

卤水中微量镓的测定法

本所三室 钱国英 陈居方

卤水组成复杂,而镓的含量很微,给分析工作造成了一定的困难,一般需经分离浓集。其测定方法,常用的罗丹明B法^[1-3],1959年Jankovsky^[4]提出了孔雀绿萃取比色法,1961年荻原一芳等^[5]提出了亮绿的萃取比色法,都具有较高的灵敏度和特效性。

本文拟定了水样中痕量镓的测定方法,实验表明在6N盐酸溶液中,用苯或氯苯—四氯化碳混合溶剂萃取亮绿—氯化镓形成的蓝色络合物,在645毫微米有最大吸收。加入适量的三氯化钛溶液可消除干扰离子的影响。对镓含量小于10微克/升的水样,借氢氧化铝—氢氧化铁共沉淀富集,再溶于盐酸中进行光度测定。本法适用于测定各种盐类和水样中的微量镓。

试剂和仪器

1. 镓的标准溶液:氧化镓 Ga_2O_3 (光谱纯) 0.1344克,以浓盐酸10毫升溶解,稀至100毫升,含镓1毫克/毫升,再稀至10微克/毫升备用。

2. 亮绿溶液:1%亮绿水溶液,过滤后保存于棕色瓶中。

3. 三氯化钛溶液(15%盐酸溶液) E. Marck 产品。

4. 10%三氯化铝溶液。

5. 0.5%三氯化铁溶液。

6. 1N的氢氧化钠溶液。

7. 甲基红指示剂溶液。

8. 苯、氯代苯、四氯化碳、盐酸(12N)均为分析纯。北京试剂厂出品。

9. 国产72型分光光度计。

10. 国产雷磁25型酸度计。

实验部分

一、共沉淀浓集分离试验:

共沉淀是把水样中微量元素迅速浓集的有效方法。氢氧化铝是表面积很大的难溶化合物,它是镓的良好聚集剂,因此两种金属的离子半径接近,氢氧化物沉淀的pH范围一致,但氢氧化铝的沉降速度较慢,加入少量的氢氧化铁有利于加快沉降速度,也不致于干扰测定的进行。

(一)操作方法:

含镓的500毫升水样,以2毫升浓盐酸酸化,加入10%三氯化铝2毫升,0.5%的三氯化铁5毫升,然后煮沸,在热溶液中边搅拌边滴入1N的氢氧化钠溶液中和,到pH—6.5(甲基红指示剂由红变黄)放置数小时,待溶液冷却,沉降完全后,倾去上层清液,离心分离,下部沉淀以13毫升浓盐酸分次溶解,定量转移入预先标上25毫升刻度的50毫升分液漏斗中,加入三氯化钛溶液1毫升,亮绿水溶液5毫升,总体积稀至25毫升,摇匀后,再加入10毫升有机溶剂,振荡1分钟,然后用1厘米比色槽对空白在645毫微米处测定光密度。

(二)pH对镓的回收率的影响:

按操作法进行,用pH计调节共沉淀时的pH值,结果见图1。

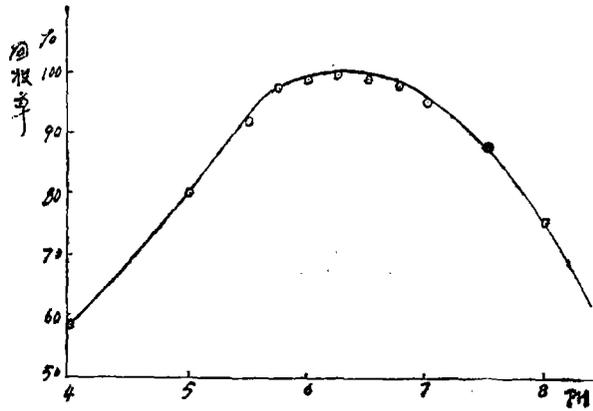


图1 共沉淀时 pH 值对镓的回收率影响

实验结果表明，共沉淀时，pH 值对镓的回收率有很大的影响，当 pH 值小于 5.8，或大于 7.0 时，镓的回收率皆急剧下降，在 6.5 左右回收率达最大值，并能定量共沉淀水样中的镓。

(三)共沉淀剂量的影响:

不同铝离子量存在时，镓的共沉淀回收率见表 1。

实验结果表明，500 毫升水样中，加入

表 1 不同铝离子量对镓的回收率的影响 (500 毫升水样中进行)

加入 10% AlCl ₃ 量 (毫升)	加入镓量 (微克)	共沉后测得镓量 (微克)	回收率 (%)
0.1	5.0	2.0	40
0.3	5.0	2.7	54
0.5	5.0	3.8	76
0.7	5.0	4.6	92
1.0	5.0	4.9	98

1 毫升以上 10% 三氯化铝时，镓即能定量回收。三氯化铁不能加入太多，否则三氯化铁溶液掩蔽不了，严重干扰光度测定，5 毫升 0.5% 三氯化铁不影响测定。实验也表明了加热近沸时，进行共沉淀，回收率较高。共沉淀后放置 2—24 小时，得到了基本上一致的结果。氢氧化镓显著溶于氢氧化铵，故用氢氧化铵来中和，较难控制，回收率不稳定。用稀氢氧化钠中和，回收率较稳定。

二、光度测定条件的选择:

(一)操作方法:

于 50 毫升分液漏斗中，加入适量含镓

水样，三氯化钛液 1 毫升，亮绿液 5 毫升，然后加入 12N 浓盐酸 12.5 毫升，以稀释到总量 25 毫升，用 10 毫升有机溶剂萃取，振荡 1 分钟，分出有机相，在 645 毫微米处，用 0.5 厘米池，对空白测定其光密度。有线性关系如图 2。

(二)有色络合物的光吸收性质:

氯化镓—亮绿的吸收曲线如图 3，吸收峰在 430 毫微米和 645 毫微米处，而后一高峰的灵敏度更高。苯和混合溶剂的光吸收性质一致。

波长 645 毫微米处，苯萃取时，有色络合物的克分子消光系数 $\Sigma = 96000$ ，而以混

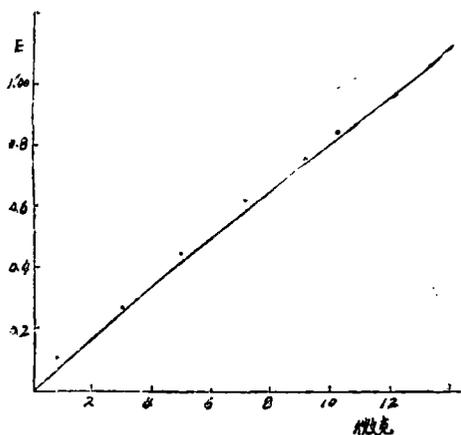


图2 标准曲线

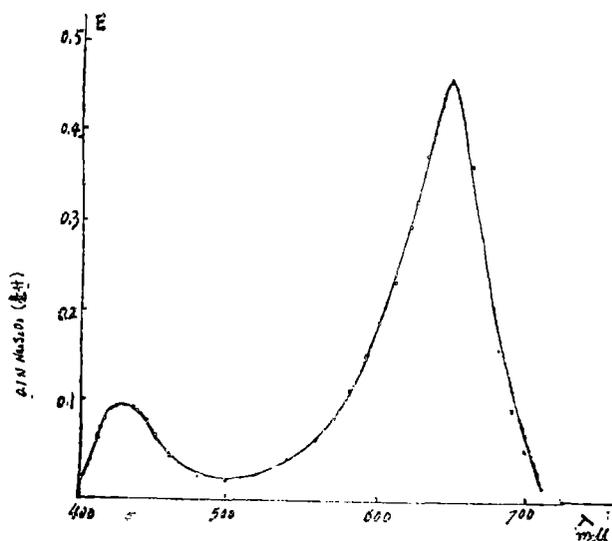


图3 吸收曲线

合溶剂[氯代苯—四氯化碳(4:1)]萃取, Σ 值是 121000。

在混合溶剂中, 络合物的颜色至少可稳定六小时, 而在苯中, 可稳定三小时。

国产 72 型分光光度计, 用 0.5 厘米液槽, 则 10 毫升有机溶剂中含镓 0—10 微克时, 光密度的变化符合比尔定律。用 3 厘米液槽时, 10 毫升有机溶剂中含镓 0—1 微克时, 光密度的变化符合比尔定律。

(三) 试剂用量的影响:

实验表明: 盐酸浓度在 5.5—6.5 N 之间最佳。亮绿用量, 从 3 毫升—6 毫升之间,

无显著影响。三氯化钛液是从 0.2 毫升—3 毫升之间, 无显著影响。

(四) 温度的影响:

15°C—25°C 内无显著变化, 超过 25°C, 随温度增高, 光密度值略有增大。

(五) 萃取剂的选择:

我们试验了数种有机溶剂对亮绿—氯化镓有色络合物的萃取性能, 结果见表 2。相应的光密度值中得知, 氯代苯最好, 苯和乙醚

表 2 几种有机溶剂的萃取行为

萃 取 溶 剂	光密度	备 注
甲 苯	0.230	不易分层 空白值很大
苯	0.380	
氯代苯	0.470	
硝基苯	—	
乙 醚	0	
四氯化碳	0	
三氯甲烷	—	空白值很大
苯 + 乙醚(3:1)	0.090	
氯代苯 + 四氯化碳(4:1)	0.440	

的各种比例混合的溶剂，结果不佳。氯代苯在溶液中不易分层，可加入四氯化碳作助重剂，以增大有机相的比重，而四氯化碳的比例超过了25%（体积比），萃取率开始下降，采用氯代苯—四氯化碳（4：1）混合溶剂时，液层易于分开。

由表可知，一般应先采用氯代苯—四氯化碳（4：1）混合溶剂。但因苯层在水相之上，而混合溶剂在水相之下，在实际操作中有着不同的利用价值。如样品为高矿化度水样，盐析效应严重，则采用苯比混合溶剂为好，大量的盐析不影响分层测定。如苯不纯，应预先纯化。

（六）水相体积对萃取效率的影响

5 微克的镓作了不同水相体积的萃取试验，数据列于表 3，水相体积增大，亮绿用量适量增加，而光密度值仍下降，但相应的标准曲线仍为线性。故如对镓含量稍高的水样，不经共沉淀，适当增加取样体积，对照相应标准曲线，进行直接测定。

表 3 水相体积对萃取率的影响

水相体积(毫升)	10	25	50	100
亮绿用量(毫升)	3	5	8	10
光 密 度	0.465	0.425	0.390	0.360

（七）氯化镓—亮绿络合物组成：

我们采用了克分子比法和 jobe 连续变化法作对照，确定了其络合物的组成为 1:1，见图 4 和图 5。

（八）共存离子的影响及干扰的消除

对于 5 微克的镓，各种盐类共存时的影响，如表 4 所示。如不加入三氯化钛溶液，则 10 微克的铈(Ⅲ)和金(Ⅲ)，微量的强氧化剂及浓盐酸中带入的微量铁(Ⅲ)，均严重干扰测定。即使是分析纯的浓盐酸也含有微量的铁(Ⅲ)，故在干扰元素的试验中，都加入 1 毫升三氯化钛溶液。

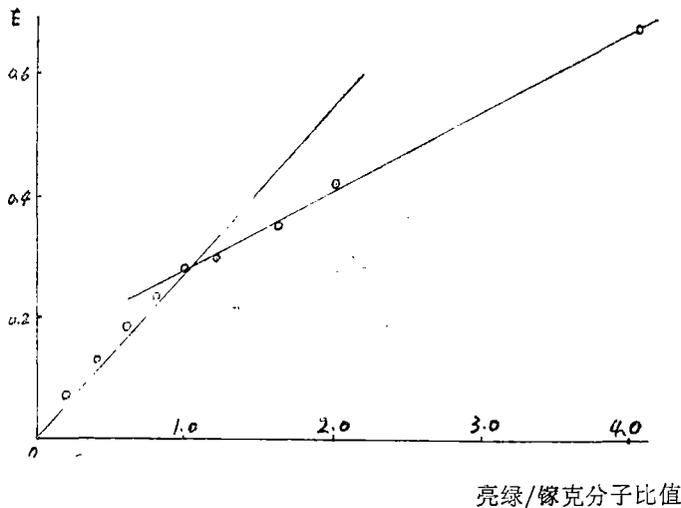


图 4 克分子比法求络合物组成

三、样品分析法：

（一）水样测定法：

①含镓量大于 10 微克/升的水样：取样

5—50 毫升，加入 1—2 毫升三氯化钛溶液，3—10 毫升 1% 的亮绿溶液，再加入与其等体积的浓盐酸，摇匀后，再加入 10 毫升有机溶剂，振荡一分钟，然后分出有机相，用 1 厘米液槽对空白在 645 毫微米处测

表4

共存离子的影响

共存离子	共存离子加入量 25毫升水相(毫克)	镓加入量 (微克)	镓测得量 (微克)	共存离子	共存离子加入量 25毫升水相(毫克)	镓加入量 (微克)	镓测得量 (微克)
Ag ⁺¹	0.5	10.0	10.2	Pb ⁺²	1.0	10.0	10.0
Al ⁺³	1.0	10.0	10.4	Rb ⁺¹	0.5	10.0	10.0
As ⁺³	0.1	10.0	10.1	Sb ⁺³	0.1	10.0	10.1
Au ⁺³	0.1	10.0	10.5	Se ⁺⁴	0.1	10.0	10.2
Ba ⁺²	1.0	10.0	10.0	Sh ⁺²	0.5	10.0	9.8
Be ⁺²	1.0	10.0	10.0	Sh ⁺⁴	0.1	10.0	10.4
Bi ⁺³	0.1	10.0	10.2	Sr ⁺²	1.0	10.0	10.2
Ca ⁺²	10.0	10.0	10.3	Ta ⁺⁵	0.1	10.0	10.0
Cd ⁺²	1.0	10.0	10.0	Ti ⁺³	0.5	10.0	10.0
Ce ⁺⁴	1.0	10.0	10.8	Ti ⁺⁴	0.5	10.0	10.0
Co ⁺²	1.0	10.0	10.1	Th ⁺⁴	1.0	10.0	10.0
Cr ⁺³	1.0	10.0	10.2	Tl ⁺¹	0.5	10.0	10.0
Cr ⁺⁶	1.0	10.0	9.5	Tl ⁺³	0.1	10.0	10.2
Cs ⁺¹	0.1	10.0	10.0	U ⁺⁴	0.1	10.0	10.0
Cu ⁺²	1.0	10.0	10.0	U ⁺⁶	0.5	10.0	10.0
Fe ⁺²	5.0	10.0	10.0	V ⁺⁵	0.5	10.0	10.1
Fe ⁺³	5.0	10.0	10.0	Zn ⁺²	1.0	10.0	10.0
Ge ⁺⁴	0.05	10.0	10.0	Zr ⁺⁴	0.5	10.0	9.8
Hg ⁺²	1.0	10.0	10.1	B ₂ O ₃	1.0	10.0	10.0
In ⁺³	0.5	10.0	10.0	NO ₂ ⁻¹	0.1	10.0	9.8
K ⁺¹	5.0	10.0	10.0	NO ₃ ⁻¹	2.0	10.0	10.0
La ⁺³	0.1	10.0	10.0	ClO ₃ ⁻¹	0.1	10.0	10.0
Li ⁺¹	1.0	10.0	10.2	ClO ₄ ⁻¹	1.0	10.0	10.1
Mg ⁺²	10.0	10.0	10.2	F ⁻¹	1.0	10.0	10.0
Mn ⁺²	1.0	10.0	10.0	Br ⁻¹	1.0	10.0	10.0
Mo ⁺⁶	1.0	10.0	10.0	I ⁻¹	0.1	10.0	10.3
Na ⁺¹	50.0	10.0	10.3	PO ₄ ⁻³	1.0	10.0	10.0
Nb ⁺⁵	0.1	10.0	10.1	S ⁻²	1.0	10.0	10.1
Ni ⁺²	1.0	10.0	10.0	Ac ⁻¹	1.0	10.0	9.7
NH ₄ ⁺¹	5.0	10.0	10.0	SO ₄ ⁻²	1.0	10.0	10.2

定光密度,参考相应的标准曲线求其含镓量。

②含镓量小于10微克/升的水样:取样体积0.5升—5升,(使其含镓量大于1微克)于适量的烧杯中,如高矿化度的水样,则以水稀释之,(加20%—50%体积的水),加入小量硝酸及数毫升浓盐酸使水样酸化,加热除去有机质,逐去可溶性气体,加入适量10%三氯化铝溶液(1升水样加2毫升)

和适量0.5%三氯化铁溶液(1升水样加5毫升),然后煮沸,在热液中加入甲基红指示剂,并用1N的氢氧化钠调节pH值在6.5左右。(颜色由红变黄)。放置冷却,待沉淀完全后,倾去上层清液,离心,下部沉淀用适量浓盐酸溶解,并定量转移入分液漏斗中,以下按共沉淀浓集分离试验操作方法进行测定。

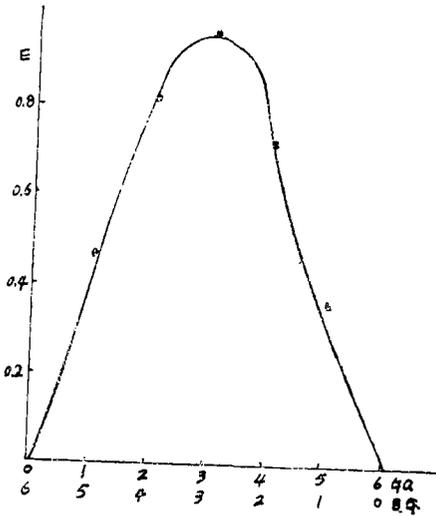


图5 Joks法求络合物组成

(二) 固样测定法:

取适量的样品(使其含镓量大于1微克)以浓盐酸或王水溶样后, 稀释至100毫升。以下按水样①操作进行测定。

(三) 分析结果: 如表5所示。

结 语

1. 提出了用氢氧化铝和氢氧化铁共沉淀富集, 亮绿光度法测定卤水中微量镓的方法。如水样中含镓量大于10微克/升, 可不经共沉淀浓集, 直接光度测定。本法灵敏度较高, 选择性也好, 卤水中共存元素尚未见

表5 分 析 结 果

试 样 名 称	加入镓量(微克)	取水样 500 毫升经共沉淀测得镓量(微克)	取水样 500 毫升直接光度法测得镓量(微克)
大柴旦人工卤水	5.0	4.92	5.12
高一井人工卤水	5.0	4.93	5.02
沙四井人工卤水	5.0	4.90	5.04
察汉尔人工卤水	5.0	4.96	5.08
察尔汉晶间卤水	—	7 微克/升	8 微克/升
高二井卤水	—	10 微克/升	10 微克/升
山西运城水样	—	5 微克/升	6 微克/升
赤二井卤水样	—	11 微克/升	11 微克/升
柯柯湖水样	—	小于 1 微克/升	—

干扰测定。

2. 研究了一系列共沉淀和光度测定的影响因素, 确定了共沉淀和光度测定的适宜条件, 做了六十种共存离子的影响, 并试求了络合物的组成。

参考文献

1. H. Onishi, E. B. Sandell, Anal.

Chem. Acta, 13, 159(1955).

2. В. С. Салмыкова, Е. А. Фабрикова, Ж. А. Х. 1, 63 (1958).

2. F. Culkin, J. P. Riley, Analyst, 83, 208 (1958).

4. J. Jankovsky, Talanta, 2, 29 (1959).

5. 荻原一芳等, 分析化学(日文) 10, 1374 (1961).