

文章编号: 0254-5357(2004)04-0295-05

碱性模式氢化发生原子荧光光谱法 测定地质样品中痕量锗

李刚¹, 潘淑春¹, 张哲玮²

(1. 成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081; 2. 中石化西南分公司研究院, 四川 成都 610081)

摘要: 实验选择了“碱性模式”氢化物发生-原子荧光光谱法测定痕量锗体系的最佳仪器和试剂条件, 详细研究了 Cu、Co、Ni、Au、Ag、Bi、Sb、Fe、Cl 等元素的干扰情况及消除方法; 对矿样的分解方法进行对比研究, 选择出合理的样品分解方式。方法检出限为 1.3 $\mu\text{g/L}$, 样品测定精密度较好, RSD 为 3.42% ($n=12$)。对多种国家一级标准物质进行测定, 结果与标准值相符合。方法适用于多种地质物料中痕量锗的测定。

关键词: 氢化物-原子荧光光谱法; 碱性模式; 锗; 地质物料

中图分类号: O657.31; O614.431

文献标识码: B

Ge 是典型的分散元素, 在地壳中的平均含量为 7×10^{-6} , 常呈杂质状态富集于 Cu、Pb、Zn、Mo 的硫化物矿中。岩石、土壤和水系沉积物中 Ge 的含量很低, 主要是同 Si 呈同形混晶等杂质形式存在。微量 Ge 的测定方法主要有分光光度法、催化极谱法、石墨炉原子吸收法等。这些方法都具有灵敏度高的特点, 但因抗干扰能力差、测量条件要求严格, 在地质样品中应用受到局限。

氢化物-原子荧光光谱法(HG-AFS)在测定痕量 Ge 方面有独特的优势, 特别是用高强度空心阴极灯作激发光源, 低温点火装置的应用, 使方法的灵敏度和稳定性更高, 且简单、快速, 已广泛应用于地质、冶金等复杂样品的分析中^[1-5]。

传统的氢化物发生体系是将被测元素制备成酸性溶液与硼氢化钾(钠)反应产生气体氢化物, 即“酸性模式”。将被测元素制备成碱性溶液, 并于其中加入一定量的硼氢化钾(钠), 再与酸性溶液反应产生氢化物气体, 这种氢化反应方式被称之为“碱性模式”。碱性模式氢化反应主要特点是能更大程度消除 VIII、I B 中过渡金属和贵金属对 Ge 的干扰。有资料报道了利用碱性模式氢化反应-

原子光谱法测定食用菌中 Ge^[6]、地质样品中 Sn^[7]、As、Sb、Bi^[8] 和 Te^[9], 这些方法在样品分解时多采用酸法和 NaOH-H₂O₂ 煮解等湿法分解技术, 由于 Ge 常同 Si 呈同形混晶存在, 湿法煮解不能适用复杂基体的地质样品中 Ge 的测定。本文采用直接碱熔和 HF 法分解样品, 碱性模式氢化物-原子荧光光谱法测定地质样品中微量 Ge, 有效地消除了 Cu、Co、Ni、Au、Pt、Pd 的干扰, 方法简单、快捷、灵敏度高, 可以直接测定岩石、土壤和多金属矿中 0.05 $\mu\text{g/g}$ 以上的 Ge。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

AFS 2202 双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司)。锗高强度空心阴极灯(北京真空电子技术研究所)。

Ge 标准储备溶液: $\rho(\text{Ge}) = 10 \text{ mg/L}$, 0.18 mol/L KOH 介质。工作溶液: $\rho(\text{Ge}) = 0.25 \text{ mg/L}$, 0.18 mol/L KOH 介质。

KBH₃ 溶液: $\rho(\text{KBH}_3) = 70 \text{ g/L}$, 1.5 mol/L KOH 介质。其它试剂均为优级纯。

收稿日期: 2003-12-30; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 李刚(1964-), 男, 四川成都市人, 高级工程师, 从事原子荧光光谱分析研究。

1.2 试验方法

吸取 1.00 mL Ge 的工作溶液于 10 mL 比色管中,加入其它相应的试剂,用 0.75 mol/L KOH 溶液调节溶液 pH 为 10,用亚沸蒸馏水稀释至 5 mL,摇匀。然后加入 KBH_4 溶液 5 mL,按照操作规程,于 AFS 2202 双道原子荧光光度计上测定 Ge 的荧光强度,以此选择最佳仪器工作条件和其它试验条件。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件

经正交试验确定最佳仪器工作条件为:负高压 330 V, 锗灯电流 70 mA, 原子化器温度 200 °C, 原子化器高度 9.0 mm, 载气流量 300 mL/min, 屏蔽气流量 800 mL/min。

AFS 2202 型双道原子荧光光度计带有可编程断续流动氢化反应器,其工作原理见图 1。选定断续流动氢化反应器工作参数见表 1。

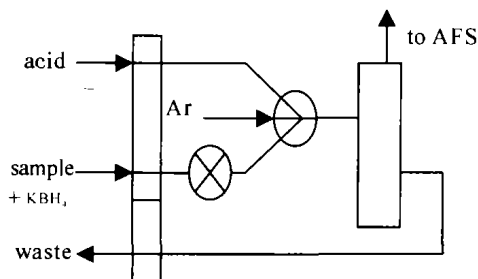


图 1 断续流动氢化反应器原理

Fig. 1 Schematic diagram of the intermittent hydride generation reactor

表 1 断续流动仪最佳工作参数

Table 1 Optimal operating parameters of the intermittent hydride generation reactor

步骤 step	转速 rotated speed (r/min)	t/s	重复次数 repeat time	读数 reading	停止 stop
0	85	8	1	N	N
1	0	5	1	N	N
2	110	15	1	Y	N
3	0	5	0	N	Y

2.2 介质及载流酸度的选择

不论是“碱性模式”还是“酸性模式”,Ge 都具有基本相同的氢化产率^[10]。结合矿样分解,选择 KOH 为待测试液介质, KOH 浓度在 0.5 ~ 1.0 mol/L 为一平台区域(图 2),并且在此范围内 Ge 的灵敏度最高。低于 0.5 mol/L 时,溶液中产生气

泡, KBH_4 有分解现象;大于 1.0 mol/L 时,溶液粘度大,两种情况均可导致 Ge 荧光强度减弱。选择 0.75 mol/L KOH 为待测试液介质。

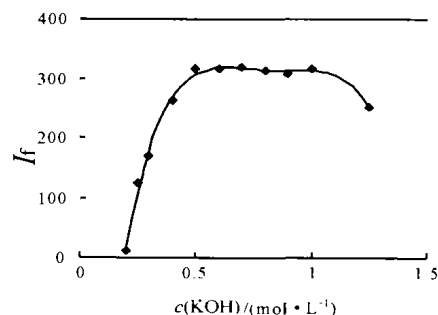


图 2 氢氧化钾对锗的影响

Fig. 2 Effect of KOH on the germanium fluorescence signal
 $\rho(\text{Ge}) = 25 \mu\text{g/L}$

HCl 、 HNO_3 和 H_3PO_4 均可用作载流(反应酸)。图 3 为试验结果,其中以 H_3PO_4 灵敏度最高, HCl 次之, HNO_3 相对灵敏度最低。背景值以 HCl 最高, H_3PO_4 次之, HNO_3 最低。0.75 mol/L H_3PO_4 作载流溶液,效果最佳。另外, H_3PO_4 对碱土金属、Fe、Hg、Mo 等元素也有较好的抑制作用。

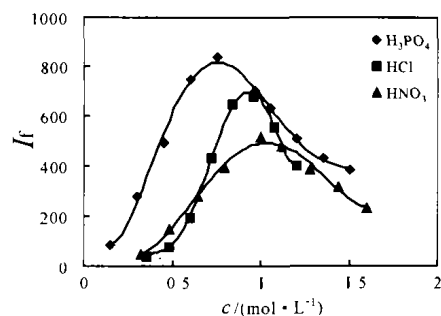


图 3 反应酸对锗的影响

Fig. 3 Effect of reaction acid concentration on the germanium fluorescence signal
 $\rho(\text{Ge}) = 40 \mu\text{g/L}$

2.3 硼氢化钾的用量

在含 25 $\mu\text{g/L}$ Ge 的 0.75 mol/L KOH 溶液中加入不同量的 KBH_4 。图 4 为 Ge 荧光强度随 KBH_4 浓度的变化情况。结果表明, Ge 的荧光强度随 KBH_4 浓度增大迅速增强,在 30 ~ 40 g/L 时,荧光强度基本上达到最大值。本文选择 KBH_4 浓度为 35 g/L。

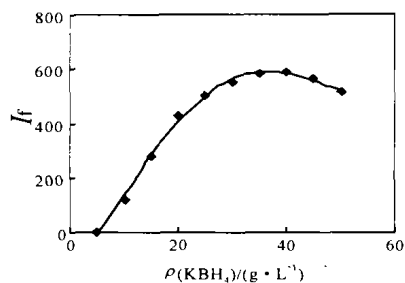


图4 硼氢化钾对锗的影响

Fig. 4 Effect of KBH_4 on the germanium fluorescence signal

2.4 共存离子的干扰

HG-AFS法测定Ge时,主要干扰元素来自Ⅷ、ⅠB、ⅡB族及能形成氢化物的元素。

过渡金属和贵金属元素的干扰,主要因为在氢化反应阶段形成高度分散的游离金属或金属硼化物沉淀,吸附和分解锗氢化物,降低了Ge的荧光信号^[5]。Cu、Co、Ni这些过渡金属在碱性环境中部分生成沉淀,而另一部分则以可溶性的碱式盐形式存在,同样会干扰Ge的测定。硫脲可以较好的消除过渡金属元素的干扰。试验表明,硫脲的加入方式很关键,如果在碱液中加入硫脲,不仅不能消除干扰,而且还极大地抑制Ge的荧光信号;而在反应酸中加入硫脲,则可以有效地消除过渡金属的干扰(表2)。硫脲用量以20 g/L为宜,反应酸中硫脲浓度过大也会降低Ge的荧光强度。

L-半胱氨酸能有效地将贵金属及Se、Te等元素还原为零价,从而消除这些元素对Ge的干扰。与硫脲的加入方式相同,在反应酸中加入L-半胱氨酸效果最佳。当L-半胱氨酸的用量为2 g/L时,Au、Ag、Pt、Pd和Se、Te的允许量可提高1倍。

表2 硫脲的加入方式对测定锗的影响^①

Table 2 Effect of joining mode of sulphourea on the germanium fluorescence signal

硫脲 加入量 (g/L)	I_f		硫脲 加入量 (g/L)	I_f	
	加入到 碱溶液	加入到 酸溶液		加入到 碱溶液	加入到 酸溶液
0	900	890	15	392	858
5	603	888	20	366	826
10	430	876	30	315	721

① 实验中 $\rho(\text{Ge}) = 25 \mu\text{g/L}$ 。

地质样品中Fe是最常见的常量元素,碱性模式测定Ge时,Fe的干扰是明显的(表3)。主要原因是由于碱性反应模式的特殊情况,在样品处理时会生成大量沉淀,这些沉淀主要是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,它可能包裹或吸附Ge,从而降低Ge的氢化效率,使测定结果偏低。当有三乙醇胺(TEA)存在时,Fe在碱性条件下不会生成沉淀,这样就能够消除Fe的干扰(图5)。体系中三乙醇胺浓度 $\varphi = 2\%$ 时,Fe的允许含量达3 mg。表3为相关元素干扰及消除试验结果。

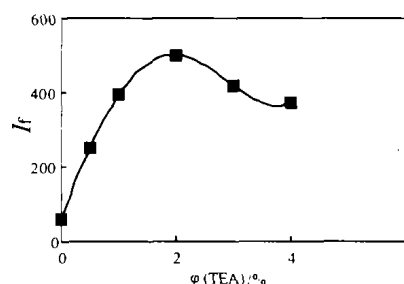


图5 三乙醇胺消除铁的干扰

Fig. 5 Elimination of interference from Fe^{3+} by triethanol amine (TEA)
 $\rho(\text{Ge}) = 25 \mu\text{g/L}$

另外,可氢化元素(如Bi、Sb、Te)因为与Ge生成互化物,加速了自由氢基的再结合速度,减少了自由氢基,从而产生干扰^[11]。本实验中出现一个有趣的现象:Sb、Bi含量超过 $10 \mu\text{g}$ 时,对Ge的测定产生明显的正干扰,目前未见类似的报道,前述方法均不能有效消除,其产生原理及消除方法还需进一步研究。 Cl^- 也干扰锗的测定,试验表明,当溶液中NaCl含量为30 g/L时,Ge的荧光信号下降30%(图6)。

2.5 检出限、精密度和线性范围

在本试验条件下,Ge含量在 $0 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 内呈线性关系,相关系数 $r = 0.9994$ 。对样品空白12次测定,得到方法检出限(3σ)为 $1.3 \mu\text{g/L}$ 。对国家一级标准物质GBW 07103(标准值 $2.0 \pm 0.3 \mu\text{g/g Ge}$)进行12次测定,结果为1.95、2.00、2.12、2.05、2.08、2.13、2.07、2.05、1.97、2.11、1.97、1.93, $\bar{x} = 2.036$,计算方法精密度(RSD)为3.42%。

2.6 样品的分解

碱性模式原子荧光光谱法测定地质样品中Ge,选择适当的样品分解方法非常重要。试验比较了“酸分解”和“碱熔分解”两种样品分解方法

(表 4), 结果表明两种样品分解方法均可采用。

表 3 一些干扰离子的允许量^①
Table 3 The allowable amount of some interference ions

干扰离子	加入量 (μg)	R(Ge)/%	干扰离子	加入量 (μg)	R(Ge)/%	干扰离子	加入量 (μg)	R(Ge)/%	干扰离子	加入量 (μg)	R(Ge)/%
Cu ²⁺	50	100	Pb ²⁺	1000	100	Pd ²⁺	0.5	100	Ag ⁺	1	100
	100	100		3000	99		1	100		3	100
	300	93	Zn ²⁺	1000	100		3	100		5	100
	500	80		2000	100		5	95		10	95
	500*	95	Fe ³⁺	350	100		5**	100		10**	100
Co ²⁺	100	100		700	97	Au(III)	1	100	Bi ³⁺	1	100
	300	99	1000	79	3		100	5		100	
	500	60	3000***	100	5		100	10		105	
	500*	85	As(III)	5	100		10	88		50	124
Ni ²⁺	50	100		10	100	10**	100	Se(IV)	1	100	
	100	99	50	99	Pt ²⁺	0.5	100		5	100	
	300	85	100	86		1	100		10	96	
	300*	88	Te(IV)	1		100	3		99	50	85
Sb(III)	5	100		5		97	5**	100	50**	100	
	10	104	10	88	10**	99	5	100			
	50	114	10**	99			10	100			

① 所有试验均为 10 mL 中体积加入 0.25 μg Ge。* 反应酸中加入 20 g/L 的硫脲; ** 反应酸中加入 2 g/L 的 L-半胱氨酸; *** 试验时 10 mL 试液中加入 φ = 10% 的三乙醇胺 2.0 mL。

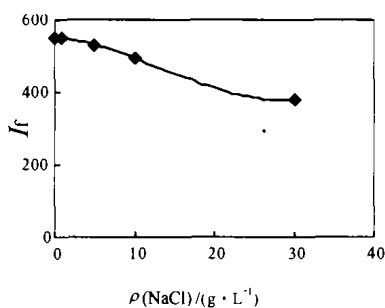


图 6 氯化钠对锗的影响

Fig. 6 Effect of NaCl on the germanium fluorescence signal
ρ(Ge) = 25 μg/L

2.6.1 酸分解法(HF - HNO₃ - HClO₄)

取 0.1000 - 0.5000 g 样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 15 mL HF, 5 mL HNO₃, 1 mL HClO₄, 盖上坩埚盖, 于电热板上加热分解并蒸至冒白烟, 取下冷却后, 加入 5 mL 1.5 mol/L H₃PO₄ 于电热板上微沸 1 min, 定容于 10 mL 比色管中。取 2.00 mL 溶液于 10 mL 比色管中, 加入 1 滴甲基橙指示剂, 用 50 g/L KOH 调节溶液呈黄色, 过量 2 滴, 然后加入 2 mL φ = 10% 三乙醇胺, 最后加入 5 mL 含 70 g/L KBH₄ 和 80 g/L KOH 的混合溶液, 稀释至刻度, 澄清后上机测试。

表 4 两种样品分解方法测试结果

Table 4 The result of two-methods about sample decomposition w(Ge)/10⁻⁶

标准样品	标准值 C. V.	测定值		
		碱熔	酸溶	
水系 GBW 07303	1.3 ± 0.4	1.20	1.28	
沉积物 GBW 07306	1.3 ± 0.4	1.40	1.42	
土壤	GBW 07403	1.17 ± 0.22	1.10	1.10
	GBW 07406	3.2 ± 0.4	3.38	3.58
	GBW 07408	1.27 ± 0.22	1.00	1.48
岩石 GBW 07102	0.93 ± 0.16	0.94	1.00	
有色金属	GBW 07235	0.90	/	0.94
	GBW 07239	12.4	13.1	14.0

2.6.2 碱熔分解法

取 0.5000 g 样品于银坩埚中, 称入 5 g KOH, 置于马弗炉中, 从低温加热至 680 ~ 700 °C, 保温 15 min。取下冷却后, 加入 25 mL 沸水和 20 mL φ = 10% 三乙醇胺提取, 定容于 50 mL 容量瓶中, 澄清。取 5 mL 清液, 加入 5 mL 含 70 g/L KBH₄ 溶液, 摇匀澄清后上机测试。

3 结束语

碱性模式氢化发生-原子荧光光谱法测定 Ge 有较高的灵敏度和较强的抗干扰能力。对各种不同类型地质物料分析,取得满意结果,具有较强的实用价值。在化探测试工作中,本方法可从碱熔后测 W、Mo、F 的试液中分取溶液测定 Ge,以减轻劳动强度,提高工作效率。

4 参考文献

- [1] Li G, Li W L, Zhong G P, et al. L-Cysteined Enhanced Hydride Generation for Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Germanium in Geological Samples [J]. Spectroscopy Letters. 2003, 36(4): 275—285.
- [2] 杨国裕. 氢化物空心阴极灯原子荧光法测定地质样品中锗[J]. 理化检验(化). 1993, 29(2): 104—105.
- [3] 杨密云, 郭小伟. 氢化物无色散原子荧光法测定地球化学样品中的锗[J]. 分析化学. 1986, 14(5): 333—336.
- [4] 刘文龙, 刘臣辉, 陆小龙, 等. 氢化物发生 ICP-AES 法测定药用植物中的痕量锗[J]. 分析试验室. 1997, 16(3): 90—93.
- [5] 张卓勇, 曾宪津, 黄本立. 氢化物发生技术中化学干扰的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析. 1991, 11(2): 68—76.
- [6] 孙汉文, 锁然, 吕运开, 等. 碱性模式氢化物发生原子荧光法测定食用菌中痕量锗[J]. 分析试验室. 2001, 20(1): 82—84.
- [7] 李建强, 吴永明, 黄飞雪. 碱性氢化物发生-火焰原子吸收光谱法测定锡[J]. 分析试验室. 1998, 17(5): 57—59.
- [8] 汤志勇, 张随成, 金泽祥, 等. 碱性体系在线氢化物发生原子荧光光谱法测定铜矿石中痕量砷铋[J]. 岩矿测试. 1998, 17(4): 285—288.
- [9] 田莉玉, 刘淑芹, 马丽艳. 在碱性条件下氢化物原子荧光光谱法测定岩石样品中砷[J]. 分析试验室. 2003, 22(3): 50—51.
- [10] 邱德仁, 陈治江, 罗晓雯. 氢化物发生的碱性模式[J]. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(1): 77—79.
- [11] 郭小伟, 李立. 氢化物-原子吸收和原子荧光法中的干扰及其消除[J]. 分析化学. 1986, 14(2): 151—158.

Determination of Trace Germanium in Geological Samples by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry with Alkaline Mode

LI Gang¹, PAN Shu-chun¹, ZHANG Zhe-wei²

(1. Chengdu Analytical & Testing Center for Minerals and Rocks, Chengdu 610081, China; 2. Institute of Exploration & Development South West Petroleum Company, SIONPEC, Chengdu 610081, China)

Abstract: A method for the determination of trace germanium in geological samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry (AFS) with alkaline mode was reported in this paper. The determination conditions both for apparatus and reagents were optimized. The interferences of Cu, Co, Ni, Au, Ag, Bi, Sb, Fe and Cl on determination of germanium and their elimination were studied. The sample digestion methods were compared with each other and chosen carefully. The detection limit of the method is 1.3 $\mu\text{g/L}$ for germanium. The method has been applied to the determination of germanium in national geological standard samples. The results are in agreement with certified values with precision of 3.42% ($n = 12$). The method is suitable for the determination of Ge in geological samples.

Key words: hydride generation atomic fluorescence spectrometry; alkaline mode; germanium; geological samples