

## ICP - AES 氢化物发生法测定灵芝酒中的痕量锗

宋 波 江苏省沛县卫生防疫站 (221600)

姚哲源 江苏省吴江市佳格食品有限公司 (221600)

锗具有防癌、抗炎症作用,国内外已有不少报道。因此锗的研究课题已愈来愈为人们注目。测定试样中的痕量锗,常用的方法有原子吸收法、<sup>(1,2)</sup>分光光度法、<sup>(3,4)</sup>原子荧光法<sup>(5,6)</sup>等,但原子吸收法测定锗有挥发和共存离子干扰较多等缺点;<sup>(7)</sup>分光光度法干式消化锗挥发多,低温灰化较费时,<sup>(7)</sup>原子荧光法中 2,3-二氨基萘需纯化,试样处理需低温、避光,方法繁杂而且干扰较多。<sup>(8)</sup>而 ICP 氢化物发生法(HY-ICP)是在氢化物发生原子吸收光谱法(HY-ICP)基础上发展起来的,它使测定锗还原成气态  $\text{GeH}_4$ ,与基体分离,具有灵敏度高,干扰小,线性范围宽等优点。<sup>(8)</sup>

本文介绍了 HY-ICP 法测定灵芝酒试样中痕量锗的方法,对影响测定的因素进行了合理的选择,考察了 11 种共存元素的干扰,并比较了灵芝酒中锗测定的 3 种前处理方法。在优化的实验条件下,测定了灵芝酒中的痕量锗。

### 1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 澳大利亚立柏(Labtam)公司 Plasmascan 710 型 ICP 单道扫描光谱仪;立柏 GMK-H 型连续氢化物发生器,采用法国 Gilson 公司四通道蠕动泵中的两个通道分别输入试样溶液和硼氢化钠溶液。

锗标准储备液 称取干燥后的高纯锗粉 0.100 0 g 于 100 mL 烧杯中,加入 0.5 mol/L KOH 溶液 20 mL,再加几滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,加热溶解,微沸除去过量  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,加水定容配制成 1.000 mg/mL 的锗标准储备液。

锗标准液 取锗标准储备液逐渐稀释至所需浓度。

硼氢化钠溶液 先将  $\text{NaBH}_4$  配成 100 g/L 的溶液(含 NaOH 4 g/L),过滤后贮于冰箱中,测试前用 4 g/L NaOH 溶液配制成所需浓度。

本实验所用酸和氢氧化钠均为优级纯,30%过氧化氢为分析纯,硼氢化钠为德国进口(含量大于 96%),水为 Milli-Q 超滤膜装置制备 17.5 M $\Omega$ /cm 超纯水。

1.2 仪器工作条件 根据信背比的大小选择仪器最佳工作参数。

仪器最佳工作参数

射频功率	1.1 kw	反射功率	<5 w	冷却气流量	12 L/min
辅助气流量	点燃后关闭	观察高度	感应圈上方 12 mm	波 长	Ge 209.426 nm
试样酸度	3 mol/L $\text{H}_3\text{PO}_4$	试样提升量	2.50 mL/min	$\text{NaBH}_4$ 浓度	15 g/L(0.1 mol/L NaOH 中)
$\text{NaBH}_4$ 提升量	1.25 mL/min	载气压力	360 kPa	积分时间	10 s

### 2 结果与讨论

#### 2.1 氢化物生成条件对测定条件的影响

酸介质及酸浓度的影响 以 20 g/L  $\text{NaBH}_4$  作还原剂,分别以盐酸、硝酸、磷酸作介质,在不同酸度下测定 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  锗标准溶液在 209.426 nm 线的信背比。结果如图 1。

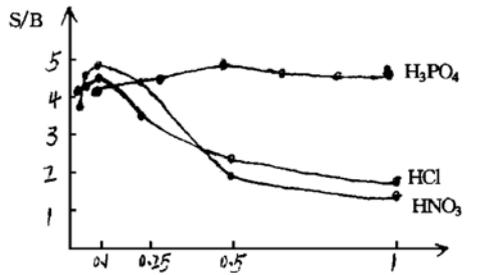


图 1 酸度对信背比的影响

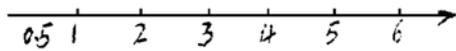


图 1 酸度对信背比的影响

图 1 酸度对信背比的影响

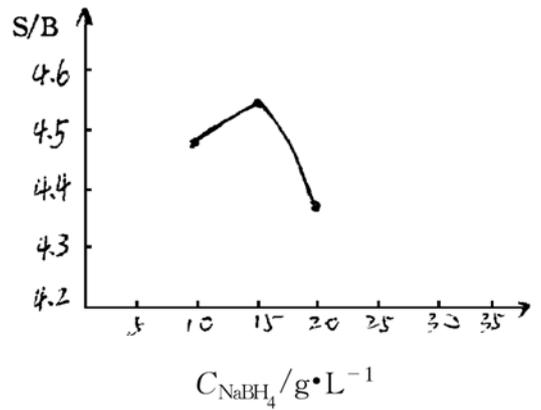


图 2 NaBH<sub>4</sub> 浓度对信背比的影响

结果表明,盐酸、硝酸在 0.1 mol/L 时可得最大信背比。而盐酸、硝酸在不同酸度时信背比变化较大,不稳定,且高酸度时对信号有一定的抑制作用。若用盐酸、硝酸作介质时,则要求其酸度较低(0.1 mol/L 左右),因此对实验的要求较高,对实验的控制有一定的困难(特别是溶液的配制方面),误差较大。而磷酸介质,酸度在 0.5~6 mol/L 时的信背比均很稳定,变化不大,实验容易控制,误差小。本实验选择在 3 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 介质中测定。NaBH<sub>4</sub> 浓度的影响 固定磷酸介质浓度(3 mol/L)和进样量,改变 NaBH<sub>4</sub> 浓度,测定结果如图 2。

当 NaBH<sub>4</sub> 浓度为 15 g/L 时,可得最大信背比。另外,当 NaBH<sub>4</sub> 浓度 > 40 g/L 时,因产生大量氢气,ICP 不稳定,甚至熄灭。

本实验选取 NaBH<sub>4</sub> 浓度为 15 g/L。

试样和 NaBH<sub>4</sub> 提升量 实验表明,信背比随着进样量的增加而增大,但提升量太大,产生过量氢气,使火焰不稳定,甚至熄灭。需要加大功率,而过分加大功率,炬管寿命会受影响。

本实验选用试样提升量 2.50 mL/min, NaBH<sub>4</sub> 提升量 1.25 mL/min。

## 2.2 ICP-AES 工作条件对测定信号的影响

载气压力对信背比的影响 以 15 g/L NaBH<sub>4</sub> 作还原剂,以 3 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为介质,固定发生器射频功率为 1.2 kw,火焰观察高度为感应线圈上方 11 mm,改变载气压力,测定 0.1 μg/mL 锆标准溶液在 209.426 nm 线的信背比。结果见图 3。

实验表明,随着载气压力的增大,信背比也逐渐增大。故本实验选定最大的载气压力为 360 kPa。

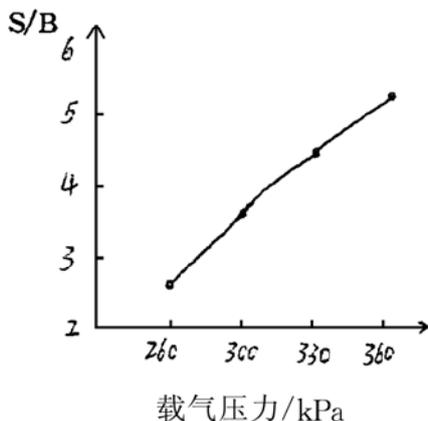


图 3 载气压力对信背比的影响

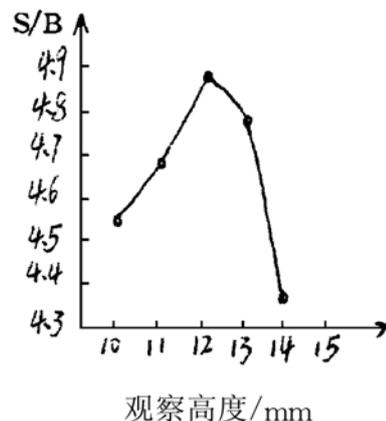


图 4 观察高度对信背比的影响

火焰观察高度对信背比的影响 固定载气压力为 360 kPa, 射频功率为 1.2 kw, 改变火焰观察高度, 测定信背比。结果如图 4。

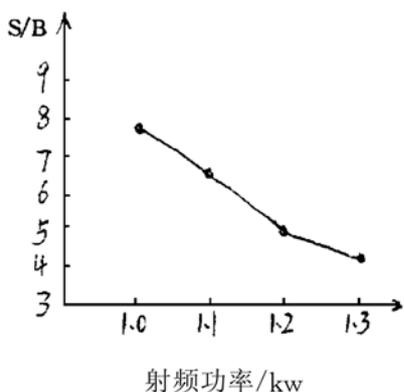


图 5 发生器射频功率对信背比的影响

本实验选定火焰观察高度为感应线圈上方 12 mm。

发生器射频功率对信背比的影响 固定载气压力为 360 kPa, 火焰观察高度为感应线圈上方 12 mm, 改变射频功率, 测定信背比, 结果如图 5。

实验表明, 随着射频功率的减小, 信背比逐渐增大, 但当小于 1.0 kw 时, 火焰不稳定, 甚至熄灭。

本实验选定发生器射频功率为 1.1 kw。

在以上选定的最佳工作条件下测定 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  锆, 得信背比为 6.37,  $RSD$  为 0.76%, 检出限可达 0.134  $\text{ng}/\text{mL}$  ( $n=9$ )。

2.3 共存元素的影响 在氢化物发生法中存在着共同的最大干扰是共存元素, 其干扰的减小或消除的方法主要有重新调节酸度和还原剂浓度、加掩蔽剂、加抑制干扰元素以及进行分离操作等。<sup>(9)</sup>

因为氢化物的生成保证了氢化物生成元素与该溶液中其它成分的完全分离, 碱金属和碱土金属的离子以及常见的无机酸阴离子对还原效率的影响可以忽略不计, 而  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{La}^{3+}$  一类的过渡元素离子的影响也同样可以忽略不计。形成偏酸性氢化物的元素(包括锆)易于受到  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  一类离子的干扰, 略受  $\text{Fe}^{3+}$  的影响。<sup>(10)</sup>

本实验试验了 11 种金属离子对 HY-ICP 法测定锆的影响, 结果见表 2。实验表明, 由于本法采用 3 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  介质, 并优化了实验

表 1 干扰离子存在下 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  Ge(IV) 的回收率

元素	浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	回收率 %	元素	浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	回收率 %
Cu(II)	2	97.3	Al(III)	10	95.4
	10	97.5		100	97.7
	50	97.7			
Co(II)	10	95.7	Fe(III)	10	99.0
	100	94.7		100	96.3
Zn(II)	10	98.2	Ni(II)	10	98.9
	100	98.8		100	98.3
Se(IV)	1	103.7	Sn(IV)	1	103.1
	5	98.8		10	105.3
As(III)	1	103.0	Pb(IV)	1	106.4
	10	105.9		10	104.0
Hg(II)	1	104.6			
	10	97.5			

条件, 共存离子的存在对锆的测定基本上无影响。这可能是由于高浓度磷酸的掩蔽干扰作用。对所试验元素, 一般生物试样消化定容后其含量都不大于它们的干扰量, 因此无需掩蔽。

## 4 试样分析

4.1 试样消化方法 测定试样中的锆常采用下列一些预处理方法:  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  法、<sup>(11)</sup>  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  法、<sup>(8)</sup>  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  法<sup>(12)</sup> 等。锆的氯化物具有挥发性, 一般不能用盐酸、高氯酸或王水来直接处理试样。<sup>(5)</sup> 根据本实验的要求和条件, 选择  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  法、 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  法和  $\text{HNO}_3$  法处理试样(本实验所用试样为江苏镇江灵芝酒厂生产的 500 mL 装灵芝酒)。然后用 HY-ICP 法测定锆含量, 并同时空白试验和加样回收试验。

$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  消化法 取 10.0 mL 酒样于 100 mL K 氏瓶中, 加入 5~10 mL  $\text{HNO}_3$ , 瓶口插一小漏斗, 在电炉上加热 30~60 min, 冷却后滴加几滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 然后重新加热试样, 重复  $\text{H}_2\text{O}_2$  加入步骤, 直至溶液清亮, 无油

状物,再蒸发近干,然后再加水煮沸近干除酸,冷却后加少量水转移至 25 mL 容量瓶中。

$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  法 取 10.0 mL 酒样于 100 mL K 氏瓶中,加入 5~10 mL  $\text{HNO}_3$ ,瓶口插一小漏斗,放置过夜,然后于电炉上加热 30 min 后加入 1~2 mL  $\text{HClO}_4$ ,继续加热,至溶液清亮,再加热至冒白烟,继续加热除  $\text{HClO}_4$ ,至近干后加少量水煮沸近干除酸。冷却后加少量水转移至 25 mL 容量瓶中。

$\text{HNO}_3$  消化法 取 10.0 酒样于 100 mL K 氏烧瓶中,加入 5~10 mL  $\text{HNO}_3$ ,瓶口插一小漏斗,放置过夜,然后于电炉上加热至溶液清亮,蒸发至近干后,加入少量水煮沸近干除酸,冷却后加少量水转移至 25 mL 容量瓶中。

以上 3 种方法消化后都需加入 4.35 mL 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,加水定容至 25 mL。

4.2 试样测定结果及加样回收试验 对灵芝酒试样进行空白试验和加样回收试验,结果见表 2。空白试验结果为未检出,即空白值为 0。

表 2 试样测定结果和加样回收试验结果

消化方法	原值测定值	平均值	加入值	$\mu\text{g/mL}$		
				回收值测定值	平均值	回收率 %
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$	0.0017	0.00165	0.025	0.0229	0.02325	87.2
				0.0236		
$\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$	0.0016	0.0019	0.025	0.0428	0.02865	106.5
				0.0436		
$\text{HNO}_3$	0.0020	0.0020	0.025	0.0264	0.02630	97.4
				0.0309		
$\text{HNO}_3$	0.0018	0.0019	0.050	0.0447	0.04625	88.9
				0.0393		
$\text{HNO}_3$	0.0021	0.0020	0.025	0.0242	0.04625	88.9
				0.0284		
$\text{HNO}_3$	0.0019	0.0020	0.050	0.0459	0.04625	88.9
				0.0466		

5 结论 ICP 氢化物发生法测定锆具有快速、简便、干扰小、灵敏度高等特点,是测定痕量锆的一种可行的、准确的分析方法。

对灵芝酒试样中锆的测定, $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  消化法结果偏低, $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  消化法、 $\text{HNO}_3$  法均为可靠的消化方法。在本次实验条件下, $\text{HNO}_3$  消化法为较佳的消化方法。

(本次实验承蒙扬州大学高校联合实验中心刘文龙老师的悉心指导,在此表示真诚感谢。)

## 6 参考文献

- 1 谢凤宏,朱英杰,张洪卫,等. 电热开缝石英管氢化物发生—原子吸收法测定锆. 分析化学,1991,19(12):1445
- 2 陈则树,陈雁玲. 塞曼石墨炉原子吸收直接测定超痕量锆. 分析化学,1991,19(12):1405
- 3 邓桂春,关丽,李庆余,等. 阿拉伯胶存在下丁基罗丹明 B—锆钼杂多酸光度法测定微量锆的研究. 理化检验(化学分册),1992,28(3):148
- 4 李慧芝,等. 痕量分析,1992,8(3,4):73
- 5 龚楚舒,袁园,郭小伟. 氢化物发生—原子荧光法测定人发中锆及其临床意义初探. 理化检验(化学分册),1992,28(2):116
- 6 杨国裕. 氢化物空心阴极灯原子荧光法测定地质样品中锆. 理化检验(化学分册),1993,29(2):104
- 7 池东淳. 酸消化—铁共沉淀法测定食品中微量锆. 中国卫生检验杂志,1994,4(3):153
- 8 刘文龙,陆小龙. ICP—AES 氢化物发生法测定生物样品中的痕量锆. 光谱学与光谱分析,1992,12(5):67
- 9 中原武利,李尧秋. 分析化学译刊,1989,6(4—5):72~73
- 10 M 汤普森, J N 沃尔什,符斌,等. ICP 光谱分析指南. 北京:冶金工业出版社,1991,171
- 11 D C Reamer, claude veillon. Anal Chem, 1981, 53: 1192
- 12 李建平,孙其志. 痕量锆的金膜电极电位溶出法. 理化检验(化学分册),1993,29(4):207