

微量镓分析的进展

唐维学,熊晓燕,周志平

(广州有色金属研究院分析测试中心,广东 广州 510650)

摘 要:介绍了近年来微量镓的分析测定方法的进展,微量镓的分析测定方法主要有光度分析法、电化学分析法和原子发射光谱法等,同时对样品的分离富集方法也进行了评述。

关键词:微量;镓;分析;进展

中图分类号: O612.3

文献标识码: A

镓在地壳中的含量约为 $1.5 \times 10^{-3}\%$,是含量少、熔点低的稀散金属元素之一。镓在地壳中的分布极其分散,它本身不单独形成矿物,通常以类质同晶进入其它矿物中,如铝土矿、铬铁矿和锌的硫化矿等。随着电子工业及相关工业的高速发展,对镓的需求旺盛,如何测定少量、微量甚至痕量的镓显得非常重要。

目前,分析微量镓的方法主要有分光光度法、电化学分析法和原子发射光谱法等。

1 光度分析法

光度分析法是测定微量镓的主要方法,它包括可见光分光光度法、荧光光度法及原子吸收光谱法等。

1.1 可见光分光光度法

对可见光分光光度法测定镓的研究很多,用于测镓的显色剂主要有以下几类:三苯甲烷类染料,如铬天青 S、罗丹明 B、丁基罗丹 B、罗丹明 6G、铬天青 B、乙甲卡普里蓝和羟基酚酞等;三羟基荧光酮类试剂是高灵敏度的显色剂之一,在镓的光度分析测定中被广泛使用,如 4,5-二溴邻硝基苯基荧光酮(DBON-PF)、胡椒基荧光酮(PIF)、苯基荧光酮

(PF)、邻氯苯基荧光酮和 2,6,7-三羟基-9-[4-二甲氨基-3-苯基(4-磺基苯偶氮)]荧光酮、2,4-二甲氧基苯荧光酮等;偶氮类试剂如间溴偶氮羧-m, 5-Br-DMPAP, 3,5-二溴-2-吡啶偶氮-5-二乙基氨基苯酚(PADAP)和 7-(对甲酰基苯偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸等。

为提高显色反应体系的灵敏度,一般会加入表面活性剂,用于测镓的表面活性剂有溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTMAC)、溴代十六烷基吡啶(CPB)、十二烷基硫酸钠、聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)和聚乙二醇辛基苯基醚(OP)等。可见光分光光度法测镓的体系列于表 1。

1.2 荧光光度法

近年来,荧光光度法有了迅速发展,有机试剂在荧光光度法中的应用日益广泛,有机荧光试剂的合成及应用是荧光光度法发展的重要因素。有机荧光试剂主要有桑色素(Morin)、水杨醛异烟酰胺、新息夫碱试剂水杨醛缩-5-碘-8-氨基喹啉(SAAQ)、丁基罗丹明 B 和 2-(5'-磺基-2-羟基苯-1'-偶氮)-5-乙氨基-4-甲酚(SPAEC)等。荧光光度法测镓的体系列于表 2。

收稿日期:2006-12-14

作者简介:唐维学(1968-),男,湖南耒阳人,高级工程师,硕士。

表1 可见分光光度法测镓的体系

Table 1 Determination system of gallium by visible-light photometry

显色体系	λ_{\max}/nm	ϵ $/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	线性范围 $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	备注
Ga(Ⅲ)-DBONPF-CTMAB	575	8.2×10^4	0~0.2	文献[1]
Ga(Ⅲ)与 ERHB	565	2.1×10^5	0~8.5	文献[2]
PIF-CPB	560	8.5×10^4	0~0.5	文献[3]
PF-BDMAPF	565	1.3×10^5	0~0.4	文献[4]
2,4-二甲氧基苯荧光酮-CTMAB	586	2.33×10^5	0~0.4	文献[5]
镓-邻氯苯基荧光酮-Triton X-100	575	1.05×10^5	0~0.16	文献[6]
间溴偶氮羧-m	682	1.32×10^5	0~0.28	文献[7]
7-(对甲酰基苯偶氮)-8-羟基喹啉-5-磺酸与 Ga(Ⅲ)	392~500	6.89×10^4	$0 \sim 2 \times 10^{-5}$ ¹⁾	文献[8]
Ga(Ⅲ)-BDMAPF-Triton X-100	570	3.31×10^5	0~0.16	文献[9]
Ga(Ⅲ)-PAR	508	8.7×10^4	0~0.2	文献[10]

注:1)单位 mol/L

表2 荧光光度法测镓的体系

Table 2 Determination system of gallium by fluorescence absorption photometry

显色体系	$\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$	线性范围/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	备注
Ga(Ⅲ)-SAIAQ	428/540	$1.5 \times 10^{-3} \sim 0.26$	文献[11]
Ga(Ⅲ)-Morin 甲醇	414/493	0~100	文献[12]
Ga(Ⅲ)-O-CL-PF-CTMAB- β -CD	400/510	4~60	文献[13]
Ga(Ⅲ)-DBPF-CTMAB- β -CD	400/510	8~220	文献[14]
Ga(Ⅲ)-水杨醛水杨酰脲	370/455	0~140	文献[15]
Ga(Ⅲ)-HQSA-CTMAB	360/510	4~100	文献[16]

1.3 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好,是分析痕量元素的重要手段之一。原子吸收光谱法包括石墨炉法和火焰原子吸收法。石墨炉法^[17-21]测镓灵敏度较高,但基体干扰严重,用该法测镓时常需辅以基体改进剂(也称化学改进剂)或采用一些分离富集的手段,以消除各种基体的干扰。程信良等人^[17]从热力学和化学动力学的角度出发,对消除干扰及提高吸收灵敏度的机理进行了探讨。他们认为:由于钼元素参与镓和铈的原子化反应,从而改变了原子化机理,提高了原子化效率。倪雪飞等人^[18]使用普通石墨管、平台石墨管和涂钼普通石墨管测定镓。结果表明,涂钼普通石墨管的测定灵敏度和重现性均好于其他石墨管。

火焰原子吸收法一般使用空气-乙炔火焰。与石墨炉法相比,火焰法测镓的灵敏度低。对于组成比较简单的试样可直接用火焰原子吸收光谱仪进行测

定,而不需要进行镓的预富集^[22]。对于大多数试样来说,需要先将镓预富集后,再用火焰原子吸收光谱仪进行测定。如地质、冶金等样品中的镓在抗坏血酸存在时,在 HCl 和 HBr 介质中用 MIBK 或其它萃取体系萃取及硫脲反萃取后,在水相中进行镓的测定^[23]。但也有些试样经预富集后,不需反萃取而直接在有机萃取相中用火焰原子吸收光谱仪进行测定^[24]。文献[25-26]采用偏最小二乘法和岭回归法与原子吸收光谱法相结合,分别测定铝合金中的镓、铁与镓、锰,较好地解决了原子吸收谱线重叠干扰问题,结果令人满意。火焰法测镓时,酸介质对灵敏度的影响很大,酸介质的分子量越大,灵敏度越低。因此,用火焰法测镓时,不宜用 H_3PO_4 或 H_2SO_4 作酸介质,而宜选用 pH 为 1~3 的 HCl。

2 电化学分析法

电化学分析法具有灵敏度高、操作简单及分析速度快的特点,主要包括伏安法^[27-29]和极谱法^[30-31],用电化学分析法测镓需进行镓的预富集。文献[27]报道,在 pH 为 5.0 的 HAC-NaAC 缓冲底液中,镓(Ⅲ)-芦丁体系的检出限达 7.5×10^{-11} mol/L。刘述梅等人^[29]以 LMG 伏安行为和稀土-LMG 极谱配位吸附波为基础,对镓-荧光镓配位吸附波进行了研究,在一氯乙酸缓冲溶液中测得高选择性和高灵敏度 Ga(Ⅲ)-LMG 的配位吸附波。结果表明,不经预富集在酸性溶液中可直接测定以 SiO_2 和 Al_2O_3 为基体的催化剂中的镓,检出限为 8.0×10^{-9} mol/L。

3 原子发射光谱法

随着电子技术、等离子技术、激光技术和计算机技术的引入,发射光谱技术得到了迅速发展,应用越来越广泛。目前,发射光谱仪常用的激发光源有两类:一类是经典光源,如火焰、电弧及火花光源;另一类是等离子体光源,如电感耦合等离子(ICP)、直流等离子体喷焰(DCP)、微波感生等离子炬(MIP)及辉光放电光源、激光显微光源等。文献[32-33]报道了用交流电弧光谱定量分析方法,测定碳酸盐岩石样品中的痕量 Be, B, Sn, Ag, Mo, Cu, Pb 和 Ga。近年来,用 ICP-AES 和 ICP-MS 法测定镓的报道日渐增多,龚思维等人^[34]用 ICP-AES 法测定铝合金中的镓;张勤等人^[35]用 ICP-MS 法测定化学样品中镓、铟和铊。

4 分离富集

为了提高测镓方法的灵敏度及抗干扰能力,分离富集是最常用的手段之一。分离富集的方法一般包括:萃取法、液膜分离法及萃取色谱法等。

4.1 萃取法

溶剂萃取法是以分配定律为依据,用与水不相溶的有机试剂同试样溶液一起振荡,使试样溶液中一些组分进入有机相中,另一些组分仍留在水相中,从而达到分离目的。萃取有两种途径:一种是萃取基体,使基体与大多数杂质分离;另一种是用有机络合

剂萃取痕量杂质,使杂质与基体分离。分离微量镓的萃取剂包括:乙酸丁酯^[1,36-38]、苯-丙酮^[2]、甲苯-甲基异丁基酮^[39]和 2-乙基乙醇^[40]等。对于含镓少而杂质多的试样,采用有机萃取剂萃取可以获得较好的分离效果。邓凡政等人^[41]用聚乙二醇-硫酸铵非有机溶剂富集镓-锌试剂中的镓,避免了有机溶剂对人体的毒害,是一种新的尝试。

4.2 液膜分离法

液膜分离法是近年发展起来的新的分离富集方法。王献科^[42]用 P350 乳状液膜体系迁移富集 Ga^{3+} , 以 $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O})_2\text{CH}_3\text{PO}$ 为流动载体、以 113B 为表面活性剂、以液体石蜡为膜增强剂、以磺化煤油为膜溶剂, HCl 作内相试剂(HCl 浓度为 0.25 mol/L)。实验结果表明,在适宜的条件下, Ga^{3+} 的迁移富集率为 99.4%~100.5%, 共存的 Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} 及碱金属离子和碱土金属离子不被迁移富集, Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 PO_4^{2-} 等不影响 Ga^{3+} 的富集。该法适用于富集铝土矿、铜矿和烟尘中的镓。

4.3 萃取色谱法

近几年,萃取色谱法被广泛应用于分离富集镓。文献[43]以 N235 为固定相、硅胶为载体、盐酸为流动相,研究了镓的吸附分离条件以及镓从其它基体中分离的可能性。文献[44]采用乙醚硅胶反相萃取柱来分离富集镓。此外,还有用 P350 色谱柱^[45-46]及 TAN^[47]和 PTFE-乙醚柱反相萃取层析^[48]进行镓的分离富集。

除上述分离富集方法外,还有挥发法、沉淀法和离子交换法。挥发法是将气态的 HCl 通入含镓的试样中,使镓以 GaCl_3 形式挥发富集,而 Al, Bi, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Ag 和 Cr 等元素留在残渣中。沉淀法是在大量氯化铵存在的条件下,用氨水将镓沉淀为氢氧化镓,达到与 Cu, Ni, Mn, Zn, Co 和 Mg 元素以及碱金属、碱土金属等分离的目的。离子交换法是在 1.0 mol/L 稀盐酸溶液中通过阳离子交换树脂,使 Ga 与 Cu, Zn, Pb, Sb 和 Fe^{2+} 分离。

5 结 语

微量镓的大多数分析方法一般都要经过分离富集才能有效消除干扰元素,提高分析灵敏度。因此,

如何提高分析方法的灵敏度是今后研究的重点。

参考文献:

- [1] 黄美新,蔡康旭,刘小春. 4,5-二溴邻硝基苯基荧光酮光度法测定微量镉[J]. 冶金分析, 2001, 21(2): 17-19.
- [2] 李景捷,万旭辉,邓昌莉. 乙基罗丹明 B 萃取光度法测定痕量镉[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(3): 236-240.
- [3] 杨仁国,黄振钟,袁明华. 新显色剂胡椒基荧光酮光度法测定微量镉的研究[J]. 仪器仪表与分析监测, 2000(2): 60-62.
- [4] 林发,黄美新. 苯基荧光酮-十六烷基三甲基溴化铵分光光度法测定煤中微量镉[J]. 分析科学学报, 1997, 13(2): 157-159.
- [5] 刘先国,杨同华. 镉-2,4-二甲氧基苯基荧光酮-CTMAB 体系的分光光度研究[J]. 光谱实验室, 2002, 19(3): 317-319.
- [6] 崔昆燕,曾锋. 一类荧光酮试剂的析相体系研究 4-邻氯苯基荧光酮析相光度法测定矿石中痕量镉[J]. 广东工业大学学报, 1997, 14(增刊): 51-54.
- [7] 罗宏俊,刘兴芝,王保信. 新显色剂间溴偶氧羧-m 与镉的显色反应及其应用研究[J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 1996, 23(3): 54-59.
- [8] 马会民,黄月仙,梁树权. 7-对甲酰基苯偶氧-8-羟基喹啉提 5-磺酸的合成及其双波长分光光度法测定镉[J]. 分析化学, 1996, 24(2): 208-212.
- [9] 黄丽英,方世珠,康杰,等. 镉-溴代二甲氨基苯基荧光酮-氟- Triton X-100 四元配合物分光光度法研究[J]. 福建医科大学学报, 1998, 32(1): 70-72.
- [10] 吴秀丽,丁建国. 甲苯-甲基异丁酮萃取 PAR 光度法测定高温合金中微量镉[J]. 特殊钢, 1996, 27(6): 44-46.
- [11] 康信煌. 水杨醛缩-5-磺-8-氨基喹啉(SAAQ)的合成及荧光光度法测定煤渣中的痕量镉的研究[J]. 分析试验室, 1998, 17(2): 39-42.
- [12] 张晓荆,张奕,谢鹰,等. 荧光分光光度法测定微量镉[J]. 环境科学与技术, 1994(1): 35-37.
- [13] 王春阳,何应律,王弗鹏. 邻氯苯基荧光酮-溴化十六烷基三甲基铵-β-环糊精荧光熄灭法测定痕量镉[J]. 分析化学, 1994, 22(7): 727-730.
- [14] 王春阳,何应律,王弗鹏,等. 在混合增效试剂的存在下荧光熄灭法测定痕量镉[J]. 理化检验: 化学分册, 1997, 33(11): 504-505.
- [15] 唐波,江崇球,付江燕,等. 水杨醛水杨酰肼与镉荧光反应及其应用[J]. 分析化学, 1996, 24(4): 467-470.
- [16] 崔万苍,奇元成,张贵珠,等. 镉与水杨醛-2-苯并噻唑酮荧光反应的研究[J]. 冶金分析, 1994, 14(3): 5-8.
- [17] 程信良,鲍长利,郭旭明. 涂铅石墨管 AAS 测定镉、铜和铊热蒸发行为的探讨[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 512-515.
- [18] 倪雪飞,史再新. 石墨炉原子吸收光度法测定高温合金中镉[J]. 理化检验: 化学分册, 1997, 33(1): 14-16.
- [19] RAOC R M. Preconcentration minim gallium by muromac A-1[J]. Anal Chim Acta, 1995, 31(1): 113-116.
- [20] 余煜棉,张俊浩. 石墨炉 AAS 连续测定化探样品中痕量镉和铊[J]. 黄金, 1996, 17(3): 47-51.
- [21] 张秀荣,单孝全. 悬浮液进样石墨炉原子吸收测定钒钛磁矿中的痕量镉[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 60-64.
- [22] 毛禹平,杨毅,刘英波,等. 火焰原子吸收法快速测定镉[J]. 云南冶金, 2002, 31(1): 49-50.
- [23] 李法鸿,陈晓青,贾莉英,等. 2-乙基己醇萃取-原子吸收光谱法测定微量镉[J]. 分析试验室, 2000, 19(5): 15-17.
- [24] 刘虹,许珉,张月,等. 醋酸丁酯萃取火焰原子吸收分光光度法测定岩石矿物中的镉[J]. 矿物岩石, 2000, 20(1): 99-100.
- [25] 黄振钟,袁明华. 偏最小二乘原子吸收光谱法同时测定铁和镉[J]. 仪器仪表与分析监测, 1999(4): 62-63.
- [26] 袁明华. 岭回归原子吸收光谱法同时测定锰和镉[J]. 光谱实验室, 2001, 18(6): 771-773.
- [27] 赵敬中,杨晴. 镉(Ⅲ)-芦丁体系的吸附伏安行为及其应用于镉(Ⅲ)的测定[J]. 分析化学, 2000, 28(12): 1546-1548.
- [28] 陈荣礼,张晓丽,王丽增,等. 镉水杨基荧光酮伏安络合吸附波的研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(12): 1180-1184.
- [29] 刘述梅,易兰花,黎拒难. 镉Ⅲ-茜素羧络合剂在碳糊电极上的阳极吸附伏安法研究及应用[J]. 分析化学, 2003, 31(12): 1489-1492.
- [30] 李秀玲,周长利,卢燕,等. 镉-向红菲咯啉络合物极谱吸附波的研究及应用[J]. 分析化学, 1998, 26(4): 451-453.
- [31] 周清海,黄宝华,郑笑珍. 镉(Ⅲ)-二溴茜素紫络合物吸附波的研究及应用[J]. 冶金分析, 1999, 19(3): 8-10.
- [32] 张文华,张芳. 发射光谱法测定碳酸盐岩石样品中 8 个痕量元素[J]. 岩矿测试, 1995, 14(1): 37-39.
- [33] 孙中华,章志仁,毛英,等. 电弧蒸馏光谱法测定化探样品中痕量银锡铅镉[J]. 岩矿测试, 2004(2): 75-78.
- [34] 龚思维,楚民生,沈泽敏,等. ICP-AES 法测定铝中铁、硅、铜、镉、镁、锌、锰和钽[J]. 分析试验室, 2004, 23(1): 40-42.
- [35] 张勤,刘亚轩,吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镉铊[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 21-27.
- [36] 徐洛,章勇,张玮,等. 火焰原子吸收法测定铅锌矿中微量镉[J]. 分析试验室, 2002(1): 24-26.

- [37] 王丽球. 吸光光度法测定煤矸石中镓[J]. 理化检验: 化学分册, 2003(11): 659-660.
- [38] 周秀林. 苯基荧光酮光度法测定煤矸石中微量镓[J]. 冶金分析, 2003(6): 38-40.
- [39] 周丽彬. 铝酸钠溶液中镓的分析[J]. 湿法冶金, 2002(4): 218-220.
- [40] 李法鸿, 陈晓青. 2-乙基己醇萃取-原子吸收光谱法测定微量镓[J]. 分析试验室, 2000(5): 15-17.
- [41] 邓凡政, 石影, 吕春玲, 等. 聚乙二醇-锌试剂-硫酸铵体系中非有机溶剂萃取光度法测定镓[J]. 分析化学, 1996, 24(9): 1113.
- [42] 王献科, 李玉萍. 液膜分离富集镓[J]. 轻金属, 2002(10): 31-34.
- [43] 邵永添, 刘葵. N235 萃取柱层分离罗丹明 B 分光光度法测定铅锡合金中的镓[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(2): 157-160.
- [44] 郑亚西, 陈鹰. 乙醚硅胶柱反相萃取层析法分离和测定镓的研究[J]. 矿物岩石, 1999, 19(2): 93-95.
- [45] 宋金如, 龚治湘. P350 萃淋树脂分离微量镓的性能研究[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(2): 135-140.
- [46] 冯静. P350 萃取色谱分离石墨炉原子吸收光谱法测定化探样品中镓[J]. 辽宁地质, 2000, 17(1): 78-80.
- [47] 彭敬东, 刘绍璞. 以 TAN 反相高效液相色谱法分离测定镓(Ⅲ)、锗(Ⅲ)、钒(V)、铜(Ⅱ)[J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 1998, 23(2): 181-185.
- [48] 谭龙华, 刘杰. PTFE-乙醚柱反相萃取层析连续分离和测定镓(Ⅲ)锗(Ⅲ)的研究[J]. 分析试验室, 1998, 17(2): 54-57.

Discussion of minim gallium's analysis

TANG Wei-xue, XIONG Xiao-yan, ZHOU Zhi-ping

(Analytical & Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The progress in determining the minim gallium which includes absorption metric analysis is introduced. Various analytical approaches including spectrophotometer, electrochemical analysis and atomic absorption spectrophotometry are discussed. Various separation approaches and preconcentration techniques are also discussed.

Key words: minim; gallium; analysis; progress.