

# 磷酸锡的离子交换性质 (III)

## ——四十四种金属离子的薄层层析\*

殷伯海 雷根虎 刘勤英

(西北大学化学系)

### 摘 要

本文用磷酸锡无机离子交换剂制成薄层板, 不另加粘合剂, 以 DMSO-HNO<sub>3</sub> 为混合溶剂系统对四十四种金属离子的薄层层析行为进行了研究。实验结果表明: 在混合溶剂系统中, 增加硝酸的浓度, 磷酸锡交换剂中的交换基电离度降低, 许多金属离子的比移值有所增加; 当以 DMSO-H<sub>2</sub>O (1:1) 为溶剂, 除 Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> (或 Cr<sup>6+</sup>) 和贵金属离子外, 其它金属离子的比移值接近于零。故选择适当比例的 DMSO-HNO<sub>3</sub> 和 DMSO-H<sub>2</sub>O 为混合溶剂系统, 利用磷酸锡对某些金属离子的选择性, 可使许多金属离子相互分离。如: Hg<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> 与 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 与 Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> 与 As<sup>5+</sup> 等的分离是成功的。这些离子对环境保护中微量组分的分离和富集具有一定的使用价值。

### 一 前 言

在分离领域中, 合成无机离子交换剂已重新引起科学家们的关注, 并有评述<sup>[1-3]</sup>。磷酸锡作为无机离子交换剂具有较高的化学稳定性和良好的选择性能, 并已应用于交换柱<sup>[4-5]</sup>、纸层析<sup>[6-9]</sup>和纸电泳<sup>[10]</sup>。但是, 用磷酸锡涂布成薄层板进行层析的工作至今未见报导。作者等<sup>[11]</sup>曾用磷酸锡制成薄板, 分别用不同浓度的盐酸、硝酸和柠檬酸作为展开剂, 对40种金属离子的薄层层析行为进行过系统的研究, 证明磷酸锡对某些金属离子具有良好的选择性。以上研究所用的溶剂一般是无机酸或盐类, 混合溶剂系统所见不多, 而金属离子在固定相和流动相的分配不仅依赖于交换剂的交换性能, 且与有机溶剂的性质有关。故本文采用二甲基亚砷(DMSO)-HNO<sub>3</sub>为混合溶剂系统, 用磷酸锡制成薄层板, 不加粘合剂对四十四种金属离子的层析行为进行系统的探讨, 并找出某些重要金属离子的最佳分离条件。

本文于1980年9月8日收到。

\* 本文曾在1980年中国化学会分析化学论文报告会上宣读。

## 二 实验部分

### (一) 仪器和试剂:

涂布器: 天津长征电器厂制。层析筒: 6×20 厘米带磨口的标准瓶。层析薄板: 5×15 厘米的玻璃板。微量毛细移液管: 10 微升。

本实验所用试剂均属分析纯级, 试验溶液有: 一价的 Ag, Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Tl, K, Rb, Cs; 二价的 Hg, Pb, Cd, Co, Cu, Ni, Pd, Be, Ba, Fe, Sr, Zn, Mn, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>; 三价的 As, Al, Ga, In, Fe, Bi, Sb, Cr, Ce, Y, Au; 四价的 Pt, Rh, Os, Se, Te, Ti, Th, Zr, Ce; 五价的 Ta, V; 六价的 Mo, Cr。

所有金属离子均用硝酸盐或氯化物配制(Be(II), In(III)和 Ga(III)用硫酸盐), 其浓度均为 10 毫克离子/毫升。

离子的检出(颜色反应参考文献[12]):

硫化铵溶液: Ag<sup>+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>。

饱和茜素的乙醇溶液: Y<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>。

5% SnCl<sub>2</sub> 的 5M HCl 溶液: Pt<sup>4+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Se<sup>4+</sup>, Te<sup>4+</sup>, Os<sup>4+</sup>, Rh<sup>4+</sup>, Mo(VI)。

5% K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 水溶液: Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, V(V)。

0.1% 脲素乙醇溶液: Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup> 在紫外灯下观测。

钴亚硝酸钠铅溶液[13]: K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>。

0.5% 二硫代乙酰胺乙醇溶液: Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>。

0.5% 8-羟基喹啉和 0.1% 麴酸的乙醇混合溶液: Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 在紫外灯下观测。

0.1% 四羟基醌的乙醇溶液: Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>。

5% K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 水溶液: Fe<sup>2+</sup>。

Cr(III): 用 5% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化, 然后用二苯胺基脲显色。

选用的混合溶剂系统: 1. DMSO + 3M HNO<sub>3</sub> (1:1); 2. DMSO + 1M HNO<sub>3</sub> (1:1); 3. DMSO + 0.5M HNO<sub>3</sub> (1:1); 4. DMSO + 0.1M HNO<sub>3</sub> (1:1); 5. DMSO + H<sub>2</sub>O (1:1); 6. 浓 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (1:1)。

### (二) 磷酸锡离子交换剂的制备

称取 105 克 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 溶于 300 毫升蒸馏水中, 室温下将此溶液缓缓加入到 600 毫升 1M NaOH 含有 94 克的 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液中, 随加随搅拌, 开始形成白色胶状物, 一分钟后完全聚沉, 放置过夜。然后用等体积的蒸馏水稀释, 布氏漏斗滤集沉淀, 用蒸馏水洗涤至所收集之滤液达到 pH=3。将沉淀干燥, 磨细浸泡于 2M HNO<sub>3</sub> 溶液中, 放置 12 小时以上使之变为 H<sup>+</sup> 型, 再过滤, 并用蒸馏水洗涤过量的酸。此产物在 40°C 下干燥备用。

### (三) 薄层层析板的制备

层析玻板, 先用去污剂洗涤, 用蒸馏水冲洗, 且在涂布前用乙醇擦洗。取 15 克上述制好的磷酸锡交换剂于玻璃研钵中, 加水约 5 毫升充分研磨至呈糊浆状(应无固体小

颗粒存在,这是保证粘合良好的必要条件! )。将此浆状物倒入涂布器中均匀涂布于玻璃板上,在室温下干燥。薄层厚度为200微米。可涂 $5 \times 15\text{cm}$ 玻板4块。

#### (四) 操作方法

取制好的薄层板,在距离一端2.5厘米处,用微量毛细管滴加2—4微升试液,凉干后,放入盛有展开剂的层析筒中(已用溶剂饱和),用上行法展开。当展开剂前沿离原点10厘米处时取出,风干,显色,分别测量各离子检出色斑的前沿( $R_L$ )和后沿( $R_T$ )。当 $R_L - R_T > 0.3$ 时表示该斑点曳尾。

### 三、结果及讨论

在不同混合溶剂系统中,各金属离子的 $R_T$ 和 $R_L$ 值综合于表1中。由表1的数据表明许多金属离子在磷酸锡交换剂上的交换势不同,比移值也各异。其中一价的阳离子 $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ 和高价的 $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ 等离子基本上留在原点不动,这可能是形成沉淀或交换势较大的缘故。在混合溶剂系统中,硝酸浓度加大,即 $\text{H}^+$ 离子浓度增高,磷酸锡交换剂中交换基的电离度降低,因而有些金属离子的比移值均有所增加。贵金属离子 $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ 和 $\text{Pd}^{2+}$ 等在所有的混合溶剂系统中,基本上随溶剂移动,比移值较高,说明这些离子可能以阴离子形式存在,不与磷酸锡发生交换反应。

当选用 $\text{DMSO} + 3\text{MHNO}_3(1:1)$ 和 $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ 为展开剂,将所测结果作图。由图1可以看出:在 $3\text{MHNO}_3$ 存在的混合溶剂中,许多金属离子的比移值较高,其中 $\text{Hg}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 等有毒元素在此酸度下尤为显著,故很容易从其他阳离子中进行分离。 $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ 与 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{As}^{3+}$ 等的分离对环境保护中

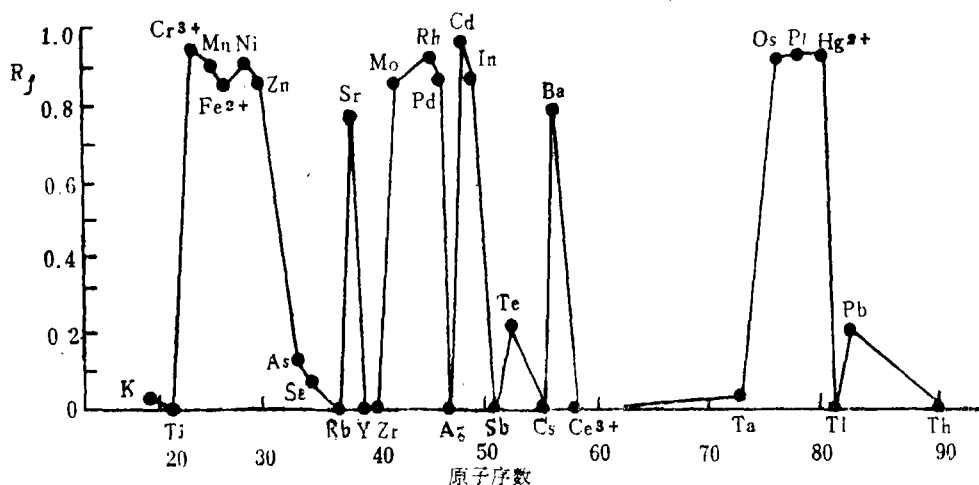


图1  $\text{DMSO} + 3\text{MHNO}_3(1:1)$ 为展开剂各金属离子在磷酸锡薄层上的 $R_f$ 值对原子序数作图

微量组分的分离和富集具有一定的使用价值。在无酸存在下, 仅以  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O} (1:1)$  为溶剂时, 由图 2 得知除  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  和贵金属离子以外, 其他金属离子的比移值均在零附近。因此, 选择不同比例的  $\text{DMSO} + \text{HNO}_3$  或  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O}$  为混合溶剂系统, 利用磷酸锡对金属离子的选择性, 可以使许多金属离子相互分离。

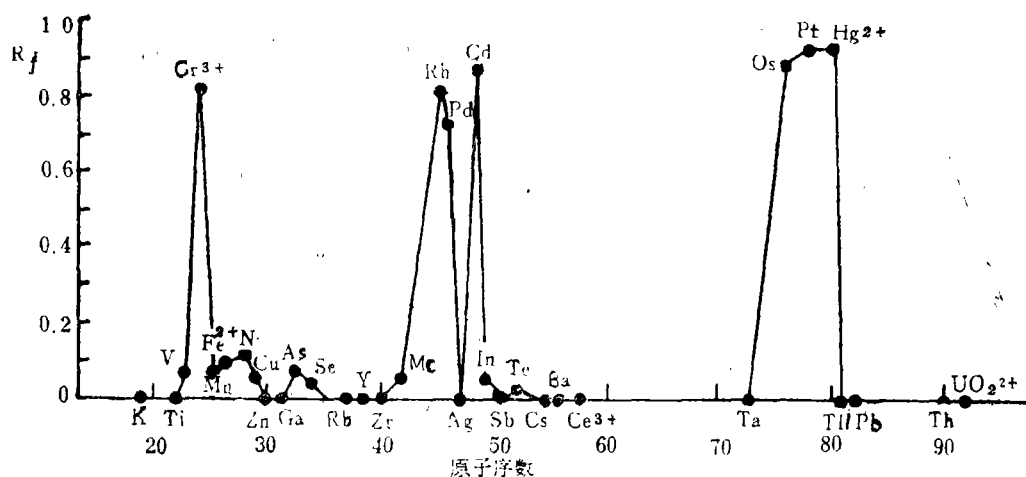


图 2  $\text{DMSO} + \text{H}_2\text{O} (1:1)$  为展开剂各金属离子在磷酸锡薄层上的  $R_f$  值对原子序数作图

为验证本法在分离应用中的可能性, 选用具有实际价值的合成试液, 按拟定的分析程序进行薄层层析, 所得数据见表 2。根据试验结果表明, 本法能成功地分离两种或两种以上的混合物, 其效果和重现性良好 (见表 3)。

表1 四十四种金属离子在磷酸锡薄层板上的  $R_T$  和  $R_L$  值温度:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , 展开时间: 2小时[浓  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (1:1) 为1小时]

溶 剂 后 沿 和 前 沿 金属离子	DMSO+ 3M $\text{HNO}_3$ (1:1)		DMSO+ 1M $\text{HNO}_3$ (1:1)		DMSO+ 0.5M $\text{HNO}_3$ (1:1)		DMSO+ 0.1M $\text{HNO}_3$ (1:1)		DMSO+ $\text{H}_2\text{O}$ (1:1)		浓 $\text{HNO}_3 +$ $\text{H}_2\text{O}$ (1:1)	
	$R_T$	$R_L$	$R_T$	$R_L$	$R_T$	$R_L$	$R_T$	$R_L$	$R_T$	$R_L$	$R_T$	$R_L$
K <sup>+</sup>	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb <sup>+</sup>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tl <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb <sup>2+</sup>	0.10	0.30	0.00	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.85	0.98
Cd <sup>2+</sup>	0.97	1.00	0.94	0.98	0.89	0.94	0.90	0.94	0.86	0.94	0.95	1.00
Cu <sup>2+</sup>	(0.00-0.96)T	(0.03-0.86)T	0.00	0.29	0.00	0.15	0.00	0.05	0.78	1.00		
Co <sup>2+</sup>	(0.00-1.00)T	(0.00-0.96)T	(0.00-0.92)T	(0.00-0.89)T	(0.00-0.83)T	0.79	1.00					
Ni <sup>2+</sup>	0.82	1.00	0.79	0.97	0.80	0.96	0.80	0.92	0.02	0.30	0.91	1.00
Fe <sup>2+</sup>	0.80	0.92	0.81	0.90	0.61	0.65	0.46	0.58	0.00	0.20	0.90	1.00
Zn <sup>2+</sup>	0.89	0.96	0.91	0.95	0.91	0.95	0.00	0.21	0.00	0.02	0.78	0.88
Mn <sup>2+</sup>	0.91	0.94	0.88	0.93	0.85	0.92	—	—	0.00	0.20	0.88	0.95
Be <sup>2+</sup>	(0.00-0.78)T	(0.00-0.38)T	(0.00-0.40)T	(0.00-0.40)T	0.00	0.10	(0.60-1.00)T					
Ba <sup>2+</sup>	0.75	0.90	0.40	0.47	0.00	0.25	0.00	0.15	0.00	0.00	(0.00-0.98)T	
Sr <sup>2+</sup>	0.76	0.94	0.65	0.72	—	—	—	—	—	—	0.75	0.94
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	(0.00-0.98)T	(0.00-0.68)T	(0.00-0.52)T	0.00	0.20	0.00	0.06	—	—	—	—	—
Fe <sup>3+</sup>	(0.00-0.97)T	(0.00-0.70)T	0.00	0.20	0.00	0.15	0.00	0.12	(0.06-0.70)T			
Al <sup>3+</sup>	(0.00-0.99)T	(0.00-0.96)T	(0.00-0.74)T	(0.00-0.37)T	(0.00-0.39)T	—	—	—	—	—	—	—
Ga <sup>3+</sup>	(0.00-1.00)T	(0.00-0.80)T	(0.00-0.54)T	(0.00-0.44)T	0.00	0.00	(0.00-0.90)T					
In <sup>3+</sup>	0.85	0.92	0.00	0.20	0.00	0.18	0.00	0.17	0.00	0.18	(0.00-0.91)T	
* Bi <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As <sup>3+</sup>	0.94	1.00	0.94	0.98	0.93	0.98	0.87	0.92	0.90	0.93	0.95	1.00
Sb <sup>3+</sup>	0.00	0.25	0.00	0.27	0.00	0.20	0.00	0.23	0.00	0.20	0.10	0.26
Cr <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.10
Cr <sup>6+</sup>	0.95	1.00	0.94	0.96	0.85	0.96	0.83	0.95	0.75	0.90	0.99	1.00
Cr <sup>0+</sup>	0.93	0.97	0.92	0.95	0.90	0.95	0.90	0.94	0.91	0.95	—	—
V <sup>6+</sup>	(0.00-0.85)T	(0.00-0.75)T	(0.00-0.60)T	(0.00-0.35)T	0.00	0.20	0.58	0.82				
Mo <sup>6+</sup>	0.88	0.93	0.85	0.91	0.85	0.92	0.00	0.20	0.00	0.12	—	—
Ti <sup>4+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se <sup>4+</sup>	0.00	0.26	0.00	0.25	0.00	0.25	0.00	0.20	0.00	0.10	0.02	0.18
Te <sup>4+</sup>	0.05	0.35	0.00	0.20	0.00	0.11	0.00	0.10	0.00	0.05	(0.00-0.51)T	
Os <sup>4+</sup>	0.90	1.00	0.91	1.00	0.93	1.00	0.91	0.94	0.88	0.90	0.94	0.98
Rh <sup>4+</sup>	0.89	1.00	0.87	1.00	0.94	1.00	0.90	0.94	0.85	0.94	0.92	0.96
Pt <sup>4+</sup>	0.86	1.00	0.82	0.95	0.85	0.96	0.90	0.96	0.85	0.95	(0.00-0.95)T	
Pd <sup>2+</sup>	0.80	0.93	0.78	0.91	0.82	0.90	0.77	0.90	0.78	0.85	0.80	1.00
* Au <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15
Ce <sup>4+</sup>	0.96	1.00	0.95	1.00	0.82	0.90	0.82	0.89	0.85	0.92	0.90	1.00
Y <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zr <sup>4+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th <sup>4+</sup>	0.00	0.03	—	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.90
Ta <sup>5+</sup>	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
Ce <sup>3+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.86
Hg <sup>2+</sup>	0.94	0.98	0.92	0.98	0.89	0.92	0.87	0.93	0.86	0.94	0.90	1.00

T 表示曳尾, \* 有双斑点.



## 参 考 文 献

- [1] Amphlett, C. B., *Inorganic Ion Exchangers*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
- [2] Vesely, V. and Pekarek, V., *Talanta*, **19**, 219, 1245 (1972).
- [3] De, A. K. and Sen, A. K., *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 517 (1978).
- [4] Inoue, Y., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **36**, 1324 (1963); **37**, 1547 (1964); **39**, 716 (1966).
- [5] Piret, J., Henry, J., Balon, G. and Beaudet, C., *Bull. Soc. Chem., France*, 3590 (1965).
- [6] 殷伯海, 朱永祥, 化学学报, **32** 103 (1966).
- [7] 章竹君, 化学学报, **31**, 547 (1965).
- [8] Qureshi, M. and Qureshi, S. Z., *J. Chromatogr.*, **22**, 198 (1966).
- [9] Qureshi, M., Akhtar, I. and Mathur, K. N., *Anal. Chem.*, **39**, 1766 (1967).
- [10] Qureshi, M. and Israili, A. H., *Anal. Chim. Acta*, **41**, 523 (1968).
- [11] 殷伯海, 雷根虎, (1980). 待发表.
- [12] Feigl, F., *Spot tests in inorganic analysis*, 5th edition, Elsevier, Amsterdam, 1958.
- [13] 章竹君, 殷伯海, 沈石年, 化学学报, **31**, 218 (1965).

## ION EXCHANGE PROPERTIES OF STANNIC PHOSPHATE(Ⅲ)

### CHROMATOGRAPHIC BEHAVIOUR OF 44 CATIONS ON STANNIC PHOSPHATE LAYERS

Ying Bohai, Lei Genhu and Liu Ginying

( *Department of Chemistry, Northwestern University, Xian* )

#### ABSTRACT

Thin layers of stannic phosphate have been used to study the chromatographic behaviour of 44 metal ion in DMSO-nitric acid systems and DMSO-H<sub>2</sub>O systems. Binder-free thin layers of stannic phosphate have been prepared. This specific dimethylsulfoxide(DMSO) effect has been explained and used for some binary mixtures separations, and separations such as Hg<sup>2+</sup>-Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>-Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Hg<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>-As<sup>3+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> have been achieved. Various important separations are listed.