

痕量锆的 HG-ICP 测定及介质对其测定的影响的研究

金 未, 赵承易*, 马 辉

北京师范大学测试中心, 北京 100875

摘 要 采用氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定痕量锆的方法, 系统地考察了不同酸介质、 NaBH_4 浓度及共存元素的影响, 确定了最佳测定条件。方法的检出限为 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 精密密度为 0.9%。用环境标准物质进行对照, 其测定值均在给定的标准范围之内。并且针对反应介质对锆测定的影响, 进行了详尽的研究。

主题词 锆; 氢化法; 电感耦合等离子体原子发射光谱; 介质影响

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1702-05

引 言

锆是对人体有益的微量元素。很多的研究表明, 锆有抗癌、抗炎、抗病毒和免疫调节、抗衰老作用。锆在实际样品中的含量较低, 直接测定有一定的困难。采用氢化法测定锆^[1-3], 可以达到富集待测元素、降低检出限的目的。本文利用 HG-ICP-AES 法测定了环境样品中的锆, 研究了各项实验条件对测定的影响。结果表明, 该方法具有灵敏度高、干扰少、准确性好等优点。并且针对反应介质对锆的测定的影响, 进行了充分的研究。也有用分光光度法测定锆^[4]。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

JY-ULTIMA 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(法国 JOBIN YVON 公司)。

吴氏氢化物发生器(北京瀚时制作室), 实验采用氢化物发生器代替原有的雾化器, 雾化室充当气液分离器与 ICP 炬管相连, 用蠕动泵萃取还原剂和试液。方法简单, 且能够完成在线分析。

Ge 标准溶液 GBW(E)080578: $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。使用时逐级稀释至所需浓度。盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、氢氟酸为优级纯, 北京化工厂。磷酸、硼氢化钠、氢氧化钠为分析纯, 北京化工厂。水为高纯水。

1.2 主要仪器工作参数

仪器的工作参数列于表 1。

Table 1 Instrumental parameters

发生器功率/W	1100
观测高度/mm	12
等离子气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	12
雾室压力/kPa	298
载气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.25
波长/nm	265.118

2 结果与讨论

2.1 介质的影响

氢化法通常采用硼氢化钠-酸体系进行测定, 因此分别讨论酸介质及 NaBH_4 溶液的影响。

2.1.1 不同酸介质的影响

在锆的氢化反应中, 在确定 NaBH_4 浓度为 0.5% (溶于 0.1% NaOH 溶液中) 的条件下, 考察磷酸、硝酸、盐酸和硫酸对浓度为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锆的测定的影响, 以测得的信号强度作图, 见图 1(右图是左图的局部放大)。

硝酸、盐酸和硫酸的趋势图相近, 都是在较低浓度情况下并且很窄的浓度范围内出现一信号强峰且峰强相近, 随后信号强度迅速下降至最低值, 后又随浓度增大, 信号强度略有上升。而以磷酸为反应介质时, 在较低浓度情况下并且很窄的浓度范围内也会出现一信号强峰, 但在磷酸介质中锆的信号强度要高于在其他酸反应介质中的信号。并且随着浓度增大, 信号强度下降至一定程度后又迅速上升至一平台。

右图可见, 盐酸、硝酸在 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下锆的信号出现最强值, 硫酸在 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下锆的信号出现

最强值, 磷酸在相对较宽的浓度范围锗的信号出现最强值。说明溶液的酸度对反应有很大的影响, 硫酸是二元强酸, 因此高点的浓度是盐酸、硝酸浓度的 1/2, 而磷酸是多元中强酸, 在此范围内有一定的缓冲能力, 所以相对浓度范围要宽一些。综合考虑以上四种介质中, 较高浓度的磷酸是测定锗的最佳介质。本文选择以 $3.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸介质测定锗。

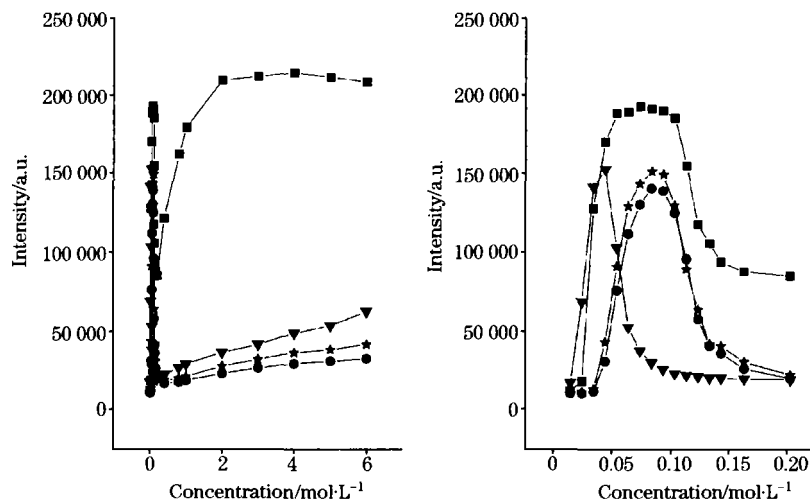


Fig 1 Influence of different acidic medium on the determination of $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Ge

■: H_3PO_4 ; ●: HNO_3 ; ★: HCl ; ▼: H_2SO_4

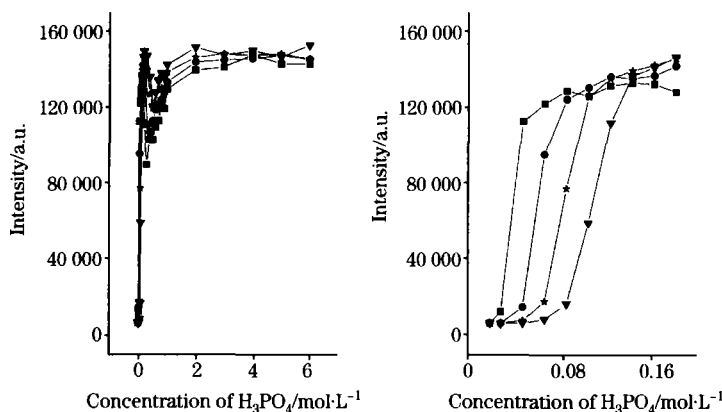


Fig 2 Influence of concentration of NaOH on the determination of $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Ge

■: 0.2% NaOH; ●: 0.4% NaOH; ★: 0.6% NaOH; ▼: 0.8% NaOH

磷酸为酸介质, 以 0.4% NaOH 溶液分别配制浓度为 0.25%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 和 2.5% 的 NaBH_4 溶液, 考查 NaBH_4 浓度对 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锗测定的影响。实验结果见图 3(右图是左图的局部放大)。

从图 2 可以看出, 随着 NaOH 浓度的增加, 锗的信号强度变化不大。从图 3 可以看出, 随着 NaBH_4 浓度的增加, 锗的信号强度会增强。这是因为 NaBH_4 在锗的氢化反应中是反应物, 而 NaOH 不是反应物。

随着 NaBH_4 浓度的增加, 能够产生锗的较高信号时, H_3PO_4 浓度几乎没有变化。但随着 NaOH 浓度的增加, 能够产生锗的较高信号的 H_3PO_4 浓度逐渐增大。这说明虽然 NaOH 不是反应物, 但是在锗的测定中, 选择酸的浓度时,

2.1.2 NaBH_4 溶液及 NaOH 溶液浓度的影响

磷酸为酸介质, 分别以浓度为 0.2%, 0.4%, 0.6% 和 0.8% NaOH 溶液配制 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBH_4 溶液, 考查 NaOH 浓度对 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锗测定的影响。实验结果见图 2(右图是左图的局部放大)。

要考虑 NaOH 的因素。

如果需要在较低酸度下发生锗的氢化反应, 酸的浓度要满足两个部分的需要, 一部分酸是用于中和 NaOH, 使反应体系处于酸性。另一部分酸是用于与 NaBH_4 反应。如果是盐酸、硝酸、硫酸这种强酸, 用于与 NaBH_4 反应的酸的物质的量应为 NaBH_4 物质的量的 1/2 至 9/10。如果是磷酸, 由于其与产物磷酸盐在低浓度时有缓冲作用, 因此, 磷酸的物质的量介于 NaOH 的物质的量与 NaOH, NaBH_4 物质的量的和之间, 都可以产生锗的信号强峰。如果以磷酸介质在较高的酸度下测定锗, 如本文选用 $3.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸测定, 则不用考虑酸浓度与 NaBH_4 溶液及 NaOH 溶液浓度的配合问题。本文选择将 1% NaBH_4 溶液配制于 0.4% NaOH 溶液

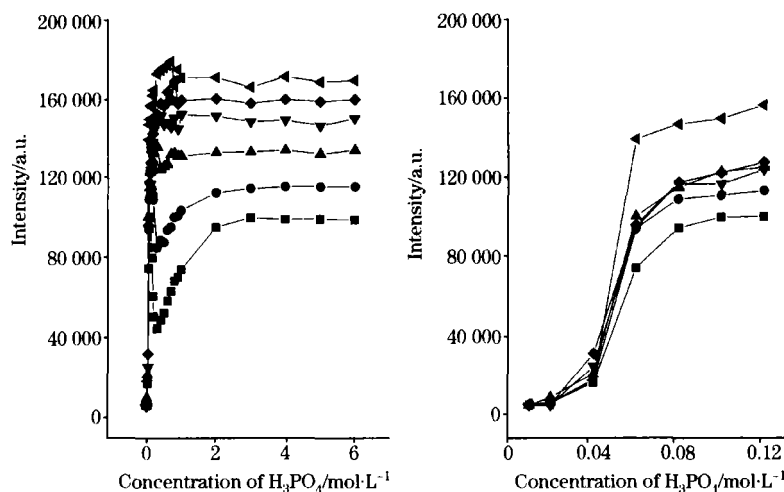


Fig 3 Influence of concentration of NaBH_4 on the determination of $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Ge}$

■: 0.25% NaBH_4 ; ●: 0.5% NaBH_4 ; ▲: 1% NaBH_4 ; ▼: 1.5% NaBH_4 ; ◆: 2% NaBH_4 ; ◀: 2.5% NaBH_4

中进行反应。

2.2 共存离子的干扰

在确定的反应条件下, $3.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸浓度, 1% NaBH_4 (0.4% NaOH) 溶液。试验了 12 种常见的共存离子 Ca , Mg , K , Na , Fe , Al , Ni , Cu , Co , Zn , Cd 和 Cr 分别在 100 , 200 , $400 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的浓度下对 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锗元素氢化物发生的干扰, 结果 12 种离子均不干扰 Ge 的测定。

2.3 工作曲线

配置的 Ge 标准系列浓度分别为 0 , 0.02 , 0.04 , 0.06 , 0.08 , $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。按选定条件测定。 $c = 6.52 \times 10^{-7} I - 0.00277$, $r = 0.9992$ 。

2.4 精密度和检出限

在选定的测量条件下标准化, 连续测定 10 次 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液, 得到相对标准偏差即为测定的精密度。连续测定 10 次空白溶液, 得到溶液浓度和相对标准偏差, 按 IUPAC 定义, 检出限 = $3 \times$ 溶液浓度 $\times$ 相对标准偏差。

以 $3.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液为测定介质, 采用氢化法测定 Ge , 精密度为 0.9%, 检出限为 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

不采用氢化法直接进样 ICP-AES 测定锗, 精密度为

2.0%, 检出限为 $5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。可见, 使用本文的方法, 大大改善了精密度和检测限。

2.5 实际样品测定

对土壤 GSS-1 (GBW07401), GSS-2 (GBW07402) 和水系沉积物 GSD-7 (GBW07307) 中锗的含量进行测定。

称取 0.100 g 干燥均匀的 GSS-1 和 GSS-2 于聚四氟乙烯罐中, 加入 3 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸、 1 mL 氢氟酸, 将聚四氟乙烯罐放入钢罐中拧紧, 于烘箱中 160°C 高温加热 $4 \sim 5 \text{ h}$ 。把这些样品取出后在电热板上加热, 至残留溶液为可以滚动 1 滴时, 停止加热。加入 2.5 mL 磷酸, 转移至 10 mL 比色管中, 定容至 10 mL 。

称取 0.100 g 干燥均匀的 GSD-7 于聚四氟乙烯罐中, 加入 1 mL 硝酸、 1 mL 高氯酸、 1 mL 氢氟酸, 将聚四氟乙烯罐放入钢罐中拧紧, 于烘箱中 160°C 高温加热 $4 \sim 5 \text{ h}$ 。把这些样品取出后在电热板上加热, 至残留溶液为可以滚动 1 滴时, 续加 0.5 mL 高氯酸和 0.5 mL 氢氟酸, 继续加热, 至残留溶液为可以滚动 1 滴时, 停止加热。加入 2.5 mL 磷酸, 转移至 10 mL 比色管中, 定容至 10 mL 。样品的测定结果列于表 2。

Table 2 Result of determination of Ge in reference material by HG ICP-AES ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

样品名称	编号	标准值	测量值 1	测量值 2	测量值 3	均值
GSS-1	GBW 07401	1.34 ± 0.21	1.56	1.62	1.59	1.59
GSS-2	GBW 07402	1.2 ± 0.2	1.44	1.38	1.42	1.41
GSD-7	GBW 07307	1.4 ± 0.4	1.57	1.64	1.60	1.60

2.6 其他

2.6.1 磷酸介质的独特性讨论

(1) 磷酸的形态影响

磷酸在较高的浓度范围内产生高且平稳的锗的信号。与其他无机酸出现的情况完全不同。因此, 必须考虑是否磷酸的形态影响了反应的发生。实验结果见图 4。图中以总磷的

浓度为横坐标, 以 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锗的信号强度为纵坐标。

从图 4 可以看出, 对于发生氢化反应的各种磷酸及磷酸盐介质, 很明显, 是磷酸盐优于 H_3PO_4 。

我们注意 NaH_2PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ 与 H_3PO_4 以及 NaH_2PO_4 这 3 条曲线, 在低浓度的时候, NaH_2PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:1$ 曲线高于 H_3PO_4 曲线, H_3PO_4 曲线高于

NaH_2PO_4 曲线, 我们提出的解释是在低浓度时, 锆的氢化反应是靠 H_3PO_4 的酸性产生的。也就是在低浓部分, 磷酸的氢化反应机制与其他强酸(盐酸、硝酸和硫酸)都是相同的。而且, NaH_2PO_4 有增敏作用, 使磷酸产生的信号高于其他无机酸。

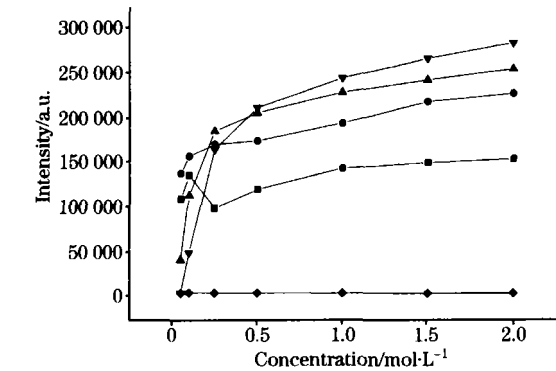


Fig 4 Influence of phosphoric acid and phosphate on the determination of $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\ \text{Ge}$
■: H_3PO_4 ; ●: NaH_2PO_4 ; $\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$; ▲: NaH_2PO_4 ;
▼: NaH_2PO_4 ; $\text{K}_2\text{HPO}_4=1:1$; ◆: K_2HPO_4 ;

在高浓度的部分, NaH_2PO_4 曲线高于 NaH_2PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$ 曲线, NaH_2PO_4 : $\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$ 曲线高于 H_3PO_4 曲线。提出的解释是这部分的信号由 NaH_2PO_4 产生的。 H_3PO_4 的酸性在这部分对氢化反应没有贡献, 也与其他强酸(盐酸、硝酸和硫酸)是相同的。

K_2HPO_4 基本产生不了锆的信号, 是因为其 pH 值为碱性, 满足不了氢化反应需要的酸性条件。 NaH_2PO_4 : $\text{K}_2\text{HPO}_4=1:1$ 这条曲线, 其 pH 值近中性, 但在高浓度时仍产生了锆的强的信号。由此可以说明, 以磷酸为介质测定锆, 酸度和磷酸形态共同决定锆的氢化反应效率。而且, 与

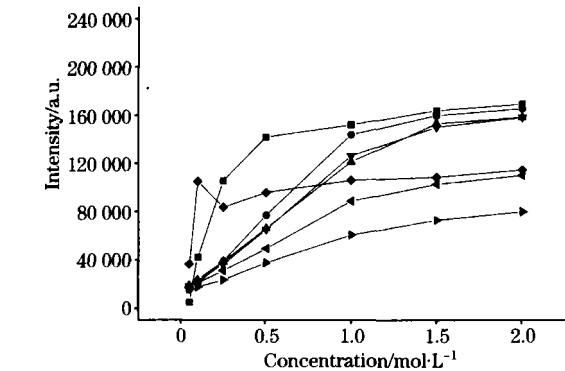


Fig 5 Influence of acidity on the determination of $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\ \text{Ge}$
■: NaH_2PO_4 ; ●: $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}:\text{NaH}_2\text{PO}_4$;
▲: $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}:\text{NaH}_2\text{PO}_4$; ▼: $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HNO}_3:\text{NaH}_2\text{PO}_4$;
◆: H_3PO_4 ; ◀: $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HNO}_3:\text{NaH}_3\text{PO}_4$;

磷酸相比, 在满足酸度的情况下, 磷酸盐是生成锆信号的更有效的介质。

(2) 酸度的影响

磷酸盐的信号高于磷酸的信号, 是否为酸度抑制锆的信号。以 NaH_2PO_4 与 H_3PO_4 为例, 分别考查其中加入 HNO_3 或 HCl 后, 对锆测定的影响。以总磷的浓度为横坐标作图, 以 $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 锆的信号强度为纵坐标, 结果见图 5。

研究发现, 在磷酸二氢钠溶液中加入盐酸, 随着盐酸浓度的加大($1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 锆的信号有所降低, 可能较高的酸度对锆的氢化反应有抑制作用。因此磷酸盐优于 H_3PO_4 。

但是 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 中加入 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$ 或 HNO_3 , 信号强度要高于 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_3\text{PO}_4$, 这可能由于较高的盐分或是离子活度使反应信号增强。按照表 3 配制平行样品, 锆的浓度为 $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 结果符合上述推论。

Table 3 Influence of salinity on the intensity of $0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\ \text{Ge}$

样品	测量值 1	测量值 2
$\text{Ge}\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_3\text{PO}_4$	97 640	95 571
$\text{Ge}\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_3\text{PO}_4\ 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaCl}$	120 507	119 758
$\text{Ge}\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_3\text{PO}_4\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaCl}$	129 225	131 338
$\text{Ge}\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$	128 769	129 786
$\text{Ge}\ 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4$	142 235	143 260

2.6.2 实际测定中采用磷酸介质而不是磷酸盐介质的理由
在讨论锆的测定介质的过程中, 磷酸盐优于磷酸。以 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaH_2PO_4 溶液为反应介质。配置的 Ge 标准系列浓度分别为 $0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。按选定条件测定。 $c=4.54\times 10^{-7}I-0.00165, r=0.99997$ 。检出限为 $0.1\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 精密度为 0.8% 。

但是在实际应用中, 没有以磷酸盐测定锆, 原因有以下几点: 一是以磷酸盐为反应介质时, Al, Fe, Ni, Zn, Cu 和 Cd 等元素将对锆的信号产生显著的影响, 必须考虑加入掩蔽剂。二是以磷酸盐为反应介质, 溶液中的酸度对测量结果的影响非常大。在样品消解后, 必须将样品中剩余的酸烘干除去。三是以磷酸盐溶液定容时, 很难将烘干后的样品完全溶解。

采用 $3.75\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸为测定介质, 具有以下优点: 一是常见的共存离子对锆的信号不存在干扰。二是在此条件下, 体系中存在 $10\%(\varphi)$ 以下的硝酸和过氧化氢, 均不影响锆的测定。因此, 样品消解后, 是否需要将酸除去要视条件而定。三是即使需要把样品中的酸除去, 磷酸也可以将烘干后的样品完全溶解。

因此, 在实际测定中, 选择 $3.75\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸为反应介质。

参 考 文 献

- [1] Patricia Smichowski, Julieta Marrero. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 376: 283.
- [2] LIU Wen long, LIU Chen hui, LU Xiao long, et al(刘文龙, 刘臣辉, 陆小龙, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析试验室), 1997, 16(3): 90.
- [3] LIU Xiao guo, FANG Jin dong(刘先国, 方金东). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*(光谱实验室), 2002, 19(1): 140.
- [4] SAI Yin, LI Sheng, HAN fu bin(赛音, 李胜, 韩福彬). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1404.

Determination of Trace Germanium by HG- ICP and Study on the Medium Influence

JIN Wei, ZHAO Cheng yi*, MA Hui

Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract A method to determine the content of trace germanium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was established. The influences of different acidic medium, concentration of NaBH_4 and other concomitant elements are examined systemically. The optimal analytical conditions were discussed and examined. The detection limit is $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ and the precision is 0.9%. The value of germanium content detected in environmental reference material agrees with the certified value. The medium influence on determining trace germanium was studied in detail.

Keywords Germanium; Hydride generation; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Medium influence

(Received Feb. 18, 2005; accepted May 21, 2005)

* Corresponding author