

# 高效离子交换色谱法分离稀土元素及镨、镱、铥的测定

范必威 刘满仓 胡之德

(兰州大学化学系)

## 摘 要

本文使用国产SY-202高速离子交换色谱仪(库仑检测器)以及国产YSG-SO<sub>3</sub>Na型阳离子交换树脂,用自行装配的梯度装置,以 $\alpha$ -羟基异丁酸( $\alpha$ -HIBA)为洗脱液,提出浓度和pH并行变化的梯度形式,快速分离了十三个稀土元素;并讨论了该种梯度形式的特点及各种定量关系;研究了稀土元素的色谱行为与其结构之间的关系及效应;考察了库仑检测器电解效率的变化原因及规律,并定量测定了镨、镱及铥。

高效离子交换色谱分离稀土元素的工作近十年来国外已有报导[1-6],但需要昂贵的仪器和特殊的填料,我们使用国产仪器和填料,用 $\alpha$ -HIBA为洗脱液,比较了不同条件下的分离情况,用自己组装的梯度装置,提出用浓度和pH并行变化的梯度形式,成功地在1小时内分离了十三个稀土元素(见图1)。在分离度及分离时间方面与国外同类型仪器及填料相比,其结果尚为接近[5]。本文还讨论了稀土元素的色谱行为与其结

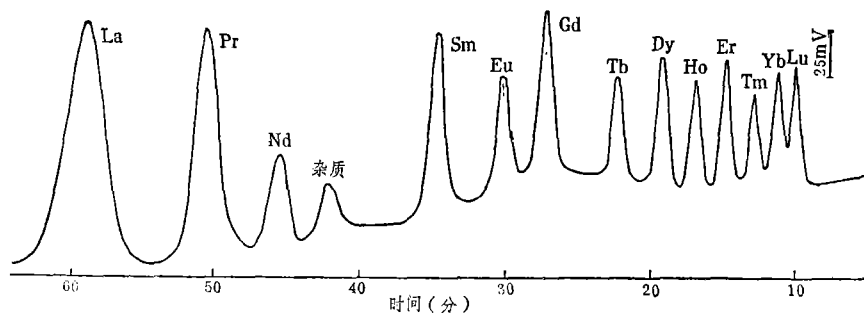


图1 13个稀土元素的分离色谱图

树脂: YSG-SO<sub>3</sub>Na型阳离子交换树脂, 交联度:  $\times 8$ ; 柱: 8.2mm i.d.  $\times$  191mm. 18°C;  
洗脱液:  $\alpha$ -HIBA,  $M = 0.12 - 0.38M$ ,  $pH = 3.7 - 4.6$ , 流速: 1.56ml/min.  
杂质峰初步鉴定为 Ce<sup>4+</sup>.

构之间的关系和效应,研究了库仑检测器电解效率变化的原因及规律,并定量测定了镨、铈、铕。

## 一、实验部分

### (一) 仪器和试剂

SY-202型高速离子交换色谱仪(四川分析仪器厂):该仪器所带的检测部分是流动恒电位库仑检测器,其工作原理详见文献[7,13]。本工作所用电极材料为碳布。

梯度装置:由计量泵(中国科学院兰州化学物理所)及磁力搅拌器、pH计等组成,见图2。

玻璃柱:内径8.2毫米,长100毫米及200毫米两种。

柱填料:YSG-SO<sub>3</sub>Na型阳离子交换树脂20—25 $\mu$ m(天津化学试剂二厂)。第一次使用时先将树脂用2NHCl转为H型,然后用蒸馏水洗至中性,再用梯度初始条件的 $\alpha$ -HIBA溶液以1.50ml/min流量平衡柱,以后每次梯度程序完毕也需这样平衡10分钟左右。

反应液:0.01M二乙撑三胺五乙酸(DTPA)-0.01M硫酸铜-0.1M硝酸铵-1M氨水。

参比电极对极液:0.1M铁氰化钾-0.1M亚铁氰化钾-0.4M氨水。

$\alpha$ -羟基异丁酸( $\alpha$ -HIBA)(武汉大学九·一二化工厂),不同pH的 $\alpha$ -HIBA用NH<sub>4</sub>OH及HCl调节。

标准混合稀土溶液:用稀土氧化物以HCl及HNO<sub>3</sub>溶解,个别不溶者加少许H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶之,最后调至一定酸度而配制。每个元素的含量为(微克/微升):Lu 1.74, Yb 1.54, Tm 1.23, Er 1.51, Ho 1.28, Dy 1.47, Tb 0.99, Gd 1.80, Sm 2.36, Nd 2.50, Pr 4.25, La 3.58, Eu 1.30。

### (二) 实验方法

按一般高效液体色谱方法操作,用自装的外梯度装置进行梯度淋洗,见图2。其装置由容器1,2及计量泵5,6和pH计(图中未画)组成。当洗脱液1,2的浓度及pH一定时,改变容器2中溶液的初始体积,调节计量泵5,6的流量值,便可得到不同的梯度曲线形式。

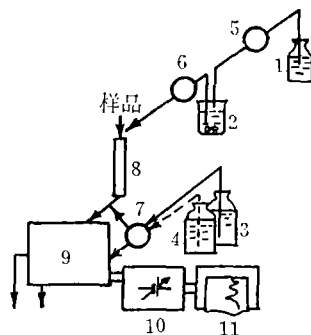


图2 仪器装置图

1. 洗脱液1; 2. 洗脱液2;
3. 反应液; 4. 对极液;
- 5,6. 计量泵; 7. 蠕动泵;
8. 色谱柱; 9. 检测器;
10. 电器单元; 11. 记录器。

## 二、结果及讨论

### (一) 梯度初始条件的试验

为确定柱长及梯度的初始条件,在非梯度条件下比较了同一柱长(85毫米)及不同浓度 $\alpha$ -HIBA(0.2及0.1M)的洗脱液分离情况,见图3及图4。说明在柱长为85毫米时0.1M $\alpha$ -HIBA(pH 4.5)为洗脱液,Lu、Yb及Tm尚不能分离,在此条

件下即使再降低  $\alpha$ -HIBA 的浓度或 pH 也难以使其分离, 而且还要延长分离时间。比较同一浓度  $\alpha$ -HIBA (0.1M, pH 4.5) 条件下不同柱长 (191 毫米及 85 毫米) 的分离情况 (见图 4 及图 5), 说明用 191 毫米柱时, 以 0.1M  $\alpha$ -HIBA, pH 4.5 为洗脱液时, Lu、Yb 及 Tm 刚被分离, 但分离时间尚长, 因此图 5 的条件可作为梯度试验的初始条件。

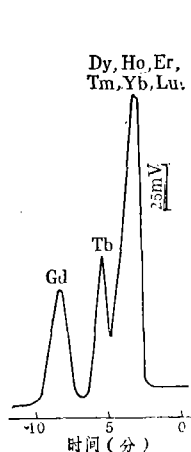


图 3 8 个稀土元素  
分离色谱图

柱: 8.2mm i. d.  $\times$  85mm;  
洗脱液: 0.2M HIBA, pH 4.5,  
流速: 1.10ml/min.

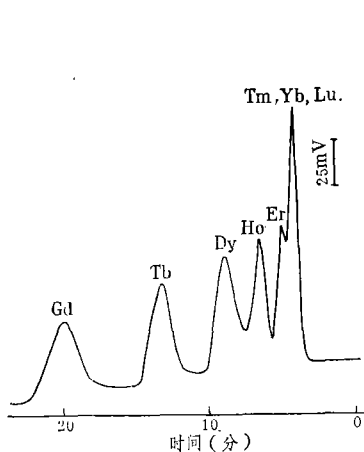


图 4 8 个稀土元素的分离色谱图

柱: 8.2mm i. d.  $\times$  85mm;  
洗脱液: 0.1M HIBA, pH 4.50;  
流速: 1.56ml/min.

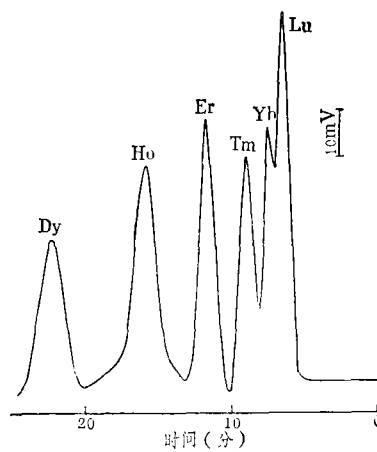


图 5 6 个稀土元素的分离色谱图

柱: 8.2mm i. d.  $\times$  191mm;  
洗脱液: 0.1M HIBA, pH 4.50;  
流速: 1.51ml/min.

## (二) 梯度形式的选择

一般常用的梯度形式为 pH 梯度和浓度梯度, 其目的都是为了使络合剂的配位体浓度按一定规律变化。由于本工作所用的填料是一般的强酸性阳离子交换树脂, 粒度也较大 (20—25 微米)。所以图 5 中得到的梯度初始条件、络合剂 ( $\alpha$ -HIBA) 的浓度就比较低 (0.1M 左右)。在这种条件下靠改变 pH 来控制配位体浓度的变化范围是很有限的, 因为总络合剂浓度较低。若 pH 为一定值, 靠增加络合剂的浓度来增加配位体的浓度, 同样也受到 pH 值和络合剂总浓度的范围所限制, 而且络合剂浓度增大会引起补偿离子 (如  $H^+$ ) 浓度增大, 导致排代效应 (displacement effect) 的显著增加, 同时络合剂浓度增大会引起分配系数减小, 从而引起选择性降低<sup>[8]</sup>。鉴于上述原因, 本工作提出用络合剂 ( $\alpha$ -HIBA) 浓度和 pH 值并行变化的梯度形式, 目的在于通过变化范围不大的 pH 和络合剂浓度, 而达到满足分离所需要的配位体浓度变化曲线。类似这种方式的梯度形式在国外也有研究, 例如在生化的色谱分离中就有人采用 pH 值减小而离子强度增加的并行变化梯度形式<sup>[9,10]</sup>。

## (三) 梯度条件下络合剂浓度变化的数学关系

梯度装置如图 6 所示, 容器 A 内盛有浓度为  $C_1$ , pH 为  $pH_1$  的  $\alpha$ -HIBA, 容器 B 内盛有体积为  $V_0$ 、浓度为  $C_0$ 、pH 为  $pH_0$  的  $\alpha$ -HIBA, 计量泵  $p_1$  以  $F_1$  的流量注入容器 B 内, 计量泵

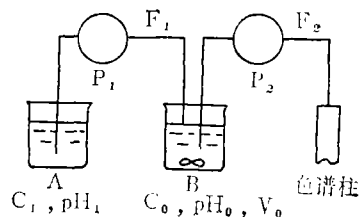


图 6 梯度装置示意图

$P_2$  以  $F_2$  的流量注入色谱柱 ( $F_2$  是以柱后流量来测定)。

在这种梯度装置中, 两个泵的流量比  $r = \frac{F_2}{F_1}$ , 取不同的  $r$  值可以得到不同的曲线形式的梯度<sup>[11]</sup>, 应用范围较广。我们经实验确定按  $1 < r < 2$  的范围取梯度参数值, 在本条件下分离稀土较为合适。

容器 B 内的  $\alpha$ -HIBA 的浓度和 pH 是随时间 ( $t$ ) 而变化的, pH 的变化可由 pH 计随时检测。 $\alpha$ -HIBA 的浓度变化是  $t$  的函数  $C = f(t)$ 。

$$C = \frac{C_0 V_0 + F_1 C_1 t - \int_0^t C F_2 dt}{V_0 + (F_1 - F_2)t} \quad (1)$$

变(1)式为(2)式:

$$C[V_0 + (F_1 - F_2)t] = C_0 V_0 + C_1 F_1 t - \int_0^t C F_2 dt \quad (2)$$

将(2)式对  $t$  微分得:

$$\frac{dC}{(C_1 - C)} = \frac{F_1 dt}{V_0 + (F_1 - F_2)t} \quad (3)$$

由  $C_0$  到  $C$  和  $t_0$  到  $t$  积分(3)式得:

$$\ln \frac{C_1 - C}{C_1 - C_0} = \frac{F_1}{F_1 - F_2} \ln \left[ \frac{V_0 + (F_1 - F_2)t_0}{V_0 + (F_1 - F_2)t} \right] \quad (4)$$

变换(4)式为:

$$C = C_1 - (C_1 - C_0) \exp \left[ \frac{F_1}{F_1 - F_2} \ln \frac{V_0 + (F_1 - F_2)t_0}{V_0 + (F_1 - F_2)t} \right] \quad (5)$$

由(5)式可以计算任意时刻  $t$  的络合剂浓度  $C$ , 由 pH 计可读出任意时刻  $t$  的 pH 值, 已知  $\alpha$ -HIBA 的浓度  $C$  和 pH 及  $\alpha$ -HIBA 的离解常数  $K$ , 根据:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \frac{1}{K} [H^+] \quad (6)$$

$$[L] = \frac{C}{\alpha_{L(H)}} \quad (7)$$

(式中  $\alpha_{L(H)}$  为酸效应系数,  $[L]$  为配位体浓度)便可计算出任意时刻  $t$  的游离配位体浓度。

#### (四) 分离稀土元素的梯度参数的确定

由图 5 得到的梯度试验初始条件, 可对  $C_0$ 、 $pH_0$ 、 $F_2$ 、 $V_0$ 、 $C_1$  和  $F_1$  等变量进行梯度条件实验, 经我们的试验确定了下列条件为分离 13 个稀土元素的梯度变化参数:  $V_0 = 106.8 \text{ ml}$ ;  $C_0 = 0.12 \text{ M}$ ;  $pH_0 = 3.70$ ;  $F_2 = 1.56 \text{ ml/min}$ ;  $C_1 = 0.80 \text{ M}$ ;  $pH_1 = 9.0$ ;  $F_1 = 1.0 \text{ ml/min}$ 。其梯度曲线见图 7 (40 分钟时  $F_1$  调节为  $0.4 \text{ ml/min}$ )。

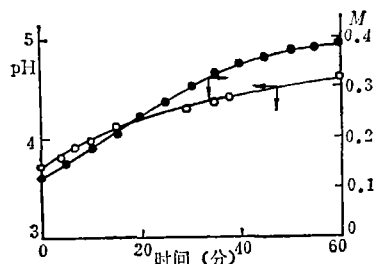


图 7 HIBA 的浓度和 pH 梯度曲线

$M = 0.12 \rightarrow 0.39$ ,  $pH = 3.70 \rightarrow 4.60$ .  
 $V_0 = 106.8 \text{ ml}$ ,  $C_0 = 0.12 \text{ M}$ ,  $pH_0 = 3.70$   
 $F_0 = 1.56 \text{ ml/min}$ ,  $F_1 = 1.0 \text{ ml/min}$ ,  
 $C_1 = 0.8 \text{ M}$ ,  $pH_1 = 9.00$ .

在此条件下, 我们获得了 1 小时内分离 13 个稀土元素的色谱图 (见图 1), 分离度为 0.99—4.43。从分离度及分离时间看, 本工作与高田芳矩用日立 635 色谱仪及三菱化成公司试制的粒度为 8—11 微米, 交联度为 12% 的填料, 在 80 分钟内分离 16 个稀土元素的结果较为接近, 详见文献[5]。

我们也确定了快速分离 10 个稀土元素 (28 分钟) 的梯度参数为:

$V_0 = 101.9 \text{ ml}$ ;  $C_0 = 0.12 \text{ M}$ ;  $\text{pH}_0 = 4.00$ ;  $F_0 = 1.45 \text{ ml/min}$ ;  $C_1 = 0.80 \text{ M}$ ;  
 $\text{pH}_1 = 9.0$ ;  $F_2 = 1.0 \text{ ml/min}$ 。

其色谱图见图 8, 分离度为 0.93—1.96

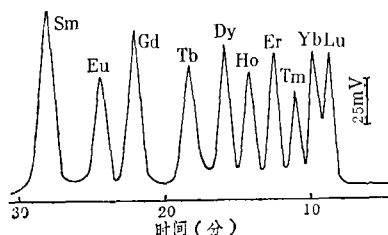


图 8 10 个稀土元素的分离色谱图

柱: 8.2mm i. d.  $\times$  191mm; 室温; 洗脱液:  
HIBA;  $M: 1.2-0.3 \text{ M}$   $\text{pH}: 4.0-4.75$ ;  
流速: 1.45ml/min; 进样: 35 $\mu$ l.

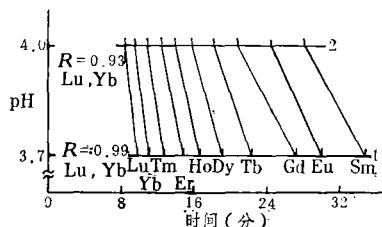


图 9 不同起始 pH 的梯度条件对保留时间的影响

(1) 条件同图 1。  
(2) 条件同图 8。

图 1 与图 8 的主要区别在于梯度的起始 pH 值, 起始 pH 值对保留时间有着重要的影响 (见图 9), 在不影响分离度的条件下, 起始 pH 值的选择不宜过低。

### (五) 梯度条件的考察

#### 1. 配位体浓度 [L] 的变化规律

配位体浓度 [L] 的变化对于影响稀土元素的分配系数起着重要的作用, 因而研究它的变化规律对于分离稀土元素是有意义的。根据梯度曲线 7 (图 7), 可查出每一时刻  $t$  的络合剂  $\alpha$ -HIBA 的浓度  $C$  及 pH 值, 再根据 (6) 和 (7) 式便可计算出每一时刻  $\alpha$ -HIBA 的配位体浓度 [L] 值, 研究 [L] 值对保留时间  $t$  及原子序数  $Z_i$  之间的关系, 可以发现在本梯度条件下, 配位体浓度 [L] 与保留时间  $t$  之间符合于下式所表达的直线关系 (40 分钟内相关系数为 1):  $[L] = 0.0061t + 0.049$ 。这说明在本条件下得到的是  $\alpha$ -HIBA 的配位体浓度 [L] 的线性梯度, 同时也表明本条件下配位体浓度的线性梯度对于分离稀土元素是适合的。至于采用什么样的梯度条件来得到这种配位体浓度的线性梯度, 这只是选择方式的问题。

同时还可以看到配位体浓度 [L] 与原子序数  $Z_i$  之间的关系可用下面的数学关系式来描述:

$$[L] = 3.45 \times 10^{-10} \times Z_i^{-6.22} \quad (8)$$

(8) 式与经典的离子交换色谱中分离稀土时  $\alpha$ -HIBA 的 [L] 和  $Z_i$  的关系式形式一样[12]。

此式的意义在于当不是分离全稀土, 而只是分离某些相邻的几个组分时, 选择分离或定量条件时的参考依据。

#### 2. 柱效的考察

图10绘出了不同色谱条件下的理论塔板高度(HETP)  $H_p$  的变化,从中可以看出本梯度条件下,  $H_p$  是足够小的.以出峰时间居中间的Gd为例,  $H_p = 0.04\text{mm}$ , 换算为每米塔板数可达2.5万/米,说明柱效在本工作条件下是良好的.

再从HETP在本梯度条件下的变化与理想的最佳梯度条件进行比较来考察我们的条件是否合适<sup>[5]</sup>, 因为

$$H_p = L/5.55 \cdot (W_{h/2}/t_R)^2 \quad (9)$$

(9)式中  $L$  为柱长,  $W_{h/2}$  为峰半宽,  $t_R$  为保留时间,  $H_p$  为理论塔板高度.

将(9)式取对数得:

$$\log H_p = -2\log t_R + \log L \cdot W_{h/2} / 5.55 \quad (10)$$

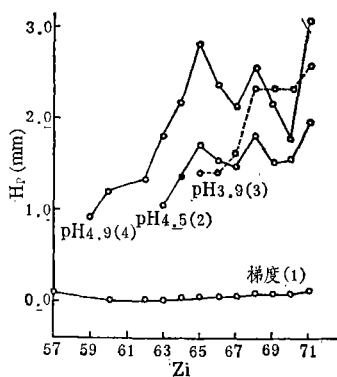


图10 不同色谱条件下的塔板高度

- (1) 梯度条件: 同图1;  
 (2) 0.2MHIBA, pH4.5;  
 柱: 8 2mm i.d. × 85mm;  
 F = 1.54ml/min;  
 (3) pH3.9. 其他同(2);  
 (4) pH4.9. 其他同(2).

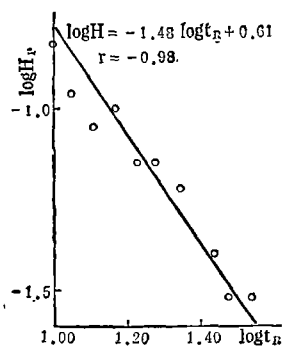


图11 HETP与保留时间  $t_R$  之间的关系  
(色谱条件同图1)

在梯度条件下每个被淋洗离子的分配系数是连续变化的.在理想条件下,可以认为每个离子的峰半宽( $W_{h/2}$ )无论出峰早与迟都是相等的,所以(10)式中最后一项  $\log \frac{L \cdot W_{h/2}^2}{5.55}$  可以认为是常数(柱长是一定值).因而在理想的淋洗条件下,  $\log H_p$  与  $\log t_R$  之间的关系是一条斜率为-2的直线.

用本工作条件下的  $\log H_p$  与  $\log t_R$  作图(见图11).实验得到的  $\log H_p - \log t_R$  直线的斜率为1.48,说明本工作条件接近于理想条件.

#### (六) 柱的孔隙系数测定

柱中液相体积或死区域(dead zone)  $V_0$  的测定,是采用基本上不被阳离子交换树脂保留的物质进样,在一定流速  $F_0$  的洗脱液淋洗下,测其保留时间  $t_M$ , 此时测得的是死体积(dead Volume)  $V_M$ :

$$V_M = t_M \cdot F_0 \quad (11)$$

然后不接色谱柱,在同样条件下测定仪器管道接头体积,再从死体积  $V_M$  中将其扣除即得到液相体积  $V_0$ .柱体积为  $V_c$ , 则孔隙系数  $\alpha$  为:

$$\alpha = \frac{V_0}{V_c} \quad (12)$$

本工作测定条件是以  $0.12M$  pH4.0 的  $\alpha$ -HIBA 溶液为洗脱液,流速为  $1.75\text{ml/min}$ , 进样  $5\mu\text{l}$   $0.1M$  KCl 溶液,检测器为阴离子检测条件,池间电压为  $+0.15V$ , 工作电极

为银电极, 反应液为蒸馏水, 其它条件不变, 按上述方法测定。取多次结果平均值。测得孔隙系数为 0.41 (柱长为 191mm 和 85mm 两种)。

测得孔隙系数后, 体积分配系数  $D$  及分离系数  $\beta$  可按下述式子计算:

$$D = \frac{V_{R_1} - \alpha V_c}{(1 - \alpha)V_c} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{V_{R_1} - \alpha V_c}{V_{R_2} - \alpha V_c} \quad (14)$$

### (七) 稀土元素的色谱行为与原子序数之间的关系

稀土元素的许多性质都随着原子序数的增大而表现出某些规律性的变化。从离子交换色谱角度出发, 我们研究了这些规律, 证实了以下几个有意义的关系:

1. 稀土元素的分配系数  $D$  与不同浓度的游离配位体之间呈一组斜率为  $-1.64$ — $-4.08$  的直线关系 (见图 12)。说明配位体浓度增加时, 稀土元素的分配系数  $D$  有规律地减小。

2. 稀土元素的保留时间  $\log t_R$  与原子序数之间呈良好的直线关系, 保留值  $\log t_R$  随着原子序数  $Z_i$  的增大而线性减小 (见图 13)。这与镧系收缩的规律一致,  $\log t_R$  与  $Z_i$  之间服从下面关系式:

$$\log t_R = -0.0583 Z_i + 5.14 \quad (15)$$

计算值与实验测得值相比较, 最大误差不超过 2% (见表 1)。

表 1  $\log t_R$  的计算值与实测值比较

原子序数 $Z_i$	57	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
按(15)式计算值	1.82	1.70	1.64	1.53	1.47	1.41	1.35	1.29	1.23	1.18	1.12	1.06	1.00
实 测 值	1.78	1.70	1.66	1.54	1.48	1.44	1.35	1.28	1.23	1.17	1.11	1.05	1.00

3. 在一定的浓度和 pH 值的  $\alpha$ -HIBA 中测得稀土元素的体积分配系数  $D$  值, 可以看到  $\log D$  值与原子序数之间的关系基本上反映了镧系元素的四分組效应 (见图 14)。

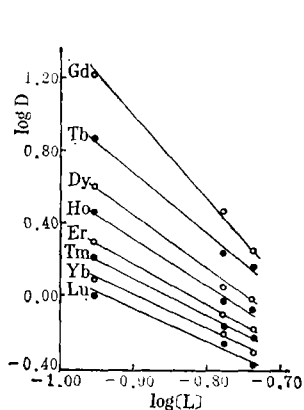


图 12  $\log D$ - $\log(L)$  关系曲线  
色谱条件同图 10

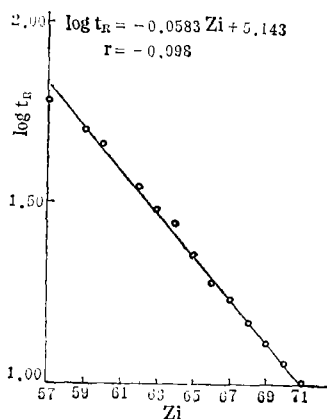


图 13  $\log t_R$ - $Z_i$  关系  
条件同图 1

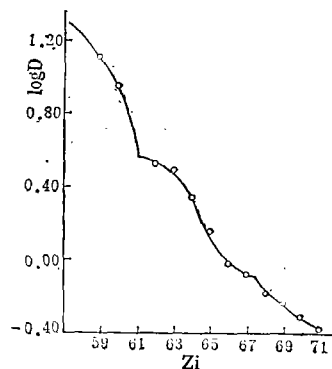


图 14  $\log D$ - $Z_i$  之间四分組效应  
柱: 8.2mm i.d.  $\times$  85mm;  
洗脱液: 0.2M HIBA, pH 4.90;  
流速: 1.55ml/min.

### (八) 影响库仑检测器电解效率变化的原因及规律

库仑检测器是一种电解型检测器<sup>[7,13]</sup>,其工作原理是利用被测组分在工作电极上的可控电位电解。从理论上讲只要检测器的结构能保证色谱流出液在通过电解池时能完全进行电极反应,电解效率就应为100%。然而本工作及文献<sup>[14]</sup>的结论都证实,在同样条件下不同的离子都有着不同的电解效率。我们认为这主要是由于在采用二次库仑技术时,柱前和柱后两种络合体系与电极反应平衡所进行的程度所致。因为涉及的内容较多这里不作详细讨论。

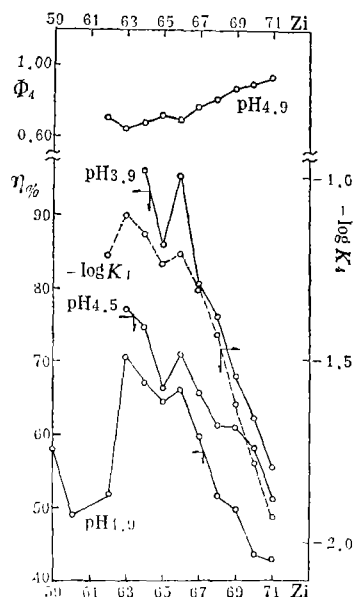


图15  $\Phi_4$  与  $Z_i$  的关系(上)  
 $\eta, \log K_4$  对  $Z_i$  的关系(下)  
色谱条件同图10中(2),(3),(4)。

本工作研究了不同条件下稀土元素的电解效率,发现稀土元素的电解效率变化规律的曲线形状在不同条件下是一样的(见图15)。进一步研究发现这种变化规律是和稀土元素与 $\alpha$ -HIBA形成的第四级络合物  $ML_4$  的离解常数  $-\log K_4$  的变化规律是一致的,见图15中虚线所画的曲线。同时还可以看出,电解效率( $\eta$ )的这种变化规律与相应的  $ML_4$  络合物的克分子分数  $\Phi_4$  对原子序数的变化规律正好相反,见图15(上)。 $\Phi_4$  最高者,电解效率最低,反之亦然。因为  $\Phi_4$  的高低也反映了游离离子的多少。图15中  $\log K_4$  是络合物的第四级形成常数的对数,加负号表示离解常数。 $\Phi_4$  为  $ML_4$  络合物的克分子分数。

$$\Phi_4 = \frac{\beta_4 \cdot [L]^4}{1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \beta_4 [L]^4} \quad (16)$$

式中  $\beta$  为累积稳定常数,见文献<sup>[8]</sup>。

这些规律的研究对于进一步了解库仑检测器性能,提高灵敏度是有意义的。

### (九) 镨、铈和铕的色谱定量测定

采用  $0.12M$   $pH_{4.10}$  的  $\alpha$ -HIBA 为洗脱液,流速为  $1.53ml/min$ ,用含量为  $Lu$   $6.37\mu g/\mu l$ ,  $Yb$   $5.65\mu g/\mu l$  和  $Tm$   $5.12\mu g/\mu l$  的标准溶液,进样  $10-30\mu l$  进行色谱分离,以峰面积对标准溶液浓度( $\mu g$ )作工作曲线。用人工合成的标准样品,按工作曲线的色谱条件进行分离测定,用标准曲线法定量,其结果见表2。

表2 镨、铈及铕的色谱测定结果

标准样品含量( $\mu g$ )	测得值( $\mu g$ )	相对误差	变异系数	
Lu	127.4	123.6*	-3.0%	2.4%
Yb	113.0	117.9*	+4.4%	2.5%
Tm	112.4	114.5**	+1.8%	

\* 三次测定平均结果,

\*\* 两次测定平均结果

## 参 考 文 献

- [1] Sisson, D. H., *et al.*, *J. Chromatogr.* **66**, 129 (1972).  
 [2] Campbell, D. O., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3911 (1973).  
 [3] Campbell, D. O., *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **9**, 89 (1970).  
 [4] Story, J. N., *et al.*, *Talanta.*, **21**, 892 (1974).  
 [5] 高田芳矩 分析化学(日) **24**, 762 (1975).  
 [6] Elchuk, S., *et al.*, *Anal. Chem.* **51**, 1434 (1979).  
 [7] 中国科学院兰州化学物理研究所 101 组, 化学通报, **5**, 341, (1980).  
 [8] Inczedy, J. *Analytical Applications of Complex Equilibria*, 276, 347, Ellis Horwood, Chichester, 1976.  
 [9] Peterson, E. A., *et al.*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **99**, 136 (1962).  
 [10] Cherayil, J. D., *et al.*, *Biochemistry*, **4**, 1174 (1965).  
 [11] Liteanu, C., Gocan, S., *Gradient Liquid Chromatography*, 142, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974.  
 [12] 潘耀华、邱清显, 分析化学, **8** (5), 453 (1980).  
 [13] Takata, Y., *et al.*, *Anal. Chem.*, **45** 1864 (1973).  
 [14] 刘满仓、范必威、胡之德, 高等学校化学学报, **1** (2), 61 (1980).

## HPIEC SEPARATION OF THE RARE EARTH ELEMENTS AND DETERMINATION OF Lu, Yb AND Tm

Fan Biwei, Liu Mancang and Hu Zhide

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

### ABSTRACT

The 13 rare earth elements were rapidly separated within an hour by using the cation exchange resin of China-made type of YSG-Na, the high speed ion exchange chromatograph of China-made type of SY-202 with a coulometric detector, and a simple out-gradient apparatus installed by us.  $\alpha$ -HIBA was used as eluant. The concentration and pH varied simultaneously in the given gradient condition.

Some relations were studied under the given experimental conditions. The following formula was obtained:

$$C = C_1 - (C_1 - C_0) \exp \left[ \frac{F_1}{F_1 - F_2} \ln \frac{V_0 + (F_1 - F_2)t_0}{V_0 + (F_1 - F_2)t} \right]$$

where  $C$  is the concentration of  $\alpha$ -HIBA at the time  $t$ ,  $C_1$  and  $C_0$  are

the concentrations of the eluant ( $C_1 > C_0$ ),  $F_1$  and  $F_2$  are the flow rates of the metering pump 1 and 2,  $V_0$  is the volume of the eluant with  $C_0$ .

The relation between the concentration of the ligand  $[L]$  and  $t$  can be expressed as follows:

$$[L] = 0.0061t + 0.049$$

The relation between  $[L]$  and the atomic number of a rare earth ( $Z_i$ ) can be expressed as follows:

$$[L] = 3.45 \cdot 10^{10} \cdot Z_i^{-6.22}$$

The chromatographic behavior of the elements was studied. It was discovered that good linear relationship existed between  $\log t_R$  and  $Z_i$ :

$$\log t_R = -0.0583 \cdot Z_i + 5.14$$

The tetrad effect of the lanthanides were studied by using HPIEC.

The causes and rule of the change of electrolysis efficiency was studied.