

叶陆芳, 宋小华, 余代顺, 等. 固相萃取掺氧空气 – 乙炔火焰原子吸收光谱法测定水和植物样品中的痕量镓[J]. 岩矿测试, 2020, 39(2) : 243 – 250.

YE Lu – fang, SONG Xiao – hua, YU Dai – shun, et al. Determination of Trace Ga in Water and Plant Samples by O<sub>2</sub> – doped Air – Acetylene FAAS with Solid Phase Extraction Preconcentration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(2) : 243 – 250.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201905280073】

# 固相萃取掺氧空气 – 乙炔火焰原子吸收光谱法测定水和植物样品中的痕量镓

叶陆芳, 宋小华, 余代顺, 杨小慢, 谢文根, 吴少尉\*  
(湖北民族大学化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

**摘要:** 目前研究萃取分离富集镓大多偏向在强酸性体系中, 一定程度上给操作带来安全风险, 另需耐酸器皿设备, 易污染, 空白背景值高。本文开发了一种在弱酸性条件下萃取分离富集痕量镓的方法。以大孔吸附树脂为载体, 十六烷基三甲基溴化铵调节其表面极性, 热固化负载 2 – 乙基己基磷酸(2 – 乙基己基) 酯, 制备了镓的萃取树脂。动态考察了固相萃取镓的吸附容量, 优化选择固相萃取分离富集条件, 实验表明萃取条件温和, 分离富集痕量镓效果理想。当溶液酸度为 pH 2.5 时, Ga(Ⅲ) 达到最大的回收率 99%, 并确定了掺氧空气乙炔火焰原子吸收光谱法(FAAS) 测定镓的最佳参数, 提升了常规空气乙炔 FAAS 测定镓的灵敏度。方法检出限(3σ) 为 2.6ng/mL, 相对标准偏差(RSD, n = 7) 为 2.87%, 加标回收率在 95.7% ~ 102.0% 之间, 理论富集倍数为 40。本方法已应用于自来水、中药材和水培蔬菜样品中痕量镓的测定, 简便、快速、可靠。

**关键词:** 水; 植物; 镓; 固相萃取; 掺氧空气乙炔火焰; 原子吸收光谱法

**要点:**

- (1) 制备价廉的固相萃取介质。
- (2) 在弱酸性体系中对痕量 Ga 进行固相萃取分离预富集前处理。
- (3) 优化了固相萃取 O<sub>2</sub> – 空气 – 乙炔 FAAS 测定镓的方法, 拓宽了 FAAS 使用范围。

**中图分类号:** O657.31      **文献标识码:** B

镓及其化合物在冶金电子、航空航天、能源、通信、生物医药等领域有着广泛的应用。镓在地壳中的平均含量为 18μg/g<sup>[1]</sup>, 而在生物圈植物和水体中含量更低, 除了富镓植物外, 一般植物中的镓含量在几十个 ng/g 到几百个 ng/g, 自然水体中镓含量低于 5ng/L。镓的广泛使用可以导致地下水含量提升到几十个 μg/L<sup>[2]</sup>。一些镓化合物具有抗菌消炎和抑制人类肿瘤免疫活性<sup>[3]</sup>, 人体内的微量镓可能来源于饮水、食物等。这些源头中痕量镓的准确测定为环境监测评价、生物体内镓的生理生化作用机理研究提供了有力技术支持。简便、快速、准确测定水、

植物样品中的痕量 Ga 是分析测试工作要解决的重要内容。

常用的镓检测方法, 已有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES) 用于测定高纯金属<sup>[4]</sup>、地质样品<sup>[5 – 6]</sup> 中的镓; 光度比色法测定地质赤泥样品中的镓<sup>[7 – 9]</sup>; 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS) 测定土壤中的镓<sup>[10 – 12]</sup>。电感耦合等离子体质谱法<sup>[13]</sup> (ICP – MS) 具有多元素同时检测能力, 已报道应用 ICP – MS 测定了燃料煤炭<sup>[14]</sup>、环境样品中<sup>[15]</sup> 镓、铟、锗三元素, 同时测定食品中镓、锗、铜、锌等 31 种元素<sup>[16]</sup>, 测定地质样品中微量镓<sup>[17 – 18]</sup> 以及人尿中镓

收稿日期: 2019 – 05 – 28; 修回日期: 2019 – 09 – 11; 接受日期: 2019 – 12 – 16  
基金项目: 国家自然科学基金项目(21565013); 大学生创新创业训练项目  
作者简介: 叶陆芳, 在读本科生, 从事痕量分析及样品前处理技术研究。E – mail: 2530335171@qq.com。  
通信作者: 吴少尉, 博士, 教授, 从事原子光谱/质谱联用分析技术研究。E – mail: 2361130534@qq.com。

抗癌药物等<sup>[19]</sup>。比色法需要控制合适的酸碱度待络合显色稳定后再测定,抗干扰较差,操作繁琐。镓虽然熔点较低,沸点却很高,石墨炉 AAS 可以测定镓含量在几十个 ng/mL 以上的样品,但均需要另外加入基体改进剂改善原子化效率<sup>[11]</sup>,不致于施加太高的原子化温度,否则会大大缩短石墨管的使用寿命。若以常规空气-乙炔火焰原子吸收光谱法(air-acetylene FAAS)直接测定<sup>[20]</sup>,特征灵敏度仅为 2.3 μg/mL (1% 吸收),Wu 等<sup>[21]</sup>采用镓元素双线吸收法测量了掺氧空气乙炔新型高温火焰的温度并研究其原子吸收光谱分析性能,测定镓的特征灵敏度达 0.3 μg/mL (1% 吸收),但仍然较难直接进行痕量检测。

采用适当的分离富集技术来提高分析方法的灵敏度和选择性是有效措施。前人研究了液相萃取<sup>[22-23]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[24-30]</sup>等样品前处理技术,分离除去大量铝、钙、镁等基体成分,同时使痕量镓得以富集。但萃取分离富集镓大多偏向在强酸性体系<sup>[22-27]</sup>中,如 Amin 等<sup>[26]</sup>使用 2 mol/L 硝酸,并在分离体系<sup>[23-24]</sup>中使用了浓度高达 5~6 mol/L 的盐酸,在一定程度给操作带来安全风险,还需耐酸实验器皿,易污染,空白背景值高。故开发弱酸性条件下萃取分离富集、快速检测痕量镓联用分析体系将给应用带来极大的便利。

本文实验选择 AB8 大孔吸附树脂作模板载体,十六烷基三甲基溴化铵调节其表面极性,热固化负载 2-乙基己基磷酸(2-乙基己基)酯,制备镓的萃取树脂,应用该树脂对水体和植物样品中的痕量镓进行固相萃取分离预富集。通过优化选择固相萃取分离富集条件,设定掺氧空气乙炔 FAAS 最佳测定参数,建立了痕量镓的分离富集与简便快速的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

WFX-210 型原子吸收光谱仪(北京北分瑞利分析仪器有限公司)。仪器工作参数为:Ga 分析线 287.4 nm,光谱带宽 0.2 nm,时间积分测量 2.0 s,灯电流 3.0 mA,观测高度 3 mm,乙炔流量 6.0 L/min,氧气流量 3.5 L/min,空气流量 6.5 L/min。

HL-2 型旋转蠕动恒流泵(自制 PTFE 微柱, 20 mm × 2.0 mm i. d.)。恒流泵上柱流速 1.0 mL/min,洗脱流速 0.40 mL/min。内径 1.0 mm 的 PTFE 连接管。PHSJ-3F 酸度计。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

Ga(Ⅲ)标准储备溶液(1000 μg/mL):准确称取 0.1344 g 优级纯三氧化二镓于烧杯中,加入 3 mL 50% 的盐酸,于水浴上加热溶解,以 5% 盐酸转移定容于 100.0 mL 容量瓶中,摇匀。

Ga(Ⅲ)标准工作液(1.0 μg/mL):吸取镓的标准储备液用 1% 盐酸逐级稀释制备。

2-乙基己基磷酸(2-乙基己基)酯(AR)、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯)、盐酸为优级纯,超纯水(Milli Q)。常规方法配制 10 g/L 或 1 g/L 干扰离子溶液;实验前先在 10% 的硝酸中浸泡玻璃器皿至少 24 h,再分别用自来水和超纯水冲洗干净备用。

### 1.3 实验样品

澄清透明无异味的自来水样(恩施市一水厂)在实验室直接接取;黑色何首乌粉样(购自当地中药店);本地超市购买的落花生,用 200 μg/mL (以 Ga 计)的硝酸镓溶液培养花生芽,待长至 8~10 cm 白色芽苗后,晒干研磨成粹粉待测。

### 1.4 萃取树脂及微柱制备

大孔吸附树脂 XDA-1B、LSA-10、HZ818、AB-8、D4006 均有着较大的孔径和比表面积,其中 HZ818、D4006 体现非极性,而 XDA-1B、LSA-10、AB-8 表现为弱极性。实验选用 5 种 60 目大孔吸附树脂作模板直接负载萃取剂 2-乙基己基磷酸(2-乙基己基)酯,XDA-1B 和 AB-8 两者的负载量相当且均高于 HZ818、D4006、LSA-10 树脂。鉴于 AB-8 的成本更加便宜,选择 AB-8 树脂作模板载体,其表面呈疏水弱极性,为了提高电负性萃取剂 P<sub>507</sub>的负载量,选用既有合适疏水基团又带有明显阳离子基团的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)来协同树脂负载萃取剂。称取 3.0 g 已预处理<sup>[31]</sup>的大孔树脂 AB-8 于烧杯中,加入 15 mL 0.5% (m/V) CTAB-乙醇溶液,在摇床中振荡 8 h 过滤,将树脂转移于瓷盘中,85℃ 下将改良树脂烘干 3 h。取出冷至室温后转移至 100 mL 锥形瓶中,加 15 mL 50% (m/V) 的 2-乙基己基磷酸(2-乙基己基)酯-石油醚溶液,摇床中振荡吸附负载 18 h,过滤转移干净瓷盘中,85℃ 加热烘干 6 h 固化制备萃取树脂。准确称取两份 50 mg 萃取树脂,分别装入两个 PTFE 微柱中,在柱两端填充少许纤维棉,两端螺帽接口旋紧后,将两个微柱平行接入一台旋转蠕动恒流泵上待用。

### 1.5 分离富集步骤

先用少许超纯水冲洗微柱,再用 1.0 mL pH 2.5

的盐酸-甘氨酸缓冲液调节萃取树脂。将酸度已调节到 pH 2.5 的 40.0mL 样品溶液均分两份,在设定流速下,分别让恒流泵以顺逆时针两方向同步泵入溶液,吸入两个平行柱中进行分离富集,富集完成后,用两份 0.50mL 1.5mol/L 盐酸洗脱富集的镓,合并收集洗脱液并用掺氧空气乙炔 FAAS 检测其中镓的含量。

1.6 实际样品处理和测定

直接在实验室接取自来水 220mL (pH 7.86), 加入 25mL 盐酸-甘氨酸缓冲溶液,调节 pH 2.5 并定容到 250.0mL。分取 40.0 mL 水样依照 1.5 节分离富集步骤处理后,掺氧空气乙炔 FAAS 测定自来水中的镓含量。

准确称取三份 0.8000~1.0000g 干何首乌生物粉平行样于 50mL 瓷坩埚中,在可调电炉上加热炭化,当不冒烟后移入马弗炉内,升温至 550℃,灰化约 3h,冷却后取出,见所有坩底呈灰白色,分别加入 5mL 10% 硝酸超声分散溶解灰分。用盐酸-甘氨酸缓冲液调节 pH,转移并定容到 50.0mL 容量瓶中 (pH 2.5),摇匀静置。分取 40.0mL 样品溶液依照 1.5 节分离富集步骤处理后,测定何首乌中的镓含量。

准确平行称取三份 0.1000~0.2000g 水培花生

芽干粉样于 50mL 瓷坩埚中,在可调电炉上加热炭化,当不冒烟后移入马弗炉内,升温至 550℃,灰化约 1h,冷却后取出,见所有坩底无炭粒呈白色,分别加入 5mL 10% 硝酸超声分散溶解灰分。用盐酸-甘氨酸缓冲液调节 pH,分别转移定容到 100.0mL 容量瓶中 (pH 2.5),摇匀静置。分取 40.0mL 样品溶液依照 1.5 节分离富集步骤处理后,测定花生芽粉中的镓含量。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件的选择

2.1.1 pH 的影响

待分离富集溶液的酸碱度 (pH) 是影响萃取效率的一个关键因素,决定着萃取率的高低。按 1.5 节步骤操作,保持上柱流速 0.5mL/min,洗脱流速 0.2mL/min 时,实验研究了 pH 值对 Ga(Ⅲ) 在固相萃取柱上回收率的影响。从图 1a 看出,当 pH 值从 1 到 2.5 时,Ga(Ⅲ) 的保留逐渐增加;在 pH 2.5 时几乎达到全部回收 (回收率最大,达到 99%);pH>3 后,回收率又开始下降,这可能在 pH 2.5 时萃取树脂更易络合 Ga(Ⅲ)。本实验选择溶液 pH 2.5 作为萃取富集 Ga(Ⅲ) 的酸度条件。

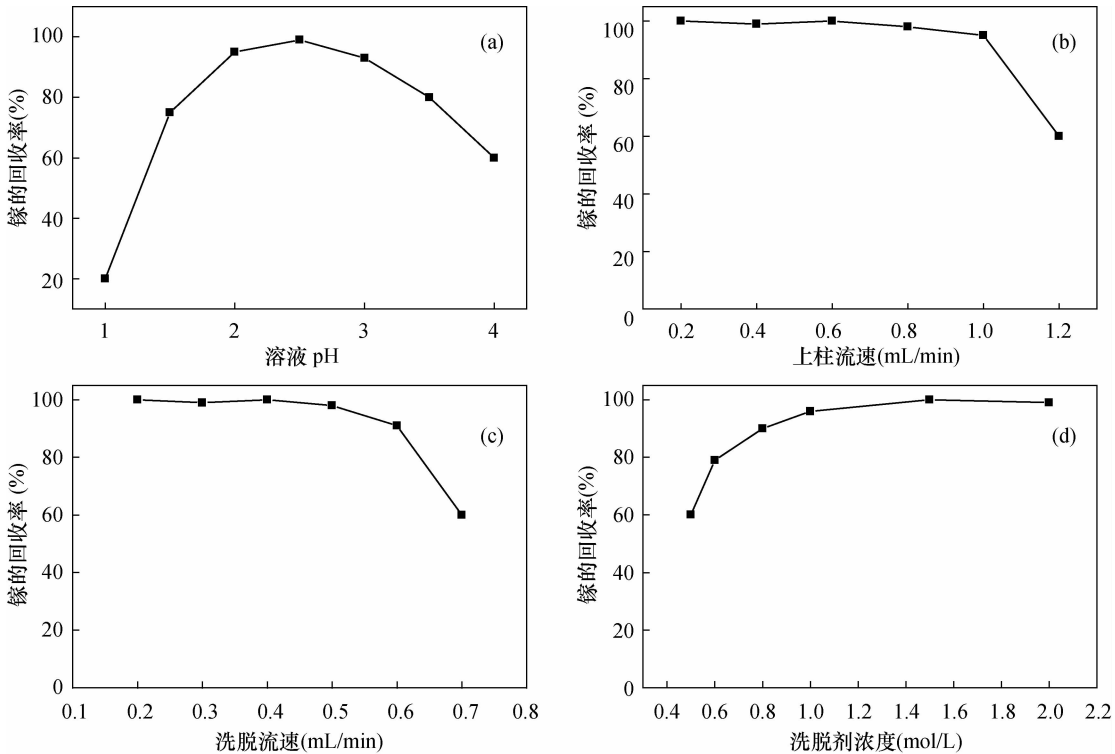


图1 镓固相萃取条件的选择

Fig. 1 Choice of solid phase extraction conditions for Ga

### 2.1.2 上柱流速的影响

溶液的上柱流速影响待测物在萃取树脂上的吸附动力学行为。配制浓度为 50.0ng/mL 的 Ga(Ⅲ) 溶液(pH 2.5),保持恒定洗脱流速 0.2mL/min,研究上柱流速对 Ga(Ⅲ)吸附行为的影响。结果如图 1b 所示,当上柱流速从 0.2mL/min 逐渐增加到 1.0 mL/min 时,Ga(Ⅲ)的总回收率基本不受影响,超过 95% 以上,上柱流速大于 1.0mL/min 时,回收率开始下降。本实验选择上柱流速为 1.0mL/min。

### 2.1.3 洗脱流速的影响

洗脱剂的流速对待测物回收率也有影响,洗脱流速太快,待测物不能完全被洗脱下来,从而影响回收率。配制浓度为 50.0ng/mL 的 Ga(Ⅲ)样品溶液(pH 2.5),保持上柱流速为 1.0mL/min 时,用 1.0 mL 1.5mol/L 盐酸考察洗脱流速对 Ga(Ⅲ)洗脱效果的影响。结果如图 1c 所示,当洗脱流速低于 0.5 mL/min 时,Ga(Ⅲ)的回收率都高于 95%;洗脱流速大于 0.5mL/min 时,回收率明显下降。本实验选择 0.5mL/min 的洗脱流速。

### 2.1.4 洗脱剂体积的影响

为了考察洗脱剂体积对 Ga(Ⅲ)回收率的影响,实验配制 pH 值为 2.5,浓度为 50.0ng/mL 的 Ga(Ⅲ)样品溶液,上柱流速为 1.0mL/min,上柱体积为 20.0mL 时。保持洗脱流速为 0.5mL/min,考察不同体积的 1.5mol/L 盐酸洗脱剂对所保留的 Ga(Ⅲ)的洗脱效果。结果表明,洗脱剂体积在 0.2 ~ 0.7mL 范围内时,都能够定量回收 Ga(Ⅲ),回收率超过 95%。综合考虑到富集倍数和 FAAS 检测进样体积分量的要求,选择洗脱剂体积为 0.5mL。

### 2.1.5 洗脱剂浓度的影响

为了考察洗脱剂浓度对 Ga(Ⅲ)回收率的影响,配制浓度为 50.0ng/mL 的 Ga(Ⅲ)样品溶液(pH 2.5),维持上柱流速 1.0mL/min,洗脱流速 0.5mL/min,固定洗脱剂体积 1.0mL。考察不同浓度的盐酸对所保留的 Ga(Ⅲ)洗脱效果。结果如图 1d 所示,盐酸浓度在 1.0 ~ 2.0mol/L 范围内时,Ga(Ⅲ)的回收率在 95% 以上。本实验选择洗脱剂浓度为 1.5mol/L。

### 2.1.6 干扰离子的影响

为了考察常见共存离子对 Ga(Ⅲ)分离富集及其测定的影响,在浓度为 50ng/mL 的 Ga(Ⅲ)的溶液中,分别加入不同浓度的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等离子。在最佳的实验条件下,考察它们对 Ga(Ⅲ)信号强度的影

响。当待测元素的信号测定误差小于  $\pm 5\%$  时,认为所加入的干扰离子对待测物的分离及测定无影响,实验结果表明以下共存离子的浓度量无干扰: $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{K}^{+}$  (3.0mg/mL);  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  (2.0mg/mL);  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  (1.0mg/mL);  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  (0.5 mg/mL)。

### 2.1.7 萃取柱的稳定性及其吸附容量

在每次分离富集完成后,依次用稀酸、纯水、pH 2.5 的缓冲溶液清洗平衡萃取柱,接着进行再次分离富集。实验结果表明,当萃取柱重复使用次数超过 60 次时,对 Ga(Ⅲ)的回收率仍然可达 90% 以上。在选定的最佳分离富集条件下,将浓度为 20 $\mu\text{g}$ /mL 的 Ga(Ⅲ)溶液连续通过微柱,每 1mL 流出液收集为一个溜分,以掺氧空气乙炔 FAAS 测定每一个溜分中 Ga(Ⅲ)的浓度,以流出液溜分中 Ga(Ⅲ)的浓度超过 1.0 $\mu\text{g}$ /mL 时作为始漏点(即上柱试液浓度的 5%),评估萃取柱对 Ga(Ⅲ)的动态吸附容量为 29.1mg/g。

## 2.2 掺氧空气乙炔 FAAS 测定参数选择

### 2.2.1 氧气、乙炔流量

镓的吸收信号与  $\text{O}_2$ 、乙炔流量及其含量比有很大的关系。增大  $\text{O}_2$  流量可以提高火焰的温度,有利于镓原子化。但是  $\text{O}_2$  流量过大,火焰的还原性气氛减弱,会使镓的信号有所降低,另外燃烧速度不宜过快,以防回火。在空气流量为 6.5L/min 条件下,始终保持火焰微富燃,改变  $\text{O}_2$  和乙炔流量进行优化实验选择,当  $\text{O}_2$  流量为 3.5L/min,乙炔流量为 6.0L/min 时灵敏度最高。此时预混合气中  $\text{O}_2$  总含量为 30%, $\text{O}_2$  与乙炔气量比约为 1 : 1.25。

### 2.2.2 火焰观测高度

固定空气流量为 6.5L/min,  $\text{O}_2$  流量为 3.5 L/min,乙炔流量为 6.0L/min,试验了火焰观测高度对 5 $\mu\text{g}$ /mL Ga 吸光度的影响。结果表明观测高度为 3mm 时吸光度最大为 0.096,故选定最佳观测高度为 3mm。

## 2.3 分析性能

试样溶液与 Ga(Ⅲ)浓度分别为 0.00、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0ng/mL 的标准系列溶液萃取富集后,用标准曲线法校准。在选择的最优实验条件下,对本方法的分析性能进行了评价。拟合曲线方程为  $A = 0.0008\rho + 0.0003$ ,相关系数  $r = 0.999$ 。以 1.5mol/L 的盐酸做空白溶液(内含 0.1% KCl 消电离剂),依据 IUPAC 定义,测定 Ga 的检出限( $3\sigma$ )为 2.6ng/mL,相对标准偏差(RSD)为 2.87%

( $\rho = 25.0 \text{ ng/mL}$ ,  $n = 7$ ), 理论富集倍数为 40 倍。将本方法与文献所报道的关于固相萃取 (SPE) 分离测定镓的分析性能对比, 从表 1 中的数据来看, 得到了较低的检出限, 这与后续采用掺氧空气乙炔火焰原子吸收光谱法改善了测定灵敏度有关。若在吸附容量内增加上柱溶液体积, 富集倍数还可以增加, 检出限进一步降低。

2.4 样品分析

将本法分别用于自来水、中药何首乌和水培蔬菜花生芽干粉中镓的测定, 平行三次测试结果见表 2, 液体试样的加标回收率在 95.7% ~ 102.0% 之间, 各种样品测定结果与 ICP - MS 测定较为一致。对于何首乌和花生芽消解后的样品溶液, 依照罗道成等<sup>[9]</sup>的方法。萃取富集 - 8 - 羟基喹啉显色光度法测定其中 Ga (Ⅲ) 的含量, 分别为 1.23  $\mu\text{g/g}$  和 60.4  $\mu\text{g/g}$ , 与本法测定无明显差异, 推测消解后的样品溶液中镓基本是以无机三价态 Ga (Ⅲ) 存在。

3 结论

本文通过十六烷基三甲基溴化铵调节 AB - 8

大孔吸附树脂表面极性, 负载 2 - 乙基己基磷酸 (2 - 乙基己基) 酯制备镓的萃取树脂, 对无机形态 Ga (Ⅲ) 进行固相萃取分离预富集前处理。优化了 O<sub>2</sub> - 空气 - 乙炔 FAAS 测定镓的参数, 建立了固相萃取 O<sub>2</sub> - 空气 - 乙炔 FAAS 测定痕量镓的方法。该方法成本低廉、简便, 拓宽了 FAAS 的使用范围; 回收率高, 相较于偏强酸性萃取体系, 富集样品溶液的酸度降低, 在 pH 2.5 时几乎达到全部回收, 分析操作应用带来了极大便利。但上柱吸附流速不高, 这也部分限制了分析效率。

4 参考文献

[1] Takekawa F, Kuroda R. Determination of gallium in geological materials by graphite - furnace atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 1988, 35(9): 737 - 739.

[2] Kamat J V, Guin S K, Pillai J S, et al. Scope of detection and determination of gallium (Ⅲ) in industrial ground water by square wave anodic stripping voltammetry on bismuth film electrode[J]. Talanta, 2011, 86: 256 - 265.

[3] 郑路, 王治伦, 陈群, 等. “有机镓胶囊”治疗成人大骨节病的效果研究[J]. 中国地方病防治杂志, 2014, 29

表 1 本文与文献报道固相萃取分析镓的方法性能比较

Table 1 Comparison of the method with those reported in the literature for Ga (Ⅲ)

| 吸附剂                  | 方法                    | 富集倍数 | 检出限        | 样品      | 文献   |
|----------------------|-----------------------|------|------------|---------|------|
| 聚氨酯塑料                | SPE - ICP - MS        | -    | 22 ng/g    | 稀土矿石    | [24] |
| 改性胺基硅胶               | SPE - FAAS            | 200  | 4.1 ng/mL  | 水, 沉积物  | [25] |
| Amberlite XAD - 4 树脂 | SPE - UV - Vis        | 500  | 3.1 ng/mL  | 水, 生物   | [26] |
| 聚氨酯泡沫体强酸阳离子交换纤维      | SPE - FAAS            | 40   | 6.0 ng/mL  | 铝合金, 尿液 | [27] |
|                      | SPE - ICP - AES       | -    | 3.9 ng/mL  | 铝土岩     | [28] |
| 离子印迹多壁碳纳米管           | SPE - FAAS            | 43   | 3.03 ng/mL | 飞灰      | [29] |
| 磷酸三丁酯纤维棉             | SPE - ICP - AES       | 5    | 65 ng/mL   | 地质样品    | [30] |
| 改性大孔树脂               | SPE - 掺氧空气<br>乙炔 FAAS | 40   | 2.6 ng/mL  | 水, 植物   | 本研究  |

表 2 样品测定分析结果 (n = 3)

Table 2 Analytical results for Ga (Ⅲ) in water solution and solid samples (n = 3)

| 样品  | 样品含量<br>水样 (μg/L)<br>植物 (μg/g) | 平均值<br>水样 (μg/L)<br>植物 (μg/g) | 加标量<br>水样 (μg/L) | 测定值<br>水样 (μg/L) | 回收率<br>(%)    | ICP - MS 法<br>水样 (μg/L)<br>植物 (μg/g) |
|-----|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------------|--------------------------------------|
| 自来水 | 20.9, 20.3, 19.1               | 20.1                          | 15<br>25         | 33.6<br>46.0     | 95.7<br>102.0 | 19.3                                 |
| 何首乌 | 1.27, 1.29, 1.36               | 1.31                          | -                | -                | -             | 1.27                                 |
| 花生芽 | 61.3, 61.9, 60.5               | 61.2                          | -                | -                | -             | 62.3                                 |

注: 标注“-”为植物固体样未做加标回收实验。

- (4):249–251.
- Zheng L, Wang Z L, Chen Q, et al. Treatment effect of organic gallium capsule on the adult KBD[J]. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 2014, 29(4): 249–251.
- [4] Thangavel S, Dash K, Dhavile S M, et al. Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)[J]. Talanta, 2015, 131:505–509.
- [5] Santanade F A, Barbosa J T P, Matos G D, et al. Direct determination of gallium in bauxite employing ICP-OES using the reference element technique for interference elimination[J]. Microchemical Journal, 2013, 110: 198–201.
- [6] 文加波, 商丹, 宋婉虹, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中镓——酸溶和碱熔预处理方法比较[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4):481–485.
- Wen J B, Shang D, Song W H, et al. Quantification of gallium in bauxites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry—Comparison of sample pretreatment methods between alkali fusion and acid dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):481–485.
- [7] 周含英, 周方钦, 白祖海, 等. 镓-槲皮素的分光光度法研究与应用[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 107–108.
- Zhou H Y, Zhou F Q, Bai Z H, et al. Study on gallium-quercetin complex spectrophotometry for the determination of gallium in Chinese herbal medicine[J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(1):107–108.
- [8] 乐淑葵. 催化分光光度法测定地质样品中微量镓[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3):12–15.
- Le S K. Determination of trace gallium in geological samples by catalytic photometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 12–15.
- [9] 罗道成, 罗铸. 萃取富集-8-羟基喹啉显色光度法测定赤泥中微量 Ga(III)[J]. 分析科学学报, 2015, 31(6):805–808.
- Luo D C, Luo Z. Spectrophotometric determination of micro Ga in red mud[J]. Journal of Analytical Science, 2015, 31(6):805–808.
- [10] 米瑞华. 镓的原子吸收光谱分析进展[J]. 岩矿测试, 1996, 15(1):53–55.
- Mi R H. Advances in AAS determination of gallium[J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(1):53–55.
- [11] 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.
- [12] Lopez-Garcia I, Campillo N, Arnau-Jerez I, et al. ETAAS determination of gallium in soils using slurry sampling[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(7):935–937.
- [13] Nie X D, Liang Y Z, Tang Y G, et al. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(9): 2416–2420.
- [14] 唐碧玉, 施意华, 杨仲平, 等. 灰化酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定煤炭中的镓锗铟[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4):371–378.
- Tang B Y, Shi Y H, Yang Z P, et al. Determination of gallium, germanium and indium in coal by inductively coupled plasma-mass spectrometry with ashing acid digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(4): 371–378.
- [15] Filella M, Rodushkin I. A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 141:80–84.
- [16] Chevallier E, Chekri R, Zinck J, et al. Simultaneous determination of 31 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation based on the accuracy profile[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 41:35–41.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Filatova D G, Seregina I F, Foteeva L S, et al. Determination of gallium originated from a gallium-

- based anticancer drug in human urine using ICP – MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400 (3):709 – 714.
- [20] 邱德仁. 原子光谱分析[M]. 上海:复旦大学出版社, 2002:367.
- Qiu D R. Atomic Spectrometry Analysis[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2002:367.
- [21] Wu S W, Zheng X X. Measurement of the  $O_2$  – air –  $C_2H_2$  flame temperature by a two – line atomic absorption way of gallium [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30 (12):26 – 29.
- [22] 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 the Sorption and Extraction Properties of Gallium in Acidic Medium and Its Recovery Technology[D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.
- [23] Hasanin T H A, Okamoto Y, Fujiwara T. A flow method based on solvent extraction coupled on – line to a reversed micellar mediated chemiluminescence detection for selective determination of gold(Ⅲ) and gallium(Ⅲ) in water and industrial samples[J]. *Talanta*, 2016, 148: 700 – 706.
- [24] 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 X L, He H Y. 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.
- [25] Hassanien M M, Mortada W I, Kenawy I M, et al. Solid phase extraction and preconcentration of trace gallium, indium, and thallium using new modified amino silica [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(2):288 – 299.
- [26] Amin A S, Moalla S M N. Utility of solid phase extraction for UV – visible spectrophotometric determination of gallium in environmental and biological samples[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(3):1938 – 1944.
- [27] 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.
- [28] Gong Q, Wei X L, Wu J N, et al. A solid phase extraction method for determination of trace gallium in aluminum – iron samples by atomic spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(11): 1920 – 1927.
- [29] Zhang Z H, Zhang H B, Hu Y F, et al. Novel surface molecularly imprinted material modified multi – walled carbon nanotubes as solid – phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash[J]. *Talanta*, 2010, 82(1):304 – 311.
- [30] 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 cellucotton and its application in ICP – AES determination [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(8):68 – 71.
- [31] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第一分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011:724.
- The Editorial Committee of < Rock and Mineral Analysis>. *Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition; Vol. I)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:724.

# Determination of Trace Ga in Water and Plant Samples by O<sub>2</sub> – doped Air – Acetylene FAAS with Solid Phase Extraction Preconcentration

YE Lu – fang, SONG Xiao – hua, YU Dai – shun, YANG Xiao – man, XIE Wen – gen, WU Shao – wei \*

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) A cheap solid – phase extraction media was prepared.
- (2) Preconcentration of trace Ga in weak acidic system by solid phase extraction was established.
- (3) A method for determination of trace gallium by O<sub>2</sub> – air – C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> FAAS with solid phase extraction was established, and the application of FAAS was extended.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** At present, research on the extraction separation and enrichment of gallium is mostly biased to the strong acidic system, which brings a safety risk to the operation and needs acid – proof apparatus. Furthermore, the procedure is easily contaminated, resulting in high background values.

**OBJECTIVES:** To develop a method for extraction separation and preconcentration of trace Ga under weakly acidic condition.

**METHODS:** Solid phase extraction medium for Ga was prepared by using modified large porous adsorption resin with cetyl – trimethyl – ammonium bromide and loading it with 2 – ethylhexyl phosphonic acid – 2 – ethylhexyleste. The separation and enrichment conditions of solid phase extraction were studied in detail.

**RESULTS:** Experiments showed that the separation and enrichment of trace gallium was ideal when the extraction conditions were mild. The maximum recovery (99%) of Ga was achieved in sample solution with pH of 2.5. The determination parameters of gallium were optimized for oxygen doped air – acetylene flame atomic absorption spectrometry (FAAS), and the sensitivity was improved on that of the current method. The detection limit of the overall method (3σ) was 2.6ng/mL by IUPAC definition and the relative standard deviation (RSD, *n* = 7) was 2.87%. The recoveries for spiked solution ranged from 95.7% to 102.0%, and a theory enrichment factor of 40 was obtained.

**CONCLUSIONS:** This method has been successfully applied to the determination of trace gallium in tap water, Chinese medicine and hydroponic vegetable samples. It is simple, quick and reliable.

**KEY WORDS:** water; plant; Ga; solid phase extraction; oxygen doped air acetylene flame; atomic absorption spectrometry

