

CNIC-01370

ECBGE-0005

阳离子交换树脂分离石墨炉平台技术 测定含铀地质样品中镓和铟

汤森进 管桂生

(核工业华东地质局测试研究中心, 南昌, 330002)

摘 要

研究了 003×7 阳离子交换树脂分离富集镓和铟的条件; 对石墨炉平台技术测定镓和铟的最佳条件作了选择; 确定了以镍为测定镓的基体改进剂, 钒为测定铟的基体改进剂。在 pH 值为 0.5~7 的介质中, 树脂能定量吸附镓和铟, 用 3 mol/L 硝酸解吸后, 加基体改进剂, 用石墨炉平台技术测定, 经国家一级地质标样验证, 结果准确可靠, 镓和铟的特征质量分别为 1.92×10^{-11} g 和 1.45×10^{-11} g, 检出限为 1.52 ng/ml 和 0.976 ng/ml。

**Separation and Enrichment of Ga and In with Ion-exchange
Resin and their Determination by Platform Graphite Furnace
Atomic Absorption Spectrometry**
(*In Chinese*)

TANG Senjin GUAN Guisheng
(Test and Research Center, Eastchina Bureau of Geology,
CNNC, Nanchang, 330002)

ABSTRACT

The conditions for separating and enriching Ga and In with 003×7 ion-exchange resin and the determination of Ga and In by GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) are systematically studied. The Ni and V are used as the matrix modifier for the determination of Ga and In. In the range of pH 0.5~7, the Ga and In are adsorbed selectively, and eluted with a solution of 3 mol/L HNO_3 . The detection limit is down to 1.52 ng/ml for Ga, 0.976 ng/ml for In. Analytical results of national standard reference rock samples by this method conform to the recommended values.

引言

为适应铀矿地质找矿工作的开展与研究,对铀矿石中痕量的伴生元素镓和铟的测定已显得越来越重要。镓和铟是稀有分散元素,地质样品中含量较低。常用的测试方法是使用有机试剂萃取分离后再萃取比色^[1],方法流程长,操作繁琐,同时灵敏度也达不到要求,因此,对于痕量分析有其不足之处。

近年来,原子吸收测定镓和铟的文献有所报道^[2~4]。特别是石墨炉技术的出现,使镓和铟的测定达到一个新的水平。用石墨炉技术测定具有取样少、操作简便、灵敏度高、分析速度快等优点,但存在基体干扰的不足之处。为消除基体干扰,文献上常采用萃取分离基体,但有些萃取剂同时导致干扰。

本课题首次采用阳离子交换树脂分离富集镓和铟,选定合适的吸附、解吸条件,对于含铀地质样品中铀钍和其它元素的干扰得到了有效的分离,克服了萃取分离的不足之处;选择合适的基体改进剂,应用石墨炉平台技术测定,基体干扰得到进一步消除。该方法经国家一级地质标样验证,结果准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

1.1.1 仪器

GBC—902 型原子吸收分光光度计 (澳大利亚 GBC 公司)

GF—2000 型石墨炉

PAL—2000 型自动化进样器

IBM 计算机及 EPSON—LX—800 型打印机

Ga, In 空心阴极灯 (河北衡水宁强光源厂)

热解涂层石墨管、石墨平台 (澳大利亚 GBC 公司)

1.1.2 工作条件

工作条件见表 1~3,表中数据经条件试验后确定。

表 1 仪器工作条件

元素	分析波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	背景校正	测量方式	积分时间/s
Ga	294.3	3	0.2	BG-on	峰面积	3
In	303.9	3	0.2	BG-on	峰面积	3

表 2 石墨炉升温程序

步骤	元素	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s	气体流量/ml·min ⁻¹	读数
干燥	Ga	140	5	30	300	no
	In	250	10	20	300	no
灰化	Ga	1000	15	10	300	no
		1000	0.5	0.5	0	no
	In	1000	15	10	300	no
		1000	0.5	0.5	0	no

续表 2

步骤	元素	温度/℃	升温时间/s	保持时间/s	气体流量/ml·min ⁻¹	读数
原子化	Ga	2200	0.7	3	0	yes
	In	2000	0.5	3	0	yes
除残	Ga	2400	0.5	2	300	no
	In	2200	0.5	2	300	no

表 3 自动化进样器进样程序

μl

	空白体积		标准体积	样品体积		基体改进剂体积
测定样品	Ga	In	0	Ga	In	10
	15	0		5	20	
空白	20		0	0		10
标准 1	15		5	0		10
标准 2	10		10	0		10
标准 3	0		20	0		10

1.2 试剂

1.2.1 HNO₃, HClO₄ 均为优级纯, HF 为分析纯。

1.2.2 镓标准溶液

称取光谱纯 Ga₂O₃ 0.1344 g, 用 10 ml HNO₃ (1:1) 加热溶解后转移到 100 ml 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 将溶液稀释至刻度, 此溶液含 Ga 1 mg/ml, 以此逐级稀释配成 1 μg/ml、0.1 μg/ml 的工作溶液。

1.2.3 铟标准溶液

称取光谱纯 In₂O₃ 0.1209 g, 用 10 ml HNO₃ (1:1) 加热溶解后转移到 100 ml 容量瓶中, 用 1% HNO₃ 将溶液稀释至刻度, 此溶液含 In 1 mg/ml, 以此逐级稀释配成 1 μg/ml、0.1 μg/ml 的工作溶液。

1.2.4 基体改进剂的配制

Ni (1 mg/ml): 称取基准 NiO 0.1272 g, 用 10 ml HNO₃ (1:1) 加热溶解后转移到 100 ml 容量瓶中, 用水稀至刻度。

V (2 mg/ml): 称取优级纯偏钒酸铵 0.46 g 于 100 ml 烧杯中, 加入适量水, 在电热板上加热, 使其溶解, 然后转移到 100 ml 容量瓶中, 用水稀至刻度。

1.2.5 003×7 强酸性阳离子交换树脂 (南开大学化工厂)。

以上试剂均用二次蒸馏水配制。

1.3 实验方法

1.3.1 树脂预处理和再生

将 Φ 0.3~0.45 mm 的 003×7 阳离子交换树脂置于 6 mol/L 盐酸中, 浸泡过夜, 水洗至中性备用, 使用前用 10% NH₄Cl 溶液平衡树脂 20~30 min。树脂再生用 3 mol/L HCl, H₂O, NH₄Cl。

1.3.2 离子交换柱装柱

在 Φ 7×100 mm 玻璃交换柱下端塞上少许玻璃棉, 然后用湿法将树脂装满柱子, 调整

流速为 1 ml/min 左右, 离子交换柱结构见图 1。

1.3.3 实验方法

1.3.3.1 标准曲线的绘制

将配制好的浓度为 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 的镓和铟工作液, 利用仪器自动混合配制标准曲线的功能, 分别配制镓的工作曲线, 浓度为 0, 25, 50, 100 ng/ml; 铟的工作曲线, 浓度为 0, 25, 50, 75 ng/ml。

1.3.3.2 分析手续

取一定量镓和铟标准溶液处理成 pH 3 左右, 转移到预先平衡好的交换柱中, 用 40 ml 4% 磺基水杨酸淋洗柱子, 淋洗液弃去。然后以 3 mol/L HNO_3 解吸镓和铟, 低温蒸干, 以 1% HNO_3 提取, 用石墨炉原子吸收测定。

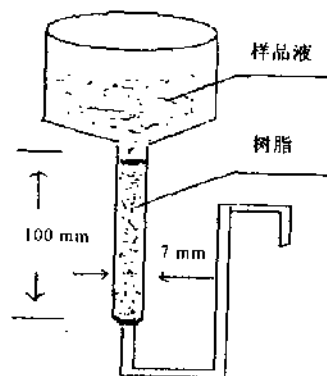


图 1 离子交换柱

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选定

2.1.1 不同条件下镓和铟的灰化、原子化曲线

2.1.1.1 灰化曲线

在原子化阶段停气, 采用最大升温速率 (2000 $^{\circ}\text{C/s}$), 固定 Ga, In 的原子化温度分别为 2400 $^{\circ}\text{C}$, 2200 $^{\circ}\text{C}$ 。分别试验由石墨管壁原子化、石墨管加平台原子化时加基体改进剂与不加基体改进剂的灰化行为。试验结果表明, 对于镓来说, 不加基体改进剂时, 石墨管壁与石墨管加平台的灰化行为相似, 最高灰化温度都为 900 $^{\circ}\text{C}$ 。加基体改进剂后石墨平台的灰化温度提高到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 有利于驱除基体。对于铟来说, 不加基体改进剂时, 石墨管壁与石墨平台的灰化行为也相似, 最高灰化温度都达到 700 $^{\circ}\text{C}$ 。加基体改进剂后, 石墨平台的灰化温度提高到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 灰化曲线见图 2, 3。

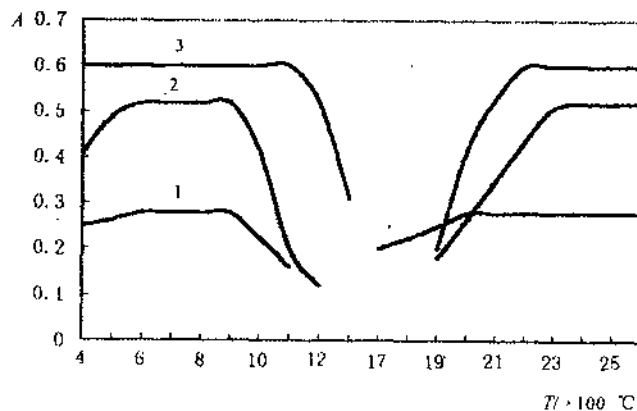


图 2 镓的灰化 (左)、原子化 (右) 曲线

- 1——未加基体改进剂石墨管壁灰化、原子化曲线;
- 2——未加基体改进剂石墨平台灰化、原子化曲线;
- 3——加基体改进剂石墨平台灰化、原子化曲线。

2.1.1.2 原子化曲线

固定灰化温度(由灰化曲线得到)并在原子化阶段停气,分别试验了石墨管壁原子化、石墨平台原子化时加与不加基体改进剂的镓、铟原子化行为。结果表明,石墨管壁与平台的原子化行为有差异,对于镓来说,石墨管壁原子化时,原子化温度为2000℃的就达最大值,平台原子化时,不加基体改进剂,原子化温度在2400℃时达最大值,加基体改进剂2200℃达最大值;对铟来说,石墨管壁原子化时2200℃达最大值,石墨平台原子化时,不加基体改进剂2100℃达最大值,加基体改进剂后2000℃达最大值。可见,加基体改进剂后降低了原子化温度,有利于延长石墨管的使用寿命,原子化曲线见图2,3。

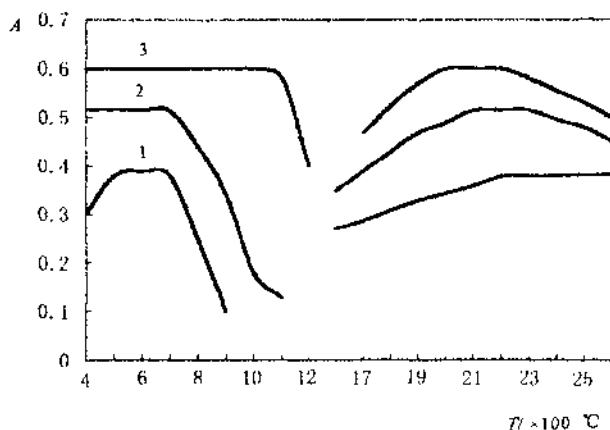


图3 铟的灰化(左)、原子化(右)曲线

- 1——未加基体改进剂石墨管壁灰化、原子化曲线;
2——未加基体改进剂石墨平台灰化、原子化曲线;
3——加基体改进剂石墨平台灰化、原子化曲线。

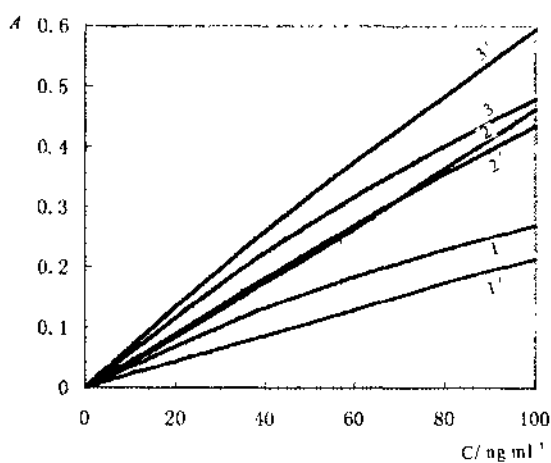


图4 不同条件下镓、铟的标准曲线

- 1——镓石墨管壁原子化; 1'——铟石墨管壁原子化;
2——镓石墨平台原子化; 2'——铟石墨平台原子化;
3——镓加基改平台原子化; 3'——铟加基改平台原子化;

2.1.2 不同原子化条件下镓和铟的标准曲线比较 (灵敏度比较)

在选定的最佳灰化、原子化温度下,采用最大升温速率,试验了由石墨管壁原子化、石墨平台加基体改进剂和不加基体改进剂原子化时的标准曲线,结果见图4。由图4可见,对于镓、铟,由石墨平台原子化时,灵敏度比石墨管壁原子化时高,且提高近一倍,加基体改进剂后灵敏度又有所提高,可见加基体改进剂既提高了灵敏度,又消除了基体干扰。

2.2 树脂分离条件的选择

2.2.1 树脂的选定

经过对001×7、003×7、001×7×7等阳离子交换树脂、717强碱性阴离子交换树脂、TBP萃淋树脂等树脂对Ga, In的吸附性能的试验研究,以003×7阳离子交换树脂的吸附分离效果最好,吸附酸度范围宽,故选择003×7为Ga, In分离的树脂。

2.2.2 上柱酸度的选择

分别吸取5 μg Ga, In于30 ml烧杯中,用1:1 NH₃·H₂O调节溶液的酸度为pH 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13,用50 ml容量瓶承接流出液,并用相应酸度的溶液洗涤交换柱,测定流出液Ga, In含量,计算树脂的吸附效果,结果见表4。从表4可见,镓在pH 0.5~8,铟在pH 0.5~7酸度范围树脂均能定量吸附,且吸附率高,为便于控制酸度,我们选择pH 2~4酸度范围内上柱。

表4 吸附酸度

酸度 (pH值)	加入元素量/μg		流出液含量/μg		树脂吸附量/μg		吸附率/%	
	Ga	In	Ga	In	Ga	In	Ga	In
0.5			0.066	—0.005	4.94	5.005	98.7	100.1
1			0.054	0.015	4.95	4.98	98.9	99.7
2			0.018	—0.015	4.98	5.015	99.6	100.3
3			0.036	—0.01	4.96	5.01	99.3	100.2
4			0.048	—0.01	4.95	5.01	99.0	100.2
5	5	5	0.060	0.015	4.94	4.98	98.7	99.7
6			0.036	0.025	4.96	4.98	99.3	99.7
7			0.030	0.25	4.97	4.75	99.4	95.0
8			0.26	0.63	4.74	4.37	94.7	87.4
9			0.56	0.76	4.44	4.24	88.8	84.7
11			1.15	0.98	3.84	4.01	76.9	80.3
13			1.52	1.30	3.48	3.70	69.6	73.9

2.2.3 镓、铟的解吸

2.2.3.1 解吸剂浓度选择

阳离子交换树脂常有强酸来解脱吸附的离子,鉴于HCl对Ga, In的测定有干扰,故选用HNO₃为解吸剂并试验了不同浓度HNO₃对Ga, In进行解吸,结果见表5。

表 5 解吸剂浓度

解吸剂	浓度	树脂上吸附量/ μg		解吸液含量/ μg		解吸率/%	
	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Ga	In	Ga	In	Ga	In
HNO_3	0.5	5	5	0.096	0.043	1.9	0.86
	1			0.078	0.059	1.6	1.2
	2			2.0	1.68	40.0	33.6
	3			4.96	4.97	99.2	99.4
	4			4.95	4.82	99.0	96.4

从表中可见, 当 HNO_3 浓度为 3~4 mol/L 时均能定量解吸 Ga, In, 选择 HNO_3 浓度为 3 mol/L。

2.2.3.2 淋洗曲线

对已负载 5 μg Ga, In 的 003 $\times$ 7 树脂, 有 3 mol/L HNO_3 溶液以 1 ml/min 流速解吸, 收集解吸液, 每份 2 ml, 分别转入 10 ml 比色管中, 以蒸馏水定容, 测定其含量, 以解吸剂体积为横坐标, 解吸元素浓度为纵坐标绘制淋洗曲线, 见图 5。从图 5 可见, 用 20 ml HNO_3 基本上可完全解吸 Ga 和 In, 选用 25 ml 为解吸剂体积。

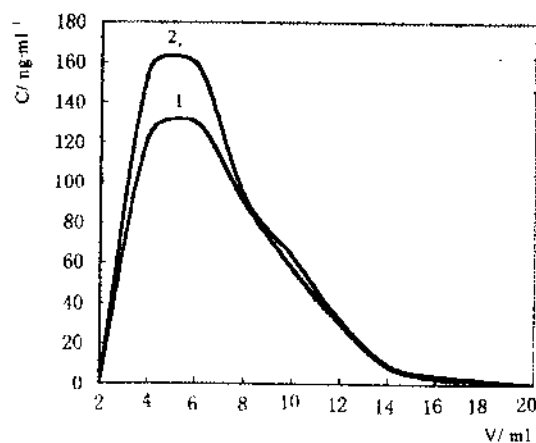


图 5 镓、铟的淋洗曲线

1——镓的淋洗曲线;
2——铟的淋洗曲线。

2.3 基体改进剂的选择及其用量

选择了 Ni, Cr, Pt, Ca, V, Co, Mg 等几种耐热金属及其高价化合物进行试验。结果表明, Ni 对 Ga, V 对 In 的基体改进效果明显, 不但使 Ga, In 灰化温度提高到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 还对 Ga, In 有增敏效应。同时两种基体改进剂都降低了原子化温度, 延长了石墨管的使用寿命, 基体改进剂用量为 10~30 μg 时, 吸光度不变。

2.4 共存离子的影响

由于 003 $\times$ 7 树脂属于强酸性阳离子交换树脂, 所以对于部分金属离子有一定的吸附, 当用 4% 磷基水杨酸溶液淋洗柱子时, 大部分 U, Th, K, Na, Fe 被洗脱, 残留在柱上的

量仅为几十微克至 1 mg 以下, 对测定无影响, 从而有效地分离了地质样品中 U, Th 等干扰元素。试验了岩矿样品中常见的一些金属离子对 Ga, In 的影响, 结果见表 6。

表 6 共存离子的影响

干扰元素 名称	加入量/ μg	回收率/% (未加基改)		回收率/% (加基改)		备 注
		Ga	In	Ga	In	
Cu	200	104.5	63.25	—	104.9	未经树脂分离
	500	107.5	75.46	—	107.7	未经树脂分离
Pb	200	71.23	73.10	106.8	98.70	未经树脂分离
	400	75.47	77.69	115.5	99.14	未经树脂分离
Zn	200	88.68	61.94	107.6	106.2	未经树脂分离
	500	72.64	24.64	111.7	103.0	未经树脂分离
Fe	500	100.9	94.7	—	—	未经树脂分离
	1000	107.0	94.62	—	—	未经树脂分离
Ni	200	109.7	78.48	—	99.83	未经树脂分离
	500	108.5	67.19	—	106.6	未经树脂分离
Mn	100	97.97	93.68	—	—	未经树脂分离
	200	95.20	95.96	—	—	未经树脂分离
Co	200	98.48	90.62	—	—	未经树脂分离
Ca	2000	93.87	102.8	—	—	未经树脂分离
	10000	70.28	99.34	110.0	—	未经树脂分离
Mg	2000	106.6	79.79	—	101.0	未经树脂分离
	10000	93.16	80.71	—	100.5	未经树脂分离
Al	10000	147.2	83.60	108.3	103.0	未经树脂分离
U	500	65.8	70.6	92.4	95.3	未经树脂分离
	1000	103.4	98.0	—	—	经树脂分离
	2000	98.3	98.7	—	—	经树脂分离
Th	500	72.9	86.4	94.8	97.6	未经树脂分离
	1000	103.0	98.7	—	—	经树脂分离
	2000	94.5	97.8	—	—	经树脂分离

注: 表中空格为不加基体改进剂时, 共存元素就不干扰, 故未试验加基改后的影响。

从表中可见, 虽然未经树脂分离时 Cu, Pb, Zn 等元素对 Ga, In 有干扰, 但加入基体改进剂后, 这些干扰可以消除, U, Th 等元素含量低时, 加基体改进剂可消除干扰, 当含量高时, 经树脂有效分离, 也没有干扰, 另外, 如 As, Pb, Bi, Mo, W, Hg 等元素一般含量甚低, 加上基体改进剂, 扣除背景值, 这些元素也不干扰, 而 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 等阴离子, 由于采用阳离子交换树脂, 不被吸附而被分离掉, 对测定无妨。

2.5 检出限和特征质量

检出限计算公式:

$$D.L = 3 S_R / S$$

式中: S_R ——空白溶液 11 次吸光度测定的标准偏差;

S ——工作曲线斜率, 即仪器灵敏度。

$$D.L(\text{Ga 相对}) = 1.52 \text{ ng/ml}$$

$$D.L(\text{In 相对}) = 0.976 \text{ ng/ml}$$

特征质量即灵敏度, 即能产生 1% 吸收的分析元素的绝对量, 计算公式为:

$$C.M = \frac{0.0044}{S} \times V$$

式中: V —— 进样体积;

S —— 工作曲线斜率。

$$C.M(\text{Ga}) = 1.92 \times 10^{-11} \text{ g}$$

$$C.M(\text{In}) = 1.45 \times 10^{-11} \text{ g}$$

3 样品分析

3.1 分析步骤

称取 0.1~0.3 g 样品于 50 ml 塑料烧杯中, 加入 5~10 ml HF, 3 ml HNO_3 , 1 ml HClO_4 , 在 200 °C 控温电热板上溶解, 蒸至白烟冒尽, 取下, 冷却, 趁热加入 0.5 ml HNO_3 浸取, 用少量水洗烧杯壁, 加热溶解盐类, 滴 2~4 滴 2, 4-二硝基酚, 用 1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调至溶液至黄色, 过滤于预先平衡好的离子交换柱内, 用 pH3 的 4% 碘基水杨酸 40 ml 洗脱 Fe, K, Na, U, Th, W, Mo 等离子, 用 0.1 mol/L HNO_3 5~10 ml 淋洗残留在柱上的碘基水杨酸, 用 25 ml 3 mol/L HNO_3 分四次洗脱 Ga, In。洗脱液用 50 ml 烧杯承接, 将洗脱液置于电热板蒸干, 用 1% HNO_3 浸取, 定容于 10 ml 比色管中, 用石墨炉原子吸收法测定镓、铟。

3.2 标准加入回收试验

按分析步骤对 GSS-6、GSD-12 地质标样进行标准加入回收试验, 以验证方法的可靠性, 结果见表 7。从表中可见 Ga 的回收率在 96%~100.6% 之间, In 的回收率在 96%~103% 之间。

表 7 标准加入回收试验

标准编号	含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		标准加入量/ μg		标准回收量/ μg		回收率/%	
	Ga	In	Ga	In	Ga	In	Ga	In
GSS-6	29.5	0.84	2	1	1.98	0.96	99.0	96.0
			5	2	5.03	2.05	100.6	102.5
GSD-12	14.1	0.96	2	1	1.92	1.03	96.0	103.0
			5	2	4.94	1.97	97.0	98.5

3.3 精密度

按分析步骤对 GSS-1、GSS-6 地质标样进行了重复测定, 以验证方法的精密度, 结果见表 8。

表 8 精密度

标准编号	分析结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$				平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$		RSD/%	
	Ga		In		Ga	In	Ga	In
GSS-1	18.53	18.89	0.110	0.110	19.07	0.089	1.90	17.1
	19.20	19.50	0.085	0.078				
	19.40	18.90	0.079	0.080				
GSS-6	28.54	27.87	0.89	0.88	28.84	0.83	3.04	6.4
	27.85	29.30	0.83	0.78				
	29.80	29.70	0.76	0.86				

3.4 标样结果对照

标样结果对照见表 9。

表 9 标样结果对照

$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

标准编号	Ga 结果		In 结果	
	本法值	标准值	本法值	标准值
GSS-1	19.07	19.3	0.089	0.081
GSS-2	12.32	12.0	0.096	0.091
GSS-3	13.5	13.7	0.043	0.031
GSS-4	28.1	30.6	0.14	0.12
GSS-5	32.2	31.7	3.8	4.1
GSS-6	28.8	29.5	0.83	0.84
GSS-7	40.3	39.3	0.092	0.10
GSS-8	13.5	14.8	0.038	0.043
GSD-5	19.4	20.3	0.11	0.13
GSD-6	16.6	16.7	0.17	0.14
GSD-7	18.5	17.7	0.10	0.081
GSD-8	11.2	10.8	0.062	0.043
GSD-9	13.5	14.0	0.042	0.056
GSD-10	5.7	6.4	0.069	0.067
GSD-11	17.3	18.5	2.1	1.9
GSD-12	13.7	14.1	0.88	0.96

4 结 论

应用石墨炉平台技术测定 Ga 和 In, 具有取样少, 操作简便, 灵敏度高, 自动化程度高, 分析速度快等优点。应用树脂分离 Ga 和 In 克服了传统萃取分离的不足之处, 加基体改进剂进一步消除基体干扰, 方法可用于土壤、地质样品中痕量镓、铟的测定。

参 考 文 献

- 1 岩石矿物分析. 北京: 地质出版社, 1974
- 2 韩恒斌, 倪哲明. 分析化学, 1983, 8: 571
- 3 郑民奇, 刘华. 地质实验室, 1989, 6 (5): 336
- 4 方以规, 史洪英. 冶金分析, 1990, 3 (10): 23
- 5 Chapple G, Athanasopoulos N. Graphite Furnace Methods Manual, 1988