

University, Shanghai

A method of separation and quantitative determination of cerium sub-group elements and ytterbium sub-group elements has been developed by thin-layer chromatography on silicagel plates with mixtures of mono-2-ethyl hexyl phosphate iso-propyl ether: diethyl ether: nitric acid with

ratios 1:10:6:0.10(V/V) and 1:10:6:105(V/V). The elements were determined quantitatively by densitometry after forming colored complexes with uranite agent III. The linear range of the calibration curve for each element was 0.2µg/µl ~3.5µg/µl. The limits of detection for the elements were 7.4×10^{-8} g and the recoveries were 96.0—104%.

薄层色谱法分离镧系元素P₂₀₄—P₅₀₇体系的研究

程圭芳 胡昭圣 贾锡平 郑介恒

(华东师范大学化学系, 上海)

(上海试剂一厂)

近年来, 由于薄层色谱在分离稀土上所具有的优点, 不断受到人们的重视。有关薄层色谱法分离稀土元素的论文也有不少报道, 其中Specker等人的工作最有成效, 在核裂变产物中分离了镧系元素⁽¹⁾, 国内有罗焕光等人利用 P₆₃₈体系对分离镧系元素作了研究⁽²⁾, 宗巍等人用 P₂₀₄体系分离测定了独居石中的轻稀土元素⁽³⁾。我们利用二-(2-乙基己基)磷酸酯(P₂₀₄)—2-乙基己基(2-乙基己基)磷酸酯(P₅₀₇)体系对分离镧系元素作了研究。在硅胶H-羧甲基纤维素一硝酸铵为固定相的薄层板上, 以 P₂₀₄/P₅₀₇/四氢呋喃/硝酸/异丙醚为流动相, 完全分离了镧系元素。由于镧系元素在性质上的差异, 从La到Nd(以下简称La组)的分离和从Sm到Lu(以下简称Lu组)的分离所需展开剂的体积比有所不同。将所得的实验数据输入计算机计算后很快便可得到分离La组和Lu组的最佳展开剂条件, 结果是令人满意的。

实验部分

(一) 仪器与试验

1. P₂₀₄(C.P.), P₅₀₇(C.P.), 四氢呋喃(A.R.), 硝酸(A.R.), 异丙醚(A.R.)。
2. 标准稀土溶液(光谱纯), 配法见文献[4]。
3. 硅胶H 上海试剂制一厂制, 粒度

10~20µm。

4. 色谱装置 层析缸(定制) 5 × 25 × 25cm³。

5. APPLE—II 微型计算机, 日本。

(二) 薄层板的制备 见文献[4]。

(三) 测定方法和步骤

在点好样的薄层板上按上行法展开约16cm。然后取出烘干, 用间硝基偶氮氯磷—乙醇溶液显色, 而后量取色点中心到起始线和起始线到展开剂前沿的距离, 量取二个相邻色点的平均长度和二色点中心之间的距离, 由此计算出R_s和R_f值, 作为定性、定量分离的依据。

结果和讨论

(一) 展开剂各组分比例的确定

1. La组元素分离时展开剂组分比例的确定

根据 T.Strecko和T.Milica 数值计算方法⁽⁵⁾我们设计了以下的实验。

首先确定四氢呋喃用量(X₁)6.00ml, 变化量(ΔX₁)1.00ml; P₂₀₄用量(Y₁)0.90ml, 变化量(ΔY₁)0.05ml; P₅₀₇用量(Z₁)0.10ml, 变化量(ΔZ₁)0.05ml; 硝酸用量(W₁)1.00ml, 变化量(ΔW₁)0.20ml, 每次实验中均加入异丙醚10.00ml。实验结果见表1。

2. Lu组元素分离时展开剂组分比例的确定

同样我们也确定四氢呋喃用量(X_2)4.00 ml, 变化量(ΔX_2)0.50ml; P_{204} 用量(Y_2) 0.15ml, 变化量(ΔY_2) 0.05ml; P_{607} 用量(Z_2)0.15ml, 变化量(ΔZ_2)0.05ml 硝酸用量(W_2)1.00ml,变化量(ΔW_2)0.10ml; 每次实验中均加入异丙醚14.00ml.实验结果见表1.

在这二组元素中其中第一组的Pr—Nd, 第二组的Eu—Gd 为最难分离, 计算时选用上述二对元素间的 R_s 值.

表 1 不同展开剂条件下元素对的 R_s 值

La—Nd (La组)		Sm—Lu (Lu组)	
展开剂组成	(Pr—Nd) R_s	展开剂组成	(Eu—Gd) R_s
$X_1+Y_1+Z_1+W_1$	2.13	$X_2+Y_2+Z_2+W_2$	1.08
$X_1-\Delta X_1+Y_1+Z_1+W_1$	2.10	$X_2-\Delta X_2+Y_2+Z_2+W_2$	0.90
$X_1+\Delta X_1+Y_1+Z_1+W_1$	1.40	$X_2+\Delta X_2+Y_2+Z_2+W_2$	1.14
$X_1+Y_1-\Delta Y_1+Z_1+W_1$	2.21	$X_2+Y_2-\Delta Y_2+Z_2+W_2$	1.30
$X_1+Y_1+\Delta Y_1+Z_1+W_1$	1.86	$X_2+Y_2+\Delta Y_2+Z_2+W_2$	1.09
$X_1+Y_1+Z_1-\Delta Z_1+W_1$	2.05	$X_2+Y_2+Z_2-\Delta Z_2+W_2$	1.14
$X_1+Y_1+Z_1+\Delta Z_1+W_1$	1.98	$X_2+Y_2+Z_2+\Delta Z_2+W_2$	0.90
$X_1+Y_1+Z_1+W_1-\Delta W_1$	2.10	$X_2+Y_2+Z_2+W_2-\Delta W_2$	1.08
$X_1+Y_1+Z_1+W_1+\Delta W_1$	1.81	$X_2+Y_2+Z_2+W_2+\Delta W_2$	1.04

计算后得到: 当展开剂各组分的用量为 P_{204} 0.85ml, P_{607} 0.10ml, 四氢呋喃6.00ml, 硝酸0.90ml, 异丙醚10.00ml 时, La组元素能完全分离, 此时Lu 组元素的 R_f 值都大于Nd, 且干扰La 组的测定. 当展开剂各组分用量为 P_{204} 0.15ml, P_{607} 0.10ml, 四氢呋喃4.50ml, 硝酸 0.95ml, 异丙醚 14.00ml时, Lu组元素能完全分离, 此时 La 组元素基本上都在原点不动, 不干扰测定.

(二) 混合稀土样品试验

将镧到钆这五个标准溶液按等体积混合, 每个元素的浓度约为 1.0mg/ml, 将钆到镨这十个元素标准溶液等体积混合, 每个元素的浓度约为 0.5mg/ml. 按照测定步骤, La 组和 Lu组分别按最佳比例的展开剂展开后结果见表 2 和图1,2.

表 2 镧系元素展开后的 R_f 和 R_s 值

元素	R_f	元素对	R_s	元素	R_f	元素对	R_s
La	0.08	La—Ce	2.29	Tb	0.30	Tb—Dy	2.60
Ce	0.13	Ce—Pr	3.08	Dy	0.38	Dy—Ho	1.64
Pr	0.25	Pr—Nd	4.43	Ho	0.43	Ho—Er	1.23
Nd	0.34	Nd—Sm	5.41	Er	0.51	Er—Tm	2.31
Sm	0.62/0.09	Sm—Eu	2.00	Tm	0.60	Tm—Yb	2.71
Eu	0.15	Eu—Gd	1.27	Yb	0.68	Yb—Lu	1.64
Gd	0.20	Gd—Tb	3.27	Lu	0.73		

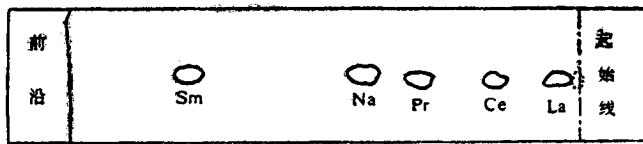


图 1 La组元素展开后示意图

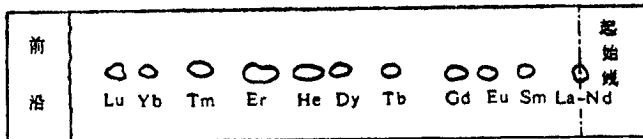


图 2 Lu组元素展开后示意图

从上述实验中可得, 以不同配比的 P_{204} P_{607} /四氢呋喃/硝酸/异丙醚作为展开剂, 能较好地分离镧系元素, 分离因素均大于 1.2.

参 考 文 献

- (1) K.Jung, M.Oberscheidt, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 288, 288 (1977).
- (2) 罗焕光, 谢瑞明, 痕量分析, 1,71(1985).

- (3) 宗巍、贾锡平、郑介恒. 色谱, 4(1,2), 105(1986).
- (4) 郁嘉妹等, 华东师范大学学报(自然科学版), (3), 68(1984).
- (5) T.Sreoko, T.Milica, Anal. Chem., 46(8), 988 (1974).

(收稿日期: 1986年5月22日)

Separation of Lanthanide with Thin-Layer Chromatography—Study on P₂₀₄—P₅₀₇ System *Cheng Guifang, Hu Zhaosheng and Jia Xiping, East China Normal University Shanghai; Zheng Jieheng, Shanghai 1st. Chemical Reagent Plant*

The thin-layer chromatography is a good method for separation of the rare earth elements. Using the different ratio of Di-(2-ethylhexyl)

phosphate (P₂₀₄)/2-ethylhexyl (2-ethylhexyl) phosphonic acid (P₅₀₇)/tetrahydrofuran (THF)/nitric acid/isopropylether as the mobile phase, silica gel H—carboxylmethyl cellulose—ammonium nitrate as the stationary phase, lanthanide can be completely separated. As the ratio of the mobile phase is P₂₀₄/P₅₀₇/THF/HNO₃/isopropylether (3:2:90:19:280(V/V)), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu can be completely separated, and the ratio of developer is P₂₀₄/P₅₀₇/THF/HNO₃/isopropylether (17:2:110:18:200(V/V)), La, Ce, Pr, and Nd can be completely separated. For the detection, the plate has to be sprayed with 0.02% ethanol chlorophosphonazo-m-NO₂ solution.

高效疏水作用色谱分离生物活性蛋白

姚志建 郭燕捷

(军事医学科学院基础医学研究所, 北京)

疏水作用色谱(Hydrophobic Interaction Chromatography, HIC)是Hjerte'n⁽¹⁾首先命名的一类色谱, 它以盐溶液为流动相, 弱疏水性质的材料为固定相, 主要的分离对象是蛋白质。但是, Hjerte'n所记叙的疏水色谱是一种以琼脂糖为支持物的软胶。近年来, 随着高效液相色谱技术在生物学和医学中的应用日益发展, 寻找多种性能的分

离生物活性分子的高效色谱技术的研究十分活跃, 这其中的一个重要的方面就是高效疏水作用色谱(HP-HIC)⁽²⁾。Kato等将丁基或酚基缩水甘油醚与TSK G3000SW柱偶联⁽³⁾, Fausnaugh等将弱的疏水性聚氨层共价键合到硅胶上⁽⁴⁾, 张仁斌等用Carbowax 400偶联到3-缩水甘油氧丙烷处理后的硅胶上⁽⁵⁾, 都制成了高效疏水反应色谱填料。本文报告我们以张仁斌提供的高效疏水作用色谱柱HIC-15, 研究了这类高效液相色谱技术对生物活性蛋白分离的可能性。

材料和方 法

HIC-15 色谱柱是中国科学院上海药物

研究所张仁斌教授的赠品。柱长100mm, 内径5mm。

高效液相色谱为Waters系统。由721程序控制器, 730数据处理机, 441紫外检测器, U6K进样器和两台510高压输液泵组成。检测波长为280nm, 流速1.0ml/min。

血清蛋白定量采用280/205nm双波长法⁽⁶⁾。

过氧化氢活力的测定⁽⁷⁾: 取0.16ml 30%的过氧化氢, 以M/15、pH7.0的磷酸缓冲液稀释到100ml, 此溶液在240nm处的光吸收值约为0.5。取上述底物溶液3ml至石英比色杯中, 25℃恒温, 加入适量的含酶待测样品(约为10~40μl)。记录光密度由0.45降至0.40所需的时间(Δt), 并按下式计算酶活力:

$$\text{酶活力单位} = \frac{17}{\Delta t}$$

核糖核酸酶活力的测定⁽⁸⁾: 酵母核糖核酸0.1g溶于100ml 0.1mol/L、pH5.0的醋酸缓冲液中。取上述底物溶液1.5ml置石英比色杯中, 25℃恒温, 然后加入核糖核酸酶标准或待测样品至总体积为3.0ml, 迅速混合。记