

双通道原子荧光光度计测定高纯四氯化锗中砷含量

王继胜 (锡林郭勒通力锗业有限责任公司, 内蒙古 锡林浩特 026001)

摘要: 将试料四氯化锗用硝酸和盐酸的混酸加热条件下消化, 主体四氯化锗被挥发, 硝酸除掉残渣中的有机物, 用去离子水稀释、定容, 用双通道原子荧光光度计通过利用硼氢化钾作为还原剂将样品溶液中的砷分析元素还原为挥发性共价气态氢化物后借助载气将导入原子化器, 紫荧光信号的强弱获得标准曲线关系良好 ($R^2=0.9996-1.0000$) 实际测量, 相关系数 0.9997, 检出限为 $0.028\mu\text{g/L}$, 相对偏差在 2.10% 以下。标准样品测定结果符合要求, 实际四氯化锗样品测定加标回收率为 94%-108% (平均 100%)。比较试验结果无显著性差异。该法试剂用量少, 实现自动进样, 特别适合大批量样品测定, 值得推广使用。

关键词: 高纯四氯化锗; 双通道原子荧光光度计; 砷元素; 标准曲线法

1 实验目的

砷是金属冶炼提取中的有害元素之一, 锗精矿氯化湿法提取四氯化锗的工艺中砷污染的来源于锗精矿中含有含砷化铜。砷化锌等盐类混入锗精矿中湿法冶炼过程中砷元素三氯化砷形式挥发到四氯化锗溶液里, 提取高纯四氯化锗时杂质分析砷元素是重要指标之一, 适时准确的进行砷含量的测定, 可以保证四氯化锗产品质量, 另一方便也可以根据四氯化锗的状况有效的做出锗精矿排渣排酸的环保治理和保护措施。目前高纯四氯化锗中砷元素的方法有电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 法, 这种分析方法操作繁琐、分析时间长、线性范围窄、成本高、干扰多, 还引入比较昂贵的仪器及保养费用; 而原子荧光光谱分析法是新型的光谱分析技术, 它具有原子吸收与原子发射光谱两种技术的优势, 克服了某些方面的缺点, 具有分析灵敏度高、干扰少、线性范围宽、成本低、可多元素分析的特点, 是一种优良的痕量分析技术。目前原子荧光技术已成为环境保护、食品卫生、冶金中微量杂质砷、锌、锑等检测, 化工产品中砷、汞等元素检测国家标准方法, 而且原子荧光光度计也成了分析实验室的常规测试仪器。

2 实验原理及实验条件

2.1 AFS-230E 双道原子荧光光度计工作原理

原子荧光是原子蒸气受到具有特征波长的光源照射后, 其中一些自由原子被激发跳跃到较高能态, 然后去活化回到某一较低能态 (常常是基态) 而发射出特征光谱的物理现象。当激发辐射的波长与产生的荧光波长相同时, 被称为共振荧光, 它也是原子荧光分析中最主要的分析线。各种元素都有其特定的原子荧光光谱, 而根据原子荧光强度的高低就可测出试样中待测元素的含量。

AFS-230E 双道原子荧光光度计采用硼氢化钾 (或钠) 作为还原剂, 与酸化过的样品溶液中砷、汞、硒等元素发生反应并生成待测元素的气态氢化物与氢气, 而氢气和气态氢化物与载气 (氩气) 混合后进入原子化器, 之后, 氢气和氩气在特制点火装置的作用下形成氢氩火焰, 使得待测元素原子化。待测元素的激发光源发射的

特征谱线通过聚焦而激发氢氩火焰中的待测物原子, 得到的荧光信号被日盲光电倍增管接收, 然后经放大、解调, 再由数据处理系统得到结果。

2.2 实验条件

①氩气: 纯度不小于 99.999%, 带指针式 (氩) 氧气减压表; ②硼氢化钠 (钾), 含量 98% 以上; ③纯净水 ($18\text{m}\Omega$); ④自制密闭蒸发器: 红外灯; ⑤器皿: 需通过技术监督部门的校准鉴定。

3 实验主要试剂及仪器

3.1 试剂药品

①电子纯盐酸 (500mL/瓶); ②电子纯硝酸 (500mL/瓶); ③ 5% 硫脲 +5% 抗坏血酸混合液: 称取硫脲、抗坏血酸 (均使用分析纯即可) 各 5g, 用去离子水溶解定溶 100mL, 现用现配; ④硼氢化钾溶液 (10g/L): 称取 10g 硼氢化钾, 溶于 0.5% 的优级纯氢氧化钾溶液 1000mL 中定溶; ⑤载流液: 5% HCL 溶液, 取 50mL 优级纯盐酸定容至 1000mL; ⑥砷标准储备溶液: 国家标准物质研究中心的砷单元素标准溶液, 标准值为, 100mg/L ; ⑦砷标准使用液: 取 5mL 砷标准储备液, 用纯水定容至 500mL, 浓度为 1mg/L , 再取 1mg/L 溶液 10mL 定容至 100mL, 此溶液为砷标准使用液, 浓度为 0.1mg/L 。

3.2 仪器参数

AFS-230 型双道原子荧光光度计;
光电倍增管负高压 (V): 300, 延时时间 (s): 1.0;
灯电流 (mA): 60, 读数时间 (s): 10.0;
原子化器高度 (mm): 8, 读数方式: 峰面积;
载气流量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$): 400, 重复次数: 1;
屏蔽载气流量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$): 900。

4 实验步骤及分析结果计算

4.1 原料四氯化锗消解

取 20mL 四氯化锗试料于石英坩埚中, 并将坩埚放入自制密闭蒸发器内, 用红外灯辐射加热到 70°C , 当样品挥发近干时, 温度提高到 110°C , 直到完全蒸干, 加 3mL 盐酸 (电子纯盐酸), 若含有机物, 则滴加几滴硝酸 (电子纯硝酸), 加热将有机物除掉, 滴加硝酸溶解

残渣,并将其转移至洁净的 10mL 比色管中,用少量去离子水,分 2 次~3 次冲洗石英坩埚,一并转移至 10mL 比色管中定容、摇匀,备用。

4.2 消解的样品处理

准确的 25mL 具塞比色管中移取 5mL 的已消解样品(已消解的样品)并依次加入 2.5mL 盐酸(电子纯盐酸)、再加入 2.5mL 硫脲与抗坏血酸混合溶液(5% 硫脲+5% 抗坏血酸混合液),然后去离子水冲洗比色管内壁、定容并摇匀,至少放置 15min 后待测;如室温低至 15℃,放置 30min 后待测,同时制备并测定样空白。

4.3 标准曲线的配制

为了减小因实验室条件不同而引起的误差,每次测定水样的同时,也要测定标准曲线。分别准确移取 50.00μg/L 的砷标准使用液 1.0mL、2.0mL、4.0mL、8.0mL、12.0mL、16.0mL,置于 100mL 容量瓶中。用 1% 硫脲、1% 抗坏血酸、5% 盐酸混合溶液稀释至刻度并摇匀,制成含砷浓度分别为 1.0μg/L、2.0μg/L、4.0μg/L、8.0μg/L、12.0μg/L、16.0μg/L。放置 15min 后按照方法标准测定,以浓度为横坐标、荧光值为纵坐标校准曲线。

4.4 四氯化锆消解样的测定

按照仪器操作规程预热 30min,接通气源、调整好出口压力(0.25~0.4MPa),使用 5% 盐酸溶液作为载流,按仪器工作参数调整好仪器(激发光波长 193.7nm、灯电流 60ma)。测定工作曲线和已处理的四氯化锆样,仪器检测中读出数据并记录,同时要测定样品空白。

4.5 分析结果与计算

四氯化锆中砷的质量分数按式(A.1)计算:

$$\omega = \frac{c \times V_1}{V_2 \times \rho \times 1000000000} \times 100$$

式中:

ω —四氯化锆中砷杂质分数,单位为纳克每克(ng/g);

C—从仪器上直接读取的砷含量质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V_1 —测定体积,单位为毫升(mL);

V_2 —取样体积,单位为毫升(mL);

ρ —四氯化锆的密度,单位为每克每毫升(1.874g/mL)。

5 结果与讨论

5.1 高纯四氯化锆的消解

四氯化锆用盐酸和硝酸消解的温度和密闭条件一定的影响砷量的测定,温度过高会三氯化砷(三氯化砷沸点 131.2℃)的损失,温度低时主体四氯化锆(四氯化锆的挥发温度 83.5℃)影响砷的原子荧光的光强度,所以消解仪红外加热温度不要超过 110℃,最低温度不低于 70℃。

5.2 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾溶液的用量对测定灵敏度有一定程度的影

响。用量太少,还原高价砷的能力差,灵敏度低;用量过多,由于有大量氢气而产生稀释作用以及液相干扰,灵敏度也会降低。

5.3 酸度的选择

通过标准样品四氯化锆样品(砷含量在 2.0 ± 0.1 ng/g)消解处理后 6 次,标准溶液中加入 1%、3%、5%、8%、10% 盐酸的实验,获得测定结果以及显示相对标准偏差(RSD)如表 1,证明酸度增大,砷的荧光强度增强;反之酸度减小,砷的荧光强度减弱。而且盐酸在 5% 的范围内,砷的荧光强度基本稳定,所以选择溶解样品盐酸的浓度为 5%。

表 1 标准高纯四氯化锆样品中砷测定稳定性表

配制酸度值	1%	3%	5%	8%	10%
6 次测定平均值 (ng/g)	1.8421	1.8625	1.9520	1.7645	1.7215
相对标准偏差 (%)	7.90	6.88	2.39	11.78	13.93

5.4 精密度的实验

连续测定标准样品四氯化锆样品(砷含量在 2.0 ± 0.1 ng/g)消解处理后 6 次,获得测定结果以及精密度如表 2,结果显示相对标准偏差(RSD)均小于 5%,由此可以看出氢化物发生原子荧光光谱法的精密度较高。

表 2 标准高纯四氯化锆样品中砷测定方法测试精密度

次数	1	2	3	4	5	6
测定结果 (ng/g)	1.9389	1.9660	1.9355	1.9602	1.9662	1.9456
平均值 (ng/g)	1.9520					
相对标准偏差 (%)	2.39					

5.5 线性范围测定

在最佳仪器条件下测定砷标准系列,当砷浓度大于 100μg/L 时,标准曲线出现弯曲,因此,其线性范围为 0~100μg/L。在不同时间内测定 0.5~10.0μg/L 的砷标准曲线 6 条,平均相关系数为 $r=0.9997$,回归方程为: $c=0.0018if0.0201$ 。

6 结语

综上所述,本实验中采用,采用双通道原子荧光光度计对测定高纯四氯化锆中微量砷含量测定,使用盐酸和硝酸对高纯四氯化锆样品进行消解,通过对结果的分析讨论得出,该方法能够测定高纯四氯化锆中的砷元素,且精密度高、结果准确可靠、方法方便、试验费用低廉、具有显著的可行性和有效性、因此、可在高纯四氯化锆中杂质含量砷的检测中推广应用。

参考文献:

- [1] 吕小虎. 水中砷的测定方法 [J]. 环境科学丛刊, 1990 (02):39-43.
- [2] GB/T 5009.11-1996. 食品中总砷的测定方法 [S]. 北京: 卫生部, 1996.
- [3] YS/T13-2007. 高纯四氯化锆 [S]. 北京: 国家工业和信息化部, 2007.
- [4] 李中兴, 李玉红. 蒸气发生-原子荧光法测定中药材中的砷、汞、铅 [J]. 光谱仪器与分析, 2004(2):8-11.