

文章编号:1009-0258(2001)06-0051-04

# 地球化学样品中痕量锆的 氢化物发生-原子荧光法测定

许庆福, 周长祥, 张文娟

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要: 采用断续流动进样方式的原子荧光仪, 测定地球化学样品中的痕量锆, 方法测定下限为  $0.04 \times 10^{-6}$ , 线性范围  $0 \sim 500 \mu\text{g/L}$ , 精密密度为  $1.6\%$ , 样品加标准回收率  $98.1\% \sim 103.5\%$ , 经标准样品验证, 方法准确可靠。

关键词: 氢化物发生-原子荧光法; 锆; 地球化学样品

中图分类号: P595; P575.3; P575.4

文献标识码: A

地球化学样品中锆的测定有分光光度法、极谱法、石墨炉原子吸收法等, 但都难以同氢化物发生-原子荧光法相比。因该方法作为原子光谱中一种高效分离富集技术, 具有灵敏度高、干扰少、速度快等特点, 仪器装置也比较简单, 便于实现自动化。但在以往测试工作中, 多采用稳定性较差的无极放电灯和温度较高的石英原子化器, 分析精度和灵敏度较差<sup>[1]</sup>。本文使用特制的锆编码空心阴极灯, 原子化器为具有低温自动点火装置的屏蔽式石英炉, 采用断续流动进样方式, 精度和灵敏度都有很大提高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

AFS2201型双道原子荧光光谱仪(北京海光公司)采用特制锆编码空心阴极灯, 灯电流  $90\text{mA}$ (脉冲值); 屏蔽气和载气流量分别为  $400\text{mL/min}$  和  $900\text{mL/min}$ ; 光电倍增管负高压为  $320\text{V}$ ; 读数为峰面积。

### 1.2 主要试剂

- (1) 锆标准储备液 ( $\text{Ge}$ ) =  $100\text{mg/L}$ ;
- (2) 标准溶液 ( $\text{Ge}$ ) =  $1.00\text{mg/L}$ ;
- (3) 还原剂: 称取  $4.0\text{g}$   $\text{KBH}_4$  溶于  $100\text{mL}$   $\text{KOH}(5\text{g/L})$  溶液中(现用现配);
- (4) 载流: ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) =  $5\%$ 。

所用试剂均为分析纯, 所用水为去离子水。

\* 收稿日期: 2001-11-13; 修订日期: 2001-12-10; 编辑: 孟舞平

作者简介: 许庆福(1963-), 男, 山东成武人, 工程师, 主要从事岩石矿物及水质分析工作。

### 1.3 样品处理

称取 0.1000 ~ 0.5000g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加少许水湿润,加(1+1)磷酸 5mL,浓硝酸 5mL,高氯酸 1mL 和氢氟酸 5mL 于电热板上缓缓加热,溶解至开始冒白烟取下冷却,用少许水冲洗坩埚内壁,再加热直至冒较小白烟(以使硝酸完全挥发),取下冷却,加水 5mL,加热溶解盐类,冷却后加磷酸 7.5mL,转移至 25mL 比色管中,用水定容,摇匀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定介质及浓度的选择

对于反应介质,本文实验了磷酸、硫酸、硝酸、盐酸和王水及其不同浓度对荧光强度的影响,发现锆在 ( $H_3PO_4$ ) 为 30% 介质中灵敏度最高;在 25% ~ 45% 之间,灵敏度变化较小,基本上为一平台区(图 1)。本实验选择 ( $H_3PO_4$ ) 为 30% 的介质。

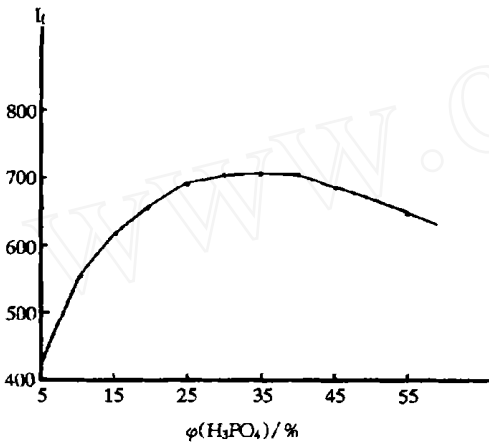


图 1 ( $H_3PO_4$ ) 浓度对锆荧光强度的影响

Fig. 1 Effect of  $H_3PO_4$  concentration to fluorescence intensity

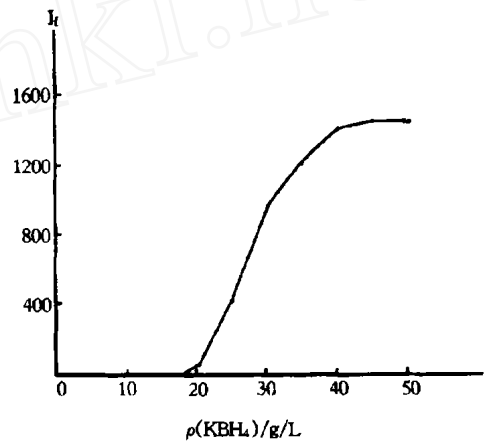


图 2  $KBH_4$  浓度对锆荧光强度的影响

Fig. 2 Effect of  $KBH_4$  concentration to fluorescence intensity

### 2.2 硼氢化钾浓度的影响

$KBH_4$  浓度对锆的荧光强度的影响见图 2。结果表明,当  $KBH_4$  的浓度小于 5g/L 时,难以形成氢火焰,荧光强度为零;当为 5 ~ 20g/L 时,火焰很微弱,荧光强度很小;当在 20 ~ 40g/L 区域时对荧光强度影响很大;当大于 40g/L 时,对荧光强度的影响明显变小,基本为恒定值。本实验选用 40g/L 的  $KBH_4$  溶液。

### 2.3 载气和屏蔽气流量的影响

载气的作用是将反应生成物  $CeH_4$  带入气液分离器分离,然后进入原子化器进行原子化。载气流量过大,会冲稀  $CeH_4$  的浓度,使其灵敏度降低,同时火焰跳动而使测量变得不稳定;载气流量过小,起不到较好的搅拌作用,反应慢,又可能出现拖峰现象及记忆效应等。实验表明,载流在 300 ~ 400mL/min 时,荧光强度最大(图 3)。本实验选择 400mL/

min。

屏蔽气能有效地防止周围空气进入火焰,保证了较高和稳定的荧光效率,同时避免石英管在加热过程中氧化及产生背景吸收等。实验显示(图3),屏蔽气流量对锆的灵敏度影响明显,随着流量增大,灵敏度提高,在800~1000mL/min时,灵敏度变化较小。本实验选择900mL/min。

## 2.4 其他参数的影响

### 2.4.1 原子化器高度

原子化器高度是指光束到石英炉口的距离,过小的高度因光源射到炉口引起的反射光过强,表现为较高的空白值(BLANK值),使得检出限升高;过大的高度,会导致灵敏度快速下降,同时,由于火焰上部体积较小且易晃动,致使测量精度变差。实验表明,原子化器高度大约在7~8mm时可得到最佳的灵敏度。

### 2.4.2 灯电流和光电倍增管高压

实验显示,灯电流对锆的影响基本是呈线性的,灯电流的增大提高了测量灵敏度,但过高的灯电流,将严重影响灯的使用寿命,同时,信噪比也基本上没有改善,所以,在能满足测量灵敏度的前提下,使用较低的灯电流。实验表明,光电倍增管的负高压在大于300V后,灵敏度变化十分明显,在大于350V以后,测量精度越来越差,一般选择300~350V较为合适。

## 2.5 共存元素的影响

在氢化物发生-原子荧光法中共存元素的干扰,有过渡元素对氢化物的生成存在的液相干扰和可形成氢化物元素之间在传输及原子化过程中产生的气相干扰。其中以气相干扰为主。在氢化物的干扰中,干扰往往决定于干扰元素的绝对量,而不决定于干扰元素与待测元素之间的比例。由于锆有较高的灵敏度,可采用减少取样量的方式减少干扰量。

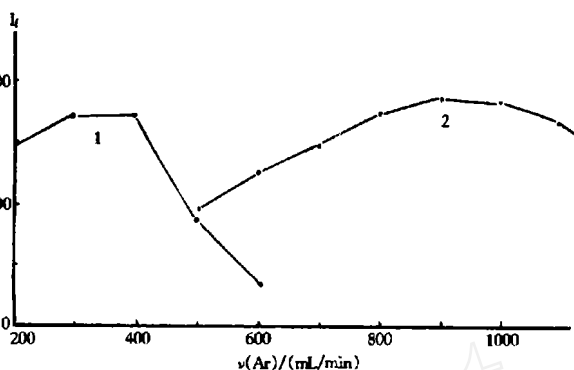


图3 载气和屏蔽气流量对锆荧光强度的影响

Fig. 3 Effect of gas-carrying and shielded gas flow amount to fluorescence intensity  
1—载气;2—屏蔽气

表2 标准加入回收试验结果( $10^{-6}$ )

Table 2 Extraction test standard substance added in samples

样品	样品量	加入量	测得量	回收率(%)
GBW07401	1.38	0.40	1.77	99.4
		0.80	2.15	98.6
GBW07104	0.84	0.30	1.16	101.7
		0.70	1.51	98.1
GBW07312	1.91	0.60	2.56	102.0
		1.20	3.22	103.5

表3 精密度试验结果( $10^{-6}$ )

Table 3 Testing result of precision

测定值				$\bar{X}$	S	RSD(%)
1.17	1.15	1.17	1.14			
1.12	1.16	1.18	1.13	1.15	0.019	1.6
1.14	1.15	1.13	1.16			

配制 20 $\mu\text{g/L}$  锗的标准溶液 25mL, 分别与加入干扰元素的标准溶液对比测量, 以超过  $\pm 10\%$  的误差判断为有干扰, 结果表明, 当 Cu, Zn, Cd, Sn, Cr 为 5mg; Pb 为 2mg; Co 为 1mg, As 为 10 $\mu\text{g}$ , Sb, Bi 为 500 $\mu\text{g}$ ; Se, Te 为 200 $\mu\text{g}$ ; Ag 为 100 $\mu\text{g}$ ; Au 为 50 $\mu\text{g}$ ; Pt, Pd 为 1 $\mu\text{g}$  时, 对锗的测定无影响。由于锗的检出限较低, 所以一般地球化学样品, 可不经分离富集直接测定。

## 2.6 回收实验

在三个标样中加入锗的标准溶液, 按样品处理进行回收实验, 结果见表 2。

## 2.7 工作曲线、检出限、精密度和准确度

实验表明, 在 0 ~ 500 $\mu\text{g/L}$  浓度范围内, 锗的工作曲线呈现良好的线形关系 ( $r = 0.9997$ ); 在 500 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$  范围内曲线略有弯曲, 大于 2000 $\mu\text{g/L}$  出现平台。选择含量较低的 GBW07104 共 12 份按样品处理手续操作, 测定的荧光强度为: 238, 245, 234, 237, 238, 242, 237, 235, 233, 237, 239, 237, 平均值  $\bar{x}$  为 237.7; 标准偏差 ( $s$ ) 为 3.28; 检出限 ( $LD$ ) 为  $0.04 \times 10^{-6}$  (3S)。

按样品处理手续对 GBW07106 共 12 份, 进行平行分析以确定方法精密度, 结果见表 3。称取国家一级标准物质, 按样品处理步骤操作, 以确定方法的准确度, 结果见表 4。

表 4 准确度试验结果( $10^{-6}$ )

Table 4 Testing result of accuration( $10^{-6}$ )

标准物质	标准值	测定值	RE %
GBW07103	2.0	2.16	8.0
GBW07104	0.93	0.84	9.7
GBW07105	0.98	1.04	6.1
GBW07106	1.16	1.19	2.5
GBW07107	3.1	3.25	4.8
GBW07108	0.67	0.61	- 9.0
GBW07401	1.34	1.38	3.0
GBW07402	1.20	1.21	0.8
GBW07403	1.17	1.09	- 6.8
GBW07404	1.91	1.95	2.1
GBW07405	2.6	2.66	2.3
GBW07406	3.2	3.40	6.2
GBW07407	1.6	1.47	- 8.1
GBW07408	1.27	1.21	- 4.7
GBW07309	1.28	1.25	- 2.3
GBW07310	0.4	0.37	- 7.5
GBW07311	1.81	1.92	6.1
GBW07312	1.87	1.91	2.1

## 参考文献:

- [1] 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, 4(5): 133.

# Determination of Trace Hydride of Germanium in Geochemical Samples by HG- AFS Method

XU Qing - fu, ZHOU Chang - xiang, ZHANG Wen - juan

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong, Jinan 250013, China)

**Abstract:** Trace germanium in geochemical samples determined by off and on - flow samples supply AFS, the lower limit of determination is  $0.04 \times 10^{-6}$ , linear scope is 0 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ , precision is 1.6%, and extraction ratio of standard substance in samples is 98.1% ~ 103.5%. This method is demonstrated accurate and reliable through testing of standard samples.

**Key words:** HG- AFS; germanium; geochemical samples