

文章编号: 0254 - 5357(2010)06 - 0691 - 04

碱性体系 - 蒸汽发生 - 原子荧光光谱法测定地质样品中的锌

朱园园, 宋虎跃, 邱海鸥, 汤志勇*

(中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 研究了原子荧光光谱法测定锌的新体系, 针对基体较为复杂的样品, 建立了碱性体系 - 蒸汽发生 - 原子荧光光谱法测定锌的方法。优化了碱性体系锌蒸汽发生的实验条件及仪器测定的参数, 加入镍离子作增敏剂, 增强了荧光信号, 方法检出限为 $0.24 \mu\text{g/L}$, 精密度 $\text{RSD}(n=6)$ 小于 4.0% , 锌的标准曲线线性范围为 $0.5 \sim 800.0 \mu\text{g/L}$ 。与传统的酸性体系相比, 碱性体系具有更高的灵敏度和更宽的线性范围, 并且可以大幅度降低共存元素的干扰。方法应用于国家一级标准物质中锌的分析, 测定值与标准值基本吻合, 加标回收率为 $94.1\% \sim 101.2\%$ 。

关键词: 碱性体系; 蒸汽发生 - 原子荧光光谱法; 地质样品; 锌

中图分类号: O657.31; O614.241 **文献标识码:** B

Determination of Zinc in Geological Samples by Steam Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry with Alkaline System

ZHU Yuan-yuan, SONG Hu-yue, QIU Hai-ou, TANG Zhi-yong*

(Faculty of Material Science & Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A method for the determination of zinc, especially in complicated geological samples, by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with alkaline system was established. Operation conditions for steam generation from alkaline solution and instrument parameters were investigated and optimized. Adding nickel ion enhanced zinc signals obviously. Under the optimized condition the detection limit of the method for zinc was $0.24 \mu\text{g/L}$ with dynamic linear range of $0.5 \sim 800 \mu\text{g/L}$. In comparison with traditional acid system, new system provides higher sensitivity, wider linearity and less interference from coexistent elements. The method has been applied to the determination of zinc in national geological standard samples with satisfactory results. The recoveries of the method are $94.1\% \sim 101.2\%$ with precision of less than $4.0\% \text{RSD} (n=6)$.

Key words: alkaline system; steam generation-atomic fluorescence spectrometry; geological sample; zinc

Zn 的测定方法目前主要有原子吸收光谱法^[1]、原子荧光光谱法(AFS)^[2-5]、X 射线荧光光谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法^[7]、分光光度法^[8]、电位滴定法^[9]等。已报道的关于 AFS 法测定 Zn 都是在传统的酸性体系下进行, 主要应用于水样等组成简单的样品测定中^[4-5], 对较复杂样品的测定还存在一定困难。邱德仁等^[10]提出的碱

性体系氢化物发生 AFS 法, 与酸性体系相比, 具有降低过渡金属干扰的特点^[11-13], 因而受到了研究人员的重视, 并应用在 As、Sb、Bi 等元素的测定^[14-15]。本文建立了一种碱性体系在线 - 蒸汽发生 - AFS 法测定痕量 Zn 的分析方法。采用在盐酸中加入增感剂的方法来增强荧光信号, 通过试验镍离子与钴离子对 Zn 荧光信号的增感作用, 选择镍

收稿日期: 2010-03-05; 修订日期: 2010-07-09

作者简介: 朱园园(1985 -), 女, 湖北随州人, 硕士研究生, 从事现代测试技术研究。E-mail: floweralicemars@163.com。

通讯作者: 汤志勇(1958 -), 男, 教授, 湖北黄冈人, 从事原子光谱分析研究。E-mail: zytang@cug.edu.cn。

离子作为增感剂,优化了碱性体系蒸汽发生的影响条件。建立的方法已应用于国家一级标准物质中 Zn 含量的测定,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

AF-610A 原子荧光光谱仪(北京瑞利分析仪器公司);锌高强度空心阴极灯(信息产业部电子第十二研究所)。仪器工作条件为:灯电流 45 mA,负高压 270 V,辅助灯电流 5 mA,原子化器温度为室温,载气流速 700 mL/min,炉高 7 mm;测量方式:标准曲线法,读数方式:峰面积,读数时间 18 s,读数延迟时间 2 s。断续流动反应器工作过程见表 1。

表 1 断续流动反应器参数设置

Table 1 Optimal operating parameters of the intermittent hydride generation reactor

步骤	时间 t/s	泵转速 $v/(r \cdot \text{min}^{-1})$	备注
1	8	100	采样
2	4	0	停泵,进样管转入载流
3	22	100	注入,蒸汽发生,信号记录
4	5	0	停泵,进样管转入下一样品

1.2 标准溶液和主要试剂

Zn 标准储备溶液: $\rho(\text{Zn}) = 100 \text{ mg/L}$,用光谱纯金属 Zn 配制,0.1 mol/L HCl 介质。

Ni 标准储备溶液: $\rho(\text{Ni}) = 1 \text{ g/L}$,用光谱纯金属 Ni 制备,0.1 mol/L HCl 介质。

Zn 标准溶液(1 mg/L)、Ni 标准溶液(50 mg/L):分别由其储备溶液逐级稀释制备。

NaBH_4 溶液(浓度 5 g/L 和 50 g/L, 2 g/L NaOH 溶液介质),现用现配。

其他试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的绘制

分别移取一系列不同体积的 1 mg/L Zn 标准溶液于 25 mL 比色管中,用 4 g/L NaOH 溶液中和后过量 4 mL,再加入 2.5 mL 50 g/L NaBH_4 溶液,用水稀释至刻度,摇匀。同时在 HCl 载流中加入增感剂 Ni^{2+} 使其浓度为 3 mg/L,在选定工作条件下测定荧光强度,绘制碱性体系 AFS 法测定 Zn 的标准曲线。

1.3.2 样品分析

准确称取 0.5000 g 地质样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入少量水润湿,再加入 10 mL 浓 HCl、5 mL

HF,低温加热溶解,之后加入 10 mL 浓 HNO_3 ,继续加热,加 5 mL HClO_4 ,加热冒烟成湿盐状后,加少量稀 HCl 加热溶解盐类,用 16 g/L NaOH 溶液调至中性后过量 4 mL,加入 10 mL 50 g/L NaBH_4 溶液,最后定容于 100 mL 带磨口塞的玻璃容量瓶中,取上层清液测试。

2 结果与讨论

2.1 盐酸和硼氢化钠浓度的影响

在 HCl 浓度为 0.05 ~ 0.30 mol/L 内进行条件实验。图 1 结果表明,HCl 的浓度为 0.05 ~ 0.12 mol/L,荧光信号较强;当浓度超过 0.12 mol/L 时信号急剧下降。考虑到酸度过大后产生过量的氢气会稀释挥发化合物,造成信号降低^[12],且酸度较小时背景值小,最终选择 HCl 的浓度 0.06 mol/L 作为后续实验条件。

在已选酸度下对还原剂 NaBH_4 的浓度进行试验,结果如图 2 所示,体系中 NaBH_4 的浓度在 4 ~ 25 g/L 时,样品信号变化不大; NaBH_4 浓度过高时产生氢气速率加快,造成火焰不稳定,重现性差,因此选择 NaBH_4 溶液的浓度为 5 g/L。

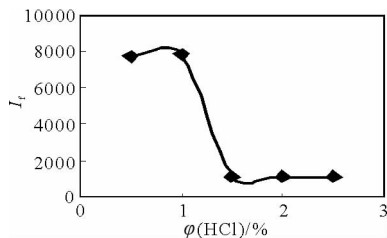


图 1 HCl 浓度对荧光信号的影响

Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on fluorescence signal of Zn

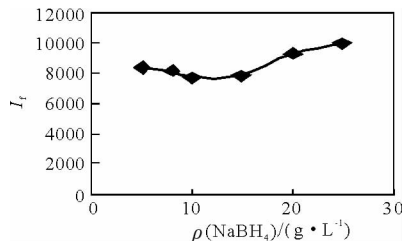


图 2 NaBH_4 浓度对荧光信号的影响

Fig. 2 Effect of NaBH_4 concentration on fluorescence signal of Zn

2.2 增感剂镍离子的浓度

据文献[2,16]报道, Ni^{2+} 和 Co^{2+} 在 NaBH_4 水解

反应中有催化作用,能大幅度提高挥发性物种的发生效率。通过对两种离子的对比试验,选择增感倍数较大的 Ni^{2+} 为增感剂。在 Ni^{2+} 浓度为 0.05 ~ 5 mg/L 考察其对 Zn 荧光信号强度的影响,结果如图 3 所示。对相同浓度的 Zn,增感剂 Ni^{2+} 浓度在 2 ~ 4 mg/L 时,对 Zn 荧光信号有较大且稳定的增强作用,并且在 Ni^{2+} 浓度为 3 mg/L 时,增感效果最明显。

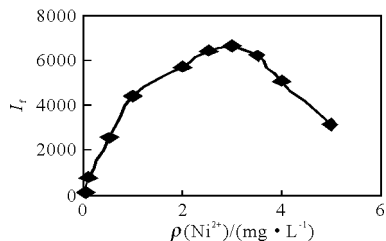


图 3 Ni^{2+} 浓度对荧光信号的作用

Fig. 3 Effect of nickel ion concentration on fluorescence signal of Zn

2.3 介质的碱度

在已选定的 HCl 浓度下,通过控制浓度为 4 g/L NaOH 溶液的加入量,考察介质碱度对 Zn 荧光信号的影响,结果如图 4 所示。Zn 在较窄的酸度范围内才有较高的挥发物种产率^[17]。实验中向样品中加 4 g/L NaOH 溶液,中和至中性后过量 4 mL 时,样品的荧光信号最强,将其作为实验用量。

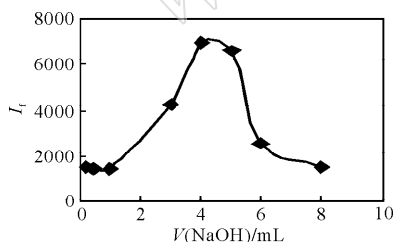


图 4 NaOH 加入量对荧光信号的影响

Fig. 4 Effect of sodium hydroxide concentration on fluorescence signal of Zn

2.4 共存离子的干扰

以岩石样品中常见的共存元素进行干扰试验,结果表明,在相对误差不大于 5% 时,对 200 $\mu\text{g/L}$ 的 Zn 溶液进行测定,允许单独存在的干扰离子最大浓度分别为(单位 $\mu\text{g/L}$):K、Na 无干扰;Ca、Mg、Ba、Al 为 10^7 ;Fe、Mn、Cu、Bi、Pb 为 10^5 ;As、Hg 为 10^3 。

在碱性体系中,常见的干扰元素 Fe 的沉淀吸附影响最为明显,通过控制沉淀条件,可有效降低

了该沉淀吸附的影响。本文对介质中含有 Fe 浓度为 $10^5 \mu\text{g/L}$ 的 200 $\mu\text{g/L}$ Zn 溶液,进行沉淀条件影响实验。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中,向一系列加入干扰的样品中,逐滴加入不同体积的 4 g/L NaOH 溶液,定容于 25 mL 比色管中,当中和样品至 pH 为 2 ~ 3 时,Fe 开始形成沉淀,溶液颜色明显加深;中和至 pH 为 8 ~ 9 时,大量橙红色颗粒状沉淀生成,静置 0.5 h 后,取上清液按照 1.3.1 节方法测定。结果显示,用 4 g/L NaOH 溶液中和样品至中性后,过量 3.0 ~ 5.5 mL 时,Fe 沉淀吸附影响最小,测定结果相对误差在 5% 以内。

同时平行在酸性体系中对 200 $\mu\text{g/L}$ 的 Zn 标准溶液进行测定,允许单独存在的干扰离子最大浓度分别为(单位 $\mu\text{g/L}$):K、Na 无干扰;Ca、Mg、Ba、Al 为 10^3 ;Fe、Mn、Cu、Bi、Pb 为 10^2 ;As、Hg 为 50。

2.5 线性范围、检出限和精密度

对空白样品进行 11 次测定,得到仪器检出限(3 倍标准偏差)。对水系沉积物国家一级标准物质 GBW 07304 (Zn 标准值为 101.0 $\mu\text{g/g}$) 进行精密度试验。结果见表 2。

用 AFS 法测定 Zn,碱性体系与酸性体系相比,具有更低的检出限和更宽的线性范围,相对标准偏差(RSD, $n=6$) 小于 4.0%。

表 2 方法线性范围、检出限和精密度

Table 2 The linear range, detection limit and precision tests of the method

体系	线性范围 $\rho_B / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限 $L_D /$ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			RSD/%
			标准值	分次测定值	平均值	
碱性体系	0.5 ~ 800.0	0.24	101.0	97.6 94.2 102.3 96.5 101.7 94.8	97.8	3.45
酸性体系	1.0 ~ 600.0	0.65	101.0	96.6 92.7 104.7 91.4 101.2 103.1	98.3	5.62

3 标准物质分析

按照实验方法,分别对岩石和水系沉积物国家一级标准物质中 Zn 的含量进行测定,结果列于表 3。

表 3 标准物质分析及回收率

Table 3 Analytical results of Zn in National Standard Reference materials and the recovery of the method

标准物质 编号	$w_B / (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			加标回收率 R/%
	标准值	测定值	加标量 加标测定值	
GBW 07110	164.0	158.2	200.0 351.3	96.6%
GBW 07111	85.4	80.3	100.0 174.4	94.1%
GBW 07305	243.0	241.2	200.0 443.5	101.2%

可见,在碱性条件下,过渡元素干扰大大降低;但样品在碱性条件下产生的沉淀,可能对待测元素产生不同程度的吸附,造成回收率偏低,其中Fe的沉淀吸附影响尤为明显。通过控制沉淀条件的方法,可有效降低沉淀吸附的影响,得到较为理想的结果。

4 结语

与常规酸性体系原子荧光光谱法测定Zn相比,在相同的仪器条件下,碱性体系法具有较高的灵敏度和更宽的线性范围,能够有效去除基体中大量的干扰离子。方法操作简便,适合于地质样品中Zn含量的测定。建立的方法不仅具有较高的灵敏度,而且能够很好地降低过渡金属的干扰,应用于国家一级标准物质中Zn含量的测定,结果令人满意。

5 参考文献

- [1] Biurrun M C Yebra, Cid A Moreno, Pérez S Cancela. Fast on-line ultrasound-assisted extraction coupled to a flow injection-atomic absorption spectrometric system for zinc determination in meat samples [J]. *Talanta*, 2005(66):691-695.
- [2] 郭小伟,郭旭明. 硼氢化钠与锌在水溶液中的反应研究及其分析应用[J]. 分析化学, 1998, 26(6): 674-678.
- [3] Sun Hanwen, Suo Ran, Lua Yunkai. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 457(2):305-310.
- [4] 郎春燕,谭张琴,陈雪,向兆. 挥发化合物发生-原子荧光法测定水中痕量锌[J]. 理化检验:化学分册, 2007, 43(9):756-763.
- [5] 蒋晓凤,盛梅,嵇雅颖. 原子荧光光谱法同时测定环境水体中痕量锡和锌[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2):37-39.
- [6] Alvarez J, Marco L M, Arroyo J, Rivas. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003(58):2183-2189.
- [7] 宋武元,钟沛余,梁静,张震坤,郑建国,李岩. 最佳逼近算法电感耦合等离子体原子发射光谱测定镀锌铝锌彩涂板镀层中铝、锌、硅和铁[J]. 分析化学, 2004, 32(7):861-865.
- [8] 陈海春,王宏. 用光度法同时测定合金镀液中的锌和镍[J]. 材料保护, 2008, 41(6):78-79.
- [9] 邓昌爱,廖力夫,刘传湘,付仕福,何博. 多元校正电位络合滴定法同时测定合金中铜铅锌[J]. 冶金分析, 2008, 28(9):54-57.
- [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消除[J]. 分析化学, 1986, 14(2):151-158.
- [12] 胡兰,刘跃友,黄安拉. 碱性模式氢化物发生-原子荧光光谱法测定多金属矿中的微量铋[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1):87-88.
- [13] Zhang Ni, Sun Genling, Ma Hairui. Determination of ultra-trace selenium in mineral samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with pressurized-PTFE-vessel acid digestion [J]. *Minerals Engineering*, 2007(20):1397-1400.
- [14] 汤志勇,张随成,金泽祥,敖慷. 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锑铋[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4):285-289.
- [15] 张锂,韩国才. 碱性模式氢化物发生原子荧光光谱法测定铁矿石中砷[J]. 分析测试学报, 2006, 25(6):120-122.
- [16] Sun Han-Wen, Suo Ran. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004(509):71-76.
- [17] 孙汉文,锁然. 过渡金属元素氢化物发生-原子荧光增敏效应研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11):2684-2690.