

TBP萃淋树脂分离光度法测定岩矿中痕量镓

吴 曼 君

地矿部岩矿测试技术研究所, 北京, 100037

摘要 在pH 6.5—8.3的磷酸盐缓冲介质中, Ga-邻氯苯基荧光酮—CPB显色体系的 $\lambda_{\text{max}} = 576\text{nm}$, 表观摩尔吸光系数为 $1.38 \times 10^5 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ga量在0—8 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围服从比尔定律。引入联合掩蔽剂可提高Fe、Al、Cu等干扰的允许量。详细研究了在HCl介质中TBP萃淋树脂对Ga和主要干扰元素的吸附行为, 提出用HCl-抗坏血酸-氨三乙酸淋洗杂质, 水洗脱Ga。其富集Ga和分离大量干扰元素的效果好, Ga回收率在97.8—105%范围。方法经岩石、土壤和水系沉积物标样验证, 结果与推荐值相符。测定镁铝榴石、透辉石、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、黄铁矿等中痕量Ga结果与其它方法吻合。

地质试样中痕量Ga的测定, 多年来采用萃取分离-萃取光度法。近年来取代苯基荧光酮类试剂在光度分析中应用^[1]发展较快, 成为水相中光度法测定金属离子灵敏度高的一种显色剂, 但是选择性较差。本文对Ga与邻氯苯基荧光酮^[2-3]—CPB三元络合物的显色体系进行了研究, 并观察了近40种共存物质的影响。参考各元素在HCl中的分配系数^[4-5], 研究试验了TBP萃淋树脂在HCl介质中对Ga及干扰离子的吸附行为, 洗脱条件。试验表明, 3—4mol/L HCl上柱最佳, 提出用HCl-抗坏血酸-氨三乙酸淋洗杂质, 水洗脱Ga, Ga的回收率在98%以上。引入联合掩蔽剂消除残留Fe、Al、Cu等的干扰, 方法可测定岩石矿物中ppm级Ga, 经标样和其它方法验证

本法结果符合质量要求。

实验部分

一、仪器及主要试剂

仪器 Unicam Sp1700分光光度计, 821型袖珍数字式pH离子计。

主要试剂 (均用分析纯)

1. Ga标准溶液 称取光谱纯 Ga_2O_3 按常法配制成100 $\mu\text{g Ga/ml}$ (含6mol/L HCl)。工作溶液由此溶液制备成1 $\mu\text{g Ga/ml}$ (0.6mol/L HCl)。

2. 邻氯苯基荧光酮(*o*-Cl-PF) 10^{-3} mol/L (无锡钱桥试剂厂生产) 称取35.48mg放入小烧杯中, 加入1ml 2mol/L HCl和乙醇溶解, 过滤于100ml容量瓶中, 乙醇

稀释至刻度,摇匀,保存于暗处。

3. 磷酸盐缓冲溶液 (pH为7.2) 称取 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 35.8g, KH_2PO_4 13.6g, NaOH 1.5g加水溶解,用水稀至500ml。

4. $2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ CPB 20% 的乙醇溶液。

5. 5%抗坏血酸; 5%硫脲水溶液 (用时配制)。

(以上试剂配制均使用二次蒸馏水)

6. TBP萃淋树脂 75—120目 (北京第五研究所产品), 树脂处理见文献^[6]。

7. 色层柱 (直式管) $\phi 1 \times 10(\text{cm})$, 顶杯容积30ml, 装树脂高7—8cm, 上下均垫有玻璃毛, 流速1ml/min, 使用10次后需更换新树脂。

二、实验方法

吸取不同量的 Ga 标准溶液分别放入 25ml 比色管中, 体积保持约 8ml, 加入 1ml 5% 抗坏血酸并放置 10min, 加入 1ml 5% 硫脲, 1 滴对硝基酚, 用 20% NaOH 调至黄色, 再用 5% HCl 调至无色。依次加入 0.5ml 0.3% 邻菲罗啶, 2.5ml 磷酸盐缓冲溶液摇匀, 1.5ml $2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ CPB, 1ml 10^{-3}mol/L 的 *o*-Cl-PF, 用水稀释至刻度摇匀。1h 后在 576nm 处, 用 1 或 2cm 比色皿测其吸光度。

结果与讨论

一、显色条件试验

比较了二溴苯基荧光酮、邻硝基苯基荧光酮、邻氯苯基荧光酮, 三者灵敏度、吸收光谱相似, 但前二者稳定性差且需加热才能显色完全, 后者稳定性好, 在室温下可显色完全, 故选择 *o*-Cl-PF 作为显色剂。

1. 吸收光谱 按实验方法进行试剂空白和 $1\mu\text{g}$ Ga 的二元、三元络合物溶液扫描。如图 1 所示试剂最大吸收位于 525.7nm, 三元络合物最大吸收位于 575.9nm。

2. 反应最佳条件的选择 本文工作期

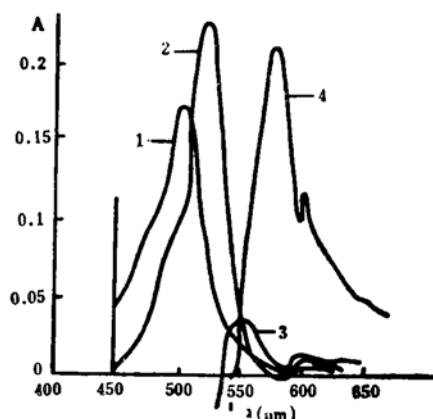


图 1 吸收光谱

1—试剂空白/水 (二元); 2—试剂空白/水 (三元) 3—Ga 络合物/试剂空白 (二元) 4—Ga 络合物/试剂空白 (三元)
[1和2 $b = 0.5\text{cm}$, 3和4 $b = 1\text{cm}$]

间曾见到文献^[2,3]提出该反应的最佳 pH 范围为 8.6—9.8 或 5.7—6.5, pH 值范围较窄。而本文实验结果表明, 显色在 pH 6.5—8.3 范围进行时吸光度基本稳定, 低于或高于此 pH 范围灵敏度降低, 选用 pH 为 7.2。本文允许 pH 值范围宽的原因可能是制备不同的缓冲溶液所致。

表面活性剂的作用试验表明, CTMAB、CPB 灵敏度高最高, 十二烷基磺酸钠次之, OP 较低。线性关系又以 CPB 为佳, 其用量是 $2 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 0.5—2ml 范围吸光度最大且恒定, 选用加入量 1.5ml。三元络合物比二元络合物灵敏度提高近 3 倍。乙醇量在 2ml 以内没有影响, 增加乙醇量吸光度降低, 本显色体系含有乙醇 1.3ml。

Ga 络合物至少可稳定 4h, 少于 $2\mu\text{g}$ Ga 量的络合物 20h 内基本稳定。

工作曲线见图 2。0— $8\mu\text{g}$ Ga/25ml 范围线性良好。

二、共存物质的影响及掩蔽剂的选择

按实验方法进行了共存元素干扰试验, 由于 *o*-Cl-PF 试剂选择性较差, Fe、Al、Cu、In、Ti、Mo、V、Nb 等严重干扰测定。

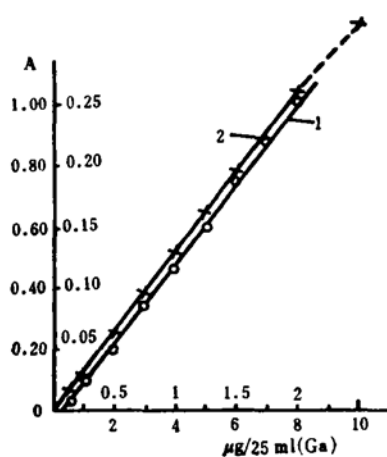


图2 工作曲线

1—0—2 μg Ga/25 ml

2—0—8 μg Ga/25 ml

经试验采用抗坏血酸-硫脲-草酸钠-邻菲罗啉联合掩蔽,可大大提高共存离子的允许量(见表1)。但尚不满足地质试样中痕量Ga的测定要求。

三、TBP萃淋树脂分离试验

鉴于选定的显色体系共存物质允许量较少,地质试样中痕量Ga的测定需经预分离富集。早先Ga的分离富集除有机溶剂萃取分离外,有交换树脂分离^[7-8],萃淋树脂分离^[9-10],有关萃淋树脂分离多采用P₃₅₀为固定相,HCl为流动相。本工作考虑与已研究完成的TBP萃淋树脂分离In、Tl、Au的连用,方便工作,采用TBP萃淋树脂富集Ga和分离

表1 共存离子的影响 (Ga 2 μg)

共存物质	加入量 (μg)	测得Ga (μg)	共存物质	加入量 (μg)	测得Ga (μg)	共存物质	加入量 (μg)	测得Ga (μg)
Fe ₂ O ₃	0.02	2.2	Re	100	2.05	Ge	5	1.97
	30*	2.0	V ₂ O ₅	0.2	2.19	MnO	3	2.01
	50*	2.22		1*	2.18		10*	2.09
Cu	0.05	2.22	Nb ₂ O ₅	0.1	2.08	Co	2	2.05
	70*	1.92		1*	2.12		20*	2.09
Al ₂ O ₃	0.05	2.17	Zr	0.5	2.07	Ni	10	2.06
	3*	1.97		0.5*	2.02	B ₂ O ₃	20	2.13
	4*	2.13	U	0.5	2.07	Pb	20	1.97
Zn	2	2.06		3*	2.12	Cd	100	2.13
	150*	2.08	Pt	2	2.14	Ca	50	1.98
	200*	2.27		6*	2.04	MgO	5	2.15
Sb	0.5	2.11	TiO ₂	0.5	2.16		10*	1.87
	20*	1.99	Au	5	2.27	Cr	30	1.95
	30*	2.22	Ag	50	1.95	W	5	2.12
In	0.1	2.2	As	5	2.11	Ta ₂ O ₅	0.5	2.07
	1*	2.03	Bi ₂ O ₃	2	2.10	Sn	40	2.09
Mo	0.5	2.09	Hg	100	2.10	Th	10	2.14
	1*	2.14	Tl	10	2.01	NaCl	1.5(g)	1.97
Se	10	2.02	Sc ₂ O ₃	30	1.90	KCl	2(g)	1.97
Te	10	2.09	ΣRE	50	2.0			

* 显色时加入1ml 5%抗坏血酸、1ml 5%硫脲、2ml 3%草酸钠、0.5ml 0.3%邻菲罗啉。

大量伴生元素。参考了文献^[5]TBP萃淋树脂在HCl介质中对Ga及干扰离子的吸附行为,对分离和洗脱条件进行了试验。

1. 上柱酸度试验 试验了 2—6mol/L

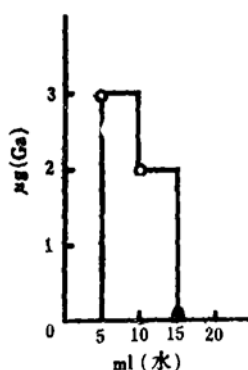
HCl浓度上柱回收不同量Ga,以3—4mol/L HCl为最佳(见表2),故选用3.5 mol/L HCl上柱。

2. 杂质淋洗液的选择 在HCl介质中

表2 上柱酸度对Ga回收率影响

mol/L (HCl)	Ga回收率 (%)		
	0.5 μ g	1 μ g	10 μ g
2		66	79.9
3	98	99	99.2
4	102	99	98.4
5	90	98	96.4
6	84	94	94.7

Au、Ga、In、Tl、Fe被滞留在色层柱上，洗脱Ga时部分In伴随洗出，被滞留在色层柱上的Fe(III)、Cu(I)也一起被洗脱下来。而Fe(II)、Cu(II)不被滞留。考虑一般含Ga的岩石矿物组分多数含Fe高而含Cu低，选择了抗坏血酸为还原剂将Fe(III)还原为Fe(II)上色层柱。再用3.5mol/L HCl—1%抗坏血酸—0.5%氨三乙酸为洗杂质溶液，此淋洗液洗至100ml Ga回收率在95%以上（实际使用50ml）。在此条件下有Fe₂O₃ 70mg、Zn 70mg、Pb 80mg、MnO 5mg上柱，大部分随上柱液流出，再经淋洗可完全除去；而Al₂O₃ 50mg、CaO 35mg、MgO 30mg不滞留在色层柱上（再高含量未试）；0.5mg Cu过柱并经淋洗不影响测定，>0.5 mg Cu和处理铜矿时先在2mol/L NaOH液中分去Fe后上柱，用3.5mol/L HCl—0.5%氨三

图3 Ga的洗脱曲线
(Ga量: 5 μ g)

乙酸溶液洗杂质，Cu可以分离。

3. Ga的洗脱回收试验 分别取不同含量的Ga进行水洗脱试验，图3所示15ml水基本上洗脱完全，选用20ml水洗脱Ga，0.5—50 μ g回收率为97.8—105%。

样品分析

一、分析手续

1. 硅酸盐类样品 准确称取0.1—0.2g样品放入铂锅或石墨坩埚中，用水润湿，加入5ml HF、2ml HNO₃、0.5ml (1+1) H₂SO₄，在垫有石棉板的电炉上加热除Si，待冒尽SO₃烟后（Al₂O₃含量>10%，残渣需用K₂S₂O₇熔融），加入4ml (1+1) HCl和少许水加热溶解。用水转入50ml烧杯中，在低温电热板上蒸发至干，加入8ml 10% HCl加热溶解。上柱前视Fe含量加入固体抗坏血酸（Fe₂O₃含量在20mg以下加入0.2g；30—50mg加入0.3g；50mg以上加入0.5g），待Fe还原后再补加2.2ml浓HCl，摇匀移入预先用10ml 3.5mol/L HCl—2%抗坏血酸平衡好的色层柱中（如有沉淀需过滤），用15ml 3.5mol/L HCl—2%抗坏血酸洗烧杯和滤纸。流完后用30ml 3.5mol/L HCl—1%抗坏血酸—0.5%氨三乙酸（每次10ml），20ml 3.5mol/L HCl—1%抗坏血酸洗杂质，再用5ml 3.5mol/L HCl洗一次。水冲洗色层柱管滴头，用20ml水（每次5ml）洗脱Ga，25ml容量瓶承接，加入1ml (1+1) HCl，水稀释至刻度，摇匀待测。

吸取5ml试液放入25ml比色管中，加入1ml 5%抗坏血酸，放置10min后加入2ml 3%草酸钠，1ml 5%硫脲，1滴0.1%对硝基酚，用20% NaOH调至黄色，再用5% HCl调至无色，以下操作按实验方法进行。

标准曲线的绘制 吸取0.0—2 μ g或0.0—8 μ g Ga标准溶液放入25ml比色管中，以下操作按实验方法进行（不加入草酸钠）。

2. 硫化物矿物 称取0.1g左右试样放入50ml烧杯中,用10ml王水在低温电热板上加热至样品分解完后,蒸发至干,加入2ml HCl赶HNO₃,蒸干后重复处理两次,然后加入8ml 10% HCl加热溶解。以下手续按照硅酸盐类样品进行。铜矿物及含Cu量大于0.5mg的样品分解完后,加入2ml (1+1) H₂SO₄加热至冒烟,取下冷却,用少量水溶解盐类,迅速加入25ml 10% NaOH搅匀,加热煮沸,冷却后过滤于50ml烧杯中,用10% NaOH洗烧杯和沉淀各6次,滤液用浓HCl酸化,蒸发至干,加入10ml 3.5mol/L HCl,煮沸溶解盐,冷却移入预先用10ml 3.5mol/L HCl平衡好的色层柱中,用15ml 3.5mol/L HCl洗烧杯滤纸,流完后用30ml 3.5mol/L HCl—0.5% 氨三乙酸(每次10ml)、20ml 3.5mol/L HCl洗杂质。以下手续按硅酸盐类样品进行。

黄铁矿、方铅矿一般含Ga量很低,需用全部试液进行测定,而在Ga洗脱液中经多次检

测带下的Fe₂O₃在100—200μg之间,超过本法允许量。某些闪锌矿含In高达几百微克,而In大部滞留在色层柱上,随Ga一起被洗脱干扰测定,可按铜矿手续进行处理使In分离。也可按以上硫化物矿物分离方法分离后,用丁基罗丹明B法测定(因此法Fe₂O₃存在400μg、Cu 300μg、In 200μg以内不干扰)。

洗脱Ga后的色层柱因有部分Cu滞留,用15ml 3.5mol/L HCl—1%氨三乙酸洗去剩余的Cu,再用水洗至中性备用。

二、分析结果及精密度

Ga是亲Cu元素,因此多存在于硫化物矿物之中。Ga的离子半径与Al相近,常与Al¹共生,存在铝土矿及硅酸盐类岩矿中。本文对这两类样品进行了分析,质量符合要求,结果见表3。

用含Ga 7.1ppm的GSR-6样品经10次取样测定,标准偏差为0.54, RSD为7.5%。

表 3 样品分析结果 (Ga, ppm)

矿种及编号	本 法	推 荐 值	矿种及编号	本 法	其它方法
岩 石 GSR 1	19.1	19.0	镁铝榴石 N7	12.0	11
岩 石 GSR 2	21.2	18.1	镁铝榴石 N10	6	6
岩 石 GSR 3	24.3	24.8	石榴石 N14	5	5
岩 石 GSR 4	5.8	5.3	铬透辉石 N29	7	5
岩 石 GSR 5	24.7	25.6	闪锌矿 1	25	27
岩 石 GSR 6	7.2	7.1	闪锌矿 2	33	30
土 壤 GSS 1	21.8	19.3	闪锌矿 3	43	35
土 壤 GSS 2	13.3	12.0	黄铜矿 1	62.5	60.8
土 壤 GSS 3	13.3	13.7	黄铜矿 2	5.2	5.6
土 壤 GSS 4	28.8	30.6	黄铜矿 3	7.1	6.8
土 壤 GSS 5	32.8	31.7	黝铜矿 1	7.2	7.1
土 壤 GSS 6	27.4	29.5	黝铜矿 2	8.5	8.8
土 壤 GSS 7	42.2	39.3	鄂铜 1 中	17	20
土 壤 GSS 8	13.2	14.8	鄂铜 1 高	14	17
水系沉积物 GSD 9	12.6	14.0	方铅矿 1	0.92	<1
水系沉积物 GSD 10	7.6	6.4	方铅矿 2	0.4	<1
水系沉积物 GSD 11	18.7	18.5	黄铁矿	2.3	2.2
水系沉积物 GSD 12	15.0	14.1			

参考文献

- [1] 夏心龙, 邵均光, 《分析试验室》, 7(4), 41, 1988。
- [2] 何应律, 刘莺等, 《分析化学》, 16(4), 341, 1988。
- [3] 左士瑜, 李君虎, 《分析试验室》, 8(2), 35, 1989。
- [4] 3. N尼科洛托娃著, 袁承业译, 《萃取手册》, 原子能出版社, 1981。
- [5] 孙素元, 李葆安等编译, 《萃取 色层法及其应用》, 原子能出版社, 1982。
- [6] 吴曼君, 《岩矿测试》, 7(2), 107, 1988。
- [7] James S. Fritz et al., *Talanta*, 17 (9), 857, 1970。
- [8] Franz W. E. Strelow, *Talanta*, 34(10), 895, 1987。
- [9] 钱程, 《地矿部分光光度法 研究讨论会文集》, 14, 1985, 合肥。
- [10] 江瑜, 张忠信等, 《分析试验室》, 5(2), 26, 1986。

〈收稿日期: 1990年4月23日〉

Spectrophotometric Determination of Trace Gallium in Rocks and Minerals with *o*-Cl-PF by the Use of TBP Extraction Chromatography

Wu Manjun

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

Gallium forms a ternary complex with *o*-chlorophenylfluorone (*o*-Cl-PF) and CPB in a pH 6.5—8.3 medium. Experiments were made to find the optimal conditions. Apparent molar absorptivity of the complex is 1.38×10^5 ($\lambda_{\max} = 576\text{nm}$). Beer's law holds for 0—8 μg Ga in 25ml. The use of TBP extraction chromatography for separation of accompanying elements in large amounts was investigated. Interference from other metal ions can be eliminated by elution with HCl-ascorbic acid-nitrilotriacetic acid. Gallium is eluted with water. A recovery of 97.8—105% was obtained. The method has been tested with rock and mineral samples at ppm level of Ga.

Key words: Gallium determination, spectrophotometry, *o*-chlorophenylfluorone, TBP extraction chromatography