

## 阳离子交换色谱分组分离和测定硅酸盐岩石 和水系沉积物中十四个微量元素

湖北省地质实验室

董高翔 储亮侏

本文在我们过去工作<sup>[1-2]</sup>的基础上, 进一步试验了化探样品中多种微量元素分组分离的条件, 选用高氯酸—过氧化氢溶液洗提钼、磷、钨和钒; 氢溴酸溶液洗提铋、镉、铅和铊; 硫酸—过氧化氢溶液洗提铀; 不同浓度的盐酸洗提钴、镍、铜、锰、锌和稀土; 最后用草酸铵溶液洗提钍。试用于水系沉积物样品中十四个微量元素分析, 检出限、精密度和准确度都较好。

### 实验部分

#### 一、主要试剂及仪器

2%高氯酸—0.5%过氧化氢溶液(v/v);  
0.5N氢溴酸溶液;

1.0N硫酸—0.5%过氧化氢溶液(v/v);

1.5N盐酸溶液; 3.5N盐酸溶液。

(以上洗提剂中酸的浓度均应标定。)

阳离子交换柱: 取内径1.5厘米、长24厘米上端附有圆型漏斗、下端带活塞的硬质玻璃管, 装入已经纯化了的732阳离子交换树脂(华东树脂厂, 80—100目), 树脂床高度16厘米。每次交换前应依次用50毫升4%草酸铵溶液, 20毫升水, 100毫升4N盐酸溶液及50毫升水再生, 流速为1—2毫升/分(若流速变慢, 宜重新装柱)。

#### 二、分配系数

用平衡法<sup>[3]</sup>测定了五种酸介质中各元素的分配系数, 见表1。

元素在阳离子交换树脂(732)上与不同洗提剂之间的分配系数(Kd)

表 1

元 素	Kd					
	2% HClO <sub>4</sub> —0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.5N HBr	1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5N HCl	3.5N HCl	4% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Th	> 10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>4</sup>	72.0	2590	89.0	1
Ba(II)	2217	380	> 3000	94.5	12.0	
La(III)	> 3000	> 3000	827	273	12.0	
Y(III)	> 3000	827	337	35.5	5.3	
Co(II)	410	53.6	34.2	6.1		
Cu(II)	424	56.4	30.1	4.5		
Mn(II)	245	48.5	30.4	6.1		
Ni(II)	408	59.2	33.3	8.8		
Zn(II)	415	51.0	29.0	2.9		
Ti(IV)	244	49.8	4.9			
U(VI)	746	94.2	4.1			
Bi(II)	8950	< 1.0				
Cd(II)	374	< 1.0				
Pb(II)	850	9.8				
Li(I)	19.2	6.4				
Mo(VI)	< 1.0					
P(V)	< 1.0					
W(IV)	< 1.0					
V(V)	4.1					

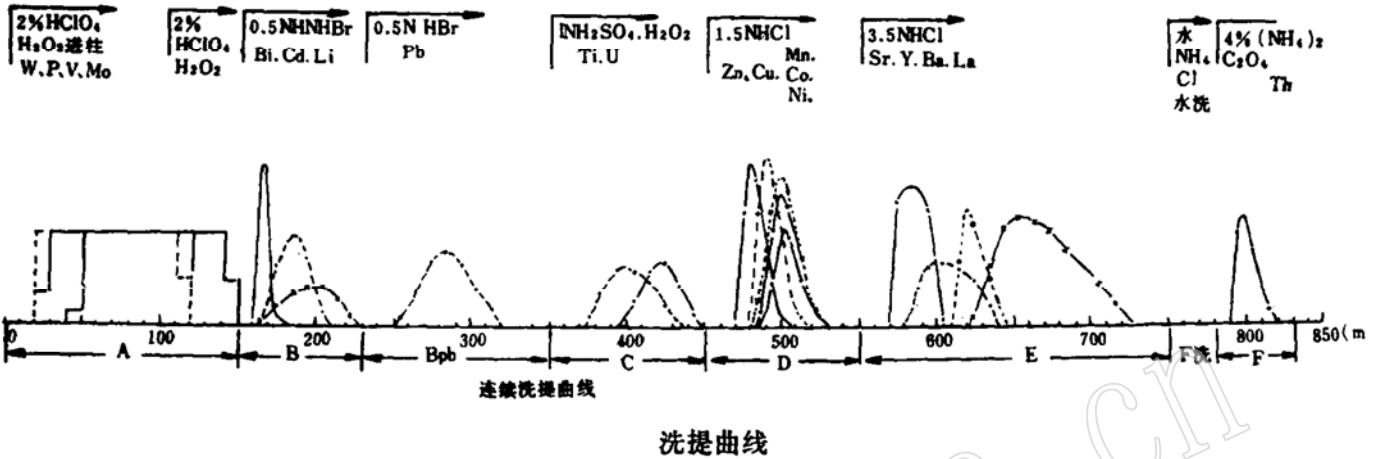
#### 三、连续洗提曲线

分取各含有250—1000微克钼、铋、镉、钴、

铜、镍、铅、铊、锰、钨、钼、镍、磷、钍、钽、钨、铀、钒、钇和锌标准溶液于烧杯中, 加入2毫升高氯酸, 置于石棉板上低温加热至高氯酸冒烟时取下, 加入

0.5毫升过氧化氢(30%)溶液,用水吹洗杯壁至约30毫升,加热至沸,取下,冷却后,用水稀释至100毫升,倾入已再生的交换柱中,此约1.5毫升/分

的流速流经交换柱(732树脂,氢型,1.5×16厘米,80—100目),按表2分离流程及表3所列测量方法测定各元素,所得元素的连续洗提曲线见下图。



**分离流程 表 2**

称取 1.000 克样品, 经 HF-HClO<sub>4</sub> 分解, 赶氟后, 制备成 2% HClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 100 毫升进柱。

阳离子交换柱, 732 树脂, H <sup>+</sup> 型, 1.5 × 16 cm, 80—100 网目。	
50 毫米 4% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	→ Th <sub>1</sub>
200 毫米 3.5N HCl	→ La, Y <sub>1</sub>
100 毫米 1.5N HCl	→ Co, Cu, Mn, Ni, Zn
100 毫米 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ U <sub>1</sub>
120 毫米 0.5N HBr	→ Pb <sub>1</sub>
80 毫米 0.5N HBr	→ Bi, Cd, Li <sub>1</sub>
50 毫米 2% HClO <sub>4</sub> ·0.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	→ Mo, P, W, V <sub>1</sub>

**测量方法 表 3**

元素	方 法
Bi	原子吸收光谱法, 波长 2231 埃, 扩展 C = 3.5。
Cd	原子吸收光谱法, 波长 2288 埃, 扩展 C = 3.5。
Co	原子吸收光谱法, 波长 2407 埃, 扩展 C = 2.5。
Cu	原子吸收光谱法, 波长 3247 埃, 扩展 C = 2.0。
La	等离子体发射光谱法, 波长 3337 埃。
Pb	原子吸收光谱法, 波长 2833 埃, 扩展 C = 2.0。
Li	原子吸收光谱法, 波长 6708 埃。
Mn	原子吸收光谱法, 波长 2795 埃。
Mo	催化极谱法, 硫酸-羟基乙酸-辛可宁-氯酸钾体系。
Ni	原子吸收光谱法, 波长 2320 埃, 扩展 C = 2.5。
P	钼兰比色法, 波长 700 毫微米。
Th	偶氮胂 III 比色法, 波长 665 毫微米。
W	催化极谱法, 硫酸-羟基乙酸-辛可宁-氯酸钾体系。
U	催化极谱法, 高氯酸-草酸-混合底液-铜铁试剂体系。
V	等离子体发射光谱法, 波长 2924 埃。
Y	等离子体发射光谱法, 波长 3327 埃。
Zn	原子吸收光谱法, 波长 2139 埃。

**结果和讨论**

**一、分离条件**

用平衡法测量了 19 个元素在国产 732 阳离子交换树脂上与在五种酸洗提剂中的分配系数(见表 1), 这些数据与文献上报导的基本相近。在 732 树脂与强酸 1×8 树脂柱上的洗提情况, 虽然在强酸

1×8 树脂上分离因子较大, 但较难洗提, 而选择了 732 树脂。由于选用分组洗提, 各组之间的分离因子也足够大, 故采用较小的交换柱(1.5×16 厘米), 实验证明可以达到较好的分离效果, 洗提体积较小, 速度也较快。分六组洗提十七个元素, 洗提体积仅为 830 毫升, 洗提时间约为 8 小时。

有人曾用含过氧化氢的硫酸、硝酸或过氯酸溶

液洗提钒(V)<sup>[4]</sup>、钼和钨<sup>[5]</sup>，用低浓度的氢溴酸溶液分别洗提过铋、镉和铅<sup>[6]</sup>，本文采用高氯酸—过氧化氢溶液进柱，磷不被吸附，钼和钨吸附甚微，钒(V)也容易被洗提，因此将钼、钨、磷和钒一起洗提。

锂在氢溴酸溶液中的分配系数较小，曾试验过降低氢溴酸浓度，或加入丙酮均可以使铋、镉、铅相互分离，目前我们选用的测量方法选择性较好，故选用0.5N氢溴酸溶液一起洗提铋、镉、铅和锂。除钠(钾)外，可与其它元素分离。

用1N硫酸—过氧化氢溶液洗提铀时，钛和锆也同时被洗提。

钴、铜、锰、镍和锌这几种元素，分别洗提比较困难，但用1.5N盐酸溶液可同时洗提，在此条件下，铁、钙、镁及部分铝也被洗提，因此利用原子吸收光谱法测定时应严格选择好条件。而稀土和钍仍留在交换柱上，然后分别以常用的3.5N盐酸溶液和4%草酸铵溶液洗提稀土和钍。

多元素的连续洗提曲线与单独洗提曲线，稍有差异，因此洗提剂浓度及其用量均应严格控制。

## 二、试液制备和溶液处理

氢氟酸—高氯酸分解一般硅酸盐岩石和水系沉积物样品效果较好，但欲将氟完全赶走却比较困难。我们采用铂皿，用高氯酸两次冒烟赶氟，或用高氯酸一次冒烟后，放入马弗炉中于400℃灼烧半小时，经检查上述元素的离子交换行为正常，因

此，酸溶样品时，在取样较多的情况下，将氟赶尽应予重视。

样品中磷虽经高氯酸多次冒烟蒸干，并未发现有明显的损失。洗提液中的磷在以硫酸加热赶过氧化氢时，只要不蒸干，亦没有明显的损失，但继续加热至干时，由于生成的焦磷酸难于和钼酸铵反应，使磷的结果严重偏低。

由于钨极易水解，当有过氧化氢存在时，形成稳定的络阴离子存在于稀酸溶液中，钒(IV)与钒(V)的分配系数相差很大，后者分配系数很小，因此制备试样溶液时必须有过量的过氧化氢存在，其浓度应在0.5—1.0%(v/v)范围为宜，否则，对于钒的洗提略有影响。

在稀酸溶液中，稀土、钍易形成溶解度较小的盐类而沉淀，因此溶矿后的溶液应转移到烧杯中，加入过氧化氢，加热促其转化，当有少量沉淀生成时，也应全部进柱，它们在多组成分的洗提过程中也能溶解完全。

从上述情况看，样品分解和试液制备还存在一些缺陷，稀土的结果也有偏低现象，有待于改进。

## 三、样品分析

称取1克样品于铂皿中，用水湿润，加入10毫升氢氟酸、2毫升高氯酸、加热蒸干，取下，用3毫升高氯酸再处理一次。加入2毫升高氯酸，加热至冒浓烟时取下，用约20毫升的2%高氯酸—0.5%过氧化氢溶液吹洗铂皿壁，并加热至熔块脱落后，提

地球化学标准样品分析结果(ppm)

表 4

	GSD-1		GSD-2		GSD-3		GSD-4		GSD-5		GSD-6		GSD-7		GSD-8	
	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*	本法	定值*
Cd	0.36	0.080	0.14	0.064	0.22	0.10	0.35	0.19	1.04	0.82	0.60	0.42	1.20	1.0	0.08	0.079
Co	23.4	20.6	2.2	2.8	13.2	12.0	21.4	18.2	21.8	19.3	28.3	24.7	24.0	21.0	3.6	3.7
Cu	21.6	21.7	3.6	4.9	190	177	40.8	37.2	150	137	398	383	39.1	37.3	3.5	4.0
Pb	29.6	24.5	24.8	30.8	42.9	40.6	34.3	30.9	119	113	33.1	28.5	346	350	25.3	21.3
Li	26.9	29.5	89.2	101	33.0	33.1	49.8	50.6	45.0	44.6	34.9	40.1	29.7	31.9	12.3	13.3
Mn	834	903	190	240	368	395	774	824	1100	1170	866	976	630	689	311	335
Mo	0.60	0.74	1.6	2.0	95.5	92.6	0.70	0.82	0.80	1.1	6.0	7.8	1.0	1.4	0.65	0.52
Ni	79.5	76.4	5.0	5.5	27.2	26.1	44.4	40	37.9	34.5	81.0	78.8	58.4	53.7	2.6	3.0
P	1487	1490	135	193	554	624	476	462	635	611	1033	1000	846	832	134	132
Th	23.3	26	44.6	66.6	7.9	8.9	14.1	14.4	14.7	15.4	7.4	9.3	12.3	12.1	13.5	13.3
W	1.2	1.0	20.3	24.4	2.0	5.0	0.6	2.4	2.0	3.2	22.5	25.1	5.0	5.5	1.8	1.9
U	4.8	4.3	11.2	15.5	2.0	1.8	2.4	(2.3)	2.4	(2.4)	2.4	2.3	3.8	3.3	3.1	3.1
V	109	122	11.2	15.9	105	120	110	119	102	109	132	141	91	96.2	21.5	26.0
Zn	87.4	79.2	34.4	43.8	52.4	52.1	107	102	260	241	152	143	247	238	42.3	43.6

\* 定值结果见〔7〕

取于150烧杯中，滴加0.5毫升过氧化氢溶液，加入少许水，加热至溶液清亮（呈黄色），取下，冷却，用水稀至100毫升。

将上述溶液倾入已再生的交换柱中，流完后，用数毫升2%高氯酸—0.5%过氧化氢溶液吹洗烧杯及漏斗，再加入50毫升此溶液洗提钼、磷、钨和钽，80毫升0.5N氢溴酸溶液洗提铋、镉和铊，120毫升0.5N氢溴酸溶液洗提铅，100毫升1N硫酸—0.5%过氧化氢溶液洗提铀，100毫升1.5N盐酸洗提钴、铜、锰、镍和锌，200毫升3.5N盐酸溶液洗提镧和钇，接着用10毫升水、10毫升20%氯化铵溶液、10毫升水洗交换柱，最后以50毫升4%草酸铵

溶液洗提钍（开始5毫升溶液弃去）。

对地球化学标准参考样品分析结果见表4。

#### 参 考 文 献

1. 吕世英, 储亮侷 湖北地质实验 2, 88(1979)
2. 陈仁逊 湖北地质实验
3. 储亮侷编译 离子交换在分析化学中的运用 待出版
4. J. S Fritz, et. al., Anal. chem., 34, 1080(1962)
5. J. S Fritz, et. al., Anal. chem., 37, 1272(1965)
6. J. S Fritz, et. al., Anal. chem., 34, 102(1962)
7. 地质部地球化学标准参样研究组 < 8 个GSD 地球化学水系沉积物标准参样首批可用值 >, 1981。

## DETERMINATION OF TRACE AMOUNT OF 14 ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES BASED ON GROUP SEPARATION BY CATION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

Dong Gao-xiang      Chu Liang-chai

The optimum conditions are studied for determination of trace amount of 14 elements (V, Mo, W, P, Li, Bi, Cd, Pb, U, Zn, Cu, Co, Ni, Mn) in geological samples based on group separation with 732 cation exchange resins. The eluants  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  are selected for different group. Lower detection limits are obtained by this procedure.