

文章编号: 0254-5357(2012)05-0767-08

色谱法在稀土元素分离分析研究中的应用进展

关 瑾, 何传昌, 任丽艳, 牛秋玲, 阎 峰, 石 爽
(沈阳化工大学应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 稀土作为一种重要的不可再生资源, 在各行业的应用正逐渐被人们所重视。色谱技术以其快速、高效、自动化程度高等优势已成为稀土元素分离分析的主要方法。文章总结了纸色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、超临界色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法等色谱法在稀土元素分离分析中的应用及研究概况。其中, 纸色谱法因展开时间过长, 分离效果不理想已很少应用; 薄层色谱法因其操作方便、设备简单、显色容易等优点, 可用于稀土元素分离分析的初步检测; 气相色谱法由于对样品热稳定性的限制, 以及因常用的 β -二酮类稀土螯合物配体存在分辨率差和吸附等问题也很少应用; 超临界色谱法在分离稀土元素络合物中分离效果较好, 但是仪器难以普及, 限制了技术的发展; 高效液相色谱法因分离效率高、重复性好、自动化操作等优点已成为目前稀土元素分离分析的主要方法; 毛细管电泳法具有高效、样品及试剂用量少、操作模式灵活等优点, 在稀土元素分离分析方面更具有广阔的发展空间。

关键词: 稀土元素; 分离分析; 色谱法

中图分类号: O614.33; O657.7 **文献标识码:** A

Application Progress of Chromatography in the Separation and Determination of Rare Earth Elements

GUAN Jin, HE Chuan-chang, REN Li-yan, NIU Qiu-ling, YAN Feng, SHI Shuang

(School of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Rare earth elements (REEs) as an important non-renewable resource are attracting more and more attention in many fields of industry. Chromatographic technology has become the main method in the separation and determination of REEs due to its obvious advantages, for example, high speed of analysis, high efficiency and ease of automation. In this review, application and research of the chromatographic approaches are introduced such as Paper Chromatography, Thin-Layer Chromatography, Gas Chromatography, Supercritical Fluid Chromatography, High Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis for separation and determination of REEs. Paper Chromatography has been rarely used because of its long operation time and poor separation effect. Thin-Layer Chromatography could be used for preliminary analysis of REEs because of easy operation and simple devices. Gas Chromatography has also been rarely used owing to the thermal stability limit of samples, as well as poor separation and adsorption of ligands of β -diketones. Supercritical Fluid Chromatography has been applied for the separation of complexes of REEs, but its application is limited by expensive and complicated instruments. High Performance Liquid Chromatography has currently become a main method for separation and determination of REEs because of its automatic operation, good repeatability, and good separation effect, etc. Capillary Electrophoresis, which has the advantages of high efficiency, less consumption of samples and reagents, and flexible operation, would provide a huge development area in separation and determination of REEs.

Key words: rare earth elements; separation and determination; Chromatography

收稿日期: 2012-03-11; 接受日期: 2012-04-13

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20092055); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2012150)

作者简介: 关瑾, 博士, 副教授, 主要从事药物分离分析新方法与新技术的研究。E-mail: yinghua_401@163.com。

稀土元素是元素周期表ⅢB族中镧系和钪、钇等17种元素的总称(常用REEs表示)。稀土作为一种不可再生资源,这类特殊的稀有金属因其用途广泛、作用特殊,在农业^[1-2]、工业^[3]、医药^[4]、军事^[5]、废气和废水的处理^[6]等领域得到广泛的应用,成为举世公认的战略资源。全世界稀土矿物储量的一半以上分布于我国,而且我国矿物品种齐全、品位优良,尤其是应用于高技术新材料的中、重稀土元素的含量是国外同类矿物的1~5倍。

随着稀土矿产资源的开发和利用,稀土元素的分离分析已经成为分析领域的研究热点。在稀土元素的分离分析中,色谱法一直占有重要的地位,特别是近年来快速发展的高效液相色谱法和毛细管电泳法,以其自动化操作、重复性好、分离效果好等优点在稀土元素分离分析中的应用正逐步被重视,已成为稀土元素分离分析的主要方法。本文主要综述了色谱法在稀土元素分离分析中的应用进展,并对其发展以及面临的问题和前景进行了介绍。

1 纸色谱法

纸色谱法(paper chromatography)在稀土元素的分离中应用较早,早在1955年Lederer等^[7]就用乙醇-2 mol/L盐酸(9:1, V/V)为流动相分离了La、Ce、Pm、Eu、Dy等元素。1986年,陈兰惠等^[8]以N₁₉₂₃为固定相,0.01 mol/L EDTA(pH=5)为展开剂,分离了轻稀土组元素,并对稀土与其伴生元素Zr、U进行了分离。随后,李锦州等^[9-10]以新席夫碱萃取剂N,N-双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基)α-呋喃次甲基]乙二胺和N,N-双[(1-苯基-3-甲基-5-氧-4-吡唑啉基)α-呋喃次甲基]邻苯二胺为固定相,实现了多组分混合稀土体系的分离。李改枝等^[11]以S-十六烷基异硫脲盐酸盐的乙醇溶液为固定相,以不同浓度的盐酸为展开剂,对包含La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Yb的42种金属离子的比移值(Rf值)进行了比较,其中La、Pr、Nd的Rf值随酸度变化较大,利用这一性质,可实现它们与其他稀土元素的分离。

纸色谱法可应用于稀土和非稀土元素的分离,但对稀土元素间的分离效果不太理想,至今还没发现对所有稀土元素完全分离的报道。由于纸色谱在分离稀土元素时展开时间过长,一般为2~10 h,且分离效果不理想,所以纸色谱对稀土元素分离分析的应用较少,目前几乎没有关于纸色谱分离稀土元素研究的报道。

2 薄层色谱法

薄层色谱法(thin-layer chromatography)作为色谱分析的一个重要分支,它无需对样品进行任何预处理即可取得较好的分离效果,其综合性能超过了纸色谱和常压柱色谱。薄层色谱可分为正相薄层色谱和反相薄层色谱。正相薄层色谱展开体系一般为萃取剂-有机溶剂-酸,如P₂₀₄-醚-硝酸。Specker等^[12-13]以硅烷化硅胶为固定相,研究了多种展开体系,最后以乙醚-四氢呋喃-P₂₀₄-硝酸体系成功分离了所有稀土元素。Ishida等^[14]以硅胶为固定相,NH₄NO₃溶液为流动相对稀土元素进行分离,没能完全分离所有元素,进而采用NH₄NO₃浓度梯度洗脱或双相薄层展开才使得稀土离子完全分离。

正相色谱用于单一稀土的分离效果不太理想,而反相分配体系较正相体系应用更加广泛,早在1964年Pierce等^[15]就首先用反相薄层色谱对稀土进行分离,随后又有不少文献对反相薄层色谱分离稀土元素进行了报道,都取得了不错的分离效果。如王俊等^[16]在硅胶-硝酸铵羧甲基纤维素钠-水的薄层板上,以二-2-乙基己基磷酸-异丙醚-乙醚-硝酸和单-2-乙基己基磷酸-异丙醚-乙醚-硝酸为展开剂,分离钇和11种镧系元素的标准混合液。Takeda等^[17]以用0.1 mol/L三羟甲基甲胺和0.1 mol/L HCl浸渍过的硅胶为固定相,不同碱金属的硝酸盐溶液为流动相,分离了除铯之外的所有稀土元素,并对不同硝酸盐为流动相时各镧系元素的Rf值进行了比较,最终确定各镧系元素的Rf值随碱金属离子半径的增加而增大。随后他们又以羧甲基纤维素-硝酸钠^[18]、羧甲基纤维素-氯化钠^[19]体系分离分析稀土元素,并以不同流动相浓度下钇的Rf值,确定了在稀土元素中分离分析钇的新方法。

Soran等^[20]分别以硅胶H和用硝酸铵浸渍饱和的硅胶H为固定相,以含有二(2-乙基己基)二硫代磷酸的不同流动相体系对稀土元素进行了分离。后来,又以含有二(2-乙基己基)二硫代磷酸、二(异丁基)二硫代磷酸的不同流动相体系对铀、钍和稀土元素进行了分离,并说明在镧系和锕系分离分析中,二硫代磷酸盐在其溶解性方面起到了重要作用^[21]。

由于测试方法的限制,薄层色谱法不能应用于稀土元素样品中含量的测定,但由于其操作方便、设备简单、显色容易等优点,可用于稀土元素分离分析的初步检测,为进一步的研究提供参考。

3 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography)是一种选择性好、灵敏度高、效能高、操作简单、应用广泛的分离分析方法。气相色谱要求分离组分在所设定的温度下具有挥发性和热稳定性,这种技术最早是 1965 年 Eisentrunk 等^[22]应用于镧系稀土元素-二特戊酰甲烷络合物的分离。随后,在稀土元素的气相色谱分

离中以 β -二酮类作为配体的研究最多,相关文献见表 1。

由于 β -二酮类稀土螯合物存在分辨率差和吸附等问题,通过改变固定相等方法没能得到有效的解决,关于气相色谱分离稀土元素的文献逐渐减少,现在已几乎没有关于此方面的研究。

表 1 气相色谱法分离分析稀土元素

Table 1 The separation and determination of rare earth elements by gas chromatography

分离元素	β -二酮	固定相(柱温)	参考文献
Sc, Lu, Er	2,2,2-三甲基-3,5-壬二酮	硅酮(210~280℃)	[23]
Nd, Gd, Er	2,2,2-三甲基-3,5-壬二酮	硅酮 E-30(160~280℃)	[24]
	三氟乙酰丙酮		
	2,6-二甲基-3,5-庚二酮		
Y, La~Nd, Sm~Tb, Yb	三氟乙酰丙酮+TBP	Dexsil 300GC(150~210℃)	[25]
Y, 镧系元素	十二氟-4,6-辛二酮+二丁基亚砷/TBP	SE-30, QF-1(185~215℃)	[26]
钇组元素	十氟-3,5-庚二酮+二丁基亚砷	Dexsil 300GC(140~215℃)	[27]
Sc, Y, Er, Eu, La	三氟乙酰基特戊酰基甲烷	0.2% PEG-20M, 1.8%	[28]
		Silicone OV-17, 1.0% DC-550	

4 超临界色谱法

超临界色谱法(supercritical fluid chromatography)^[29]早期称为高压气相色谱,是以超临界流体为流动相的色谱方法。其中,镧系元素络合物是最早被超临界色谱分离的金属络合物之一,早在 1968 年 Karayanis 等^[30]就以超临界二氟二氯甲烷为流动相,在低于气相色谱的温度条件下,对镧系元素 β -二酮络合物进行分离,克服了气相色谱中的热不稳定性问题。随后,Laintz 等^[31]用乙醇修饰过的惰性硅烷化苯基柱,以超临界 CO₂为流动相,分离了乙酰丙酮、三氯乙酰丙酮、噻吩架线三氯丙酮、二叔戊酰甲烷和 6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酮的稀土络合物,具有较好的色谱性能。又有 Wu 等^[32-33]对镧系元素 β -二酮络合物进行了分离分析,都取得不错的效果;但由于超临界色谱法所用仪器相对较复杂,难以普及,且在分析稀土元素时与高效液相色谱法相比,没有表现出明显的优势,限制了此技术在稀土元素分离分析中的发展。随着高效液相色谱技术的逐渐完善,已逐渐被高效液相色谱法所取代,现已很少应用。

5 高效液相色谱法

高效液相色谱法^[34](high performance liquid chromatography)是 20 世纪 60 年代末期,在经典液相色谱法和气相色谱法的基础上发展起来的新型分

离分析技术。高效液相色谱法是利用高压输液泵驱使流动相通过装填固定相的色谱柱,按照固液两相之间的分配机制对混合物进行分离的方法。与其他色谱法相比,具有分离速率快、分离率高、灵敏度高、高效液相色谱柱可反复使用、自动化操作、重复性好的优点,在稀土元素的分离分析中得到了广泛的应用,其中以离子交换色谱法和反相离子对色谱法应用最为广泛。

5.1 离子交换色谱法

以离子交换树脂为载体的离子交换色谱是稀土元素分离分析的主要手段。1972 年 Sisson 等^[35]以 AG 50W 离子交换树脂为固定相,以 α -羟基异丁酸(α -HIBA)为流动相,成功地对稀土元素进行了分离,使该技术在稀土元素的分离分析中得到广泛的应用。Rollin 等^[36]以 IonPac CS10 柱为固定相,以含有 1 mol/L 盐酸的 α -HIBA 为流动相,采用梯度洗脱,偶氮胂Ⅲ柱后衍生化,在 650 nm 处紫外-可见光谱(UV)检测,分离了铈、钪和镧系元素,此法可用于核材料中镧系和铈系元素含量的测定。

Schwantes 等^[37]以 CS-3 离子交换色谱柱为固定相,以不同浓度、不同 pH 的 α -羟基异二氢丁酸(α -HIB)为流动相,对 5 对相近的镧系元素(Tm/Er、Gd/Eu、Eu/Sm、Sm/Pm、Pm/Nd)进行了分离,在 15 min 内对实现全部分离,分离度大于 2.8。马力等^[38]以 YSG-SO₃Na 型阳离子交换树脂为固定相,

以 α -羟基异丁酸为流动相,梯度洗脱分离了铽、镱、铈、钕等稀土元素,采用伏安检测器和光度检测器同时检测,详细讨论了稀土元素在汞银膜电极上的吸附催化过程,实验证明这是一个络合吸附过程,并确定了络合物的络合比。

离子交换色谱法主要应用于单一稀土中其他稀土杂质的分离。能够分离从微量到大量(1000 g)的稀土元素,不仅适用于稀土元素的分离分析,同时也可用于单一的高纯稀土元素的制备。

5.2 反相离子对色谱法

反相离子对色谱是在反相液相色谱的基础上发展起来的,在流动相中加入离子对试剂,使样品离子与对离子结合生成弱极性的离子对,从而起到增加样品保留值的作用。在稀土元素分析中常用到的离子对试剂有烷基磺酸钠、烷基硫酸钠等。Knight等^[39]在C18反相色谱柱上,以含有辛烷基磺酸离子对试剂的 α -HIBA溶液为流动相,使全部稀土元素得以分离,此法可用于铀矿湿法冶金试样中稀土元素的测定,效果良好。Tsakanika等^[40]以含有辛烷基磺酸离子对试剂的 α -HIBA溶液为流动相,采用梯度洗脱,4-(2-吡啶基偶氮)-间苯二酚(PAR)柱后衍生,520 nm处UV检测,实现了钐和其他稀土元素的良好分离。并将本方法应用于红土样品中稀土元素的分析,效果良好。

Raut等^[41]以C18反相色谱柱为固定相,以含有辛烷基磺酸钠的 α -HIBA为流动相,在11 min内实现稀土元素与铀、钍的分离,消除了铀和钍对稀土元素测定带来的干扰。本法可应用于岩石样品中稀土元素的测定,结果令人满意。Santoyo等^[42]以C18反相色谱柱为固定相,以含有辛烷基磺酸钠的 α -HIBA为流动相,采用梯度洗脱,通过偶氮胂Ⅲ柱后衍生,658 nm处UV检测,分析了合成样品中的稀土元素,在15 min内使得所有元素得到分离。

Jaison等^[43]采用反相高效液相色谱法,以 α -HIBA为流动相,偶氮胂Ⅲ柱后衍生化,考察了不同色谱柱(C18反相色谱柱和C8反相色谱柱)和不同种类的离子对试剂(辛烷基磺酸盐、辛烷基硫酸盐、壬烷基磺酸盐、十八烷基磺酸盐、二十烷基硫酸盐)对稀土元素分离的影响。随后又以C18反相色谱柱为固定相,以不同浓度的 α -HIBA为流动相,采用梯度洗脱,以偶氮胂Ⅲ柱后衍生化,对14种镧系元素和铁、钍、铀进行了分离分析,并对14种镧系元素样品的含量进行检测,实验效果良好。

Gotze等^[44-45]以C18反相色谱柱为固定相,

四丁基溴化铵和四己基溴化铵的甲醇-水溶液为流动相,在波长220 nm处用紫外分光光度检测,分离分析了稀土-EDTA络合物,使重稀土元素获得了较好的分离。张俊峰等^[46]以C18反相色谱柱为固定相,以含有100 mmol/L醋酸和200 mmol/L三羟乙基胺的甲醇-水(85:15)为流动相,分离了重稀土元素(Y、Er、Tm、Yb)与四-(对甲氧苯基)卟啉(TMOPP)的络合物REE-TMOPP-Cl,此法方便快捷,分离效果理想。

反相离子对色谱法由于在流动相中加入离子对试剂,柱内平衡需要一定时间,且长时间使用会降低色谱柱的柱效。但由于其使用的色谱柱为常用的C8或C18反相色谱柱,操作简单,分离效果较好,在稀土元素的应用正逐渐增多。

此外,还有一些文献使用特殊处理过的固定相分离稀土元素,也取得了不错的分离效果。如Goutelard等^[47]以磺酸化的二氧化硅为固定相,羟基-甲基丁酸(HMB)为流动相,采用梯度洗脱,在50 min内将镅(Am)、镅(Cm)、铯(Cs)和镧系元素进行了完全分离,并考察了不同pH值和不同HMB浓度下镅和钐的最优分离条件,为核燃料中各产物的检测提供了基础。

高效液相色谱法以其分析速度快、精确度高、重复性好、自动化操作等优点,已应用于各种岩矿样品中稀土元素含量的检测,而且现在正逐步被用于核燃料中镧系元素和锕系元素的分离检测,可用于核燃料中各元素的精密检测。

6 毛细管电泳法

毛细管电泳法(capillary electrophoresis)^[48]是20世纪80年代初发展起来的一种新型分离技术,它以毛细管为分离通道,以高压电场为驱动力,依据样品中各组分之间分配行为的差异而实现分离。近年来毛细管电泳技术的迅速发展,为稀土元素的分离分析提供了新的途径,成为一个极其活跃的领域。根据分离模式的不同可分为毛细管区带电泳(CZE)、毛细管凝胶电泳(CGE)、毛细管等速电泳(CITP)、毛细管等电聚焦(CIEF)、胶束电动毛细管色谱(MECC)和亲和毛细管电泳(ACE)等6种模式。

毛细管区带电泳在稀土元素的分离分析中应用最为广泛,其内表面带负电,与溶液接触时形成双电层,在高电压作用下,双电层中的水合阳离子引起流体整体朝负极方向移动,因各种粒子在电渗流作用

下迁移速度不同而实现分离。

在毛细管电泳中,稀土离子的泳动方向与毛细管中的电渗流方向一致,由于稀土离子电荷相等,半径差别很小,以三价离子为例, Sc^{3+} 的半径最小(0.089 nm), La^{3+} 的半径最大(0.12 nm),所以电泳淌度变化幅度很小,不能获得有效的分离,须在分离体系中加入络合物(如 HIBA、草酸盐、柠檬酸盐、乳酸、酒石酸等),改变稀土离子的淌度选择性,以增大稀土离子之间的扩散差异,使其能快速有效地分离。

杨永坛等^[49-50]以乳酸、 α -HIBA 为络合剂,以咪唑为背景电解质,对 14 种稀土离子进行了分离分析,并采用内标标准曲线法测定实际样品中各稀土含量。郑一宁等^[51]以醋酸-醋酸钠为缓冲溶液,4-吗啉乙磺酸(MES)为络合剂,在 24 kV 高压下,10 min 内完全分离了 7 种稀土离子。

Oztekin 等^[52]在熔融石英毛细管柱上,以 15 mmol/L HIBA、0.1 mmol/L 铜铁灵、13 mmol/L 三异丙基乙磺酰为背景电解质,在 28 kV 电压下,210 nm 处 UV 检测,7 min 内分离了 14 种镧系元素,检测限为 0.24~0.47 mg/mL。随后 Oztekin 等^[53]又以 0.8 mmol/L 吡啶甲酸、10 mmol/L HIBA、25 mmol/L 甲酸、33 mmol/L 三异丙基乙磺酰为背景电解质,在 28 kV 电压下,210 nm 处 UV 检测,分离了镧系元素,检测限为 0.53~0.96 mg/mL。

Hirokawa 等^[54]和 Okamoto 等^[55]采用电驱动进样,辅之以短暂等速电泳,提出了电动增压-CZE 的新方法,此方法在相同电压下可增大进样量。他们将这种方法应用于矿石中稀土元素的分析,所需样品量仅为 9 mg,对占样品中稀土总量 0.025% 的 Er、Tm 和 Yb 也可以实现准确测定,测定结果令人满意。

Saito 等^[56]以 1-(4-氨基苯甲酰)1,2-乙二胺-N,N,N',N'-四乙酸(ABEDTA)作为络合试剂,以氢氧化钠-硼酸为缓冲溶液,实现了镧系元素的良好分离,并且通过向背景电解质中添加碳酸钠,成功地改善了待测物的电泳行为,大大提高了分析的灵敏度,使铕的检出限达到 0.94 mmol/L。

Sun 等^[57]以 α -HIBA 和醋酸为络合试剂,在熔融石英毛细管柱上分离了全部稀土元素,并考察了两种络合剂的浓度对分离的影响,提出 Ac^- 不仅仅是用来控制电解液的 pH 值,同时也作为一种辅助络合剂,对稀土元素的分离中起到重要作用。随后 Sun 等^[58]又以 17 mmol/L 肌酐酸、7 mmol/L HIBA、

140 mmol/L 醋酸、6.5 mmol/L 盐酸为背景电解质,在 25 kV 电压下,214 nm 处 UV 检测,对稀土元素进行了分离,并将本方法应用于岩石样品中稀土元素的分析,效果良好。

Santoyo 等^[59]在熔融石英毛细管柱上,以 0.004 mol/L HIBA、0.010 mol/L UVCat-1 为背景电解质,在 25 kV 电压下,在 214 nm 处 UV 检测,在 3 min 内分离了 14 种镧系元素,并对其方法学进行了研究,实验效果理想,并证明 14 种镧系元素的检测限为一曲线。

Clark 等^[60]在熔融石英毛细管柱上,分别以 HIBA 和乳酸为络合试剂,N,N-二甲基苄胺为生色团,在 214 nm 检测波长下分离了镧系元素,考察了两种络合剂的浓度对分离的影响,并讨论了在毛细管电泳法中有机配体种类和浓度对三价稀土离子分离分析的影响。

毛细管区带电泳以其是简单、高效、快速等优点已成为稀土元素分离分析的重要方法。此外,还有一些文献采用键合特殊固定相的毛细管分离稀土元素。如 Chen 等^[61]以苄胺和 HIBA 为络合剂,比较了毛细管内不同键合相对稀土元素分离的影响,当采用 C1 为键合相时,在 6 min 内分离了 14 种稀土元素;在同样条件下,当采用 C18 为键合相时,需要 8 min。表明键合固定相后减小了正离子和二氧化硅表面的交互作用,加强了分离效果。

作为一种新型分离分析技术,毛细管电泳法以其高效、高速、高自动化以及样品和试剂用量少等特点,正被广泛应用于稀土元素分离分析。然而采用紫外检测器检测,检测灵敏度较差。如果能够利用稀土元素的荧光性能,采用高灵敏度的荧光检测器以及质谱检测器,将使毛细管电泳法在稀土元素分离分析领域的应用更加广泛。

7 结语

在稀土元素的分离分析中,因为分离效果不理想,现在关于纸色谱法、气相色谱法和超临界色谱法的报道很少。薄层色谱法以其快速、简便的特点仍可应用于稀土元素分离分析的初步检测。高效液相色谱法和毛细管电泳法则以快速、简便、自动化程度高等优点逐渐获得广大稀土分析工作者的青睐,在各稀土元素分离分析领域得到广泛应用,成为岩矿样品中稀土元素含量测定的主要手段。尤其是毛细管电泳法,具有分离效率高、样品用量少等优点,正在被广泛地研究与应用。然而,毛细管电泳法作为

一种新方法,尚有许多工作有待完善,需要进一步深入研究。例如,常规的紫外检测灵敏度较差,随着科学技术的发展和人们对稀土元素研究的深入,发展高灵敏度检测器,更加方便、快速、高效的分离分析方法将会逐渐被建立。

8 参考文献

- [1] 汪燕鸣,王飞,王跃. 稀土元素农业应用的研究进展[J]. 化工时刊,2007,21(2): 47-49.
- [2] 张勇,秦樊鑫,廖莉玲,李秋华,吴迪,张明时,李存雄. 稀土在植物学中的应用[J]. 贵州农业科学,2010,38(6): 137-140.
- [3] 李生荣. 稀土元素的开发应用[J]. 农技服务,2009,26(12): 49-51.
- [4] 杨华. 稀土配位化合物在医药领域应用概述[J]. 稀土,2007,28(2): 95-98.
- [5] 夏成宝,葛文军,汪定江,陈名华. 稀土在军事领域的应用[J]. 机电产品开发与创新,2010,23(6): 18-19.
- [6] 蒋柏泉,白立晓,彭健. 稀土在废气和废水处理中应用的研究状况[J]. 稀土,2006,27(1): 76-79.
- [7] Lederer M. Separation of rare-earth elements [J]. *Nature*, 1955, 176: 462-463.
- [8] 陈兰惠,袁斌. 伯胺 N_{1923} 萃取纸层折分离稀土元素[J]. 湘潭大学自然科学学报,1986(1): 81-85.
- [9] 李锦州,安郁美,于文锦,李桂芝. 新席夫碱萃取剂 $(HPMAFP)_2EN$ 的合成及其在反相纸色谱中应用的研究[J]. 化学试剂,1996,18(6): 327-329,358.
- [10] 李锦州,安郁美,于文锦,李新富. 新 Schiff 碱萃取剂 $(HPMAFP)_2EN$ 的合成及其在反相纸色谱中应用的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报,1996,12(4): 50-54.
- [11] 李改枝,陈丽萍,丁鲁刚. S-十六烷基异硫脲盐酸盐纸色谱法分离金属离子的研究[J]. 内蒙古科技与经济,2002(2): 53-56.
- [12] Specker H, Hufnagel A. Thin-layer chromatography-liquid column chromatography, an ideal supplement demonstrated by the lanthanides [J]. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1984, 318(3-4): 198-200.
- [13] Jung K, Maurer J, Urlichs J, Specker H. Studies on the quantitative determination of rare earths after thin layer chromatographic separation with known and new eluents [J]. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1978, 291(4): 328-331.
- [14] Ishida K, Ninomiya S, Takeda Y, Watanabe K. Thin-layer chromatographic behavior and separation of rare earths on silica gel in aqueous ammonium nitrate solution [J]. *Journal of Chromatography A*, 1986, 351(3): 489-494.
- [15] Pierce T B, Flint R F. The rapid separation of rare earth mixtures by thin-layer chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1964, 31(6): 595-597.
- [16] 王俊,胡昭圣,郑介恒. 薄层层析法分离重稀土元素[J]. 岩矿测试,1988,7(1): 10-14.
- [17] Takeda Y, Ishida K. Thin-layer chromatographic behavior of rare earths on silica gel with aqueous alkaline earth metal nitrate solutions as mobile phases [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 370(4): 371-376.
- [18] Takeda Y, Ishida K. Thin-layer chromatography of rare earths in a carboxymethyl cellulose-aqueous sodium nitrate system, and the separation of yttrium [J]. *Bunseki Kagaku*, 2004, 53(11): 1325-1328.
- [19] Takeda Y, Ishida K. Thin-layer chromatography of rare earth elements in carboxymethyl cellulose-aqueous sodium chloride systems and the specific separation of yttrium [J]. *Bunseki Kagaku*, 2004, 53(7): 729-734.
- [20] Soran M L, Curtui M, Marutoiu C. Separation of U(VI) and Th(IV) from some rare earths by thin layer chromatography with di-(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid on silica gel [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2005, 28(16): 2515-2524.
- [21] Soran M L, Hodisan T, Curtui M, Casoni D. TLC separation of rare earths using di-(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid as complexing reagent [J]. *Journal of Planar Chromatography-Modern TLC*, 2005, 18(102): 160-163.
- [22] Eisentraut K J, Sievers R E. Volatile rare earth chelates [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1965, 87(20): 5254-5256.
- [23] Utsunomiya K. Gas chromatography of rare earth chelates of isobutyrylpivalylmethane [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1972, 59(1): 147-151.
- [24] Hicks J E, Mcpherson R T, Salyer J W. Effect of low concentration of miscible organic solvents on the determination of trace metals in water samples by atomic-absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1972, 61(3): 411-448.
- [25] Gruehlich N, Hickmann U, Trautmann N, Herrmann G. Fast preparation and gas chromatographic separation of lanthanide and actinide hexafluoroacetylacetonates [J]. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1986, 323(3): 839-845.

- [26] Sieck R F, Banks C V. Gas chromatography of volatile mixed-ligand complexes of the lanthanides [J]. *Analytical Chemistry*, 1972, 44(14): 2307–2312.
- [27] Burgett C A, Fritz J S. Separation and quantitative determination of the yttrium group lanthanides by gas-liquid chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1972, 44(11): 1738–1742.
- [28] 庞凯鹰,柯静,庞凯军,成俭,卞维真. 稀土元素螯合物分离和色谱定性测定[J]. 应用化工, 2003, 32(2): 51–53.
- [29] Sethi N, Anand A, Jain G, Srinivas K S, Chandrul K K. Supercritical fluid chromatography—A hybrid of GC and LC [J]. *Chronicles of Young Scientists*, 2010, 1(2): 12–22.
- [30] Karayannis N M, Corwin A H, Baker E W, Klesper E, Walter J A. Apparatus and materials for hyperpressure gas chromatography of nonvolatile compounds [J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(11): 1736–1739.
- [31] Laintz K E, Iso S, Meguro Y, Yoshida Z. A brief study of the supercritical fluid chromatographic behavior of lanthanide β -diketonates [J]. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1994, 17(8): 603–606.
- [32] Wu H, Lin Y H, Smart N G, Wai C M. Separation of lanthanide β -diketonates via organophosphorus adduct formation by supercritical fluid chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(22): 4072–4075.
- [33] Lin Y H, Wu H, Smart N, Wai C M. Investigation of adducts of lanthanide and uranium β -diketonates with organophosphorus Lewis bases by supercritical fluid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 793(1): 107–113.
- [34] Malviya R, Bansal V, Pal O P, Sharma P K. High performance liquid chromatography: A short review [J]. *Journal of Global Pharma Technology*, 2010, 2(5): 22–26.
- [35] Sisson D H, Mode V A, Campbell D O. High-speed separation of the rare earths by ion exchange [J]. *Journal of Chromatography A*, 1972, 66(1): 129–135.
- [36] Rollin S, Kopatjtjic Z, Wernli B, Magyar B. Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 739(1–2): 139–149.
- [37] Schwantes J M, Rundberg Robert S, Taylor Wayne A, Vieira David J. Rapid, high-purity, lanthanide separations using HPLC [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 418(1–2): 189–194.
- [38] 马力,陈永乐,夏艳秋,孙咏梅,甘尉棠. 高效液相色谱—催化伏安法测定稀土元素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 262–267.
- [39] Knight C H, Cassidy R M, Recoskie B M, Green L W. Dynamic ion exchange chromatography for determination of number of fissions in thorium-uranium dioxide fuels [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(3): 474–478.
- [40] Tsakanika L V, Ochsenkuehn-Petropoulou M T, Mendrinos L N. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 379(5–6): 796–802.
- [41] Raut N M, Jaison P G, Aggarwal S K. Separation and determination of lanthanides, thorium and uranium using a dual gradient in reversed-phase liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1052(1–2): 131–136.
- [42] Santoyo E, Verma S P. Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model estimation of method sensitivities and detection limits [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 997(1–2): 171–182.
- [43] Jaison P G, Kumar P, Telmore V M, Aggarwal S K. Comparative study of ion interaction reagents for the separation of lanthanides by reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) [J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2009, 32(15): 2146–2163.
- [44] Goetze H J, Bialkowski D. Separation of some rare earth-EDTA complexes by ion-pair chromatography [J]. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1985, 320(4): 370.
- [45] Goetze H J, Bialkowski D. Liquid-chromatographic separation of complexes of the lanthanides by ion-pair chromatography (HPLC) [J]. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 1986, 323(4): 350–354.
- [46] Zhang J F, Wang H, Hou A X, Wang C F, Zhang H S. Behavior of new complexes of tetrakis (4-methoxyphenyl) porphyrin with heavy rare earth elements in reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2004, 27(12): 1037–1041.
- [47] Goutelard F, Caussignac C, Brennetot R, Stadelmann G, Gautier C. Optimization conditions for the separation of rare earth elements, americium, curium and cesium with HPLC technique [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, 282(2): 669–675.

- [48] 刘长付,陈媛梅. 高效毛细管电泳的进展[J]. 广州化工,2011,39(17): 15-17.
- [49] 杨永坛,康经武,李菊白,欧庆瑜. 稀土离子的高效毛细管电泳分离和测定[J]. 分析化学,1997,25(8): 947-950.
- [50] 杨永坛,康经武,李菊白,欧庆瑜. 背景电解质的组成对毛细管电泳分离和测定稀土离子的影响[J]. 色谱,1998,16(5): 433-435.
- [51] 郑一宁,谢天尧,郑镇凯,莫金垣,韦寿莲,邓光辉. 混合稀土离子的毛细管电泳电导法分离检测[J]. 分析实验室,2001,20(5): 23-26.
- [52] Oztekin N, Erim F B. Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 895(1-2): 263-268.
- [53] Oztekin N, Erim F B. Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with pyridine-2-carboxylic acid by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 924(1-2): 541-546.
- [54] Hirokawa T, Okamoto H, Gas B. High-sensitive capillary zone electrophoresis analysis by electrokinetic injection with transient isotachophoretic preconcentration; Electrokinetic supercharging [J]. *Electrophoresis*, 2003, 24(3): 498-504.
- [55] Okamoto H, Hirokawa T. Application of electrokinetic supercharging capillary zone electrophoresis to rare-earth ore samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 990(1-2): 335-341.
- [56] Saito S, Hoshino H. Highly-sensitive simultaneous detection of lanthanide (Ⅲ) ions as kinetically stable aromatic polyaminocarboxylate complexes via capillary electrophoresis using resolution enhancement with carbonate ion [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378(6): 1644-1647.
- [57] Sun Y L. Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1048(2): 245-251.
- [58] Sun Y, Sun M, Zhao G C. Applicability of capillary electrophoresis to the analysis of trace rare earth elements in geological samples [J]. *Analytical Sciences*, 2006, 22(4): 551-555.
- [59] Santoyo E, Garcia R, Galicia-Alanis K A, Verma S P, Aparicio A, Santoyo-Castelazo A. Separation and quantification of lanthanides in synthetic standards by capillary electrophoresis: A new experimental evidence of the systematic odd-even' pattern observed in sensitivities and detection limits [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1149(1): 12-19.
- [60] Clark S B, Friese J I. Using capillary electrophoresis to separate trivalent f-elements based on their speciation when complexed with simple organic ligands [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, 282(2): 329-333.
- [61] Chen M, Cassidy R M. Bonded-phase capillaries and the separation of inorganic ions by high-voltage capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 1992, 602(1-2): 227-234.