

等离子体原子荧光光谱法测定锌的研究

林跃河 王小如 黄本立*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

本文报道了用 HCl-ICP-AFS 测定锌的方法。研究了锌的荧光光谱特性, 改装了 Plasma/AFS 仪器的雾化系统, 使锌的检出限降低 4 倍。研究了各种实验条件对锌荧光特性的影响。在优化的实验条件下, 锌的检出限为 0.21 ng/mL。应用于感光材料、环境水样和铝合金中锌的测定, 获得满意的结果。

关键词 等离子体原子荧光; 感光材料; 环境水样; 铝合金; 锌测定

1976年, Montaser 和 Fassel^[1]首先提出以 ICP 作为原子化器应用于原子荧光光谱分析。1981年, Demers 和 Allemant^[2]深入研究了以空心阴极灯作激发光源的等离子体原子荧光光谱法, 并由 Baird 公司生产了十二通道的 ICP/AFS 商品仪器。自此之后, ICP/AFS 技术有了较快的发展^[3~7]。本文研究了锌的原子荧光特性, 改装了雾化系统, 研究了 ICP 功率、空心阴极灯灯电流、观察高度、载气流量等参数对荧光强度和检出限的影响。并应用于感光材料、环境水样和铝合金中锌的测定。与参考结果进行比较, 两者有较好的一致性。

一、仪器及试剂

所用仪器为 Baird 公司的 Plasma/AFS 非色散型

表 1 仪器及选定的操作条件

仪器	美国 Baird 公司, Plasma/AFS
等离子体发生器	0~1000W 射频发生器, 40MHz
炬管	石英结构, 外管扩展长度 60mm
工作线圈	3 圈, 外径为 3mm 铜管
功率	600W
氩冷却气	10L/min
氦载气	1.6L/min
观测高度	130mm
样品提升速度	2.4mL/min
雾化系统	吴氏雾化器, 带去溶装置
积分时间	10s
灯工作电流	11mA

原子荧光光谱仪。经实验选择的最佳工作条件列于表 1。

所用金属锌为光谱纯; 硝酸为优级纯; 溶液用亚沸蒸馏水配制。

二、条件实验

1. 直角式气动雾化器和带撞击球的吴氏雾化器性能比较

样品气溶胶的雾滴粒度分布及单位时间内进入等离子体的分析物质量, 是直接影响 ICP 分析元素检出限的重要因素。等离子体原子荧光光谱仪原来采用直角气动雾化器/锥形雾室组合成的进样装置。我们将之换成带撞击球的高效同心吴氏雾化器, 加上去溶装置(图 1), 测量了锌的检出限, 并与原来的进样系统比较。两种进样系统采用完全相同的工作参数。实验结果表明, 吴氏雾化器与去溶装置的使用, 使锌

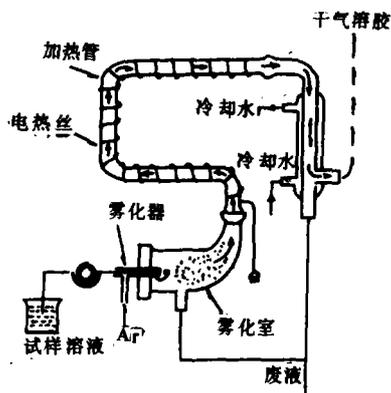


图 1 吴氏雾化器带去溶装置示意图

* 通讯联系人

在水溶液中的检出限由原来进样装置的 1.1ng/mL 降低到 0.21ng/mL。

2. 等离子体功率的影响

作为原子化器的等离子体发生器,其功率大小直接影响待测元素的原子化程度,因而影响荧光强度。我们在 400~800W 功率范围内测试了锌的荧光信号随功率的变化。实验结果表明,在低功率时,锌的荧光信号随功率增加而增加。大于 650W 之后,荧光信号随功率增加而下降。本实验选择的射频功率为 600W。

3. 观测高度的影响

在给定的功率下,测定荧光强度、检出限随观测高度的变化,结果如图 2 所示。从图 2 可看出,在较低的观测高度(小于 110mm)时,由于 ICP 背景强度增大,基线噪音增大,故信噪比较低,检出限较差。观测高度大于 140mm 时,等离子体尾焰不稳定,测量重现性比较差。此外,由于在较高的观测高度,原子扩散离开了等离子体轴向通道上的观察区,因而荧光强度随观测高度增加而略有降低,从而使检出限变差。综上所述选择观测高度在 130~140mm 之间较合适。

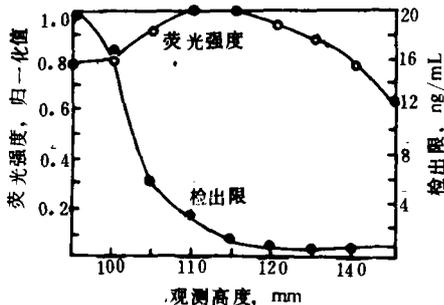


图 2 Zn 荧光强度和检出限与观测高度的关系

4. 空心阴极灯灯电流的影响

本工作试验了锌的荧光强度随空心阴极灯灯电流的变化。结果表明,在 5~18mA 范围内,荧光强度与灯电流基本呈线性关系,即 $I = aI_0$ 。说明在此范围内,不产生自吸效应。灯电流大于 11mA 后,由于噪音也随灯电流的增加而增加,检出限并未改善。而且,随着灯电流的增大,灯寿命也会相应地缩短。实际工作时灯电流选择在 11mA 左右较适宜。

5. 冷却气的影响

从锌荧光强度与冷却气流量关系的实验结果得出,当冷却气流量大于 10L/min 时,荧光强度明显下降。同时,当流量太大时,气体流动状态有可能转变成

紊流,会导致尾焰不稳定,噪音变大。流量小于 8L/min 时,等离子体可能熄灭,而且有可能烧坏炬管。故冷却气流量选择在 9~10L/min 较适宜。

6. 载气流量的影响

载气流量的控制在 ICP-AFS 测定中是比较重要的因素。图 3 的结果表明,载气流量增大,样品雾化效率提高,背景噪音降低。同时,气溶胶通过等离子体的速度加快,减少了原子从轴向通道周围高温部分吸收热量,使基态原子密度增大,因而荧光信号较强,信噪比提高,检出限改善。但载气流量太大,会导致原子化的不完全,荧光信噪比随之下降。因此,实际工作时载气流量选择在 1.4~2.0L/min 较佳。

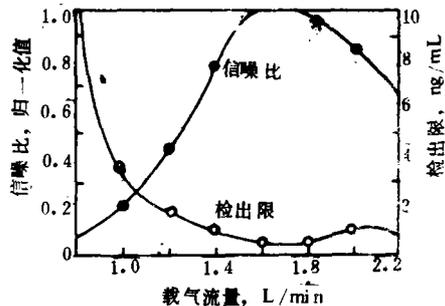


图 3 Zn 检出限与信噪比、载气流量的关系

7. 酸度影响

由于样品和标准溶液均为 2% 硝酸介质,我们试验了酸度对锌荧光强度的影响。实验结果表明,在硝酸酸度小于 10% 时,酸度对锌的荧光强度基本无影响。

8. 线性范围、精密度和检出限

用 0.50 μ g/mL Zn 标准溶液,连续考察 8min 24 次测定时读数的漂移。实验结果表明,本仪器在选定的工作条件下,漂移较小,有较好的精密度,24 次测定的 RSD 为 0.7%。对 Zn 检出限为 0.21ng/mL (以 2σ 计算)。试验了低浓度范围(0.01ppm~1.0ppm)的工作曲线,结果表明,工作曲线线性关系良好,相关系数为 0.99998。

三、实际样品分析

1. 感光材料中 Zn 的测定

锌是感光材料中所含微量杂质元素,它影响感光材料的性能,因此,必须对其含量进行严格控制。我们用本文建立的方法对感光材料样品中的锌进行了测定。

称取 0.5~1.0g 样品,置于 25mL 陶瓷坩埚中,在温度可调的马弗炉中逐渐升温灰化,最终温度为

450℃。将灰化完全的样品用1mL硝酸(1+1)溶解,然后转移到25mL容量瓶中,用二次水定容到刻度。采用标准工作曲线法和仪器本身的两点校正直接法进行定量测定,结果列于表2。结果表明,两种方法所得的结果基本一致,回收率也比较好。

表2 感光材料中Zn的测定结果

样品号	直接法 ($\mu\text{g/g}$)	工作曲线法 ($\mu\text{g/g}$)	参考值 ($\mu\text{g/g}$)
010	2.14	2.11	2.0
019	0.33	0.45	0.60

2. 厦大化学楼污水中Zn的测定

取污水澄清液,隔离24小时后,次日搅拌均匀,用慢速定量滤纸过滤,用蒸馏水多次洗涤。滤纸灰化后,用硝酸(1+1)10滴溶解盐分及残渣,将含硅残渣弃去,与过滤后的水样混匀,即可用于测定。处理后的水样用标准加入法、直接法和工作曲线法进行测定,测定结果和回收率列于表3。结果表明,三种定量方法所得的结果基本一致。

表3 厦大化学楼污水中Zn的测定结果

测定方式	结果($\mu\text{g/mL}$)
直读法	0.025
工作曲线法	0.024
标准加入法	0.026

3. 铝合金中Zn含量的测定

称0.1000g铝合金样品,用盐酸溶解,然后蒸发至干,用2%酸化蒸馏水溶解,转移到50mL容量瓶中,定容至刻度。用本文的方法测定铝合金中锌的含量,并用标准铝合金样品检查了分析方法的准确度,实验值与标称值一致性很好。测定结果列于表4。

表4 Al合金中Zn含量测定结果

样品号	1	2	3	4	标样*
测定结果(%)	0.00824	0.0242	0.0114	0.00622	0.0154

* 合金标样,Zn含量标称值为0.0150%。

表5 加标准回收实验结果

样品	加入量(μg)	检出量(μg)	回收率(%)
污水	2.50	2.87	115.5
	3.00	5.03	100.6
感光材料	0.200	0.267	130
	0.400	0.411	102

4. 加标准回收实验

用感光材料和厦门大学化学楼污水样品作加标回收实验,所得结果列于表5。

致谢:本工作得到福建省自然科学基金,国家自然科学基金的资助;美国Baird公司捐赠了Plasma/AFS原子荧光光谱仪;在本工作完成过程中,北京有色金属研究总院欧通桃高级工程师帮助调试仪器;我校实验中心庄峙夏提供部分调试用溶液;本系谢国勋教师提供了铝合金样品,在此谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Montaser, A., et al., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 1490
- [2] Demers, D. R. et al., *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1915
- [3] Demers, D. R., *Spectrochim. Acta.*, 1985, 40B, 93
- [4] 庄勉之、陈先安, *分析实验室*, 1987, 6(1), 1
- [5] Skrabak, J. W. et al., *分析化学*, 1987, 15(9), 847
- [6] Masamba, W. R. et al., *Appl. Spectrosc.*, 1988, 42, 872
- [7] 王小如、凌东、林跃河、黄本立, *光谱学与光谱分析*, 1990, 10(5), 31

Determination of Zinc with Inductively Coupled Plasma-Atomic Fluorescence Spectrometry Lin Yuehe, Wang Xiaoru and Huang Benli (Chemistry Department, Xiamen University, Xiamen 361005); *Fenxi Shiyanshi*, 1991, 10(5), 36~38

The atomic fluorescence characteristics of Zn detected by a BAIRD Plasma/AFS spectrometer is studied. Replacing the original crossflow nebulizer by a Wu nebulizer plus a desolvation system improves the detection limit of Zn by a factor of 4. Operating conditions such as RF power, observation height, carrier and coolant gas flows, and hollow cathode lamp current are optimized. Methods are developed for the determination of Zn in organic materials, waters and Al alloys. Satisfactory results for the organic materials and waste water, and excellent agreement between measured and certified values of the Al alloys are obtained. Under optimum conditions the detection limit obtained for Zn is 0.21 ng/mL in aqueous solutions.

Key Words ICP- AFS; Zinc determination; Photosensitive material; Aluminium alloy

收稿日期:1989年10月4日