



TN23 镧系金属的离子色谱法测定

引言

水溶液中镧系金属以三价阳离子的形式存在。因为镧系金属的离子特性类似，所以以三价阳离子的形式不容易实现在阳离子交换柱上的分离。但可以选择合适的螯合试剂如 α -羟基异丁酸（HIBA）使这些离子的选择性增强。

镧系金属与 HIBA 生成螯合物后与阳离子交换树脂的亲和力减弱。必须考虑两个平衡关系。一是淋洗液和树脂之间的平衡，另一个是镧系金属与螯合物之间的平衡。螯合物稳定常数的差异使得不同的镧系金属在淋洗液中停留的时间不同。这种二级平衡使得镧系金属的分离成为可能，因为不同的镧系金属与 HIBA 生成的螯合物的稳定常数不同。因此，与 HIBA 生成的螯合物最稳定的 Lu 在淋洗液中停留的时间较长，最先洗脱，如图 1 所示。La 元素与 HIBA 生成的螯合物稳定性较差，在淋洗液中停留的时间较短，在树脂上停留的时间较长，最后洗脱。

较强的螯合试剂如草酸，可与镧系金属生成阴离子螯合物。此时，可用阴离子交换分离镧系元素。因为最稳定的螯合物带的负电荷最高，淋洗顺序正好与阳离子交换相反。如图 2 所示。

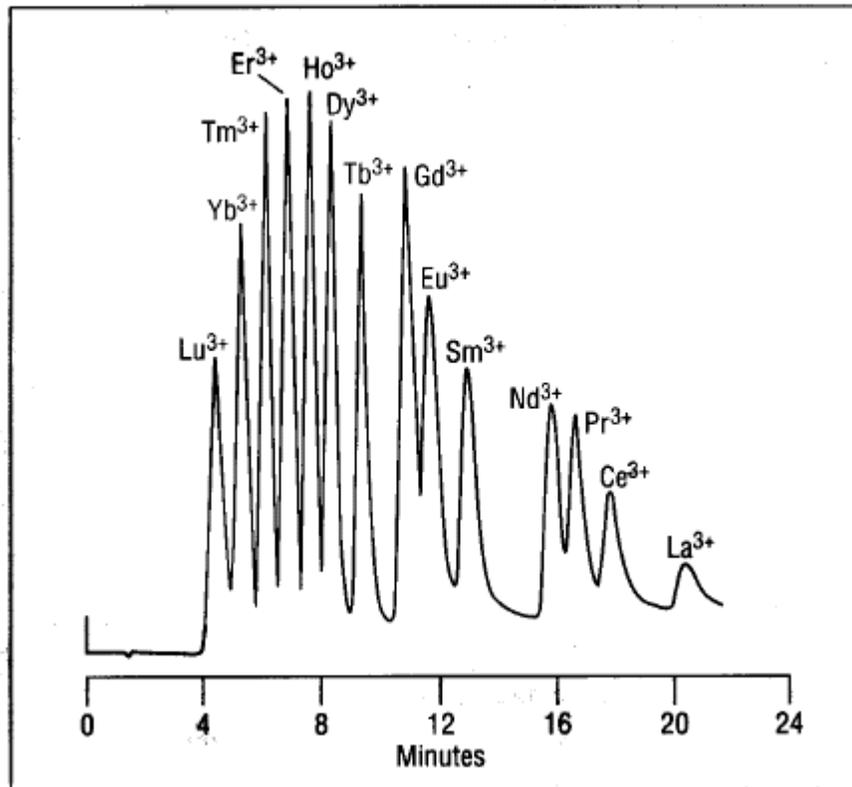


图 1 阳离子交换分离镧系金属（每种金属均 10ppm, 0.5AUFS）

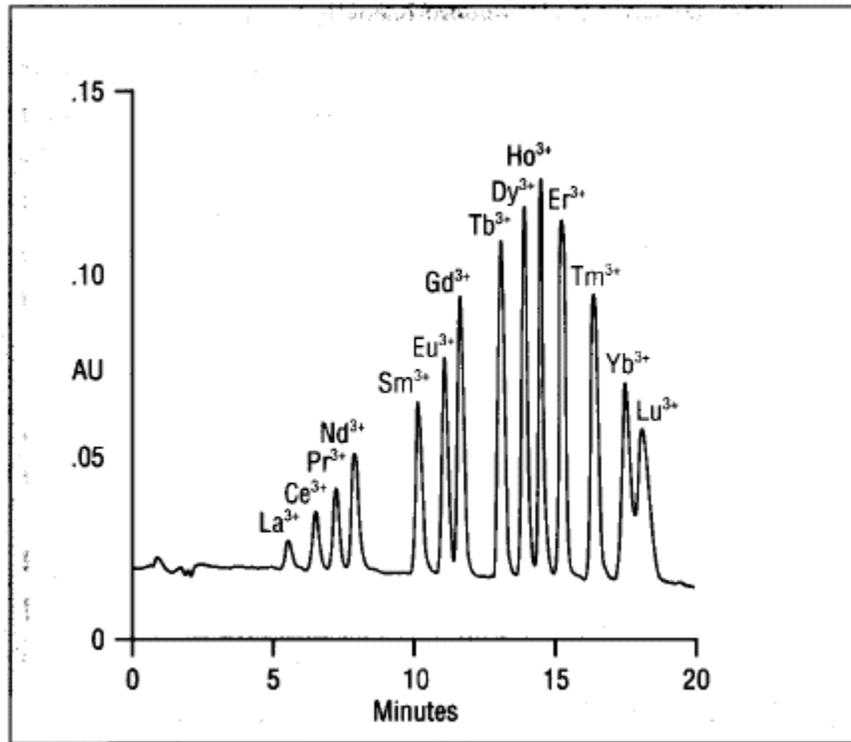


图 2 阴离子交换分离镧系金属（每种金属均 5ppm，0.2AUFS）

本技术注解用阳离子交换和阴离子交换均分离了镧系元素。根据不同样品中每种镧系金属相对含量的不同可以选择两种方法中的一种。在阴离子交换方法中，过渡金属可以与镧系金属分离。与金属螯合剂 PAR 柱后反应然后在 520nm 检测。50 μ L 进样的检测限为 20-40ppb。

标准

1000mg/L 镧系金属标准，必须溶解在稀酸中并能用于离子色谱标准。

镧系金属的阳离子交换分离

分析物

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

方法讨论

本方法用的分析柱是 IonPac CS3。用 56-280mM HIBA 梯度淋洗 18min。总的分析时间为 23min。镧系金属螯合物与 PAR 柱后反应然后在 530nm 吸收检测。配制好的 PAR 容易氧化，



应保存在氮气或氦气下。

推荐设备

Dionex 离子色谱或液相 GPM-2 或 AGP 梯度泵。VDM-2 检测器。RDM 试剂传输模块。

溶液和试剂

PAR (P/N 39672)、HIBA、氢氧化铵、冰乙酸、氢氧化锂。

淋洗液 1: 去离子水

淋洗液 2: 0.4M HIBA。将 41.6g/L HIBA 溶解在 800mL 水中。加入 11.3g 一水氢氧化锂并搅拌。溶液的 pH 应在 4.3。

柱后试剂: 0.2 mM PAR, 3M 氢氧化铵, 1M 醋酸。将 200mL 30%氢氧化铵加入到盛 400mL 去离子水的 1L 容器中。加入 0.05g PAR 并溶解。加入 57mL 冰醋酸并稀释至 1L。

条件

样品环体积: 50 μ L

柱子: IonPac CS3 分析柱和 IonPac CG3 保护柱

淋洗液: E1: 去离子水; E2: 0.4M HIBA

淋洗液流速: 1.0 mL/min

试剂流速: 0.7 mL/min

混合设备: 膜反应器 P/N 35354) 或反应管 (P/N 39349)

检测波长: 530 nm

梯度程序: 0min E1 86%, E2 14%

18min E1 30%, E2 70%

分析完毕后应将梯度泵 reset, 使时间回到 0。下次进样前在初始状态停顿 10min。

镧系金属的阴离子交换分离

分析物

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

方法讨论

本方法用的分析柱是 IonPac CS5。分离所用淋洗液是草酸和二乙醇酸溶液。梯度分离时间为 8min, 总的运行时间为 20min。在此条件下, Lu 没有和 Yb 完全分离。镧系金属螯合物与 PAR 柱后反应然后在 530nm 吸收检测。用此方法, 过渡金属离子和镧系金属离子一同洗脱。如果存



在过渡金属离子，请参考本应用注解最后一个方法“同时测定过渡金属和镧系金属”。

推荐设备

Dionex 离子色谱或液相 GPM-2 或 AGP 梯度泵。VDM-2 检测器。RDM 试剂传输模块。

溶液和试剂

PAR (P/N 39672)、氢氧化铵、冰乙酸、二水草酸、氢氧化锂、二乙醇酸。

淋洗液 1: 去离子水

淋洗液 2: 100mM 草酸和 190mM 一水氢氧化锂。将 12.61g 二水草酸和 7.97g 一水氢氧化锂溶解在 1L 水中。溶液的 pH 应在 4.8。

淋洗液 3: 100mM 二乙醇酸和 190mM 一水氢氧化锂。将 13.41g 二乙醇酸和 7.97g 一水氢氧化锂溶解在 1L 水中。溶液的 pH 应在 4.8。

柱后试剂: 0.2 mM PAR, 3M 氢氧化铵, 1M 醋酸。将 200mL 30% 氢氧化铵加入到盛 400mL 去离子水的 1L 容器中。加入 0.05g PAR 并溶解。加入 57mL 冰醋酸并稀释至 1L。

条件

样品环体积: 50 μ L

柱子: IonPac CS5 分析柱和 IonPac CG5 保护柱

淋洗液: E1: 去离子水; E2: 100mM 草酸; E3: 100mM 二乙醇酸

淋洗液流速: 1.0 mL/min

试剂流速: 0.7 mL/min

混合设备: 膜反应器 P/N 35354) 或反应管 (P/N 39349)

检测波长: 530 nm

梯度程序: 0min E1 20%, E2 75%, E3 5%

10min E1 50%, E2 25%, E3 5%

分析完毕后应将梯度泵 reset, 使时间回到 0。下次进样前在初始状态停顿 10min。

过渡金属和镧系金属的同时测定

分析物

Fe(III), Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Fe(II), La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

方法讨论

镧系金属可以用阳离子或阴离子交换分离, 然而, 很多过渡金属离子会和镧系金属在上述



试验条件下共淋洗。经典的分离镧系金属和过渡金属的方法是利用螯合反应后生成的螯合物的电荷选择性不同进行分离。过渡金属与 PDCA 形成稳定的一价或二价螯合物，而镧系金属与 PDCA 形成稳定的三价螯合物。

用 PDCA 作淋洗液螯合剂，镧系金属与过渡金属螯合物之间电荷的差异使得过渡金属能够分离，而镧系金属保留在柱子的顶端。过渡金属完全从分析柱上洗脱后，镧系金属用草酸和二乙醇酸淋洗液洗脱。总的运行时间为 40min。镧系金属螯合物与 PAR 柱后反应然后在 530nm 吸收检测。

推荐设备

Dionex 离子色谱或液相 GPM-2 或 AGP 梯度泵。VDM-2 检测器。RDM 试剂传输模块。

溶液和试剂

PAR (P/N 39672)、氢氧化铵、冰乙酸、二水草酸、氢氧化锂、二乙醇酸、PDCA (P/N 39671)、50% w/w NaOH。

淋洗液 1: 去离子水

淋洗液 2: 6mM PDCA, 40mM NaOH, 90mM 冰乙酸。将 2.06mL(3.17g)氢氧化钠溶解在 500mL 去离子水中。溶解 1gPDCA, 再加入 5.15mL(5.42g)冰乙酸, 定容至 1L。溶液的 pH 应在 4.8。

淋洗液 3: 100mM 草酸和 190mM 一水氢氧化锂。将 12.61g 二水草酸和 7.97g 一水氢氧化锂溶解在 1L 水中。溶液的 pH 应在 4.8。

淋洗液 4: 100mM 二乙醇酸和 190mM 一水氢氧化锂。将 13.41g 二乙醇酸和 7.97g 一水氢氧化锂溶解在 1L 水中。溶液的 pH 应在 4.8。

柱后试剂: 0.2 mM PAR, 3M 氢氧化铵, 1M 醋酸。将 200mL 30%氢氧化铵加入到盛 400mL 去离子水的 1L 容器中。加入 0.05g PAR 并溶解。加入 57mL 冰醋酸并稀释至 1L。

条件

样品环体积: 50 μ L

柱子: IonPac CS5 分析柱和 IonPac CG5 保护柱

淋洗液:

E1: 去离子水;

E2: 6mM PDCA, 40mM NaOH 和 90mM 冰乙酸;

E3: 100mM 草酸和 190mM 氢氧化锂;

E4: 100mM 二乙醇酸和 190mM 氢氧化锂

淋洗液流速: 1.0 mL/min

试剂流速: 0.7 mL/min



混合设备：膜反应器 P/N 35354) 或反应管 (P/N 39349)

检测波长：530 nm

梯度程序：

时间 (min)	E1	E2	E3	E4
0.0	0	100	0	0
12.0	0	100	0	0
12.1	100	0	0	0
17.0	100	0	0	0
17.1	40	0	60	0
21.0	40	0	60	0
21.1	20	0	80	0
30.0	51	0	26	23

分析完毕后应将梯度泵 reset，使时间回到 0。下次进样前在初始状态停顿 10min。

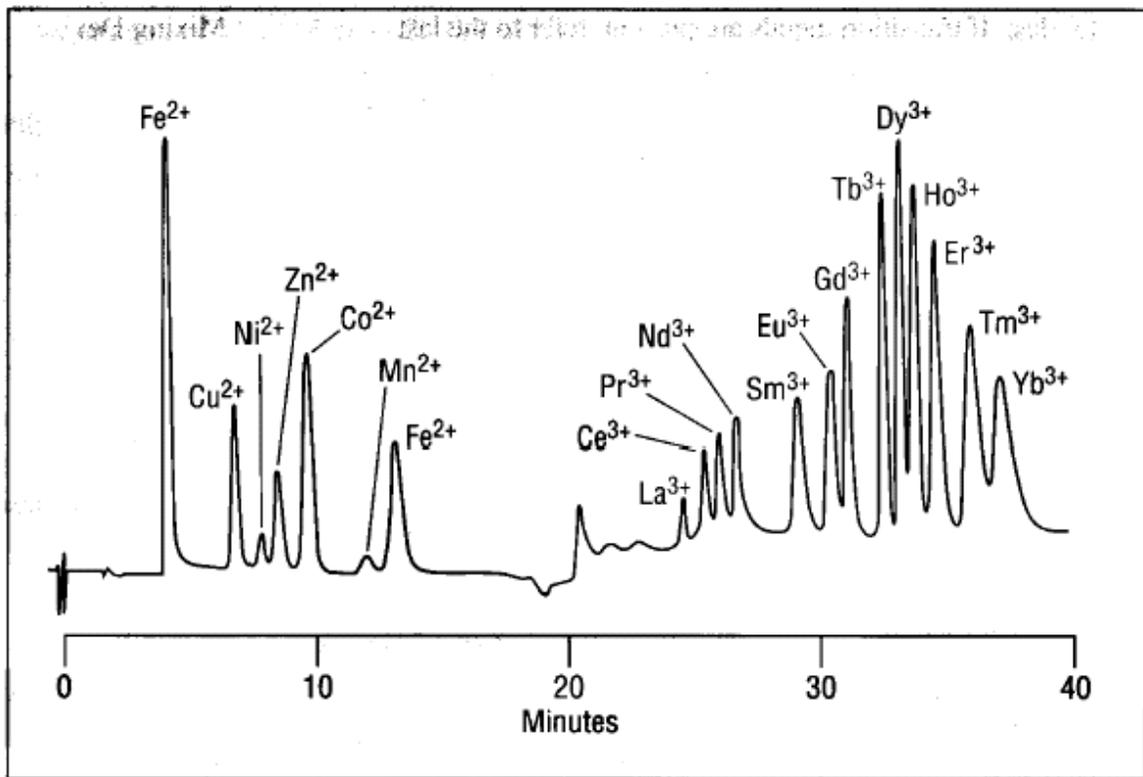


图 3 离子色谱法一次进样同时分离过渡金属和镧系金属