

P₃₅₀ 萃取色谱分离和岩石中痕量镓的测定

钱 程

(辽宁省地质实验研究中心)

甲基膦酸二甲庚脂(简称P₃₅₀)作为镓、金的萃取剂^[1-3]已有报道,但迄今未见P₃₅₀萃取色谱分离镓的报导。本文研究了以聚二乙烯苯(X-5)型大孔吸附树脂为担体,P₃₅₀为固定相,考查对镓的反向色谱行为,以及盐析剂效应等,试验表明P₃₅₀是分离镓的良好固定相,痕量镓可从大量Fe、Al、Cu、Pb、Zn、Hg、Sn、Ag、Bi、Cd、Cr、In、Tl等分离出来,最后以Ga-CAS-

TPC-异丙醇四元络合物体系显色、测定。所拟定的方法具有良好选择性,分析流程简单,易掌握,避免了使用有机溶剂的污染。适用于 $n \times 10^{-2}$ — $n \times 10^{-5}\%$ 范围内岩石,土壤及单矿物中痕量镓的分析。经过生产考验结果颇为满意。

一、试验部分

1. 主要试剂:

甲基膦酸二甲庚脂(P₃₅₀)

聚二乙烯苯(X-5)型大孔吸附树脂。

DDC: 1%水溶液。

上柱液I: 取200g NaCl(基准)溶于500ml水中, 加入浓盐酸(超纯)167毫升, 稀释至1000毫升, 摇匀。配成2N HCl—3.4N NaCl溶液。

上柱液II: 用超纯盐酸配制成1000ml 0.5N HCl溶解200g NaCl(基准), 配成0.5N HCl—3.4N NaCl溶液。

醋酸—醋酸铵缓冲液: 用氨水将4M醋酸溶液调至pH为5。

异丙醇: AR

铬天青S(CAS): 0.1%水溶液。

氯化十四烷基吡啶(TPC): 0.1%水溶液。

镓的标准溶液: 称取一定量金属镓(99.99%)用1:1 HCl在水浴上加热溶解, 摇匀, 配成含Ga50 μ g/ml, 用时配成Ga2.0 μ g/ml, 用上柱液I稀释至刻度, 摇匀, 备用。

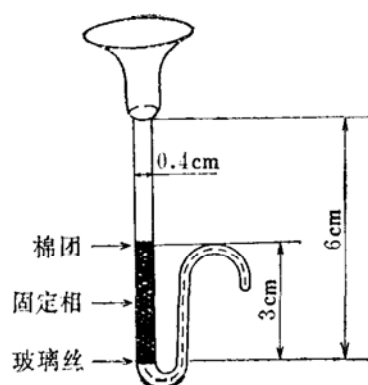
2. 色层柱的制备。

X-5型吸附树脂的处理: 取200g树脂, 转移到3000ml三角瓶中, 加200ml无水乙醇, 放在振荡器上振摇30min, 取下用古氏漏斗抽气过滤, 反复用乙醇洗至无混浊为止, 再用水洗两次, 把树脂转移到瓷盘中, 在80℃烘干保持2h, 即可使用。

固定相的制备: 取100g吸附树脂于300ml烧杯中, 在不断搅拌下逐滴加入150ml P₃₅₀溶液至呈均匀的颗粒状, 在80℃烘干4h呈流动的颗粒状, 备用。

色层柱的装置: 将洗净的漏斗式U型玻璃色层柱($\phi 0.4\text{cm} \times 6\text{cm}$), 底部垫玻璃丝, 加入0.5g固定相, 高度为3cm, 加少量水通过色层柱用玻璃棒搅至无气泡, 上面盖一薄层棉花, 再以10ml水流洗一次, 使用前用10ml上柱液I平衡备用。色层柱结构如图1。

二、吸附条件



1. 吸附酸度:

控制不同的盐酸浓度, 加入10 μ g镓上色层柱, 用Ga-CAS-TPC-异丙醇体系测定流出液中的镓^[4]。

试验表明在盐酸介质中镓随着吸附酸度增高而增强, 在4—8N浓度范围能完全吸附10 μ g的镓, 试验选取6.0N浓度上色层柱。

2. 盐析剂对吸附酸度的影响

分别取不同浓度的盐酸各加入3.4M NaCl、2M NH₄Cl、0.2M AlCl₃, 及10 μ g镓上色层柱测定流出液中的镓。

试验表明: 在盐析剂存在下, 吸附镓的酸度显著降低, 以3.4M NaCl为盐析剂时, 盐酸浓度降至0.5N, 镓可完全滞留在P₃₅₀萃取色谱上, 当2M NH₄Cl或0.2M AlCl₃盐析时, 盐酸浓度也分别降至2.0M或3M, 镓也能吸附在色谱上。这有利于实际应用, 对分离镓的选择性有所改善, 试验选用2N HCl—3.4N NaCl溶液。

3. P₃₅₀萃取色谱的吸附容量。

在6N HCl或0.5—3.4N HCl介质中含3.4N NaCl溶液, 分别加入不等量的镓上色层柱, 按张在整^[4]等提出的方法测定流出液中的镓。

试验证明在选定条件下, 0.01—200ppm的镓以H₂GaCl₅·2P₃₅₀形式滞留在P₃₅₀萃取色谱上, 回收率为99.50—100.1%。

三、解脱介质对萃取色谱滞留镓的影响

1. 洗脱介质的选择

分别移取 0.01 M 下列物质: EDTA, CyDTA, 氟化钠, 水杨酸 (或钠), 磺基水杨酸 (或钠), 焦磷酸钠, 磷酸三钠, 盐酸羟胺, 抗坏血酸, 磷酸二氢钠, 2% HNO_3 , pH4.5NaAc-HAc 缓冲液, pH4.5 NH_4Ac -HAc 缓冲液及水等进行洗脱试验, 按丁基罗丹明 B 法测定解脱介质中的镓*。

试验证明上述各洗脱介质均能在 1—20 毫升范围内, 定量将 20 微克镓洗脱完全, 较理想解脱介质是水。有利于衔接极谱和原子吸收测定。

2. 解脱曲线

取 10—20 微克镓 (2M HCl —3.4M NaCl 溶液) 上色层柱, 然后用水解脱镓, 如图 2。

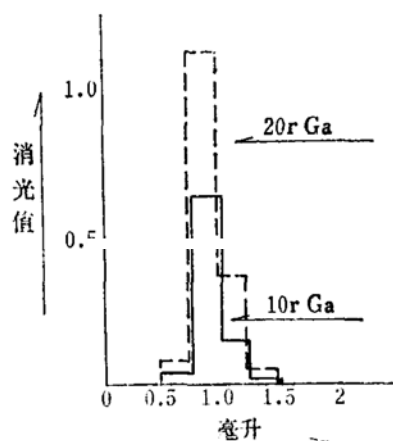


图 2. 洗提曲线

Fig 2. Eluate curves

试验证明 1.5 毫升水能将 20 μg 镓洗脱完全, 洗提曲线陡, 无拖尾、解脱率为 100%。

表 1. 干扰离子的影响 (10 μg Ga)

Table 1. Effect of foreign ions (10 μg Ga)

干 扰 离 子	干扰离子允许量 (毫克)	分 离 比 Ga:N	回 收 微克	备 注
In^{3+}	50	$1:5 \times 10^3$	10	加 TiCl_3 呈紫色
Ti^{3+}	50	$1:5 \times 10^3$	10	"
Al^{3+}	500	$1:5 \times 10^4$	10	"
Ni^{2+}	50	$1:5 \times 10^3$	10	"
Sr^{2+}	100	$1:1 \times 10^4$	9.9	"
Hg^{2+}	50	$1:5 \times 10^3$	9.8	"
Cr^{3+}	500	$1:5 \times 10^4$	9.9	"
As^{3+}	50	$1:5 \times 10^3$	9.8	"
Sb^{5+}	10	$1:1 \times 10^3$	9.9	"
Bi^{3+}	10	$1:1 \times 10^3$	10.1	"
Sn^{4+}	10	$1:1 \times 10^3$	10	"
Pb^{2+}	10	$1:1 \times 10^3$	10.2	"
Cd^{2+}	100	$1:1 \times 10^4$	9.9	"
Cu^{2+}	100	$1:1 \times 10^4$	9.9	"
Zn^{2+}	100	$1:1 \times 10^4$	10.2	"
Fe^{3+}	500	$1:5 \times 10^4$	100.3	"
Co^{2+}	50	$1:5 \times 10^3$	9.9	"
Ca^{2+}	200	$1:2 \times 10^4$	9.9	未加 TiCl_3
K^+	300	$1:3 \times 10^4$	10	"
Na^+	500	$1:5 \times 10^4$	10	"
Mg^{2+}	500	$1:5 \times 10^4$	10	"
Li^+	10	$1:1 \times 10^3$	10	"
SO_4^{2-}	500	$1:5 \times 10^4$	10	"
NO_3^-	500	$1:5 \times 10^4$	10	"
PO_4^{3-}	200	$1:2 \times 10^4$	10	"

四、固定液和温度等的影响

每克(X-5)型聚二乙烯苯大孔吸附树脂涂渍P₃₅₀ 0.5—2.5ml范围内,固定液量的变化对镓的滞留无影响,因此即使固定液流失2/3仍能使镓得到有效的分离富集。

在常温(5—35℃)条件下对色层柱滞留和解脱镓无影响。

流速为0.6—1.5ml/min和上柱体积在100ml以内对色层柱滞留镓无影响。

五、干扰离子的影响

取10⁻⁶g镓按表1列出的量经色层柱分离作回收试验,结果如表1。

从上表可见,用P₃₅₀萃取色谱分离镓具有良好的选择性。此外50微克Nb、Ta、Mo、Ag、Au、Se、Te、Zr、Hf、U、Th、Sc稀土等全部和部分的滞留在柱上,用解脱剂解脱镓时,它们仍滞留在P₃₅₀萃取色谱上,不影响测定。

用Ga-CAS-TPC-异丙醇四元络合物体系时主要干扰是Fe、Al,经萃取色谱时能得

到定量分离;但由于试剂中引入ppm的铁铝,加入DDC后,消除了铁铝的干扰。

六、矿样分析

称取样品0.1—1g置于石墨坩埚中(如有有机物在600℃灼烧2小时),用水润湿,加入氢氟酸10ml,硝酸1ml,硫酸1ml,加热溶解,蒸发至冒浓烟,取下冷却,用水吹洗,继续冒尽烟。加入近沸的上柱液I 15ml溶解残渣至透明,放置2h或者过夜,用中速滤纸过滤于事先用上柱液I平衡过的色谱柱,待流尽后,用上柱液I洗6次,每次10ml,而后用上柱液II 2ml洗涤,再用两次蒸馏水3ml分2次解脱镓于10ml比色管中。加TRC 1ml,缓冲溶液2ml,1%DDC 0.5ml,立即加入显色剂0.5ml,放置30min,再加TPC溶液1ml,异丙醇2ml,摇匀,放置4h或过夜,在72型分光光度计上,1cm比色杯,615nm处测量吸光度。

工作曲线,取0.00, 0.5, ……3.0⁻⁶gGa同矿样分析一样经P₃₅₀萃取色谱柱,同上解

表 2. 本法结果与标准结果的比较

Table 2. Comparison with the standard results

矿样名称	镓 的 含 量					
	标准结果 (ppm)	本法结果 (ppm)	*丁基罗丹明B (ppm)	加入镓量 (微克)	回收率 (%)	变动系数 (20次平均)
GSD-1	23.0	22.7	23.0	5	99.2	3.10
GSD-4	20.5	20.0	20.6	5	99.5	3.05
GSD-6	16.7	17.0	16.6	5	99.7	4.60
GSD-8	10.8	11.4	10.8	5	100.4	2.50
吉林-1	6.12	6.01	6.14	5	100.01	5.82

* P₃₅₀萃取色谱滞留镓,被水解脱后,调整酸度为6N,用丁基罗丹明B法所得的结果。

脱,显色。

参 考 文 献

1. 胡之德等,科学通报, No.1, 25, 1981。

2. 李成学等,分析化学, No.1, 11, No.8, 565, 1983。

3. 姚风娟等,分析实验室, No.5, 22, 1984。

4. 张在整等,全国理化检验学术会议资料,1979。

Determination of Micro Amounts of Ga in Rocks by Chromatographic Separation with P_{350}

Qian Cheng

A new extraction chromatographic technique for rapid separation of Ga in rocks using dimethyloctyl methylphosphonate (P_{350}) as stationary phase and polydivinylbenzene (x-5) resin as supporter has been studied.

The sample solution in 2.0 N HCl-3.4 N NaCl medium was introduced on the chromatographic column, Ga can be eluted quantitatively by water. The percentage recovery of Ga was 99.5—100.1%. This method is applicable to the determination of 0.0000x—0.0x% gallium in rocks.