

文章编号: 0254-5357(2016)01-0042-06

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.008

# 泡沫塑料吸附分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定 稀土矿石中的镓

董学林, 何海洋

(湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定稀土矿石中的镓,高含量的稀土元素会造成严重的质谱干扰。本文采用聚氨酯泡沫塑料在6 mol/L 盐酸介质中吸附样品溶液中的镓后,以0.5 mol/L 氯化铵水浴加热解脱30 min,镓的吸附-解脱效率超过99%,稀土元素等干扰物质基本不进入解脱液中,即在富集镓的同时实现了镓与基体元素的高效分离,降低了质谱干扰。本方法检出限低(0.022 μg/g),经土壤及水系沉积物标准物质验证,镓的测定值与标准值吻合(绝对偏差为0.38%~4.70%),实际稀土矿石样品的加标回收率为94.1%~100.6%,精密密度(RSD)低于4%(n=12),可应用于分析一般地质样品以及稀土矿石中的镓。

**关键词:** 稀土矿石; 镓; 泡沫塑料; 分离富集; 电感耦合等离子体质谱法

**中图分类号:** O614.371; O657.63

**文献标识码:** B

镓属稀散元素,在地壳中丰度很低,平均含量仅为15 μg/g<sup>[1]</sup>。近年来已有多种现代仪器分析技术应用于地质样品中镓的测定,但准确分析极低含量的镓仍存在一定的难度。应用火焰原子吸收光谱法(FAAS)以及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)分析地质样品中微量镓的主要问题是灵敏度不高,通常在分析前必须通过萃取等手段进行分离富集<sup>[2-7]</sup>;石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)虽然可以直接测定微量镓<sup>[8-9]</sup>,但测定痕量镓时仍有必要进行预富集<sup>[10-12]</sup>,并且需要使用基体改进剂以防止程序升温过程中镓的挥发损失<sup>[12-13]</sup>。应用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)可以直接测定痕量和超痕量镓<sup>[14-21]</sup>,分析一般样品中的镓时干扰相对较少,但是也需要注意 MnO<sup>+</sup>、<sup>138</sup>Ba<sup>2+</sup> 等带来的干扰问题。

有关稀土矿石中非稀土组分含量测定方法的报道主要集中在钙、铝等主量组分以及铈、钽、钷等伴生金属元素<sup>[22-25]</sup>,而其中稀散元素镓的分析方法报道甚少。稀土矿石相比于一般地质样品,基体成分更为复杂,采用ICP-MS分析稀土矿石中的镓时,除了Mn、Ba干扰外,高含量稀土会造成严重的质谱干扰,如<sup>138</sup>Ce<sup>2+</sup>干扰<sup>69</sup>Ga,<sup>142</sup>Ce<sup>2+</sup>、<sup>142</sup>Nd<sup>2+</sup>干扰<sup>71</sup>Ga,

若不进行分离很难准确分析镓的含量。

目前,富集镓并与共存元素分离最主要的方法是在强酸介质中以醚类、酮类、酯类、胺类、有机磷类等萃取剂萃取<sup>[1]</sup>,萃取分离效率较高,但是需要使用有机试剂,存在环境污染及健康风险。在酸性条件下,镓能以水合离子、配阴离子等形态稳定存在,已有研究证实采用聚氨酯泡沫塑料可以在酸性溶液中定量吸附镓<sup>[3,26-28]</sup>,如赵慧玲等<sup>[27]</sup>在盐酸介质中以泡沫塑料吸附镓后采用罗丹明B萃取光度法测定粉煤灰中的镓,但是该方法较为繁琐且灵敏度不高。本文利用泡沫塑料吸附分离富集与ICP-MS技术相结合,实现了稀土矿石中微量镓与高含量稀土元素等基体组分的有效分离,对稀土矿石中痕量镓的含量进行了准确分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国ThermoFisher公司),仪器工作条件为:射频功率1200 W,雾化气(Ar)流量0.86 L/min,载气流量1.2 L/min,冷却气流量1.5 L/min,采样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.8 mm,测量以跳峰3点/质量获取数

收稿日期: 2015-07-07; 修回日期: 2015-11-04; 接受日期: 2015-11-14

基金项目: 中国地质调查局地质实验测试技术研发示范与应用项目(12120113014300)

作者简介: 董学林, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: dongxlin109@126.com。

据,扫描次数30次,停留时间10 ms/通道。为减小测试过程中仪器漂移造成的测量误差,采用2 ng/mL的Rh作为内标,通过三通与样品溶液混合进入仪器与待测元素Ga同时测试。

恒温振荡器:使用时保持室温(25℃)振荡,转速130 r/min。

恒温水浴锅。

## 1.2 材料和主要试剂

聚氨酯泡沫塑料:市售,剪成约0.2 g小块,先用去离子水洗净,再用6 mol/L盐酸浸泡数小时后用去离子水洗净,低温烘干备用。

镓标准储备溶液:1000 μg/mL,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

镓标准工作溶液:用1000 μg/mL镓标准储备溶液逐级稀释,配制成浓度分别为5、50、100、350 ng/mL的镓标准工作溶液,介质为1%盐酸。同时配制空白溶液。

盐酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸、氯化铵:均为分析纯。

实验用水为二次去离子水。

## 1.3 样品采集、分解及分析测定方法

### 1.3.1 样品采集和分解

实验样品采集于湖北省竹山县庙垭钨-稀土矿和广水殷家沟重稀土矿区,共采集制备三件样品(编号分别为XS-01、XS-02、XS-03)。经岩矿鉴定,XS-01为黑云母-方解石碳酸盐型钨矿石;XS-02为正长岩-正长斑岩型钨稀土矿石;XS-03为重稀土含钇矿物。以化学分析法分析样品中稀土元素的含量分别为0.53%、1.61%、0.41%。

样品采用电热板半密封酸法分解。准确称取0.1~0.2 g样品(根据样品中Ga的含量确定称样量,精确至0.0001 g)于聚四氟乙烯坩埚中,加少量水润湿,加入2 mL高氯酸、5 mL氢氟酸、5 mL硝酸、0.5 mL硫酸,盖上坩埚盖,置于电热板上120℃低温消解4 h。揭去坩埚盖,电热板升温至260℃,加热至白烟冒尽。冷却后加入5 mL 6 mol/L盐酸,温热溶解盐类,溶液转至150 mL三角烧瓶中,补加6 mol/L盐酸至30 mL进行镓的吸附富集及测定实验。

### 1.3.2 ICP-MS分析方法

取25 mL含镓溶液于150 mL三角烧瓶中,加入约0.2 g处理后的泡塑,置于振荡器上振荡吸附。用ICP-MS测定吸附前后溶液中的镓含量,计算吸附率,考察吸附酸浓度、吸附时间以及共存组分对吸

附率的影响。将吸附镓后的泡塑挤干,置于已装有25 mL解脱液的比色管中,进行水浴解脱,考察解脱剂浓度、解脱时间对解脱效率的影响。解脱后的溶液加2滴浓盐酸酸化定容后用ICP-MS直接测定<sup>71</sup>Ga。条件优化实验以25 mL的80 ng/mL镓标准溶液进行。为了保证达到吸附平衡,初始振荡条件为室温振荡2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化

#### 2.1.1 吸附酸浓度

文献[5,27]认为镓在盐酸介质中形成HGaCl<sub>4</sub>,与泡沫塑料进行类似溶剂萃取吸附的行为而实现分离富集,而其吸附效率随盐酸介质浓度的增加而提升,在盐酸浓度为6~9 mol/L时吸附效率最高。本研究得到类似的结果,泡沫塑料对镓的吸附效率显著依赖于介质盐酸的酸度,只有当酸度足够时镓才能被泡塑定量吸附(图1a)。研究发现:当盐酸浓度低于1 mol/L时,镓几乎不能被泡沫塑料吸附。随着盐酸浓度的增大,吸附效率明显增强,当盐酸浓度为4 mol/L时镓的吸附率接近90%;当盐酸浓度为6~7 mol/L时,镓的吸附率超过99%,几乎被完全吸附。因此选用6 mol/L盐酸作为吸附介质。

#### 2.1.2 吸附时间

利用回旋振荡机在室温条件下进行镓的振荡吸附,振荡速度为130 r/min,考察了10~120 min振荡时间范围内镓的吸附率。结果表明,室温条件下镓在6 mol/L盐酸介质中能较快速被泡沫塑料吸附,振荡10 min吸附效率可达99%(图1b)。实验过程中为保证达到吸附平衡,选定振荡吸附时间为30 min。

#### 2.1.3 解脱液浓度及解脱时间

目前认为聚氨酯泡沫塑料吸附盐酸介质中的镓是利用其大量存在的氨基在酸性条件下加质子后,与镓配阴离子[GaCl]<sup>-</sup>发生离子交换缔合作用而使镓得到富集分离<sup>[27]</sup>。若使聚氨酯泡沫塑料的酰胺基去质子化,即可使功能基团的吸附性能受到破坏,从而使被吸附的镓被解脱至溶液中。通常采用弱碱性的氯化铵溶液解脱被泡沫塑料吸附的镓<sup>[27]</sup>。本文研究了以水和不同浓度氯化铵溶液作为解脱介质对解脱效率的影响,结果表明即使采用去离子水作为解脱介质,在水浴加热30 min条件下,被泡塑吸附的镓也能较好地解脱,解脱率可达95%以上;弱碱性条件下镓的解脱效率更高,当氯化铵浓度为0.5 mol/L时,镓的解脱率已超过99%(图1c)。考虑到

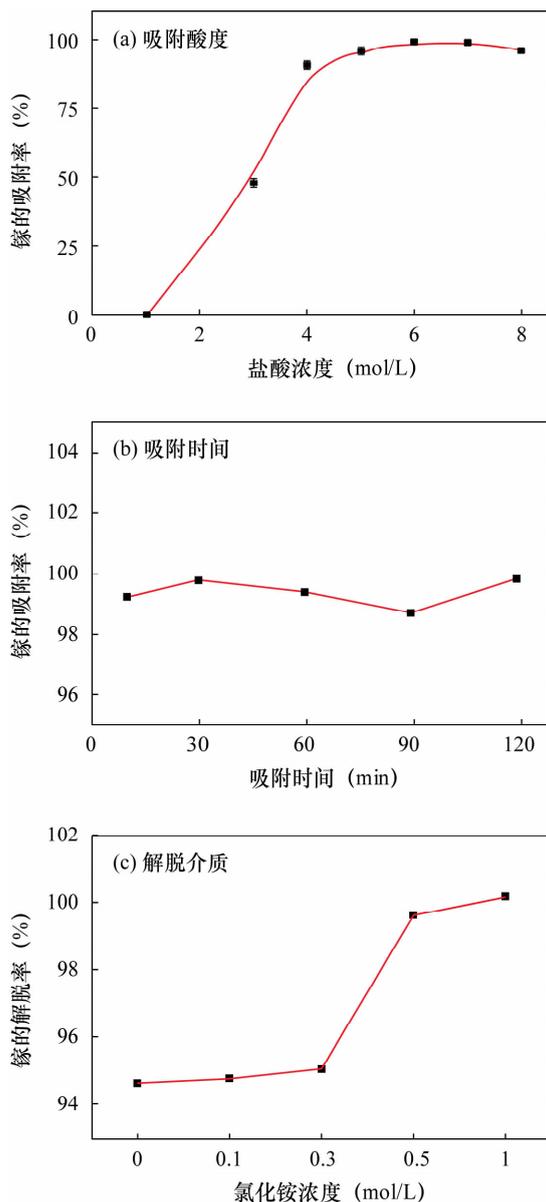


图1 镓的吸附-解吸条件的影响

Fig.1 Effect of adsorption and elution conditions for Ga

后续 ICP-MS 测量时盐分不宜过高,0.5 mol/L 氯化铵溶液较适合充当解吸介质。

随后分别以去离子水和 0.5 mol/L 氯化铵溶液为解吸液,考察了不同解吸时间对解吸效率的影响,结果表明水浴加热解吸速率较快,10 min 的解吸时间几乎就可达到平衡。为保证达到反应平衡,选择 30 min 作为解吸时间。

### 2.2 共存组分的干扰情况

本文研究的对象为稀土矿石,基体成分复杂,除常规造岩基体外还包含了高含量的铈和稀土元素等

成矿组分。实验考察了共存元素 (Ca、Fe、Al、K、Na、Mg、Mn、Ba、Cr、Cu、Zn、Li、Co 以及 Nb 和稀土元素) 对溶液中镓的泡沫塑料吸附-解吸效率的影响,实验结果总结于表 1。

在 25 mL 的 80 ng/mL 镓标准溶液中,400 μg/mL 的 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、MgO、Ba、8 μg/mL 的 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Nb 和 4 μg/mL 的 Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、Li、Mn 均未对镓的泡塑吸附-解吸效率以及 ICP-MS 测量产生明显的干扰影响,镓的回收率在 96.6%~108.5% 之间。通过测定解吸液和残留溶液中各干扰元素的含量发现,绝大部分基体元素均存在于残留溶液中,仅有部分 Fe 进入了解吸液中,证明采用该方法可以有效地使镓与绝大部分基体元素分离。尽管在 6 mol/L 盐酸介质中 Fe(III) 可以被泡沫塑料吸附<sup>[26,28]</sup>,但是根据镓的回收率数据,即使溶液中存在 40~400 μg/mL 的 Fe(III) 也并未影响镓的吸附以及 ICP-MS 测量,表明在该浓度下共存的 Fe 不会对镓的吸附测量造成干扰。

表 1 共存组分对镓的吸附-解吸的干扰影响(镓浓度为 80 ng/mL)

Table 1 Effect of coexistent components on adsorption rate of Ga (Ga concentration is 80 ng/mL)

干扰元素	干扰元素的浓度 (μg/mL)	镓的回收率 (%)	干扰元素的浓度 (μg/mL)	镓的回收率 (%)
CaO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、K <sub>2</sub> O、Na <sub>2</sub> O、MgO、Ba	40	104.9	400	108.5
Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Cr、Li、Mn	0.4	96.6	4	99.6
La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y	0.8	102.4	8	99.1
Nb	0.8	98.8	8	101.1

### 2.3 方法检出限和准确度

按样品分解步骤制备 12 份样品空白溶液进行测定,计算相应的标准偏差 (σ),以 3σ 计算得到方法检出限为 0.022 μg/g (按称样量 0.2 g 计算),与文献报道的地质样品中镓的 ICP-MS 分析方法相比,本文建立的分析方法不仅分离了干扰基体,并且降低了检出限。

为验证方法的准确性,按照本文建立的分析方法对 4 件土壤和 2 件水系沉积物国家标准物质中镓的含量进行了分析,每件样品平行分析 3 份,分析结果见表 2,镓的测定结果与标准值吻合,相对偏差的绝对值 < 5%。

表 2 土壤及水系沉积物标准物质中镓的测定结果

Table 2 Analytical results of Ga in soil and stream sediment reference materials

标准物质编号	镓含量( $\mu\text{g/g}$ )					相对偏差 (%)
	标准值	分次测量值( $n=3$ )			平均值	
GBW07401(土壤)	19.3	18.56	18.57	18.05	18.39	-4.70
GBW07402(土壤)	12	11.76	11.94	11.95	11.88	-1.00
GBW07403(土壤)	13.7	13.89	13.92	14.00	13.94	1.72
GBW07408(土壤)	14.8	15.43	14.85	15.09	15.12	2.16
GBW07309(水系沉积物)	14	13.75	14.22	13.88	13.95	-0.38
GBW07311(水系沉积物)	18.5	18.71	18.01	17.78	18.17	-1.81

表 3 稀土矿石实际样品分析结果和加标回收率

Table 3 Analytical results of Ga in actual rare earth ore samples and spiked recoveries of the method

实际样品 编号	实际样品分析结果( $n=12$ )					RSD (%)	加标回收率( $n=3$ )					
	镓测定值( $\mu\text{g/g}$ )				镓测定平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		镓加标量 ( $\mu\text{g/g}$ )	镓测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )		镓测定平均值 ( $\mu\text{g/g}$ )		回收率 (%)
xs-01	5.69	5.28	5.16	5.60	5.23	3.9	5	10.10	9.90	9.81	9.94	94.1
	5.04	5.06	5.18	5.20								
	5.14	5.16	5.15	5.14								
xs-02	17.54	17.67	17.39	17.57	17.32	2.9	20	36.05	36.96	36.79	36.60	96.4
	17.61	16.62	17.84	18.07								
	17.03	17.33	16.52	16.66								
xs-03	41.87	42.28	44.70	42.89	42.48	2.2	40	82.84	82.61	82.74	82.73	100.6
	43.07	42.11	41.34	42.22								
	41.70	41.80	42.12	43.68								

### 3 结论

将聚氨酯泡沫塑料吸附分离富集技术与 ICP-MS 技术有效结合,可以实现稀土矿石中痕量镓的准确测定。采用聚氨酯泡沫塑料在 6 mol/L 盐酸溶液中可快速、定量地吸附镓离子,被吸附的镓被水或弱碱性溶液有效地洗脱,因此吸附完成后不能用水清洗泡沫塑料。在 0.5 mol/L 氯化铵溶液中水浴加热泡沫塑料 30 min,被吸附的镓的解脱效率超过了 99%。可见,本方法对镓的吸附-解脱效率很高,样品溶液中的镓几乎完全进入解脱液中,因此标准系列不需要与样品一同预处理。泡沫塑料在吸附富集镓的同时,可以分离绝大部分基体元素,高含量的稀土几乎没有被引入解脱液中,降低了 ICP-MS 测定过程中的质谱干扰。以上诸多因素使得本方法的检出限低,准确度和精密度高,可应用于测定一般地质样品以及稀土矿石中的镓。

### 4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会编著. 岩石矿物分析(第四版第三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:490.  
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis.

### 2.4 实际样品分析

采用建立的方法对采集的 3 件不同类型稀土矿石样品进行了分析,每件样品平行分析 12 份,分析结果的相对标准偏差(RSD)均低于 4%(见表 3),表明该方法的精密度良好。

为验证实际样品分析结果的准确性,对 3 件稀土矿石样品进行了加标回收实验,回收率为 94.1%~100.6%(见表 3),结果令人满意。

- Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition; Vol. III) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:490.
- [2] 余煜棉,李少明,庄小红. 萃取反萃取原子吸收光谱法测定地质物料中的金、银、镓、铟、铊和碲[J]. 黄金, 1991,12(5):46-51.  
Yu Y M, Li S M, Zhuang X H. Determination of Gold, Silver, Gallium, Indium, Thallium and Tellurium in Sample Digest of Geological Materials by Atomic Absorption Spectroscopy after Solvent Extraction-Anti-Extraction[J]. Gold, 1991,12(5):46-51.
- [3] 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镓[J]. 分析实验室, 2000, 19(5):15-17.  
Li F H, Chen X Q, Jia L Y, et al. Determination of Microamounts of Gallium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy after Extraction with 2-Ethyl Hexanal[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2000, 19(5): 15-17.
- [4] 徐洛,章勇,张玮,等. 火焰原子吸收法测定铅锌矿中微量镓[J]. 分析实验室, 2002, 21(1):24-26.  
Xu L, Zhang Y, Zhang W, et al. Determination of Trace Gallium in Lead and Zinc Ore by AAS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(1):24-26.
- [5] Anthemidis A. Gallium Trace On-line Preconcentration/ Separation and Determination Using a Polyurethane Foam

- Mini-column and Flame Atomic Absorption Spectrometry. Application in Aluminum Alloys, Natural Waters and Urine[J]. *Talanta*, 2003, 60(5): 929-936.
- [6] 倪文山, 张萍, 姚明星, 等. 萃取富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石中镓[J]. *冶金分析*, 2010, 30(4): 14-17.
- Ni W S, Zhang P, Yao M X, et al. Determination of Gallium in Ore by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Preconcentration through Extraction[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(4): 14-17.
- [7] 班俊生, 任俊涛. 地质样品中痕量镓的磷酸三丁酯纤维棉富集及其在电感耦合等离子体原子发射光谱法测定中的应用[J]. *冶金分析*, 2013, 33(8): 68-71.
- Ban J S, Ren J T. Enrichment of Trace Gallium in Geological Sample by Tributyl Phosphate Cellulose and Its Application in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(8): 68-71.
- [8] 鲍长利, 程信良, 郭旭明. 涂铂石墨管石墨炉原子吸收法测定地质样品中微量镓、铟和铊[J]. *长春地质学院学报*, 1995, 25(2): 232-237.
- Bao C L, Cheng X L, Guo X M. Determination of Gallium Indium and Thallium in Geological Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Mo-coated Graphite Tube[J]. *Journal of Changchun University of Earth Sciences*, 1995, 25(2): 232-237.
- [9] Langdegard M, Wibetoe G. Determination of Gallium in Soil by Slurry Sampling GFAAS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 373: 820-826.
- [10] 李宏亮, 张加玲. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量镓[J]. *理化检验(化学分册)*, 2009, 45(11): 1254-1256.
- Li H L, Zhang J L. GFAAS Determination of Trace Amount of Gallium with Cloud Point Extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2009, 45(11): 1254-1256.
- [11] Shida J, Matsuzaki S. Determination of Trace Gallium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on a Membrane Filter with a Finely Pulverized Anion-exchange Resin[J]. *Analytical Sciences*, 1997, 13: 41-45.
- [12] Ma D, Okamoto Y, Kumamaru T, et al. Determination of Gallium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Combined Use of a Tungsten-coated L'vov Platform Tube and a Chemical Modification Technique[J]. *Analytical Chimica Acta*, 1999(390): 201-206.
- [13] Gilmutdinov A K, Zakharov Y A, Ivanov V P, et al. Shadow Spectral Fitting: A Method of Investigating Electrothermal Atomization. Part 2. Dynamics of Formation and Structure of the Absorption Layer of Aluminium, Indium and Gallium Molecules[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992(7): 675-683.
- [14] 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镓铟铊[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(1): 21-27.
- Zhang Q, Liu Y X, Wu J L. Simultaneous Determination of Gallium, Indium and Thallium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(1): 21-27.
- [15] 李国榕, 王亚平, 孙元方, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀散元素铬镓铟铊[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 255-258.
- Li G R, Wang Y P, Sun Y F, et al. Determination of Cr, Ga, In, Te and Tl in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(3): 255-258.
- [16] 胡圣虹, 陈爱芳, 林守麟, 等. 地质样品中40个微量、痕量、超痕量元素的ICP-MS分析研究[J]. *地球科学—中国地质大学学报*, 2000, 25(2): 186-190.
- Hu S H, Chen A F, Lin S L, et al. ICP-MS Analytical Research into 40 Trace and Ultra-trace Elements in Geological Samples[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2000, 25(2): 186-190.
- [17] 章新泉, 易永, 姜玉梅, 等. 电感耦合等离子体质谱测定地质样品中多种元素[J]. *分析试验室*, 2005, 24(8): 58-61.
- Zhang X Q, Yi Y, Jiang Y M, et al. Determination of Multielements in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2005, 24(8): 58-61.
- [18] Chandrajith R, Dissanayake C B, Tobschall H J. The Abundances of Rarer Trace Elements in Paddy (Rice) Soils of Sri Lanka[J]. *Chemosphere*, 2005, 58(10): 1415-1420.
- [19] Balaram V, Gnaneshwar R T. Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2004, 24(6): 206-212.
- [20] 高贺凤, 王超, 张立纲. 电感耦合等离子体质谱法精确测定地质样品中的微量元素镓[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(5): 709-714.
- Gao H F, Wang C, Zhang L G. Accurate Determination of Trace Gallium in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 709-714.
- [21] Garbe-Schönberg C D. Simultaneous Determination of Thirty-seven Trace Elements in Twenty-eight International Rock Standards by ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 1993, 17(1): 81-97.
- [22] 高会艳. ICP-MS和ICP-AES测定地球化学勘查样品及稀土矿石中铌钽方法体系的建立[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(3): 312-320.
- Gao H Y. Determination Systems of Nb and Ta in Geochemical Samples and Rare Earth Ores by ICP-MS and ICP-AES[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33

- (3):312-320.
- [23] 刘晓杰,李玉梅,刘丽静. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中的三氧化二铝[J]. 岩矿测试, 2013,32(3):436-440.  
Liu X J, Li Y M, Liu L J. Determination of Aluminum Oxide in Rare Earth Ore by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3):436-440.
- [24] 白乌云,赛音,李胜. 离子交换分离5'-硝基水杨基荧光酮 CTM AB 分光光度法测定稀土矿中的微量钆[J]. 稀土, 2003,24(3):56-58.  
Bai W Y, Sai Y, Li S. Spectrophotometric Determination of Microamount of Thorium in Sample Rare Earth Ores with 5'-Nitrosalicylfluorone by Ion-exchange Separation [J]. Chinese Rare Earths, 2003, 24(3):56-58.
- [25] 程明焱,刘和连,吴伟明,等. 稀土分析检测方法标准述评[J]. 有色金属科学与工程, 2012,3(4):108-114.  
Cheng M Y, Liu H L, Wu W M, et al. Review on the Standards for Rare Earth Analysis and Testing Methods [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(4):108-114.
- [26] Gesser H D, Bock E, Baldwin W G, et al. Open-cell Polyurethane Foam Sponge as a 'Solvent Extractor' for Gallium and Iron[J]. Separation Science, 1976, 11(4):317-327.
- [27] 赵慧玲,刘建. 泡塑吸附分离萃取光度法测定粉煤灰中的镓[J]. 岩矿测试, 2010,29(4):465-468.  
Zhao H L, Liu J. Determination of Gallium in Coal Ash Samples by Photometry after Separation and Pre-concentration with Polyurethane Foam Adsorption-Solvent Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4):465-468.
- [28] 武新宇. 酸性介质中镓的吸附和萃取性质及回收工艺研究[D]. 西安:长安大学, 2014.  
Wu X Y. Study on Properties and Recovery Processes of Gallium of Adsorption and Extraction in the Acidic Medium[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.

## Determination of Gallium in Rare Earth Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Polyurethane Foam Pre-concentration/Separation

DONG Xue-lin, HE Hai-yang

(Geological Experimental Testing Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China)

**Abstract:** Gallium in rare earth ore is commonly determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), but high content of rare earth will result in significant mass spectrum interferences. In this study, Ga in sample solution was absorbed by polyurethane foam in 6 mol/L HCl. Gallium adsorbed on the foam could be quantitatively eluted with 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl solution in a heating water bath for 30min. The adsorption-eluted efficiency is higher than 99%. Most of the matrix elements could be separated from Ga by polyurethane foam so the mass spectrum interferences were reduced effectively. The detection limit was 0.022 μg/g. The accuracy of the developed method was evaluated by analyzing Ga in soil and stream sediment standard reference materials. The proposed method was successfully applied to gallium determination in geological samples and rare earth ores. The recoveries are 94.1% - 100.6% and the precision is 2.2% - 4% (RSD, n = 12).

**Key words:** rare earth ore; gallium; polyurethane foam; separation and preconcentration; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

本文引用格式: 董学林, 何海洋. 泡沫塑料吸附分离富集-电感耦合等离子体质谱法测定稀土矿石中的镓[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1):42-47.

DONG Xue-lin, HE Hai-yang. Determination of Gallium in Rare Earth Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Polyurethane Foam Pre-concentration/Separation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1):42-47. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.06.010.