

氢化物发生—原子荧光光谱法 测定锌精矿中的锗

覃 祚 明

(广西柳州华锡集团来宾冶炼厂质检站,广西 来宾 546115)

摘 要:采用硝酸溶解样品,磷酸冒烟赶尽硝酸,于磷酸溶液介质中,在不分离基体锌的情况下,采用氢化物发生—原子荧光光谱法测定锌精矿中的锗。本方法检出限达 $0.46 \mu\text{g/L}$,精密度 2.21% ,回收率大于 94% ,操作简便,结果稳定。

关键词:氢化物;原子荧光光谱法;锌精矿;锗

锗是一种稀散金属元素,在各种锌精矿中的含量不同,约为十万分之几。在湿法炼锌的工艺中,如果锗含量高则会影响冶炼过程。目前测定锌精矿中的锗大多数采用分光光度法,但这种方法干扰多,操作繁琐,而有的方法采用有机溶剂萃取,结果的重现性不好。本文采用氢化物发生—原子荧光光谱法测定锗。

1 试验部分

1.1 仪器与主要试剂

瑞利 AF—610A 原子荧光光谱仪(瑞利分析仪器公司),锗高强度空心主阴极灯。

磷酸溶液($\varphi=25\%$)、硫脲溶液($w=5\%$)、锌标准溶液($\rho=10 \text{ g/L}$)。

锗标准储备液:称取 1.0000 g 高纯锗于烧杯中,加数滴 H_2O_2 、数滴氨水及少量水,于沸水浴中溶解,冷却后移入 1000 mL 容量瓶中,以水定容,混匀。此溶液含锗 1 g/L 。

锗标准应用液:吸取标准锗储备液(1 g/L),用 $\varphi=1\%$ 磷酸溶液逐级稀释成含锗 0.5 mg/L 。

硼氢化钾溶液:称取 1.0 g KOH,溶于 200 mL 蒸馏水中,溶解后加入 10.0 g 硼氢化钾继续溶解,用水稀释至 500 mL 。该溶液含 KBH_4 20 g/L 。该溶液现用现配。

1.2 仪器测定条件

PMT 电压 290 V , KBH_4 溶液 $w=1.5\%$,灯电流 70 mA ,采用峰面积读数,原子化高度 7 mm ,积分时间 12 s ,氩气流量 700 mL/min ,延时时间 1 s ,原子化温度为室温,采用断续流动方式进样,用标准曲线法测量,进样体积为 1 mL ,用 $\varphi=20\%$ 磷酸载流,注入泵转速 80 r/min 。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液的制备

分别移取0、1.0、2.0、4.0、8.0 mL 锗标准应用液于一组50 mL的容量瓶中,并分别加入锌标准溶液10 mL、硫脲溶液2 mL、磷酸12.5 mL,以水定容,摇匀,放置30 min后测定。此标准溶液中锗的质量浓度分别为0、10.0、20.0、40.0、80.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3.2 样品溶液的制备及测定

称取0.2 g试样于200 mL烧杯中,用少量水润湿,加入5 mL硝酸加热溶解样品,并于低温处蒸干,冷却后加入5 mL磷酸,继续加热至冒白烟取下,稍冷,加入5 mL水,温热溶解盐类,再补加8 mL磷酸,冷却后移入50 mL容量瓶中,加入2 mL硫脲溶液,用水定容,摇匀,30 min后干过滤,滤液与标准溶液系列在相同条件下测定,同时做空白。

2 结果与讨论

2.1 仪器的工作方式与流量参数

仪器的工作方式与流量参数对整个测定过程影响很大。采用断续流动进样方式,与间断法相比,发生氢化物时的液相干扰少得多,与连续流动注射方式相比,具有更高的精密度和灵敏度,所消耗的样品和试剂更少。经试验,本方法仪器最佳泵速为80 r/min。

2.2 样品处理

本方法采用硝酸溶解样品,而不用王水,因为锗的氯化物容易挥发损失。通过加磷酸冒烟赶走多余的硝酸,一方面因为过多的硝酸在测定溶液中会起抑制作用,荧光强度也不稳定;另一方面在最后的测定中用磷酸溶液作为介质,并且载流也用磷酸溶液,这是因为磷酸有利于锗的氢化物发生。

2.3 酸度的影响

磷酸酸度对测定样品有一定影响,图1表明,随着磷酸体积分数 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 增大,荧光强度增强,但当 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 达到25%~30%时,荧光强度基本趋于平缓。增大酸度有利于氢化物发生,也可降低一些干扰元素的影响,但酸度过大时测定的背景值也会增加^[1]。本试验选择 $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)=25\%$ 的磷酸溶液作为测定介质。

2.4 KBH_4 的影响

用呈碱性的硼氢化钾作还原剂,可使溶液保持稳定。在一组2 g/L KOH溶液中,分别加入不同量的硼氢化钾来测定样品,结果见图2。图2表明,在 $w(\text{KBH}_4)$ 为0.5%~3%的范围内,随着硼氢化钾质量分数的增大,荧光强度增强,但当硼氢化钾质量分数减小时,氩氢火焰也减小,火焰发射及荧光散射引起的噪声随之减小,使信噪比得到改善。但如果硼氢化钾质量分数太低,则反应慢,还原不完全,火焰小,荧光信号弱,灵敏度低,精密度差;如果硼氢化钾质量分数太大,则背景值也大,而且容易引起液相干扰^[2],消耗的药品也多。经综合考虑,选择 $w(\text{KBH}_4)=2\%$ 的硼氢化钾溶液为宜。

2.5 基体及共存元素的干扰

锌是能生成挥发氢化物的元素之一,对测定元素存在着基体干扰,但锌的酸溶液与硼氢化钾形成的挥发性物质发生效率极低^[3]。通过在锗标准溶液中加入不同含量的锌进行测定,证明锌对锗的测定有影响。通过在标准溶液中加入与试样近似等量的锌,可以抵消基体锌对测定锗的影响。其它主要共存元素铁、铅、铜、镉、砷、锑、铋等在含量高时也存在着对测定的影响。交叉

试验表明,含量在 0.8 g/L 以下的铁,含量在 32 mg/L 以下的锡、砷、铅、锑、镉、铋、铜,含量在 100 mg/L 以下的硅,含量在 8 mg/L 以下的银、铟、铝、钙、镁、镍、钴、汞、铊,几乎对测定锗不干扰. 在溶液中加入硫脲对铜、铁、砷等元素有良好的还原络合掩蔽作用,可消除这些主要共存元素对测定的轻微的影响.

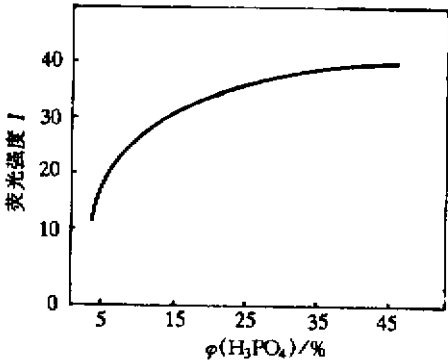


图 1 磷酸酸度与荧光强度的关系

Fig.1 The relation between acidity of phosphoric acid and fluorescence intensity

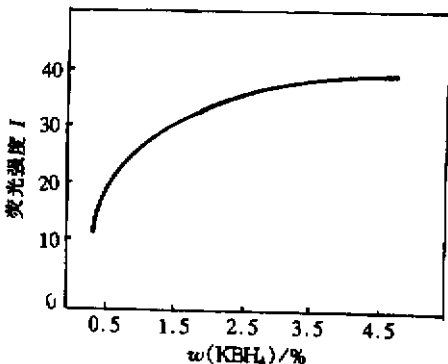


图 2 KBH₄ 浓度与荧光强度的关系

Fig.2 The relation between KBH₄ concentration and fluorescence intensity

2.6 检出限、精密度和回收率

使用仪器的设定程序,把仪器调至测量最佳条件,将空白溶液和 80 μg/L 的砷标准溶液交替连续测定 26 次,仪器按照标准偏差的 3 倍自动计算,得出检出限为 0.46 μg/L. 按照试验方法对同一样品平行测定 11 次,锗的测定 RSD 为 2.21%. 按照试验方法溶解多份试样,加入不同量的锗,测定其回收率,结果见表 1,由表 1 可知,本法回收率大于 94%.

表 1 样品分析回收率
Table 1 Recovery of sample analysis

样品名称	测定值/μg	加入量/μg	测定总量/μg	回收率/%
锌精矿-1	2.1	2	4.0	95.0
锌精矿-1	2.1	3	5.0	96.7
锌精矿-1	2.1	4	6.2	102.5
锌精矿-2	3.6	3	55.5	96.7
锌精矿-2	3.6	4	7.5	97.5
锌精矿-2	3.6	5	8.3	94.0

2.7 对比测定

以同一样品,用不同的分析方法测定,测得锌精矿中的锗含量见表 2.

表 2 不同方法测定结果比较

Table 2 Comparison of the results of different determination methods

分析方法	测定结果 $w/\%$	
	1 号样品	2 号样品
原子荧光光谱法	0.00086	0.0020
苯芴酮光度法	0.00072	0.0021
苯基荧光酮光度法	0.0010	0.0024

3 结 论

用氢化物发生—原子荧光光谱法测定锌精矿中的锗,其它杂质元素基本上不干扰测定,而基体锌的干扰可通过在标准溶液中加入近似等量的锌予以消除。本法操作简便,测定快速。回收率大于 94%,精密度为 2.21%,检出限 0.46 $\mu\text{g/L}$ 。

参考文献：

[1] 郭小伟, 郭旭明. 原子荧光分析方法 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2000.
[2] 张遴, 卢玉琦, 杨光. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定铅铋中的砷锑铋 [J]. 理化检验—化学分册, 2000, 36(1).
[3] 郭小伟, 郭玉明. 光谱学与光谱分析: 第 15 卷第 3 分册 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1999.

Determination of germanium in zinc concentrate by hydrides generation – atomic fluorescence spectrometry

QIN Zuo-ming

(Quality Inspection Station of Laibin Smelting Plant
of Hua Tin Group in Liuzhou Guangxi , Laibin 546115 , China)

Abstract :Nitric acid was used to dissolve sample , and then followed by addition of phosphoric acid until smoke generate , so as to remove surplus nitric acid. At medium of phosphoric acid and under the condition of non – seperation of matrix zinc , the germanium from zinc concentrate was determined by hydrides generation – atomic fluorescence spectrometry. The method was characterized by the detection limit of 0.46 $\mu\text{g/L}$, precision of 2.21 % , recovery over 94 % , simple operation and stable results.

Key words : hydrides ; atomic fluorescence spectrometry ; zinc concentrate ; germanium