

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.04.011

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定锗精矿中锗量

苏春风

(北矿检测技术有限公司,北京 102628)

摘要 建立了用硝酸、氢氟酸、磷酸溶解样品,电感耦合等离子体发射光谱法测定锗精矿中锗量的方法。通过对溶样方法、称样量、磷酸添加量的选择、酸度、干扰以及与国家标准方法比对等实验,选择 209.426 nm 作为最优分析谱线,锗的检出限为 0.006 $\mu\text{g/mL}$,测定下限为 0.020 $\mu\text{g/mL}$,在磷酸基体匹配的条件下测定,与经典碘酸钾滴定法对比,测定范围为 1%~15%,数据一致,相对标准偏差 $<3\%$ ($n=11$),加标回收率为 98.6%~101%,能够满足快速测定及批量处理锗精矿中 1%~15%的锗含量需求。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱法;锗精矿;锗

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)04-0051-05

Determination of Germanium Content in Germanium Concentrate by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

SU Chunfeng

(BGRIMM MTC Technology Co. Ltd., Beijing, 102628, China)

Abstract A method for the determination of germanium in germanium concentrate by inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP-OES) was established. The sample was digested in nitric acid, hydrofluoric acid, and phosphoric acid. Through the experiments of sample dissolving method, sample weighing, selecting the amount of phosphoric acid added, acidity test, interference test and comparison with the national standard method, when choose 209.426 nm as the optimal analytical spectral lines, the detection limit of germanium was 0.006 $\mu\text{g/mL}$, the lower limit was 0.020 $\mu\text{g/mL}$, under the condition of phosphate matrix matching measurement, compared with classical potassium iodate titration, measurement range was 1%—15%, the relative standard deviation(SRD) less than 3% ($n=11$), the standard recovery rate is 98.6%—101%, which can meet the requirements of rapid determination and batch processing of germanium content in germanium concentrate.

Keywords inductively coupled plasma optical emission spectrometry; germanium concentrate; germanium

收稿日期:2020-02-26 修回日期:2020-03-20

基金项目:国家重大科学仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介:苏春风,女,工程师,主要从事矿石及有色金属中稀有稀散元素的分析研究。E-mail:scf759@126.com

本文引用格式:苏春风. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定锗精矿中锗量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 51-55.

SU Chunfeng. Determination of Germanium Content in Germanium Concentrate by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 51-55.

前言

锆是一种典型的分散元素,在地壳中平均含量为 $7 \mu\text{g/g}$,在铜、铅、锌、锡、银等多金属的硫化物中亦有锆的分布^[1]。所以锆精矿基本是由含锆褐煤或者由其他原料(如铅、锌、铜、铁冶炼及锆二次回收等)生产的。目前,文献中锆的测定方法有电化学法、分光光度法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法以及电感耦合等离子体质谱法等^[2-8]。国家标准方法中采用的样品前处理主要是蒸馏法、萃取分离以及酸溶方法。锆精矿中锆的分析方法主要是碘酸钾滴定法,但前期处理蒸馏时间较长,且不易批量处理,有一定的缺陷。电感耦合等离子体发射光谱法具有线性范围宽、灵敏度高、选择性好、分析速度快、多元素同时测定、简单易操作等优点而被广泛应用在各个领域^[5-7,9-12]。本文通过对前处理方法进行对比、酸量的选择以及加标回收实验,探索出电感耦合等离子光谱法测定锆精矿中锆量的方法,该方法对于测定锆精矿中 $1\% \sim 15\%$ 的锆,操作简单易行,能够满足批量分析的要求。

1 实验部分

1.1 主要试剂

过氧化钠、无水碳酸钠、氢氧化钠、硝酸、氢氟酸、磷酸(分析纯,国药集团);电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水;氩气($w_{(\text{Ar})} \geq 99.996\%$);锆标准储备溶液($1\,000 \mu\text{g/mL}$,购于钢铁研究总院)。

1.2 仪器及测定条件

5110 ICP-OES 电感耦合等离子体光谱仪(美国安捷伦科技公司)。仪器条件:观察方式采用轴向,观测高度 8 mm ,RF 功率 1.2 kW ,雾化气流量 0.70 L/min ,辅助气流量: 1.00 L/min ,等离子气流量 12.0 L/min ,泵速 12 r/min 。

1.3 实验方法

准确称取 0.10 g 试样(精确至 $0.000\,1 \text{ g}$),置于聚四氟乙烯烧杯中,加入 15 mL 硝酸、 5 mL 氢氟酸、 5 mL 磷酸,放于电热板上加热至溶液呈淡紫色,取下冷却,加入 5 mL 硝酸,用水冲洗杯壁,加热溶解盐类,取下,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,混匀。然后取 10 mL 溶液移入 100 mL 容量瓶中,用 5% 稀硝酸定容,摇匀,待测。随同做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择

电感耦合等离子体光谱法常用锆的分析谱线波长分别为 209.426 、 265.117 、 206.866 、 219.817 nm ,根据锆精矿标准(YS/T 300—2015)规定,锆精矿中其它杂质技术指标主要含有砷、硅、碳,由锆精矿的来源可以看出其还含有部分铅、锌、铁等杂质。因此,根据待测样品中所含元素及含量,选择干扰少,峰形正、计数高、信背比高的谱线作为分析线,锆精矿中锆首选 209.426 nm 作为分析谱线。

2.2 溶样方法选择

由于锆的氯化物、溴化物具有挥发性,所以不能使用盐酸、氢溴酸、高氯酸来处理试样^[1]。分解含锆样品的方式主要有酸溶法和碱熔法。常见的酸溶方法有硝酸+氢氟酸、硫酸+硝酸+氢氟酸、硝酸+氢氟酸+磷酸。碱熔法主要有氢氧化钠、过氧化钠、氢氧化钠+碳酸钠。分别称取 0.1 g 锆精矿样品 2# 和锆精矿样品 4# 于聚四氟乙烯烧杯中,进行样品分解实验,结果见表 1。结果表明,对于样品 2#,三种溶样方法均都能达到较好的溶样效果。对于含碳量高的 4# 样品,方法一有明显不溶物,方法二、方法三能较好地处理样品,测定结果方法一明显偏低,后两种方法较一致。但考虑到仪器的耐盐量以及数据稳定性,实验最终选择硝酸+氢氟酸+磷酸作为溶样方法。

表 1 不同溶样方法的溶解效果及结果

Table 1 The dissolution effect and result of different dissolve methods

方法	分解方式	现象效果		结果/%	
		2#	4#	2#	4#
一	加入 15 mL 硝酸、 5 mL 氢氟酸,电热板上加热至近干,取下冷却, 5% 稀硝酸浸取,移入 100 mL 容量瓶,定容,混匀,稀释后测定。	清亮	发混	2.126	14.725
二	加入 15 mL 硝酸、 5 mL 氢氟酸、 5 mL 磷酸,电热板上加热至溶液呈淡紫色,取下冷却, 5% 稀硝酸浸取,移入 100 mL 容量瓶,定容,混匀,稀释后测定。	清亮	清亮	2.123	15.282
三	按国标 GB/T 23513.1—2009 前处理样品,然后用 30% 稀盐酸浸取,移入 100 mL 容量瓶中,定容,稀释后测定。	清亮	清亮	2.100	15.203

2.3 称样量的选择

以所选溶样方式,处理不同称样量(精确至 0.000 1 g)的锆精矿 2[#]、4[#] 样品,测定结果见表 2。

表 2 不同称样量测定结果

Table 2 The results of different weights		
称样量/g	2 [#] 样品测定结果/%	4 [#] 样品测定结果/%
0.05	2.13	15.28
0.10	2.15	15.27
0.15	2.15	15.26
0.20	2.13	15.25
0.25	2.15	15.01
0.30	2.14	15.00

结果表明称 0.05~0.20 g 样品,两个样品测定结果无明显差异,当称样量大于 0.2 g 时,样品 4[#] 结果有下降趋势。考虑到样品代表性以及仪器耐盐量等因素,选择称样量为 0.10 g 进行分析。

2.4 磷酸加入量的选择

以所选溶样方式和称样量,加入不同量的磷酸来处理分析 0.1 g 锆精矿,结果见表 3。

表 3 不同磷酸添加量对测定结果的影响

Table 3 The effect of different phosphoric acid content on the determination results		
加入磷酸的量/mL	2 [#] 样品测定结果/%	4 [#] 样品测定结果/%
0.00	2.13	14.72
1.00	2.20	14.91
2.00	2.21	15.00
3.00	2.19	15.10
4.00	2.12	15.26
5.00	2.12	15.28
7.00	2.15	15.24

结果表明,对于含碳量高的锆精矿样品 4[#],随着磷酸量的增加,溶样效果越好,测定结果越高。但磷酸黏度比较高,高含量磷酸不利于仪器的测定。所以选择 5 mL 磷酸来处理样品,稀释 10 倍后仪器测定,减少磷酸对仪器的影响。

2.5 酸浓度的影响

以所选溶样方式处理样品,制备的溶液含有磷酸,稀释后溶液中仍含有部分磷酸,因磷酸会影响仪器的测定,故考察了在 5% 硝酸介质中添加不同浓度磷酸的量对锆标准溶液 5.00 μg/mL 的影响,结果见表 4。

结果表明随着磷酸量的增加,测定值越来越低,磷酸的引入影响了锆的测定,故采用基体匹配的方法,即在标准溶液中加入同测定溶液中同样浓度的磷酸来消除磷酸的干扰。

表 4 磷酸浓度对测定结果的影响

Table 4 Effects of the acidity of phosphoric acid on the measurement results		
介质	磷酸浓度/%	测定值/(μg·mL ⁻¹)
磷酸	0.0	5.0
	0.1	4.998
	0.2	4.967
	0.3	4.912
	0.5	4.839
	0.7	4.763
	1.0	4.654
	1.5	4.547

2.6 工作曲线的配制

由锆标准储备溶液配制成锆标准溶液(200 μg/mL),分别移取 0.00、0.50、2.50、5.00、7.50、10.00 mL 锆标准工作溶液,于一组 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸、0.5 mL 磷酸,用水稀释至刻度,混匀。此标准系列溶液锆含量分别为 0.00、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00 μg/mL。工作曲线的相关系数 0.999 988,大于 0.999,能够满足分析要求。

2.7 方法检出限及测定下限

按照检出限及测定下限的方法测定空白实验所得溶液,计算得出在轴向观察条件下,锆 209.426 nm 处的检出限为 0.006 0 μg/mL,测定下限为 0.020 μg/mL,满足锆的分析要求。

2.8 共存元素的影响

锆精矿样品中含有铜、铅、锌、铁、钒、锡、锑、砷、硅等杂质。在所选波长 209.426 nm 处可能存在的干扰如表 5 所示。锆精矿样品用硝酸、氢氟酸、磷酸处理定容,然后稀释,采用电感耦合等离子体光谱法测定。锆精矿中的硅可通过氢氟酸去除干扰,其他共存元素因稀释 10 倍后含量比较低,基本无影响。因为选用磷酸处理样品,磷酸对仪器的测定有影响,所以采用在标准溶液中添加与溶液中相同量的磷酸来去除干扰,即基体匹配的方法消除磷酸带来的干扰。

表 5 在 Ge(209.426 nm)处可能存在的干扰

Table 5 The possible interference at Ge(209.426 nm)			
元素	波长/nm	离子	强度
Ni	209.355	Ⅱ	33.8
Fe	209.369	I	13.5
W	209.379	Ⅱ	52.2
Ge	209.426	I	697.5
Sn	209.435	I	5.3
V	209.471	I	5.0
W	209.475	Ⅱ	946.4
Ni	209.512	I	6.3
Mo	209.528	Ⅱ	125.8

2.9 方法重复性实验

用所选溶样方式处理样品,分别对四个锗精矿样品(1[#]、2[#]、3[#]、4[#])进行了 11 次独立测定,测定结果见表 6。

对表 6 中样品数据进行格拉布斯检验,当 $\alpha = 0.05, n=11$ 时临界值为 2.355,其中 $G_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S}$,

$G_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S}$,结果见表 7。结果表明本方法分析数据无异常值,方法重复性好。

2.10 加标回收实验

对 2[#] 和 3[#] 样品,进行加标回收实验,实验结果见表 8。加标回收率在 98.6%~101%,表明该方法的回收效果较好。

表 6 方法精密度实验结果

Table 6 The precision test results($n=11$)

/%

样品编号	测定值										平均值	SD	RSD	
1 #	1.279	1.267	1.295	1.305	1.305	1.203	1.245	1.263	1.254	1.203	1.298	1.265	0.036 9	2.9
2 #	2.108	2.211	2.116	2.194	2.126	2.156	2.136	2.125	2.126	2.118	2.148	2.142	0.033 1	1.5
3 #	8.484	8.391	8.254	8.321	8.452	8.457	8.504	8.396	8.436	8.463	8.467	8.420	0.075 3	0.89
4 #	15.263	15.352	15.321	15.267	15.249	15.265	15.278	15.263	15.295	15.247	15.301	15.282	0.032 4	0.21

表 7 测定结果异常值分析

Table 7 Analysis of outliers in measurement result

元素及样品		$\bar{X}$	标准偏差	RSD/%	$G_{\min}$	$G_{\max}$	舍弃界限值 $n=11, a=0.05$	结论
Ge	1 [#]	1.265	0.036 9	2.9	1.686	1.080	2.355	无异常值
	2 [#]	2.142	0.033 1	1.5	1.033	2.080	2.355	无异常值
	3 [#]	8.420	0.075 3	0.89	2.212	1.110	2.355	无异常值
	4 [#]	15.282	0.032 4	0.21	1.076	2.161	2.355	无异常值

表 8 加标回收实验分析结果

Table 8 The results of recovery

样品		称样量/g	元素含量/%	元素量/ μg	加入量/ μg	测得量/ μg	回收率/%
Ge	2	0.100 0	2.142	2 142	2 000	4 152	101
	3	0.100 0	8.420	8 420	8 000	16 312	98.6

2.11 分析方法对比

用本方法和碘酸钾滴定法方法(国家标准方法)对 4 个锗精矿样品进行分析测定,结果列于表 9,两种方法测定数据一致,进一步证明了该方法的可行性及可靠性。本方法相比国家标准方法测定时间更短,可以批量分析测定。

表 9 不同分析方法分析测定锗精矿中锗的结果

Table 9 The results of different analytical methods

样品编号	本方法	国标方法
1 [#]	1.265	1.200
2 [#]	2.142	2.152
3 [#]	8.420	8.400
4 [#]	15.282	15.169

3 结论

锗精矿样品经硝酸、氢氟酸、磷酸混合酸溶解后,采用电感耦合等离子体发射光谱法在 209.426 nm 处测定 1%~15% 锗含量,所得结果与国家标准方法对比比较吻合,精密度实验、加标回收实验验证了方

法的可行性及准确性。该方法简单易操作,与国家标准方法同范围锗量的分析相比,流程较短,可以简单快速批量进行分析。

参考文献

- [1] 岩石矿物分析小组. 岩石矿物分析[M]. 北京:地质出版社,1974.
Rock Mineral Analysis Group. Rock mineral analysis[M]. Beijing:Geology Press,1974.
- [2] 李丹,李彪. 痕量锗的分析进展[J]. 冶金分析,2010,30(12):33-38.
LI Dan, LI Biao. Progress on the analysis of trace germanium[J]. Metallurgical Analysis. 2010, 30(12): 33-38.
- [3] 姬丙艳,许光,姚振,等. 锗的研究进展及开发前景[J]. 中国矿业,2016,25(1):22-24.
JI Bingyan, XU Guang, YAO Zhen, et al. The advancement and development prospect of germanium[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(1): 22-24.
- [4] 修凤凤,樊勇,李俊雨. 氢化物发生-原子荧光光谱法测

- 定地球化学样品中的锗[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2):31-33.
- XIU Fengfeng, FAN Yong, LI Junyu. Determination of trace germanium in geochemical samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2):31-33.
- [5] 明芳, 王倩. ICP-AES法测定粉煤灰中微量锗[J]. 轻金属, 2006, 6(11):33-36.
- MING Fang, WANG Qian. Measurement of trace germanium in fly ash by means of ICP-AES[J]. Light Metal, 2006, 6(11):33-36.
- [6] 胡胭脂. ICP-AES法同时测定锌精矿、锗渣中镓、铟、锗[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(1):74-77.
- HU Yanzhi. Simultaneous determination of gallium, indium and germanium in zinc concentrate and germanium slag by ICP-AES[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(1):74-77.
- [7] 谢柏华, 白杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钴白合金中锗[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3):70-73.
- XIE Baihua, BAI Jie. Determination of germanium in cobalt white alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3):70-73.
- [8] 董文洪, 俞春华, 乔鹏娟, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定面料中的锗含量[J]. 丝绸, 2017, 54(6):13-16.
- DONG Wenhong, YU Chunhua, QIAO Pengjuan, et al. Determination of Ge content in fabrics by inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. Journal of Silk, 2017, 54(6):13-16.
- [9] 苏春风. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定再生锌原料中铜、铅、铁、镉、砷、钙、铝[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1):53-58.
- SU Chunfeng. Determination of copper, lead, iron, indium, cadmium, arsenic, calcium and aluminum contents in regenerated zinc materials by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1):53-58.
- [10] 张士涛, 章连香, 冯先进. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)测定直接法氧化锌中铝、铜、铅、铁、镉、锰[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4):45-48.
- ZHANG Shitao, ZHANG Lianxiang, FENG Xianjin. Determination of aluminum, copper, lead, iron, cadmium, manganese in zinc oxide produced by direct process by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(4):45-48.
- [11] 李清彩, 赵庆令, 荀红梅. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定多金属矿石中砷、镉、铟、硫、锑[J]. 冶金分析, 2015, 35(2):61-64.
- LI Qingcai, ZHAO Qingling, XUN Hongmei. Determination of arsenic, cadmium, indium, sulfur and antimony in polymetallic ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(2):61-64.
- [12] 马丽. 电感耦合等离子体发射光谱法测定锌精矿中的铟[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(2):50-52.
- MA Li. Determination of indium in zinc concentrate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(2):50-52.