



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118294426 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202410578651.2

(22) 申请日 2024.05.10

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明区思明南路422号

(72) 发明人 王秋泉 闫丽珍 杨利民

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
(普通合伙) 35200

专利代理师 张素斌

(51) Int. Cl.

G01N 21/64 (2006.01)

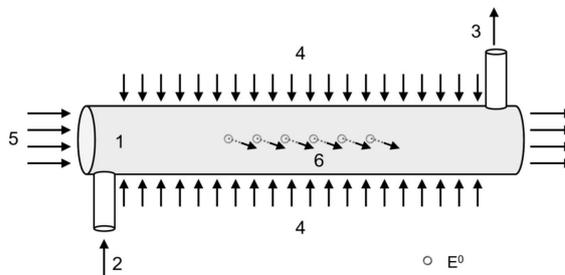
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

溶液原位原子荧光光谱分析装置

(57) 摘要

溶液原位原子荧光光谱分析装置,本装置为内壁镀有可见光光催化纳米复合材料薄膜的石英管,集成了可见光光催化还原原子化场所、原子激发和原子荧光检测窗口;利用空心阴极灯作为原子激发光源和光电倍增管进行检测,实现了溶液原位原子荧光光谱分析。相对于基于传统化学蒸气发生法的原子荧光光谱仪,本装置避免了采用氩气载送元素化学蒸气物种而带来的稀释和传输损失问题;无需配备独立的化学蒸气发生、气-液分离和氩-氢火焰原子化单元,极大地简化了传统原子荧光光谱仪的结构,可使原子荧光光谱仪微型化。本装置可以直接进行元素总量分析,也可与分离技术联用进行元素形态分析。



1. 溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 包括内壁镀有光催化纳米复合材料薄膜的石英管、光催化光源、原子激发光源; 所述石英管为中空结构, 石英管的一端设有HCl原子激发窗口, 且该端的下方设有支管作为样品入口; 所述原子激发光源设于HCl原子激发窗口的前方; 所述石英管的另一端上方设有支管作为废液出口; 所述光催化光源设于石英管的外周。

2. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 所述内壁镀有光催化纳米复合材料薄膜包括磷化镓-氮掺杂二氧化钛 (GaP@N-TiO_2) 纳米薄膜。

3. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 所述石英管的内径为0.5~5mm, 外径为1~7mm, 长度为10~70mm。

4. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 所述光催化光源包括氙灯。

5. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 所述原子激发光源包括空心阴极灯、激光光源。

6. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 所述石英管的侧壁设有光电倍增管原子荧光检测窗口。

7. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 采用可见光进行光催化还原原子化。

8. 如权利要求1所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置, 其特征在于: 实现溶液中元素的原位检测, 无需配备额外的原子化器。

9. 权利要求1~8任一项所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置的应用, 其特征在于: 所述装置可以直接进行元素总量分析, 也可以与分离技术联用进行元素形态分析。

10. 如权利要求9所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置的应用, 其特征在于: 溶液中光催化还原形成的基态原子直接被激发和检测, 具体包括以下步骤: 1) 待测元素进入本装置后, 被光催化还原为基态原子; 2) 特定元素空心阴极灯发出的特征谱线激发所产生的原子; 3) 光电倍增管接收被激发的原子释放出的荧光发生光电转换, 得到待测元素的信号。

溶液原位原子荧光光谱分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及原子光谱分析领域,尤其涉及溶液原位原子荧光光谱分析装置的设计及应用。

背景技术

[0002] 作为原子光谱分析重要成员的原子荧光光谱分析是检测痕量金属或类金属元素不可或缺的重要手段。原子荧光光谱仪主要由以下几部分组成:气路系统、氢化物发生系统(反应模块和气-液分离器)、原子化系统、光学系统和电路系统。现有的原子荧光光谱分析主要采用基于硼氢化物-酸体系的氢化物发生法作为进样手段,但是其也存在易受过渡金属离子干扰、硼氢化物不稳定且易带来污染、对酸性条件要求苛刻、价态歧视严重等问题。

[0003] 为解决以上问题,基于纳米半导体材料,特别是基于 TiO_2 和 ZrO_2 紫外光催化还原机制的元素化学蒸气发生法由于反应速度快、蒸气发生效率高、装置简单、试剂消耗少等优点已被作为原子荧光光谱分析高效进样技术。该方法克服了传统硼氢化物-酸还原体系的诸多不足,并且在 TiO_2 表面修饰贵金属(如Ag、Au和Pt)后,由于 TiO_2 导带上还原性电子(e^-)在贵金属表面的富集使 TiO_2 价带氧化性空穴(h^+)与其导带 e^- 的复合几率大大降低,极大地提高了体系中 e^- 的光催化还原效率,元素化学蒸气发生效率进而得到提升。但是,上述这些光催化还原体系也存在:1)所产生的元素化学蒸气物种在被载气传输到原子化器过程中的损失和稀释效应导致灵敏度降低;2)光催化还原反应均需紫外光诱导发生不利操作人员健康等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决现有技术中的上述问题,提供溶液原位原子荧光光谱分析装置,该装置是待测元素可见光催化还原原子化的场所,同时其也作为原子原位激发和原子荧光检测窗口。本发明能避免元素化学蒸气物种传输到原子化器的过程,在溶液中产生待分析元素的原子,并且用可见光代替紫外光,即可实现溶液原位原子光谱分析。一方面,不再使用气-液分离器分离元素化学蒸气物种和氩-氢焰原子化器进行二次原子化,这将使现有原子荧光光谱仪器得到大大地简化的同时提高分析灵敏度;另一方面,避免使用紫外光使操作人员得到保护。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 溶液原位原子荧光光谱分析装置,包括内壁镀有光催化纳米复合材料薄膜的石英管、光催化光源、原子激发光源;所述石英管为中空结构,石英管的一端设有HCl原子激发窗口,且该端的下方设有支管作为样品入口;所述原子激发光源设于HCl原子激发窗口的前方;所述石英管的另一端上方设有支管作为废液出口;所述光催化光源设于石英管的外周。

[0007] 所述内壁镀有光催化纳米复合材料薄膜包括磷化镓-氮掺杂二氧化钛(GaP@N-TiO_2)纳米薄膜。

[0008] 所述石英管的内径为0.5~5mm,外径为1~7mm,长度为10~70mm。优选地,石英管

内径为1mm,外径为3mm,长度为45mm。

[0009] 所述光催化光源包括氙灯。

[0010] 所述原子激发光源包括但不限于能发出待测元素特征谱线的空心阴极灯和激光光源,以及其它连续光源。

[0011] 所述石英管的侧壁设有光电倍增管原子荧光检测窗口。

[0012] 本发明装置采用可见光进行光催化还原原子化。本装置可采用锡纸作为反光板,以充分利用可见光进行光催化还原原子化。

[0013] 本发明实现溶液中元素的原位检测,无需配备额外的原子化器。

[0014] 本发明装置作为可见光光催化还原原子化之场所、空心阴极灯激发原子和光电倍增管检测原子荧光的窗口。溶液中光催化还原形成的基态原子直接被激发和检测。

[0015] 所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置的应用,所述装置可以直接进行元素总量分析,也可以与分离技术联用进行元素形态分析。

[0016] 所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置的应用,溶液中光催化还原形成的基态原子直接被激发和检测,具体包括以下步骤:1)待测元素进入本装置后,被光催化还原为基态原子;2)特定元素空心阴极灯发出的特征谱线激发所产生的原子;3)光电倍增管接收被激发的原子释放出的荧光发生光电转换,得到待测元素的信号。

[0017] 所述装置的工作原理:待测元素进入本装置后,被可见光光催化产生的导带 e^- 和价带 h^+ 氧化HCOOH产生的强还原性自由基 $\cdot CO_2^-$ 协同还原为基态原子;特定元素空心阴极灯(HCL)发出的特征谱线激发所产生的原子;被激发的原子发出荧光照射光电倍增管(PMT),发生光电转换,得到待测元素的信号。

[0018] 相对于现有技术,本发明技术方案取得的有益效果是:

[0019] 本发明公开了溶液原位原子荧光光谱分析装置,其集可见光催化还原反应场所、原子激发和原子荧光检测窗口为一体。该装置取代了现有原子荧光光谱分析中普遍采用的硼氢化物和盐酸流路和反应模块、气-液分离器和原子化器,避免了采用氙气载送元素化学蒸气物种而带来的稀释和传输损失问题,同时也避免了元素化学蒸气物种的二次原子化。本发明以溶液中光催化还原生成的原子作为检测目标,相比于传统氢化物发生-原子荧光光谱分析,检测元素范围从仅限于可形成化学蒸气的元素扩大到可以还原生成原子的元素。

附图说明

[0020] 图1为本发明溶液原位原子荧光光谱分析装置的结构示意图。在图1中各部分名称如下:1石英管;2样品入口;3废液出口;4光催化光源;5HCL原子激发窗口;6PMT原子荧光检测窗口。图中0表示 E^0 待测元素原子。

[0021] 图2为可见光(420nm)光照石英管长度优化。其中, $100\mu\text{g L}^{-1}\text{AsO}_3^{3-}$ 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 标准溶液进样体积为 $100\mu\text{L}$,重复三次实验($n=3$);石英管内径1mm,外径3mm, GaP@N-TiO_2 薄膜厚度为800nm。

[0022] 图3为可见光(420nm)光催化溶液原位原子荧光光谱 AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 分析图。

[0023] 其中,(a) $100\mu\text{g L}^{-1}\text{AsO}_3^{3-}$ 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 进样体积为 $100\mu\text{L}$ 时的原子荧光信号图;(b)工作曲线图($n=3$)。

[0024] 图4为可见光(420nm)光催化溶液原位原子荧光光谱 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 分析图。其中,(a) $100\mu\text{g L}^{-1}$ Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 进样体积为 $100\mu\text{L}$ 时的原子荧光信号图;(b)工作曲线图($n=3$)。

[0025] 图5为HPLC-可见光(420nm)催化溶液原位原子荧光光谱As、Se和Hg形态分析图。

[0026] 其中,a为空白对照;b为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 As^{III} 和 As^{V} 标准混合溶液;c为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 Se^{IV} 和 Se^{VI} 标准混合溶液;d为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 As^{III} 、 As^{V} 、 Se^{IV} 和 Se^{VI} 标准混合溶液;e为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 MeHg 、 EtHg 和 Hg^{2+} 标准混合溶液;进样体积为 $100\mu\text{L}$ 。

具体实施方式

[0027] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚、明白,以下结合附图和实施例,对本发明做进一步详细说明,但本发明并不局限于这些展示实施例。

[0028] 本发明提供的溶液原位原子荧光光谱分析装置,包括镀有磷化镓-氮掺杂二氧化钛(GaP@N-TiO_2)纳米复合材料的石英管,其作为可见光(420nm)光催化还原原子化装置。具有Z-型纳米复合半导体特点的 GaP@N-TiO_2 表现出相对各自单独存在时更强的还原能力(GaP 的导带 e^- , -1.38eV)和更强的氧化能力(N-TiO_2 的价带 h^+ , 2.67eV)。当有机酸(如, HCOOH)分子存在时,待测元素离子可以被 GaP 导带 e^- 和由 N-TiO_2 价带 h^+ 氧化 HCOOH 产生的还原性自由基 $\cdot\text{CO}_2^-$ 协同增强还原原子化;采用待测元素的锐线光源激发,光电倍增管检测,可以实现溶液原位原子荧光光谱分析。元素在进行光催化还原产生化学蒸气物种的过程中,经历了瞬时“基态原子”的中间态;所产生的原子可以吸收元素特征谱线发出特征的共振原子荧光,进而实现元素分析。

[0029] 本发明石英管内壁 GaP@N-TiO_2 镀膜步骤包括:制备 GaP@N-TiO_2 溶胶;石英管前处理;石英管内壁 GaP@N-TiO_2 镀膜。

[0030] 具体包括以下步骤:

[0031] 步骤一:以尿素为氮源,以钛酸异丙酯为钛源,乙酰丙酮为抑制剂,无水乙醇为溶剂制备 N-TiO_2 溶胶;将 GaP 纳米粒子分散在 N-TiO_2 溶胶中,得到 GaP@N-TiO_2 溶胶。其中, $\text{Ga}:\text{N}:\text{Ti}$ 的摩尔比为 $5:50:100$ 。

[0032] 步骤二:依次采用丙酮、 $1\text{mol L}^{-1}\text{NaOH}$ 、 $1\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$ 、超纯水、丙酮清洗石英管,用氮气吹干,备用。

[0033] 步骤三:将步骤一制得的 GaP@N-TiO_2 溶胶充满预处理后的石英管,静置 10min 后排出,置于烘箱中 80°C 干燥;在马弗炉中以 $1.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 速度升温至 450°C ,煅烧 1h ;重复上述步骤5次,镀膜厚度为 800nm 。采用超纯水和无水乙醇洗涤后干燥,备用。

[0034] 参见图1,本发明溶液原位原子荧光光谱分析装置,包括内壁镀有 GaP@N-TiO_2 薄膜的石英管1、光催化光源4、原子激发光源;所述石英管1为中空结构,石英管的一端设有 HCl 原子激发窗口5,且该端的下方设有支管作为样品入口2;所述原子激发光源设于 HCl 原子激发窗口的前方;所述石英管的另一端上方设有支管作为废液出口3;所述光催化光源4设于石英管1的外周;所述石英管1的侧壁设有光电倍增管(PMT)原子荧光检测窗口6。石英管的内径 1mm ,外径 3mm ,长 45mm 。

[0035] 实施例1

[0036] 装置优化

[0037] 光催化还原面积对光催化溶液原位原子荧光光谱分析装置的信号影响很大,而石英管的内径固定,因此石英管光照的面积(或长度)与原子荧光信号强度有直接关系。考察一系列石英管光照长度5、10、15、20、25、30、35、45、50、55、60和70mm对 AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 原子荧光信号的影响,进样体积为100 μL 。如图2所示为可见光光照石英管长度优化。其中,100 $\mu\text{g L}^{-1}$ AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 标准溶液进样体积为100 μL , ($n=3$);石英管内径1mm,外径3mm, GaP@N-TiO₂薄膜厚度为800nm。结果表明最佳可见光光催化长度为45mm。

[0038] 实施例2

[0039] As、Se和Hg总量分析

[0040] 分别测定100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的 AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 样品:将样品直接载入100 μL 进样环中,使用流速为0.2mL min^{-1} 的甲酸(HCOOH , 3mol L^{-1})溶液带入图1所示的溶液原位原子荧光光谱分析装置;在装置中还原为基态原子 As^0 、 Se^0 或 Hg^0 ,并进行HCL激发和PMT检测。本装置安装有420nm滤光片的300W CME-Xe300F氙灯作为光催化光源;HCL作为原子激发光源(As 193.7nm;Se 196.0nm;Hg 253.7nm),As和Se灯电流设置为80mA,Hg灯电流设置为50mA;R7154 PMT作为检测器,负高压设置为300V。

[0041] 图3为 AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 样品分别采用溶液原位原子荧光光谱分析装置进行总量分析谱图。其中图3中(a)为原子荧光光谱信号图,图3中(b)为工作曲线($n=3$)。结果表明 AsO_3^{3-} 、 SeO_3^{2-} 和 Hg^{2+} 在装置中分别被还原为 As^0 、 Se^0 和 Hg^0 ,表明可见光光催化溶液原位原子荧光光谱是成功的。

[0042] 实施例3

[0043] Ni、Cd和Zn总量分析

[0044] 分别测定100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 样品:具体步骤同实施例2。溶液原子荧光光谱分析装置实验条件见实施例2;锐线光源HCL分别为Ni 232.0nm、Cd 228.8nm和Zn 213.9nm,灯电流设置均为90mA。

[0045] 图4为Ni、Cd和Zn样品分别采用溶液原位原子荧光光谱分析装置进行总量分析的谱图。

[0046] 其中,图4中(a)为原子荧光光谱信号图,图4中(b)为工作曲线($n=3$)。结果表明 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 在装置中分别被还原为 Ni^0 、 Cd^0 和 Zn^0 ,说明可见光光催化溶液原位原子荧光光谱适用于更多可以被光催化还原为基态原子的元素。

[0047] 实施例4

[0048] 元素形态分析

[0049] 将图1所示的溶液原位原子荧光光谱分析装置与HPLC联用,溶液原位原子荧光光谱分析装置的实验条件见实施例2。HPLC的实验条件:进样体积为100 μL ,As形态、Se形态以及As和Se形态的混合标样使用Hamilton PRP-100阴离子交换柱(2.1 \times 150mm,粒径5 μm)分离,流速为0.2mL min^{-1} ,洗脱梯度为:0~15min:0~100% B,15~30min:0~100% A(A相: H_2O ;B相:25mmol L^{-1} $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$,pH 8.6);Hg形态的混合标样使用Shim-pace-ODS C18(4.6 \times 250mm,粒径5 μm)分离,流速为0.2mL min^{-1} ,等度洗脱:(65% CH_3CN -1.5mmol/L吡咯烷二取代氨基甲酸铵,pH 5.5);色谱流出液经三通与3mol L^{-1} HCOOH (pH 3)在线混合,流速为0.2mL min^{-1} 。

[0050] 本实施例中,溶液原位原子荧光光谱形态分析的工作过程如下:待测元素样品溶

液通过HPLC自动进样器进样,在色谱柱中进行分离;经三通与HCOOH混合后进入光催化装置;待测元素各形态在光催化装置中还原为原子;HCL发出的特征谱线激发原子;被激发的原子释放出的荧光经PMT光电转换,得到待测元素各形态的光谱信息及相应色谱图。

[0051] 图5为可见光(420nm)光催化溶液原位原子荧光光谱As、Se和Hg形态分析结果图。

[0052] 其中a为空白对照;b为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 As^{III} 、 As^{V} 标准混合溶液;c为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 Se^{IV} 和 Se^{VI} 标准混合溶液;d为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的 As^{III} 、 As^{V} 、 Se^{IV} 和 Se^{VI} 标准混合溶液;e为 $100\mu\text{g L}^{-1}$ 的MeHg、EtHg和 Hg^{2+} 标准混合溶液;进样体积为 $100\mu\text{L}$ 。结果表明可见光光催化溶液原位原子荧光光谱与HPLC联用分析As、Se和Hg形态是可行的,且可以分析As和Se的混合标液。

[0053] 本发明提供了一种溶液原位原子荧光光谱分析装置,涉及一种集可见光光催化还原原子化场所、原子原位激发窗口和原子荧光检测窗口为一体的装置。该装置可以用于元素总量分析,也可以与分离技术耦合进行元素形态分析。本发明所述的溶液原位原子荧光光谱分析装置为原子光谱分析提供一种崭新且高效的途径。

[0054] 相对于基于传统化学蒸气发生法的原子荧光光谱仪,本发明装置避免了采用氩气载送元素化学蒸气物种而带来的稀释和传输损失问题;无需配备独立的化学蒸气发生、气-液分离和氩-氢火焰原子化单元,极大地简化了传统原子荧光光谱仪的结构,可使原子荧光光谱仪微型化。本装置可以直接进行元素总量分析,也可与分离技术联用进行元素形态分析。

[0055] 以上实施例仅为本发明的展示实施例,并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的技术人员来说,凡是依据本发明的技术实质所作的若干变形和改进、等同变化,均落入本发明的保护范围。

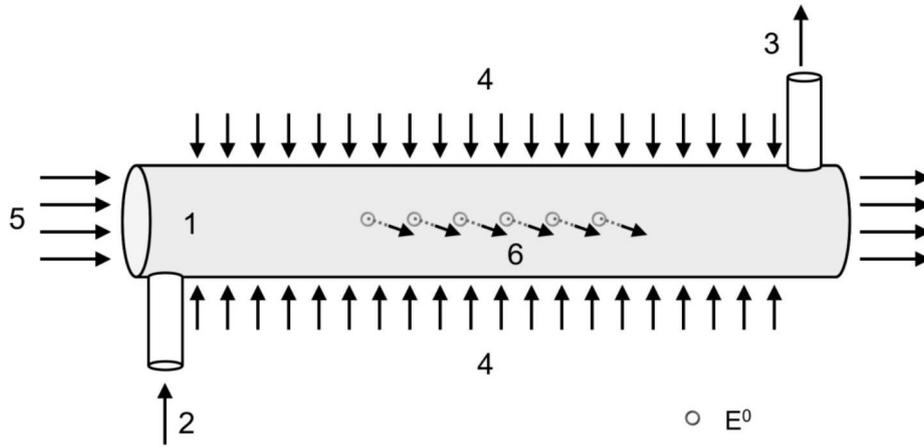


图1

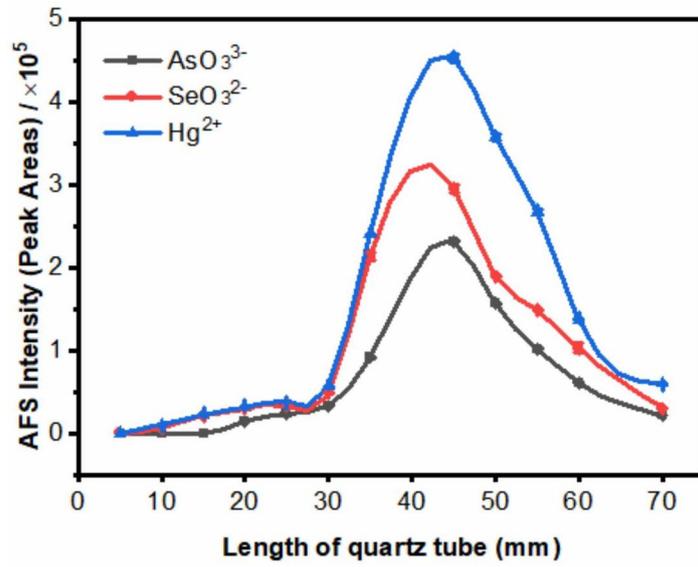


图2

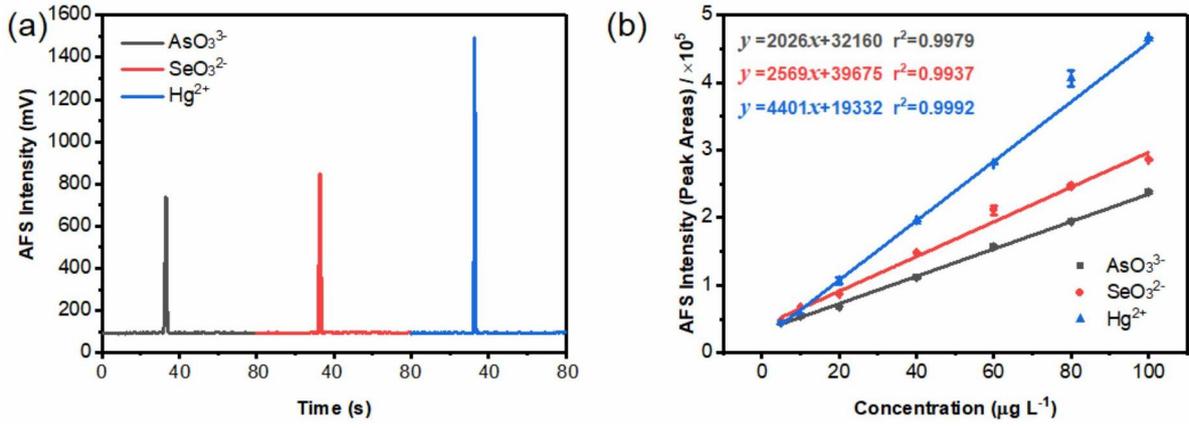


图3

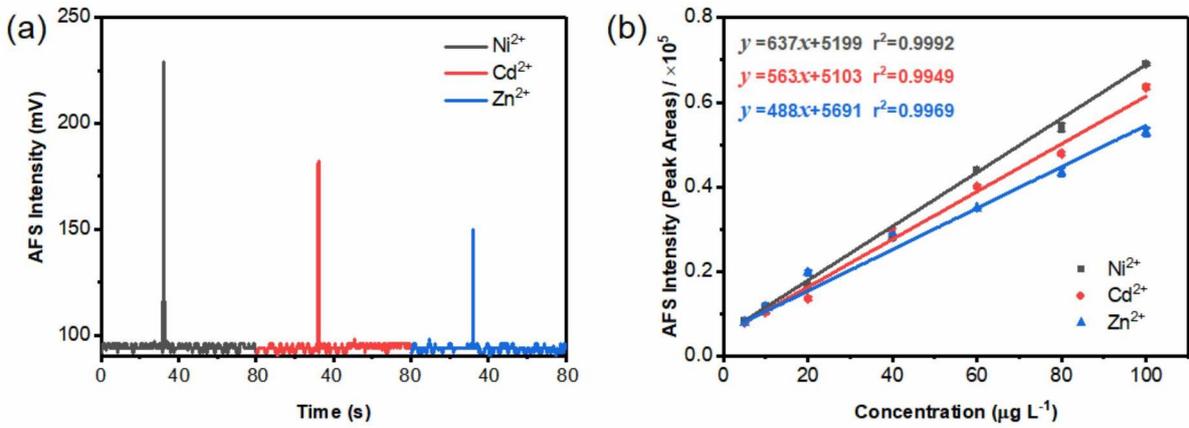


图4

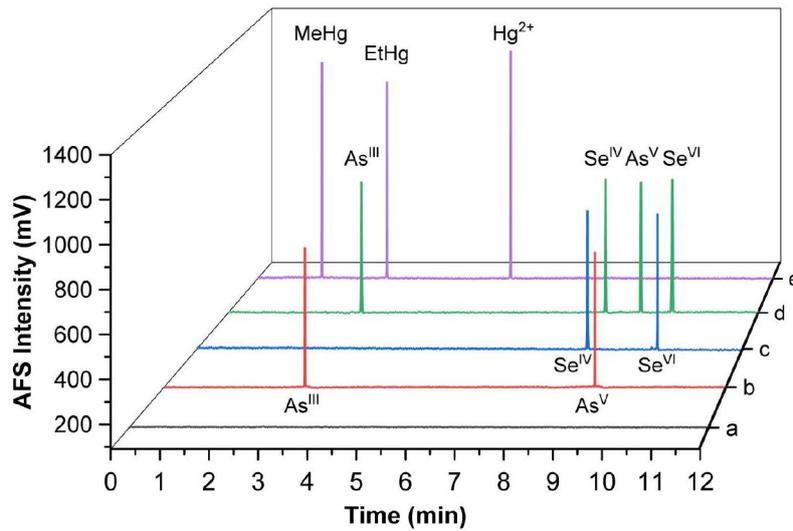


图5