s	0.03	1
50	0.36 _s	0.35	0.31 _s	0.08 _s	0.04 _s	0.02 _s	1

(四) 展开剂中数种阳离子的影响

使用 0.5M 硫酸锂、硫酸铵、硫酸钾和硫酸镁 (pH ~ 1) 代替硫酸钠作展开剂, 所得结果与硫酸钠无甚差异, 故认为此等阳离子对比移值影响不大。

钪与 HDEHP 形成沉淀而滞留于原点, 流动相对其不起作用。

(五) 混合物的分离

用下列混合样品进行分离以检验本法, 结果见图 5。

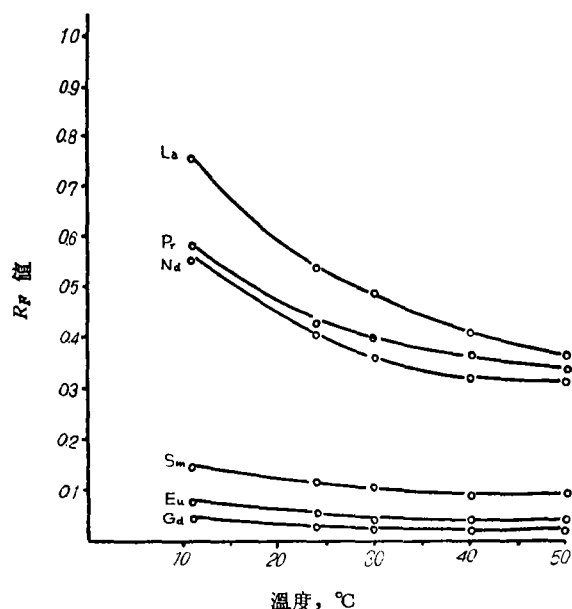
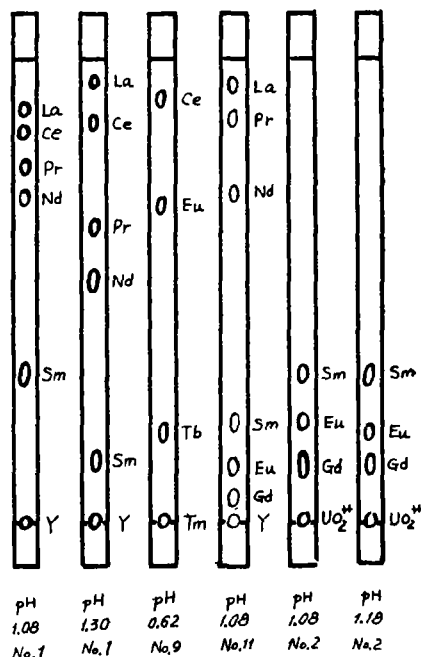
图4 温度对 R_F 值的影响

图5 混合物的分离

No. 1 La-Ce-Pr-Nd-Sm-Y; No. 2 Sm-Eu-Gd-UO₂²⁺;
No. 9 Ce-Eu-Tb-Tm; No. 11 La-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd.

S&S 2045a 慢速层析纸; 固定相: 0.1M HDEHP-C₆H₅CH₃;
展开剂: 0.5M Na₂SO₄(pH 0.62—1.30); 室温: 26.5°;
层析时间: 六小时。

展开剂约移动 29 厘米, 测得比移值和单独时层析相仿(在 Whatman 1 号滤纸)。

致谢: 319 页注中已有冯广琴、沈长宜两同志参加部分实验, 谨此致谢。

摘 要

本文中用二(2-乙代己基)磷酸酯(HDEHP)的甲苯溶液处理滤纸作为固定相, 硫酸钠的酸性溶液作展开剂(流动相), 以纸条反相分配层析法分离稀土元素、铀和钍。找出展开剂的酸度在 2.0N 至 pH 2—3 之间, 比移值随酸度而减小, 达 pH 2.75 时, 稀土的比移值均为零。展开剂的 pH 在 0.62—2.0 之间能以不同程度分离自镧至镱之间的稀土元素; 而以 0.5M 硫酸钠之 1—2N 硫酸溶液作展开剂, 则得到自镧至镱的不同比移值。展开剂中硫酸钠浓度增大, 镧、铈、铉、铊及其他稀土的比移值亦增大。当硫酸钠由 0.01M 增至 1.0M, 镧的比移值由 0.52 增至 0.94。纸条上的 HDEHP 量亦影响比移值; 前者增大, 则比移值减小。此外, 尚探讨温度的效应和若干阳离子的影响等。并用本法分离下列的稀土混合物:

(1) La-Ce-Pr-Nd-Sm-Y

(2) Sm-Eu-Gd-UO₂²⁺

(3) Ce-Eu-Tb-Tm

(4) La-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd

参 考 文 献

- [1] C. Testa, *J. Chromatog.* **5**, 236 (1961).
[2] E. Cerrai and C. Testa, *ibid.* (a) **5**, 442 (1961); (b) **7**, 112 (1962); (c) **8**, 232 (1962).
[3] D. F. Peppard *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 334 (1957).
[4] T. B. Pierce and P. F. Peck, *Nature* (a) **194**, 84 (1962); (b) **195**, 597 (1962).
[5] R. Kunin and A. G. Winger, *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* **1**, 149 (1962).

ON THE SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY MEANS
OF REVERSE-PHASE PAPER CHROMATOGRAPHYI. THE HDEHP- Na_2SO_4 SYSTEM

PANG SHU-WEI AND LIANG SHU-CHUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Reverse-phase paper chromatography technique was applied to the separation of rare earth elements. As the stationary phase, chromatographic paper strips (Whatman No. 1 and S and S 2045a) were treated with a solution of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) in toluene. Acidified sodium sulfate solutions were used as eluents.

The R_F values of rare earth elements decrease with decreasing acidity (cf. Table 1 in the Chinese text) and sodium sulfate concentration (cf. Fig. 2) of the eluent. For a given acidity of eluent, the more basic the rare earth element, the greater is its R_F value (cf. Table 1). It seems feasible to separate the terbium group from the cerium group with a 0.5M sodium sulfate solution of ca. pH 1, and after cutting off the original spot (the yttrium group), it can be eluted with a 0.5M sodium sulfate of higher acidity (say 2.0 N).

The effects of various parameters on the R_F values of rare earths, such as the quantities of HDEHP retained by paper (cf. Fig. 3), temperature of elution (cf. Table 2 and Fig. 4), and effect of the presence of some cations in eluent (R_F values are alike with sulfates of lithium, sodium, potassium, ammonium and magnesium) were examined.

Finally the separations of the following mixtures

No. 1 La-Ce-Pr-Nd-Sm-Y

No. 2 Sm-Eu-Gd- UO_2^{2+}

No. 9 Ce-Eu-Tb-Tm

No. 11 La-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd

were carried out by the present method with success (cf. Fig. 5).