

文章编号: 0254-5357(2000)02-0109-03

示波计时电位法测定矿石中的镓和铟

胡娟, 张振海, 李青彬, 范秋领
(河南平顶山师专化学系, 河南 平顶山 467000)

摘要: 在 pH 5.0 的茜素 S-KClHAc-NaAc-La³⁺ 溶液中, Ga(III)、In(III) 具有良好的示波图, 其切口电位为 -1.38V 和 -0.86 V (vs. SCE), 可分别进行测定。镓的质量浓度在 100~1 800 $\mu\text{g/L}$ 内, 铟的质量浓度在 5~140 $\mu\text{g/L}$ 内与切口高度呈良好的线性关系, 检出限 Ga 为 90 $\mu\text{g/L}$ 及 In 为 5 $\mu\text{g/L}$ 。通过萃取与干扰元素分离之后, 对闪锌矿、锡石样品中的镓、铟测定, 8 次测定的 RSD 分别为 5.3% 和 6.5%, 加标回收试验的回收率 Ga 为 96.16%, In 为 97.22%。

关键词: 吸附配合物; 示波计时电位法; 镓; 铟

中图分类号: O657.1; O614.371; O614.372

文献标识码: A

矿石中镓、铟的分析, 可以采用分光光度法、原子吸收光谱法和极谱法^[1]。配合物吸附性的示波研究及其在冶金分析中的应用已有报道^[2,3]。本文讨论采用含有吸附配合物的示波计时电位法测定闪锌矿、锡石中的镓和铟, 通过测量示波图切口高度, 根据其浓度的线性关系进行定量分析。方法具有简单、快速、灵敏度高优点。样品分解后, 以乙酸丁酯萃取, 再用水和 6 mol/L 的 HCl 反萃取后可直接进行测定, 一般常见共存元素均不干扰测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

示波计时电位仪(自装)。仪器主要由交流变压器、直流电源、运算放大器、微分电容器、可变电阻、示波器、悬汞电极组成, 用于产生和记录 $dE/dt-E$ 曲线; pHs-3 型数字酸度计(上海雷磁仪器厂); 十万分之一分析天平(上海天平仪器厂); 916 型紫外-可见分光光度计(澳大利亚 GBC 公司制造), 用以进行对比试验。

Ga(III) 标准溶液: 称取 0.026 9 g 光谱纯 Ga_2O_3 于 150 mL 烧杯中, 加入 10~20 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液, 置于水浴上加热溶解完全后, 取下冷却。移入

200 mL 容量瓶中, 用 6 mol/L 的 HCl 溶液定容。此溶液含 Ga 100 mg/L。吸取 10 mL 上述标准溶液于 1 L 容量瓶中, 用 pH 5.0 的 HAc-NaAc 溶液定容。此溶液含 Ga 1 mg/L。

In(III) 标准溶液: 称取 0.100 0 g 金属铟(高纯), 加 10 mL 6 mol/L 的 HCl, 在水浴上加热溶解, 加 5 mL 9 mol/L 的 H_2SO_4 , 并蒸发至冒 SO_3 白烟, 取下冷却, 用水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 用水定容。此溶液含 In 100 mg/L。吸取 10 mL 上述标准溶液于 1 L 容量瓶中, 用 pH 5.0 的 HAc-NaAc 溶液定容, 此溶液含 In 1 mg/L。

底液: 10^{-4} mol/L 茜素 S-0.1 mol/L KCl-0.27 mol/L HAc-0.5 mol/L NaAc- 5×10^{-5} mol/L La^{3+} (pH 5.0) 溶液。称取 0.036 02 g 茜素 S 3.91 g KCl 4.10 g NaAc 0.16 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 量取 15.9 mL 冰醋酸溶解于水中, 定容至 1 L。

其余试剂皆为分析纯, 全部使用石英重蒸馏水。

1.2 实验方法

取 50.00 mL 底液于 100 mL 小烧杯中, 调节交、直流电使示波器上示波图处于最佳状态, 加入一定量 Ga 或 In 标准溶液, 在 0~-2 V (vs. SCE) 电位记录示波图, Ga(III) 和 In(III) 分别在底液中出现一

收稿日期: 1999-11-11; 修订日期: 2000-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(29775018); 河南省教委自然科学基金基础研究项目(9491901)

作者简介: 胡娟(1962-), 女(土家族), 湖南大庸人, 副教授, 从事分析化学教学及电分析化学、分光光度分析科研工作。

切口(如图1),切口电位分别为 -1.38 V 和 -0.86 V , Ga、In的质量浓度在一定范围内与切口高度呈线性。

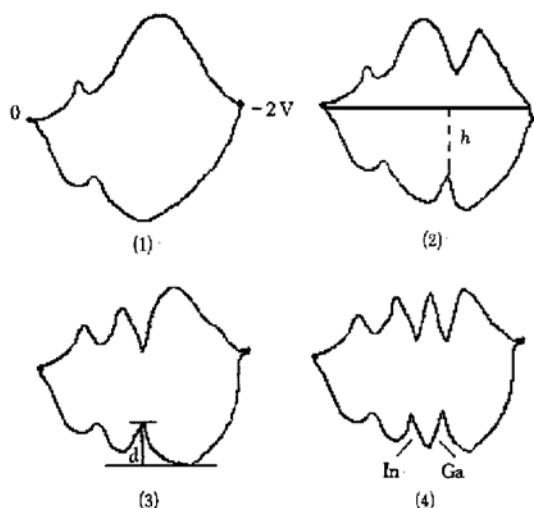


图1 示波图

Fig. 1 The oscillogram

- 1—Alizarin S+ KCl+ HAc+ NaAc+ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (pH 5.0);
 2—1+ 1.0 mg/L Ga(III);
 3—1+ 0.1 mg/L In(III);
 4—1+ 1.0 mg/L Ga(III) + 0.1 mg/L In(III).

2 结果和讨论

2.1 条件试验

在下述条件试验中, Ga(III) 和 In(III) 的试验浓度分别为 1.0 mg/L 和 0.1 mg/L。

2.1.1 电极的影响

由于配合物在汞滴表面的吸附, 会附着在电极表面, 因此每测量一个数据, 需更换面积相同的新鲜汞滴。

用悬汞电极滴下相同大小的 10 滴汞, 在天平上准确称重, 根据下述公式计算出悬汞电极的表面积:

$$A = 4\pi \left[\frac{3m}{4\pi\rho} \right]^2$$

式中: m —1 滴汞的质量(g), ρ —汞的比重。

通过调节悬汞电极的直径来调节滴下汞滴的大小, 以控制汞滴的表面积。分别用不同面积的悬汞电极测量 Ga(III)、In(III) 在底液中示波图上切口的高度(富集时间为 5 min)。电极面积的影响情况列于表 1。确定测量所使用的电极面积为 $0.026\ 52\text{ cm}^2$ 。

表 1 电极面积的影响

Table 1 Effect of electrode area on determination

A/cm^2 electrode surface area	$h_{\text{切口}}/(\text{V/s})$		A/cm^2 electrode surface area	$h_{\text{切口}}/(\text{V/s})$	
	Ga	In		Ga	In
0.010 52	0.62	0.60	0.026 52	0.33	0.25
0.016 50	0.62	0.57	0.030 10	0.38	0.30
0.021 56	0.46	0.42			

2.1.2 静止时间的影响

在底液中加入 Ga(III)、In(III) 后, 于不同时间对切口高度进行测定, 确定 Ga(III)、In(III) 在电极表面吸附达到平衡的时间分别为 4 min 和 3 min。

2.1.3 底液成分与浓度的选择

Ga(III)、In(III) 在 HAc-NaAc 底液中不产生切口, 但加入的茜素 S 是多羟基螯合剂, 能与金属配位, 同时也能在电极上吸附并还原。二元配合物吸附波的灵敏度不甚理想, 本文尝试在底液中加入铜或铈等轻稀土, 利用茜素 S-M-轻稀土-醋酸根组成的异多核混配配合物的吸附性, 使灵敏度大为提高, 以铜为例进行讨论。

铜与茜素 S 在 -0.82 V 处产生一切口。但当铜(或铈)等轻稀土离子与铜及茜素 S 共存时, 即在 -0.86 V 处出现一新的切口。从图 2 可知, 该切口随轻稀土(La^{3+})浓度的增加而加深, 但 -0.82 V 处的切口随之降低, 至轻稀土浓度达 $5.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时即消失。这一现象说明, -0.86 V 处的切口, 与轻稀土、铜及茜素 S 的存在有关, 缺一不可产生此切口。

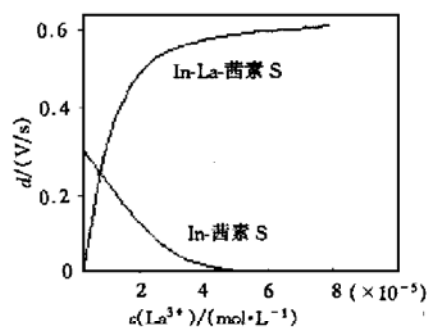


图2 铜离子浓度对切口的影响

Fig. 2 Effect of La^{3+} concentration on incision

镓有相同的性质, 但镓-铜-茜素 S 异多核配合物切口电位为 -1.38 V 。

实验结果表明, La^{3+} 浓度在 $4.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时, 切口比较稳定。本试验过程中,

La^{3+} 的加入量为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

茜素 S 加入量大, 示波图严重变形, 确定最佳浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

Ga 在 pH 2~8、In 在 pH 2.5~6.5 的 HAc-NaAc 介质中, 示波图上出现切口, 当 $\text{pH} < 2$ 或 > 8 时, 切口基本消失。pH 4.0~5.5 时切口最深, 线性关系好。本试验选择测定的最佳 pH 值为 5.0。pH 值与切口高度的关系见图 3。

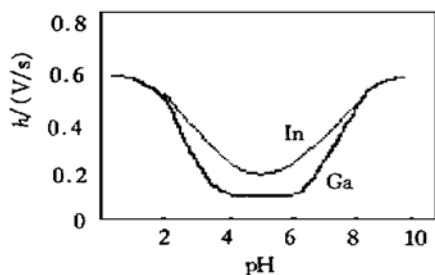


图3 pH值与切口高度的关系

Fig. 3 The relationship between pH and incision height

2.2 干扰元素试验

在实验条件下, 加入 1 000 倍的 Zn^{2+} , 120 倍的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} , 80 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} , 500 倍的 Sn^{4+} , 经萃取分离后, 不干扰 $0.4 \mu\text{g}$ 的镓和 $2 \mu\text{g}$ 的铟测定(相对误差不大于 10%)。

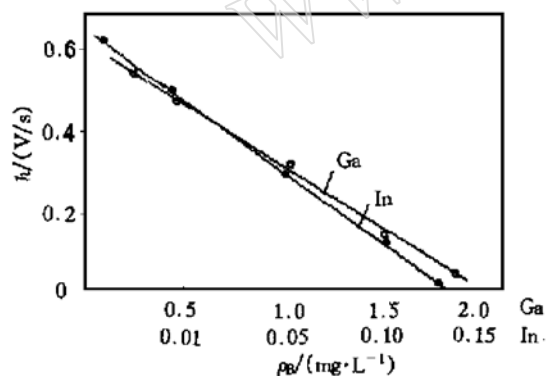


图4 标准曲线

Fig. 4 Calibration curves

Ga、In 共存时, 示波图上出现两对切口, 说明它们的电极反应都是可逆的(见图 1~4)。切口电位相差 0.52 V 能够分辨, 两种离子可以同时测定, 但灵敏度比分别测定时低。

2.3 标准曲线的绘制

在实验条件下, 去极剂浓度与切口高度存在一定的线性关系, $\text{Ga}(\text{III})$ 的质量浓度在 100~1 800

$\mu\text{g/L}$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 在 5~140 $\mu\text{g/L}$ 内, 具有如下回归方程: $\rho_{(\text{Ga})} = 1.864 - 2.891 h_{\text{切}}$, 其相关系数 $r = 0.9988$; $\rho_{(\text{In})} = 0.151 - 2.77 h_{\text{切}}$, 其相关系数 $r = 0.9972$ 。空白试验 11 次, 以 3σ 计算得 Ga、In 检出限分别为 90 $\mu\text{g/L}$ 和 5 $\mu\text{g/L}$ 。工作曲线如图 4 所示。

3 样品测定

称取 500 mg 闪锌矿样品置于聚四氟乙烯坩锅中, 加 2 mL HNO_3 , 5 mL HF 使样品分解, 蒸至近干。加 3 mL HCl 蒸干两次, 以 1 mL HCl 溶解残渣, 加入水使体积约为 10 mL。在 6 mol/L HBr 溶液中, 以乙酸丁酯萃取 $\text{Ga}(\text{III})$, 使其与大量干扰元素分离。用 10 mL 6 mol/L HCl 溶液分两次反萃取 In 后, 再用 10 mL 水分两次反萃取 Ga, 然后, 按实验方法分别测定 Ga 和 In, 结果列于表 2(表中数据为 4 次测定的平均值)。在闪锌矿 1 和 2 中进行加标样回收, 平行测定 8 次, $\text{Ga}(\text{III})$ 、 $\text{In}(\text{III})$ 测定的平均回收率各为 96.16%、97.22%, 相对标准偏差为 5.3% 和 6.5%。

表2 矿石样品测定结果 $w_B/10^{-6}$

Table 2 The results of Ga and In in ores

矿样号 sample, No.	本法结果 this method		原结果 ① others	
	Ga	In	Ga	In
锡石 ② 1	4.5	3.5	5.0	4.0
2	7.2	3.8	7.4	4.0
3	19.2	3.5	20.4	3.6
闪锌矿 1	60.9	120.0	66.1	130.0
2	110.3	73.4	112.0	74.9
3	92.5	50.0	97.7	50.0

①锡石样品 1~3 为参考值, 闪锌矿样品 1~3 为光度法测定结果。②按文献[1], 用碱熔方法分解样品。

4 参考文献

- [1] 北京矿冶研究总院分析室编. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 165~170.
- [2] 胡娟, 朱俊杰, 郑建斌, 等. 含有吸附配合物的倒数示波计时电位法在冶金分析中的应用[J]. 理化检验(化学分册). 1995, 31(4): 210.
- [3] 胡娟, 朱俊杰, 郑建斌, 等. 含有吸附配合物体系的示波分析[J]. 分析科学学报. 1996, 12(2): 136.

(英文下转第 118 页)

(上接第 111 页)

Determination of Gallium and Indium in Ore by Oscillographic Chronopotentiometry

H U Juan, ZHANG Zhen-hai, LI Qing-bin, FAN Qiu-ling

(Department of Chemistry, Pingdingshan Normal College, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: In Alizarin S-KCl-HAc-NaAc-La(NO₃)₃ system, gallium and indium have good oscillogram with incision potentials of - 1.38 V and - 0.86 V (vs. SCE) respectively. Micro amounts of gallium and indium in sphalerite and cassiterite, after separation from other ions by solvent extraction, have been determined by oscillographic chronopotentiometry. Detection limits of 90 µg/L for Ga and 5 µg/L for In were obtained with linear ranges of 100~ 1800 µg/L for Ga and 5~ 140 µg/L for In. Recoveries of standard additions are 96.16% and 97.22% with precision ($n = 8$) of 5.3% RSD and 6.5% RSD for Ga and In respectively.

Key words: adsorption complex; oscillographic chronopotentiometry; gallium; indium