

原子荧光光谱法测定锌电解液中的痕量锗

冉恒星 胡红霞 张锐

(汉中锌业有限公司 化验室, 陕西 汉中 724204)

摘要 主要研究了锌电解生产过程中新液、电解液中痕量锗的准确稳定分析方法。结果表明:在20%的磷酸溶液中,用标准加入法,原子荧光光谱仪测定新液、锌电解液中的锗,对同一样品进行8次测定,其相对标准偏差为5.3%,锗的加标回收率为95.6%~102.0%,结果稳定可靠,能满足生产要求。

关键词 标准加入法;原子荧光光谱法;锌电解液;锗

中图分类号:O657.31;TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0065-02

Determination of Trace Germanium in Zinc Electrolyte by Atomic Fluorescence Spectrometry

RAN Hengxing, HU Hongxia, ZHANG Rui

(Laboratory of Hanzhong Zinc Industry Co., Ltd., Hanzhong, Shaanxi 724204, China)

Abstract An accurate and stable analysis method for the determination of trace germanium in zinc electrolyte and new electrolyte in the process of zinc electrolysis was investigated in this paper. The results indicated that germanium in zinc electrolyte could be determined by standard addition method using atomic fluorescence spectrometry in 20% phosphoric acid solution. The relative standard deviation for eight replicate measurements was 5.3% with 95.6%~102.0% recovery. The method is stable and reliable, and can meet the production requirement.

Keywords standard addition method; atomic fluorescence spectrometry; zinc electrolyte; germanium

0 引言

在湿法炼锌工艺中,锗是危害比较严重的杂质元素,锌电解液、新液中要求锗含量不超过0.04 mg/L,否则会使电流效率急剧下降,严重时会引起“烧板”,所以电解液、新液中锗分析的准确性尤为重要。目前测定微量锗的方法有:原子吸收光谱法^[1]、极谱法^[2]、分光光度法^[3]等。对锌冶炼中间产物中锗的分析多采用萃取分离苯酚酮吸光度法,但这种方法干扰多^[4],还要用有机溶剂萃取,操作繁琐,不好掌握,结果重现性不好^[5]。原子荧光光谱法具有灵敏度高、重现性好、物理和化学干扰少、线性范围宽和多元素同时测定等优点,是一种性能优良的痕量和超痕量元素分析方法^[6]。据

此,本实验采取原子荧光光谱法测定锗。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

瑞利 AF-610E 原子荧光光谱仪(瑞利分析仪器有限公司);锗空心阴极灯。磷酸(分析纯);硫脲溶液(100 g/L);实验用水为二次去离子水。

锗标准储备溶液(100 $\mu\text{g/mL}$):称取0.1441 g 二氧化锗($\geq 99.99\%$),加0.5 g 氢氧化钠,用水溶解后,加5 mL 硫酸(1+6),移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

锗标准溶液(1 $\mu\text{g/mL}$):移取10.00 mL 锗标准储备液于1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

收稿日期:2014-07-15 修回日期:2014-12-29

作者简介:冉恒星,男,工程师,从事有色冶炼铅锌产品分析研究。E-mail:502009687@qq.com

硼氢化钾溶液(10 g/L):称取 2 g 氢氧化钾溶于约 200 mL 去离子水中,加入 10 g 硼氢化钾并使其溶解,用去离子水稀释至 1 000 mL,摇匀,用时现配。

1.2 仪器工作参数

仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of instruments

项目	参数	项目	参数
PMT 电压/V	270	HCL 主阴极电流/mA	B60
载气 Ar 流量/ (mL·min ⁻¹)	600	辅助气 Ar 流量/ (mL·min ⁻¹)	400
原子化器温度/°C	300	分析信号	峰面积
采样泵速/(r·min ⁻¹)	100	采样时间/s	8
注入泵速/(r·min ⁻¹)	100	注入时间/s	19
原子化方式	火焰法	读数时间/s	14

1.3 实验方法

分别于一组(5 支)100 mL 比色管中移取试样 20.0 mL,加入 20 mL 磷酸,5 mL 硫脲(100 g/L),混匀。分别加入 0.0,1.0,2.0,4.0,8.0 mL 锆标准溶液,以水定容,混匀。用原子荧光光谱法测定,采用标准加入法,在曲线上查得锆含量。

2 结果与讨论

2.1 硫脲浓度的影响

由于电解液中存在有高价锰等,有很强的氧化性,而原子荧光光谱法测定锆必须在强还原气氛中进行,而硫脲是样品前期处理中比较好的还原剂,能有效去除氧化性气氛,消除高价锰的干扰。硫脲的浓度对测定样品有一定的影响(图 1)。图 1 表明,随着硫脲浓度的增大,荧光强度增大,当硫脲浓度为 0.5%~2.5%时,荧光强度基本稳定,浓度过大,易形成结晶,影响测定。

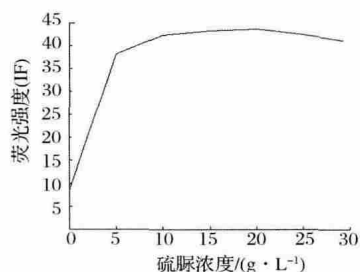


图 1 硫脲浓度对荧光强度的影响

Figure 1 Influence of thiourea concentration on fluorescence intensity.

2.2 样品溶液酸度的影响

磷酸能提高锆测定的灵敏度,能有效地络合过渡金属,减少干扰,磷酸的浓度在 20%时是处于最

优化的条件,所以选择磷酸(20%)为测定介质。

2.3 基体及共存元素的干扰

电解液中含锌很高,锌是能生成挥发性氢化物的元素,对测定元素存在干扰。为消除基体及共存元素对测定的干扰,本实验采用标准加入法。

2.4 方法精密度和准确度

按照同样方法对同一样品平行测定 8 次,结果如表 2 所示。方法的相对标准偏差(RSD)为 5.3%,表明方法的稳定性良好。

表 2 方法精密度测定

Table 2 Precision for the proposed

method (n = 8) / (μg · L⁻¹)

测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
30.4, 28.0, 27.8, 26.3, 28.6, 30.7, 30.2, 29.2	28.9	1.52	5.3

为了验证方法准确性,在样品溶液中加入标准溶液,测定溶液的加标回收率,见表 3。由表 3 可知,样品的加标回收率为 95.6%~102.0%,方法准确、可靠。

表 3 方法准确度测定

Table 3 Accuracy for the proposed method / (μg · L⁻¹)

样品	加标值	测定值	回收值	回收率/%
1# (新液)	0.0	37.1		
	50.0	86.5	49.4	98.8
	100.0	139.1	102.0	102.0
	200.0	230.3	193.2	96.6
2# (电解液)	0.0	28.9		
	50.0	76.7	47.8	95.6
	100.0	125.8	96.6	96.6
	200.0	225.3	196.4	98.2

3 结论

用原子荧光光谱法测定锌电解液中的锆,其它杂质基本不干扰测定,而基体干扰可用标准加入法予以消除。本法操作简便,测定快速、准确。

参考文献

- [1] 宋军. 微量锆的分析方法[J]. 南京化工大学学报, 2001(11): 27-31.
- [2] 陈则树. 原子吸收光谱法测定有机锆(Ge-132)中的锆及其杂质[J]. 光谱试验室, 1995(6): 35-37.
- [3] 刁全平, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 分光光度法测定稻米及副产品中矿物元素锆[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 66-68.
- [4] 唐荣明. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定锆量[J]. 湖南有色金属, 2012(4): 69-71.
- [5] 何炼, 郝原芳. 氢化物发生原子荧光光谱法测定铜矿石中的锆[J]. 山东理工大学学报: 自然科学版, 2004, 18(5): 13-16.
- [6] 张锦茂, 梁敬, 董芳. 中国 30 多年来原子荧光光谱仪器的发展与应用[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 1-10.