

磷酸三丁酯减压微色谱柱分离锡的研究和应用

龚治湘^① 宋金如 戴求云

华东地质学院应用化学系 江西抚州 344000

摘要 研究了磷酸三丁酯(TBP)减压微色谱柱分离富集 Sn 的条件和性能。选定 $\phi 3\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 的微色谱柱,树脂粒度 120~140 目,测得静态吸附容量为 27 mg/g,吸附反应速率常数为 3.68×10^{-3} ;减压条件下,在 1 mol/L HCl 介质中 Sn 被萃取在 TBP 微色谱柱上,用 2 mL 2 mol/L H_2SO_4 洗脱后即可用邻氯苯基荧光酮-Tween 20 分光光度法测定 Sn 含量。经标准样品验证,分离效果好,适于矿样中微量 Sn 测定。

关键词 磷酸三丁酯 微色谱柱 分离富集 锡 光度法

邻氯苯基荧光酮分光光度法测定 Sn 的灵敏度高^[1,2],但高价金属离子 Mo(VI)、W(VI)、Sb(V)、Ti(IV)和 Ge(IV)等干扰严重,测定矿石中 Sn 必须进行分离。常用的分离方法中萃取色谱法已成为 Sn 的重要分离手段,硅胶-磷酸三丁酯(TBP)萃取层析分离 Sn 已见报道^[3,4],但所用的色谱柱内径一般在 9 mm 以上,树脂粒度为 80~100 目,洗脱体积大,分离速度慢,柱效低。本文采用自己设计的减压微色谱装置^[5],以 120~140 目 TBP 萃淋树脂为固定相分离富集微量 Sn,具有柱效高、洗脱体积小、分离速度快和成本低的优点。用于矿石中微量 Sn 测定,经标准样品验证结果符合要求。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

2XZ-2 型旋片真空泵(浙江黄岩医疗器械厂),721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

色谱柱: $\phi 3\text{ mm}$, $L 100\text{ mm}$ 。

减压分离装置:参见文献[5]。

Sn 标准溶液:称取 $w(\text{Sn}) = 99.9\%$ 的

金属锡,溶于浓 HCl 中配成 1 g/L Sn 储备液。用时以 1 mL/L HCl 稀释成 10 mg/L Sn 工作溶液。

光度法测定 Sn 所用其它试剂参照文献[1]要求配制。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱柱制备

取 120~140 目 TBP 萃淋树脂,在减压条件下湿法装入色谱柱,用 3 mol/L HCl 浸泡 2 h 后用水淋洗至微酸性,再用 1 mol/L HCl 平衡备用。

1.2.2 上柱和洗脱

取适量 1 mol/L HCl 介质的 Sn 标准溶液,以 2 mL/min 流速上柱,用 1 mol/L HCl 3 mL 分 3 次淋洗柱床,继用 2 mol/L H_2SO_4 2 mL 分两次洗脱 Sn 于 10 mL 比色管中。

用过的色谱柱依次用 0.5 mL 2 mol/L H_2SO_4 和 5 mL 水淋洗后用 1 mol/L HCl 平衡再用。

1.3 测定方法

1.3.1 Sn 的测定

取含 10.00 μg Sn 标准溶液于 10 mL 比色管中,加 2 mol/L H_2SO_4 2 mL,0.25 mL w

① 龚治湘 男,教授,仪器分析及稀有元素分离方法研究。宋金如 女,高级工程师,稀有元素分析方法研究。

(草酸)为2%的溶液, 1 mL w (Tween-20) 为5%溶液, 1×10^{-3} mol/L 邻氯苯基荧光酮乙醇溶液 1.5 mL, 用水稀释至刻度, 摇匀。10 min 后用 0.5 cm 比色皿于 510 nm 处, 以试剂空白为参比测定吸光度。

1.3.2 其它元素的测定

铁用邻菲罗啉、钛用二安替比林、锆用三溴偶氮胂分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 TBP 微色谱柱分离 Sn 的条件

2.1.1 上柱介质及浓度的选择

按实验方法研究了 TBP 微色谱柱对 Sn (IV)、Fe (III)、Fe (II)、Mo (VI)、Ti (IV) 在 HCl 介质中的萃取色谱行为。结果(图 1)说明, 用 HCl 做上柱液, 浓度在 0.5~5 mol/L 内 Sn 回收率近 100%, 当 HCl 浓度大于 2 mol/L 时 Fe (III)、Mo (VI) 与 Sn 同时上柱, 为消除干扰, 选用 1 mol/L HCl 为 Sn 上柱液。

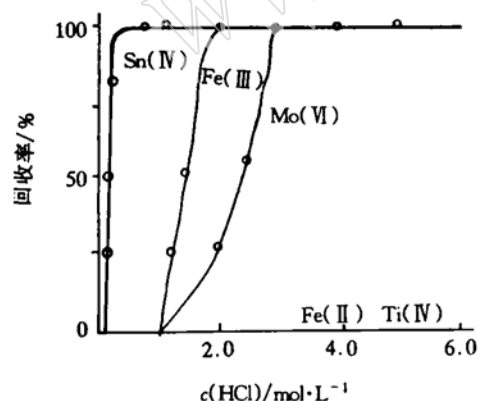


图1 金属离子萃取色谱行为

2.1.2 洗脱液的选择

逐次取含 20 μ g Sn 标准溶液上柱, 分别用不同浓度 H_2SO_4 洗脱, 绘制洗脱曲线。结果(图 2)表明, 3 种浓度 H_2SO_4 的洗脱效果基本相同, 0.8 mL 即可将 20 μ g Sn 洗脱完全。为与显色酸度(0.4 mol/L H_2SO_4)衔接, 实验选用 2 mol/L H_2SO_4 2 mL 洗脱。

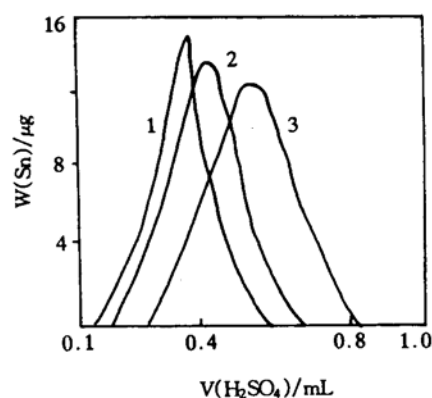


图2 洗脱曲线

曲线 1、2、3 的洗脱液分别是 0.05、0.5 和 2 mol/L H_2SO_4 。

2.1.3 淋洗液用量的选择

选用 1 mol/L HCl 为 Sn 上柱液干扰离子很少, 为使“夹带”柱上的杂质元素淋洗出柱, 用 Fe (II)、Ti (IV)、Zr (IV) 在 Sn (IV) 存在下进行了淋洗试验, 从结果(图 3)可见, 用 2 mL 1 mol/L HCl 淋洗可将上述离子淋洗完全, Sn 仍保留柱上。淋洗液用量增至 5 mL 尚未见 Sn 穿漏。这表明采用淋洗方法可消除上述杂质元素干扰。实验选用 3 mL 1 mol/L HCl 分 3 次淋洗柱床。

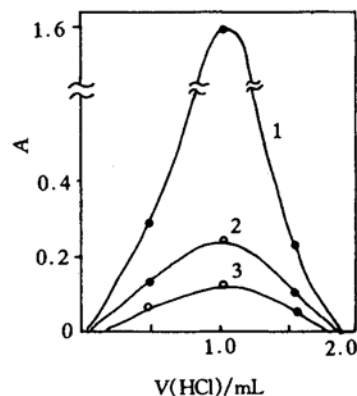


图3 淋洗曲线

1—5 mg Fe (III) + 抗坏血酸至溶液无色;
2—10 μ g Zr (IV); 3—30 μ g Ti (IV)。

2.2 色谱柱尺寸及树脂粒度对柱效的影响

取 10 μg Sn, 用不同尺寸色谱柱及不同粒度树脂进行试验, 结果表明, 用粒度 120~140 目 TBP 萃淋树脂装成内径为 3 mm、柱床高度 70 mm 的色谱柱, 洗脱峰窄而光, 洗脱体积小 (0.6 mL), 柱效高分离效果好, 此条件为本实验采用。

2.3 流速对柱效的影响

分别取 10 μg Sn 上柱, 改变上柱和洗脱流速测定 Sn 回收率。结果表明, 上柱流速快至 3 mL/min Sn 回收率未见降低, 洗脱流速大于 1.5 mL/min Sn 回收率开始下降。实验确定上柱流速为 2 mL/min, 洗脱流速为 1 mL/min。

2.4 TBP 萃淋树脂吸附 Sn 性能试验

2.4.1 等温吸附曲线

称取数份重量为 50 mg 的树脂于聚碳酸酯瓶中, 加入不同量 Sn 和 4 mol/L HCl 至总体积为 25 mL, 室温下振荡 1.5 h, 取部分滤液测定 Sn 含量并绘制等温吸附曲线 (见图 4-1), 按 Freundlich 等温吸附式:

$\lg Q = \frac{1}{n} \lg C + \lg K$, 以 $\lg Q$ 对 $\lg C$ 作图, 得一直线 (见图 4-2)。结果表明, 在实验条件下树脂对 Sn 的吸附符合 Freundlich 等温吸附式。由直线的斜率求得 $n = 4.93$, n 值在 2~10 之间, 表明树脂吸附 Sn 的反应较容易进行, 测得的吸附容量为 27 mg/g。

2.4.2 吸附速率

称取数份树脂, 每份 50 mg 于聚碳酸酯瓶中, 加入 12 mg Sn 和 4 mol/L HCl 至总体积 25 mL, 室温下分别振荡不同时间, 分取部分滤液测定 Sn 含量, 以吸附量 Q 对振荡时间 t 作图, 得图 5-1。据 Брыкина 等人的方法以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 得一直线 (图 5-2), 由直线斜率求出吸附反应速率常数 $K = 3.68 \times 10^{-3}$ 。结果说明, 树脂吸附 Sn 10 min 即达平衡, 吸附速率较快, 这对萃取色谱法分离 Sn 十分有利。

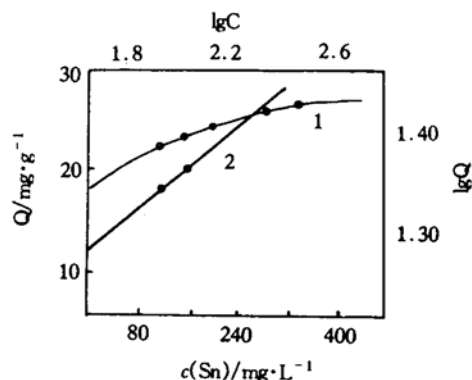


图4 等温吸附曲线

1—等温吸附曲线; 2— $\lg Q$ 与 $\lg C$ 关系曲线。

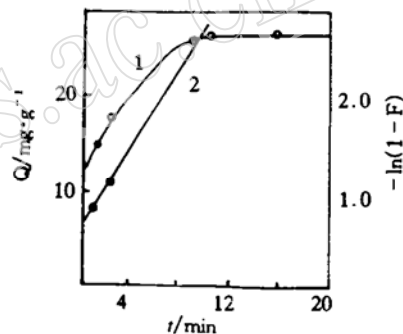


图5 吸附速率曲线

1—吸附量与振荡时间关系曲线;

2— $-\ln(1-F)$ 与振荡时间关系曲线。

2.5 色谱柱的穿透曲线

分别在 $\phi 3$ mm $\times$ 70 mm 微色谱柱和 $\phi 6$ mm $\times$ 50 mm 常规色谱柱上进行实验, 逐次加入 1 mL 1 g/L Sn 标准溶液, 定量收集流出液测定 Sn 含量, 绘制穿透曲线并求出柱参数 (表 1)。结果表明, 微色谱柱理论塔板高度小、柱效高、用少量洗脱液就能使 Sn 洗脱完全, 且无拖尾现象。相比之下微色谱柱是当前萃取色谱法中较为理想的分离手段。

从表 1 还可以看出, 对相同尺寸的微色谱柱树脂粒度略有差别, 理论塔板数显然不同, 粒度为 140~160 目的理论塔板数比 100~120 目的高 154。可见树脂粒度的选择是不容忽视的。

表 1 不同色谱柱性能的比较

柱参数	常规柱	微色谱柱	微色谱柱
	$\phi 6 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 60~80 目	$\phi 3 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 100~120 目	$\phi 3 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 140~160 目
理论塔板数	58	536	690
理论塔板高度/mm	0.86	0.13	0.10
总萃取容量/mg	45.1	15.26	15.28
穿透容量/mg	33.0	14.20	14.36
萃取容量(mg/g)	53.63	60.72	61.12

2.6 共存离子的影响

在选定的最佳分离条件下, 按实验方法测定了共存离子对 $10 \mu\text{g Sn}$ 的影响, 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 共存离子的允许量^① (mg) 为: $\text{Fe}^{*}(\text{III})$ 5, $\text{Ti}(\text{IV})$ 0.2, $\text{Mo}(\text{VI})$ 0.4, $\text{Zr}(\text{IV})$ 、 $\text{Sb}(\text{V})$ 0.04, $\text{V}(\text{V})$ 0.8, $\text{Ce}^{*}(\text{IV})$ 0.06, $\text{Nb}(\text{V})$ 0.03, 可见经分离后高价金属离子允许量较原法^[1]明显提高, 能满足于矿石中微量 Sn 测定。

3 样品分析

分别取含 0.2、0.4、0.6、0.8 和 $10 \mu\text{g Sn}$ 标准溶液上柱, 按实验方法操作并绘制工作曲线, 线性方程为 $A = 0.0653C + 0.0255$ ($r = 0.9999$)。

称取 0.1000~0.5000 g 矿样, 先在坩埚中用 $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$ 加热条件下分解除硅, 然后加 2~3 g Na_2O_2 置于 700°C 高温炉中熔融 10

min 后用热水提取, 浓 HCl 中和过滤于 50 mL 容量瓶中, 用 1 mol/L HCl 稀释至刻度, 摇匀, 按本法进行分离富集和测定。分析结果列于表 2。

表 2 样品分析结果 $w(\text{Sn}) / 10^{-6}$

样品	标准值	本法结果				RSD(%)
		分次测定值			$\bar{x}$	
钼精矿	140	138	139	136	137	0.98
		137	135	137		
GSD-2	29	27	28	29	28.5	6.56
		30	26	31		
GSD-8	9.8	9.7	9.5	9.8	9.6	1.54
		9.5	9.6	9.4		
14GRD-1	48	48	48	49	48.3	1.57
		49	47	48.5		

4 参考文献

- 王 鹏, 沈云兴, 赵锦端, 等. 邻氯苯基荧光酮吐温 20 分光光度法测定锡. 地质实验室. 1989, 5(1): 10.
- 陈同森, 胡勇. 锡-邻氯苯基荧光酮吐温 60 显色反应的研究及其应用. 冶金分析. 1988, 8(6): 18.
- 周志航, 岳献云. 硅胶-TBP 反相层析分离测定水系沉积物及岩矿中微量钼和锡. 分析试验室. 1992, 11(5): 26.
- 李焕然, 容庆新, 李俊兴. 硅胶-TBP 萃取层析连续分离与测定微量钼锡. 分析化学. 1990, 18(1): 53.
- 龚治湘, 宋金如. P_{350} 微孔快速色谱柱分离富集铈的性能研究. 高等学校化学学报. 1994, 15(8): 1128.

(收稿日期: 1995-07-31, 修回日期: 1996-01-11)

① 带* 者未做到最高量。

Study on Separation of Tin Using Decompressed Microchromatographic Column Packed with TBP Resin and Its Application

Gong Zhixiang, Song Jinru, Dai Qiuyun

(Department of Applied Chemistry, East China Geological College, Fuzhou, Jiangxi, 344000)

The optimum conditions and the performances of separation and preconcentration for tin by decompressed microchromatographic column (ϕ 3 mm $\times$ 70 mm) packed with tributyl phosphate (TBP) resin (120~140 mesh) are studied in this paper. The adsorbing capacity of the resin is 27 mg/g and the adsorption rate constant is 3.68×10^{-3} . Under decompression, tin is extracted on to the column in the medium of 1 mol/L HCl and eluted by 2 mL of 2 mol/L H₂SO₄ quantitatively. The chromogenic reaction of tin in the eluate with σ -C₁₀F₇ and Tween-20 is then used in spectrophotometric determination of tin. The method is simple, rapid and highly effective and has been applied to the determination of tin in ores.

Key words: tributyl phosphate(TBP), microchromatographic column, tin, separation and preconcentration, spectrophotometry

欢迎订阅《色谱》(1997年)

《色谱》(国际标准刊号 ISSN 1000-8713, 国内统一刊号 CN 21-1186/O6) 是中国化学会主办的、中科院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办的、科学出版社出版的专业性学术期刊, 1984 年创刊。报道我国色谱学科的最新科研成果, 反映国内外色谱学科前沿与进展, 介绍色谱基础理论和色谱技术及其在石油、煤炭、化工、能源、冶金、轻工、食品、制药、化学、生化、医疗、环保、防疫、公安、农业、商检等部门的应用情况。设有研究报告、研究简报、文献综述、知识介绍、讲座、实验新技术、经验交流、应用实例、来稿摘登、书评与书讯、国内学术活动简讯(包括会议征文及报道)等多种栏目。适于广大分析工作者及大专院校师生阅读, 也是图书、情报部门必备资料。

《色谱》是我国自然科学核心期刊, 已被英、美等国和国内十余种刊物检索系统收录, 从 1985 年起已年年入选国际权威文摘——美国《化学文摘》(CA) 千种表(即该年度摘引量最大的一千种期刊表)。

《色谱》为双月刊, 1997 年国内单价 7.50 元, 全年(含邮费) 45.00 元。邮发代号 8—43, 请在全国各地邮局订阅(有的省市地区邮局印发的期刊订购目录可能有遗漏, 不影响订阅), 订购时务必写明《色谱》及其代号 8—43。未在邮局订到者可直接向《色谱》编辑部补订, 个人补订享受七折优惠(全年 31.5 元)。补订办法: 请从邮局汇款至大连市中山路 161 号《色谱》编辑部(邮编 116012), 写明订户单位、详细地址、收刊人姓名、邮编及补订份数, 收到单位汇款后即寄收据。