

铝镓铟—茜素S络合物的示波极谱研究 —Ⅲ 矿石中铟和镓的同时测定

地质部矿产综合利用研究所 莫茂生 邓益和 李禾 方浩*

Sommer曾提出用脉冲极谱测定铟⁽¹⁾和镓⁽²⁾，灵敏度分别达到0.05ppm铟和0.1ppm镓。本文在前一工作的基础上⁽³⁾，进一步研究了铟—茜素S络合物的吸附催化波。在0.26M氯化钾—0.08M乙酸钠(pH5)的底液中，当有 1×10^{-4} M茜素S存在下，波高与浓度在0.01—0.4微克铟/毫升，0.004—0.4微克镓/毫升之间呈线性关系。峰电位分别为-1.13伏和-0.63伏(对S.C.E)，因此可在同一底液中同时测定铟和镓。

实验部分

一、仪器和主要试剂

Jp-1A型示波极谱仪，使用极谱代配带的三电极系统。用ZD-2型酸度计调节溶液pH值。

茜素S溶液， 2×10^{-3} M水溶液。

乙酸—乙酸钠缓冲液，称取160克无水乙酸钠溶于水，加入60毫升冰乙酸，用水稀释至1升，摇匀。

铟标准液，称取纯三氯化二铟0.1344克于烧杯中，加入8N盐酸20毫升，于水浴上加热至完全溶解，取下冷却，用6N盐酸移入500毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含200微克铟，使用时，进行适当的稀释。

镓标准液，称取纯金属镓0.1000克于烧杯中，按上述铟标准液的配制方法配制。

二、实验方法

分别吸取铟和镓标准液各2微克于50毫升烧杯中，用水稀释至15毫升左右，加茜素S溶液1毫升，25%的氯化钾2毫升，用稀氨水和稀盐酸调节溶液至红色，加1毫升乙酸铟缓冲液，用水稀释至25毫升，摇匀。用示波极谱仪导数部分，起始电位-0.40伏测铟，-0.90伏测镓。

结果和讨论

一、底液条件的选择：

铟在氯化钾—乙酸钠底液中(pH5)，于电位

-1.08伏产生十分不清晰的扩散电流波，灵敏度很低，不能用于分析。镓在-0.60伏左右则产生良好的可逆还原波，但灵敏度尚嫌不高。加入少量茜素S之后，铟和镓均产生新的络合物吸附催化波，其灵敏度比相应的扩散电流波提高100倍和13倍。试验表明，溶液中含 1×10^{-4} M茜素S，可以得到铟和镓的稳定的最大峰电流和良好的极谱波形。溶液pH值是影响峰电流的重要因素，只有调节pH4.7~5.2，才能得到铟和镓的最大而稳定的峰电流，采用乙酸铟缓冲液，可以达到控制pH值之目的。但乙酸根降低铟的波高，须准确加入。此外，加入一定量的氯化钾，可使铟的峰电流显著增加。

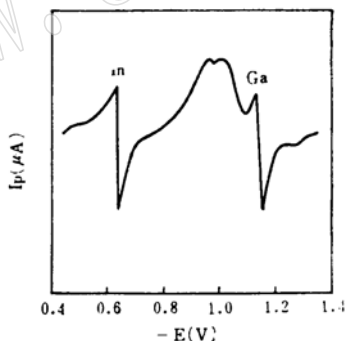


图1 铟、镓—茜素S络合物的示波导数极谱波形

二、峰电流与铟镓浓度的关系：

按实验方法进行的操作，结果见图，在25毫升体积中，0.25—10微克铟，0.1—10微克镓，峰高与浓度呈线性关系。由图形可以看出，铟的电流比相应的镓的峰电流要高，但因试剂波对铟波的影响，镓的检出下限反而比铟低。

* 成都地质学院77届毕业生

三、温度对峰电流的影响:

在13—35℃温度范围内, 镓和铟的峰电流温度系数分别为+0.62%/℃、+1.6%/℃; 温度在35℃以上时, 温度系数分别为-0.48%/℃和-0.60%/℃。这表明镓和铟与茜素S形成的络合物在滴汞电极上均有吸附性质。

四、表面活性剂的影响

加入0.001%的动物胶、聚乙烯醇, Tritonx-100等表面活性剂, 都使峰电流大大降低或消失, 说明峰电流与吸附有关。

五、络合物吸附波的稳定性:

在上述确定的底液条件下, 待测溶液放置过夜, 所测波高基本不变。

六、吸附络合物的组成及存在状态:

用浓度递变法和莱克分子比法, 测量峰电流与络合物各组分浓度变化的关系, 求得络合物的组成: 镓(铟): 茜素S=1:3。

为了证明产生吸附波的络合物在滴汞表面的吸附状态, 将待测溶液通过阴阳离子交换树脂, 结果表明, 通过阳离子交换树脂的流出液不产生吸附波, 但流出液中茜素S的波高与试剂空白溶液的波高大致相等, 这是因为络合物不太稳定, 镓铟被阳离子交换树脂吸附, 而茜素S不被吸附之故。通过阴离子交换树脂的流出液, 既不产生络合物的吸附波, 也没有茜素S的极谱波, 即使在流出液中再补加茜素S, 也不产生络合物的吸附波, 这表明镓铟也被吸附。但镓和铟均是阳离子, 它们只能与茜素S形成一种阴离子络合物之后, 才能被阴离子交换树脂所吸附, 因此, 可以认为, 产生吸附波的络合物是以阴离子状态存在的。

七、共存离子的影响:

试验了三十多种共存离子的影响。在有2微克镓和铟的存在下, 500微克的镁、砷, 300微克锰、铜, 100微克铁、铝、钴、钙、铈, 50微克钨、镍、钼, 30微克铅、铜、钼、钨, 20微克铋、铬、钛, 10微克钒、钼、碲、钨、硒、锑、铋, 5微克锡不影响测定。EDTA, 草酸、柠檬酸, 酒石酸干扰测定。磺基水杨酸没有影响。加入少量磺基水杨酸, 可掩蔽500微克铁, 其他一些共存离子的允许量也可相应地增多一些。

八、干扰元素的分离及萃取酸度的影响:

为了分离和富集矿石中的微量镓和铟, 常在6N盐酸介质中萃取镓, 于5N氢溴酸介质中萃取铟。笔者进一步试验了氢溴酸度对镓铟萃取率的影响。

结果表明, 只有当氢溴酸的浓度达到6N以上时, 镓才能再萃取完全。对铟而言, 在4N—6N的氢溴酸介质中, 萃取率最高, 可达百分之百, 大于6N或小于4N时萃取率都降低。因此, 本文选择在6N氢溴酸介质中, 用乙酸丁酯一次同时萃取镓和铟。经萃取分离后, 常见干扰离子均可完全排除, 不影响测定。

样品分析

称取0.1000—0.5000克试样于150毫升烧杯中, 用少许水润湿, 加15毫升盐酸, 5毫升硝酸, 盖上表皿, 置于电热板上加热分解, 取下冷却, 用水冲入50毫升量瓶中, 稀释到刻度, 摇匀。分取上层清液10毫升于烧杯中, 加2滴25%氯化钾溶液, 置于低温电热板上蒸发至干, 加1毫升氢溴酸, 蒸干。取下, 加5毫升6N氢溴酸, 温热溶解盐类。然后用10毫升6N氢溴酸分数次将溶液冲入125毫升的分液漏斗中, 加0.1克固体碘化钾, 摇动分液漏斗使之溶解, 然后逐滴加入25%硫代硫酸钠至黄色消失。加乙酸丁酯10毫升, 萃取1分钟, 待分层后, 弃去水相, 用2—3毫升6N氢溴酸洗涤有机相三次。加10毫升水, 反萃取1分钟, 待分层后, 将水相放入50毫升烧杯中, 加2滴氯化钾, 10滴硝酸, 将烧杯置于低温电热板上蒸干, 取下冷却。加入20毫升水溶解盐类, 加1毫升磺基水杨酸, 1毫升茜素S, 2毫升氯化钾, 1毫升乙酸丁酯缓冲液, 摇匀。按实验方法测图。

对于硅酸盐, 铝土矿等难溶样品, 先在镍坩埚中用过氧化钠-碳酸钠碱熔, 水提取, 酸化, 蒸干脱水, 用6N盐酸溶解残渣, 冲入50毫升容量瓶中, 稀释到刻度, 摇匀。分取部分清液, 按上述分析手续进行萃取测定。

样品分析结果

样品编号	样品名称	镓分析结果%		铟分析结果%	
		本法	比色法	本法	比色法
201	多金属矿	0.0010	0.0010	0.0004	0.0004
207	铜矿	0.0016	0.0016	0.0005	0.0005
211	铅锌矿	0.0005	0.0005	0.0017	0.0016
911	花岗岩	0.0057	0.0060	0.0000	0.0000
01	铝箔	0.0111	0.0118	0.0000	0.0000
02	锌粉	0.0000	0.0000	0.0007	0.0008

分别吸取0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10微克铍和锆的标准液于50毫升烧杯中, 加2滴氯化钾, 置于低温电板上蒸发至干。然后与样品溶液同时进行操作, 绘制标准曲线。

参考资料

[1] H. D. Sommer, F. Umland, Z. Anal. chem.

301. 203 (1980)。

[2] K. Keim, H. D. Sommer, F. Umland. Z. Anal. Chem. 301. 207 (1980)。

[3] 莫茂生, 1981年电分析化学学术会议论文摘要, 第8页。

An Oscillo-Polarographic Study of Aluminium-Gallium-Indium-Alizarine S complexes

III Simultaneous determination of Gallium and Indium in ores

Mo Mad-sheng

The polarographic catalytic waves of gallium and indium have been studied by oscillo-polarography in potassium chloride-sodium acetate-alizarin S at pH 5.0. The peak potential appears at -1.13 v (Vs. S. C. E) for gallium and -0.83 v for indium. The wave height is directly proportional to the concentration of gallium in the range of 1.5×10^{-7} M to 6×10^{-6} M and indium in range of 4×10^{-8} M to 4×10^{-6} M. This method has been used for simultaneous determination of trace gallium and indium in ores.