

微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 测定锌精矿中的铟和锗

王洪桂 陶丽萍 胡兰基

(青海省地质矿产测试应用中心 西宁 810008)

摘 要 提出了通过微波消解法消解锌精矿,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定锌精矿中铟和锗含量的方法。对样品进行了分解方式的选择和质谱干扰扣除以及加标回收实验,实验结果表明,铟的加标回收率在 96.26%~98.70%,锗的加标回收率在 99.60%~101.0%,铟的检出限为 0.001 $\mu\text{g/g}$,锗的检出限为 0.02 $\mu\text{g/g}$,验证了方法的可靠性。

关键词 微波消解;电感耦合等离子体质谱法;锌精矿;铟;锗

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)01-0038-03

Determination of Indium and Germanium in Zinc Concentrate by Microwave Digestion-ICP-MS

WANG Honggui, TAO Liping, HU Lanji

(Test Center of Geology and Mineral Resources of Qinghai Province, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of the contents of indium and germanium in zinc concentrate after microwave-assisted digestion of the sample was established. The operating conditions of sample digestion method, mass spectral interference and recovery test were investigated. The results indicate that the recoveries of indium and germanium were 96.26%~98.70% and 99.6%~101%, respectively. The detection limits of indium and germanium were 0.001 $\mu\text{g/g}$ and 0.02 $\mu\text{g/g}$, respectively. The proposed method has been validated by the experimental results.

Keywords microwave digestion; zinc concentrate; indium(In); germanium(Ge)

0 前言

铟是昂贵的稀散金属,金属铟具有银白色光泽,熔点很低、沸点很高,具有很好的塑性,可用于制造合金、特殊电焊、涂层、电子、特种玻璃、陶瓷、半导体发光材料、荧光粉等许多行业^[1]。锗在军事和医疗上的使用更是具有罕见的价值。铟和锗的资源极其有限,必须从含量很低的铟贫矿中提取^[2],锌精矿中常伴生铟和锗,如果能准确确定含量,能进一步提升锌精矿的价值。现在目前铟的测试方法为分光光度

法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和原子吸收法^[3-4],锗的测定方法有国家标准方法和分光光度法等^[5-6]。目前很少见集合这两种元素同时测定的方法报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ELAN DRC-e 电感耦合等离子质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);Multiwave 3000 型微波消解仪(奥地利 Anton Paar 公司);分析天平(梅特勒-托利

收稿日期:2014-11-05 修回日期:2014-12-17

作者简介:王洪桂,女,工程师,主要从事化学分析研究工作。E-mail:shihua@163.com

多公司,感量 0.1 mg)。

铟和锗标准储备溶液(100 mg/L,购买于国家标准物质中心)。

盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸均为高纯级,实验用水为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

微波消解仪工作参数见表 1。

表 1 微波消解仪的工作参数
Table 1 Working parameters of the microwave digestion instrument

步骤	功率/W	升温时间/min	压力/pa
1	800	5	3×10^6
2	1 600	5	6×10^6

ICP-MS 仪工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪工作参数
Table 2 Working parameters of the ICP-MS instrument

项目	参数
真空/pa	2.0×10^{-1}
雾化气流量/(L·min ⁻¹)	0.82
等离子体气体/(L·min ⁻¹)	15.0
辅助气体流量/(L·min ⁻¹)	1.2
Ni 采样锥	1.1 mm
Ni 截取锥	1.1 mm
离子镜电压/V	5.75
等离子体发射功率/W	1 000
提升速率/(r·min ⁻¹)	20
雾化器类型	十字交叉
雾室类型	双通道
扫描测量次数	10
重复测量次数	2
扫描停留时间/ms	100

1.3 样品前处理

试样经 105 ℃ 烘 2 h 后,称取 0.1 g(精确到 0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 王水,待剧烈反应停止后加入 2 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸。盖上盖套,置于转盘中,放入炉腔内,按照设定的溶样程序和仪器操作规程启动微波加热。待冷却后取出聚四氟乙烯罐,将罐内物质转移至 100 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度,摇匀,静置。随同做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 消解方式的选择

目前锌精矿的前处理方式主要有湿法消解和微波消解,湿法消解在加盐酸和硝酸的基础上,基于样品基体的差别再加上溴水、氟化氢铵、硫酸或者高氯

酸等,将样品完全消解。湿法消解所用的电热板十分普及,但是实验过程中,Ge 会因为加热挥发损失而使得无法检测;微波消解因为具有试剂消耗少、样品完全分解、挥发性元素损失少的显著性特点而被广泛应用。

2.2 消解试剂的选择

已有文献报道用各种试剂和各种不同试剂比例用于微波消解矿物类样品,实验中根据自己仪器能够耐氢氟酸进样的特点和微量元素需要完全分解的需求采用了王水溶样的方法,用 5 mL 王水分解样品,加入 2 mL 氢氟酸用于分解样品中少量硅,加入少量高氯酸用于分解样品中的有机物,达到了完全分解样品的需求。

2.3 同位素的选择

In 和 Ge 都有一或者多种同位素用于选择,实验选择了丰度最大的同位素¹¹⁵In、⁷⁴Ge 来分析以达到最佳检出限的要求。

2.4 标准溶液配制

将标准储备液配制成 0.00,0.05,0.1,0.2,0.5,1.0 mg/L 的标准溶液系列,上仪器测定时所用同位素为¹¹⁵In 和⁷⁴Ge。

2.5 精密度和检出限实验

在最佳实验条件下,实验对方法的线性范围、检出限进行了考察,结果列于表 3。标准曲线以每种元素浓度为横坐标,计数值为纵坐标绘制标准曲线;方法检出限为通过样品空白进行 10 次测试,以 3 倍空白标准偏差对应的浓度值表示;样品检出限为方法检出限乘以稀释倍数计算得到。其结果为:铟的检出限为 0.001 μg/g,锗的检出限为 0.02 μg/g;每个样品重复 10 次,得到结果的相对标准偏差(RSD) In 为 4.4%,Ge 为 1.3%。

表 3 检出限实验

Table 3 Detection limits of the method (n=10)

元素	相关系数	线性范围/(μg·L ⁻¹)	方法检出限/(μg·L ⁻¹)	RSD/%	样品检出限/(μg·g ⁻¹)
¹¹⁵ In	0.999 9	0.50~200	0.004	4.4	0.001
⁷⁴ Ge	0.999 9	0.50~200	0.05	1.3	0.02

2.6 质谱的干扰与校正

实验中两种元素的同位素、相对丰度、质谱干扰和干扰消除方式见表 4。

对测定过程的质谱干扰,调谐仪器使双电荷和氧化物的干扰降至 3% 以下,对质谱干扰仍然严重的采用数学校正模式来扣除干扰。

表 4 铟和锗的质谱干扰与校正

Table 4 Mass spectral interference and correction of indium and germanium

元素	质量数	丰度	质谱干扰	数学校正方程
In	114.904	95.71	Sn, MoO	$-0.014 \times \text{Sn}^{118}$
Ge	73.922	36.28	Se, ArS, Nd ²⁺	$-0.117 \times \text{Se}^{77}$

2.7 准确度实验

为了验证实验的实用性和可靠性,对两个样品进行了实验测试和加标回收实验,结果见表 5。通过加标回收实验可见本次实验是可靠的。

表 5 锌精矿中铟和锗的含量与加标回收实验

Table 5 Results of determination of indium and germanium in zinc concentrate and recovery test of the method

实验	铟				锗			
	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标量/ μg	加标后测定值/ μg	回收率/%	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	加标量/ μg	加标后测定值/ μg	回收率/%
1	25.65	5.0	7.50	98.7	1.52	0.5	6.57	101.0
2	104.52	5.0	152.65	96.26	3.41	0.5	8.39	99.6

3 结语

实验通过微波消解,用 ICP-MS 法测试锌精矿中的铟和锗,得到了满意的检出限和加标回收率,成功地克服了质谱干扰,选择了合适的消解方式和消解试剂。实验方法准确、可靠。

参考文献

[1] 尹成先,兰新哲,霍春勇. 铟的用途及提铟方法[J]. 有色金属,2002,54(7):35-38.

[2] 吴剪梅,王吉坤,鲁熹,等. 锌精矿中伴生铟的提取[J]. 有色金属:冶炼部分,2006(6):37-40.

[3] 马丽. 电感耦合等离子体原子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.

[4] 王丽芳,王炎. 锰铁炼制烟尘中铟的测定[J]. 化学工程师,2010,24(12):24-26.

[5] 国家标准化委员会. GB/T 8151.13—2000 锌精矿化学分析方法锗量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2000.

[6] 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锗[J]. 中国无机分析化学,2014,4(1):66-68.