

气相色谱法测定陨石中超微量铈

(北京原子能研究所) 刘圣年 郭青云 马桂兰

采用金属螯合物气相色谱分析微量和超微量金属元素是气相色谱领域中一种行之有效的办法。Ross等^[1]报导了此法对贵金属元素铈的定量测定也具有很高的灵敏度。国内关于采用金属螯合物气相色谱法测定铈的研究工作尚无报导。

本工作以三氟乙酰丙酮的苯溶液为螯合萃取剂,进行了螯合萃取过程的条件试验,并采用在高温下操作的⁶³Ni源电子捕获检测器,具有高灵敏度和高选择性的金属螯合物气相色谱测定超微量铈的方法,检测下限为 5×10^{-11} 克铈,定量工作结果表明,在 $5 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-9}$ 克铈范围内,铈量和色谱峰高呈线性关系。

本方法用于对吉林陨石样品中铈的分析,其结果是较为满意的。

实验部分

一、仪器设备

1. 气相色谱仪:上海分析仪器厂102G型气相色谱仪,进行部分气路改装,并配备自制的⁶³Ni源同轴圆筒式电子捕获检测器。

2. 电子捕获检测器电源:自制0~30伏连续可调的直流电源。

3. 萃取管:10毫升和15毫升的带刻度玻璃萃取管。

4. 电流恒温水浴:恒温范围37~100℃,±1℃。

5. 记录仪: EWC-04型,满量程5毫伏。

二、试剂

1. 铈标准溶液:称取0.0964克氯铈酸铵, $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (分子量为396.76,英国进口),溶解于25毫升水中,配制成 1×10^{-3} 克/毫升的铈溶液,低浓度溶液以此稀释而得。实验中 1×10^{-6} 克/毫升以下浓度的铈溶液当天配制。

2. 三氟乙酰丙酮苯溶液:取新蒸馏的三氟乙酰丙酮105~107℃馏液2毫升,加苯稀释成100毫升,配成0.165M的三氟乙酰丙酮苯溶液。

3. 缓冲溶液:85克 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加6.3毫升冰醋酸,用水稀释成500毫升。

4. 色谱担体:上试一厂产102硅烷化白色担体,粒度为40~60目。

5. 色谱固定液:硅酮OV-17,进口分装。

三、条件试验

在参照文献^[1]和现有的实验条件下,进行了如下条件试验。

1. 色谱柱:为避免螯合物与金属材料作用,采用内径2毫米,长1米的聚四氟乙烯管作柱管,对表1所示的色谱柱进行了铈的气相色谱试验。进样量为含 1×10^{-8} 克铈的2微升苯溶液。

色谱柱的选择 表 1

柱号	担体	固定液	铈峰高(毫米)	铈峰与试剂峰的分度度(%)
1	102硅烷化白色担体, 40~60目	2% OV-17	46	100
2	同上	5% SE-30	38	89
3	Cromosorb W 60~80目	2% OV-17	56	78
4	同上	5% SE-30	27	56
5	硅烷化玻璃微珠, 60~80目	1% DC-200	配制时涂布不均匀,发粘,无法装柱	

从表1看出,在试验过的色谱柱中,选用102硅烷化白色担体(40~60目),涂以2%OV-17固定液的色谱柱,对铈的色谱分离较适宜。图1表明了该柱对铈的色谱分离情况。

2. 柱温:在本试验中,电子捕获检测器是装于柱箱中,因此,检测器温与柱温相同。试验结果见图2,铈峰高随柱温升高有所增加,但在高于160℃的情况下,铈峰与试剂峰的分度度又有所下降,故操作中选取柱温为160℃。

3. 载气流速:本试验以高纯氮作载气,在30~50毫升/分的流速范围内,铈峰高变化不大,操作中选用40毫升/分。

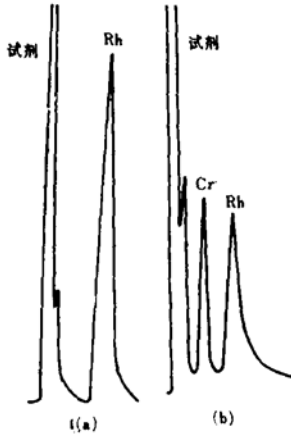


图 1 铌的色谱图

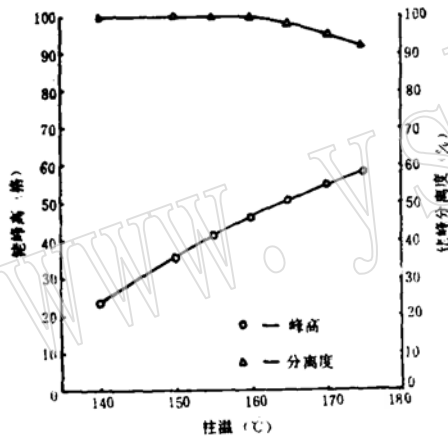


图 2 柱温试验

4. 极化电压：改变直流电源施加于电子捕获检测器的电压，观察铌峰的灵敏度，铌峰在 0.8 伏处有极大值，操作中选取 0.8 伏作为极化电压。

5. 螯合反应酸度：螯合反应在 pH 为 5~6 的范围内，铌峰高变化不大。操作中采用在微酸性溶液中，加入 0.5 毫升醋酸——醋酸钠缓冲溶液，以维持 pH 值在 5~6 范围。

6. 螯合反应温度：将萃取管置于恒温水浴中进行螯合反应，铌峰高随温度升高有所增加，在 75~79°C 范围内，铌峰高变化不大，操作选取 78°C 为螯合反应温度。

7. 共存离子干扰的消除：根据吉林陨石样品的组分^[2]考虑，对共存离子中的铬、铝和铁，进行了试验，试用了几种掩蔽剂，其中以氟化钠效果显著，结果见表 2。于 0.5 克陨石样品中铬、铝和铁量共存下，加氟化钠处理后，铌峰的测定可不受影响，从而增强了本方法的选择性。

四、标准曲线的制作

取一定量铌的标准溶液置于萃取管中，加 2 毫升 2N 盐酸，用 2N 氢氧化钠调节至微酸性，用水稀释至 10 毫升，加 0.5 毫升醋酸——醋酸钠缓冲溶液，加 2 毫升 0.165M 三氟乙酰丙酮的苯溶液，盖好萃取管的磨口塞，用橡皮筋扎紧，放在 78°C 恒温水浴中，加热 15 分钟后，取出振荡一分钟，接着用冷水急骤冷却，待分层后用吸管将有机相移到盛有 4 毫升 0.1N 氢氧化钠溶液的萃取管中，摇洗半分钟，分层后吸出有机相，弃去水相，取 2 微升有机相（苯萃取液）进行气相色谱测定。标准曲线见图 3。

五、吉林陨石样品中铌的测定

准确称取 0.5 克陨石样品，放入聚四氟乙烯制

共存离子的干扰及消除

表 2

铌 (克)	铬 (克)	铝 (克)	铁 (克)	氟化钠 (克)	铌峰高 (格)
1×10^{-6}	0	0	0	0.5×2	19
1×10^{-6}	0.5×10^{-2}	0.5×10^{-2}	0.5×10^{-1}	0	受干扰
1×10^{-6}	0.5×10^{-2}	0.5×10^{-2}	0.5×10^{-1}	0.5×2	18

高压溶样杯中，顺序加入 5 毫升氢氟酸和 2 毫升浓硝酸，装上垫圈，盖好杯盖，用不锈钢外套扭紧，放入恒温箱中加热，逐渐升温至 $188 \pm 2^\circ\text{C}$ ，恒温两小时后取出自然冷却至室温，打开外套和杯盖，用

聚乙烯塑料吸管将溶解液转移到聚四氟乙烯烧杯中，在电炉上蒸发近干，用 2 毫升 2N 盐酸溶解后移入萃取管，加氟化钠（每次加 0.5 克固体氟化钠，加热 5 分钟后离心 2 分钟，吸出清液，弃去沉淀，

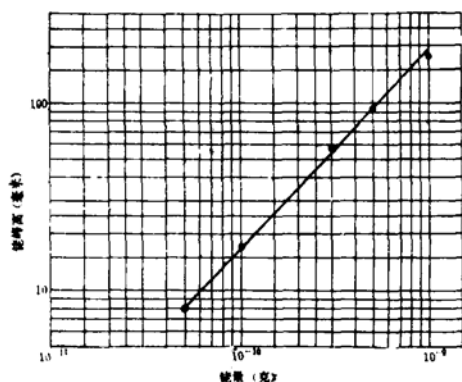


图3 铑的标准曲线

此操作重复2次), 溶液按制作标准曲线的操作步骤, 进行铑的螯合萃取和气相色谱测定。结果列于

陨石中铑含量的测定结果 表3

铑含量 (ppm)				标准偏差 (ppm)
1	2	3	平均值	
0.16	0.14	0.12	0.14	± 0.02

表3, 测得的铑含量平均值为 0.14 ppm。

参 考 文 献

1. Ross, W. D. et al., Anal. Chem., 37, 598 (1965).
2. 王子树等, 吉林陨石雨论文集, 科学出版社, 1979年, 214页。

THE DETERMINATION OF ULTRA-MICRO AMOUNT OF RHODIUM IN METEORITES BY GAS CHROMATOGRAPHY

Liu Shengnian Guo Qingyun Ma Gueilan

The sample of meteorites was dissolved by heating with a mixture of HF and concentrated HNO₃ in a closed Teflon Vessel

The dissolved mixture was treated with concentrated HCl to become HCl in medium, NaF was added as the masking agent and the pH was adjusted to 5-6 by the addition of a buffer solution of acetic acid and sodium acetate. Then a solution of TFA(trifluoroacetyl acetone) in benzene was added to extract Rh by chelate formation. Finally, gas chromatography was employed to determine quantitatively the TFA-Rh-chelate.

This method was applied to the determination of a sample from the Jilin stone meteorites and the Rh content was found to be 0.14 ppm approximately.