

# 氢化物发生-高频感耦等离子体原子发射光谱分析中干扰的研究

张卓勇 曾宪津 黄本立

中国科学院长春应化所

厦门大学 化学系

本文详细地研究了共存元素对氢化物发生的干扰及硫脲+抗坏血酸和硫脲+草酸两种混合络合剂对干扰的消除或减轻作用。并用实验方法测定了几种金属离子被硼氢化钾还原所产生的沉淀物质的组成比。还对基体元素产生的光谱干扰作了讨论。

关键词：氢化物发生，电感耦合等离子体原子发射光谱分析，干扰。

在氢化物发生技术中，许多金属离子（特别是过渡金属离子）会对氢化物生成产生严重的干扰。通常采用加入络合剂掩蔽干扰离子和（或）用各种分离方法来消除共存元素的干扰。由于采用络合剂掩蔽的方法比较快速，简便，因而应用得最多。在文献报导中使用的络合剂有很多，如EDTA<sup>[1-5]</sup>，KI<sup>[6-12]</sup>，KCN<sup>[13, 14]</sup>，柠檬酸+KCN<sup>[15]</sup>，氨基硫脲<sup>[16]</sup>，1,10-邻菲罗啉<sup>[16]</sup>，氨基硫脲邻菲罗啉<sup>[17]</sup>，KSCN<sup>[18, 19]</sup>，草酸<sup>[20]</sup>，草酸+1,10-邻菲罗啉<sup>[21]</sup>，酒石酸<sup>[22]</sup>，硫脲<sup>[23, 24]</sup>等。从文献上报导的结果来看，硫脲对干扰元素的掩蔽效果最好，它可以有效地消除铜，镍，钴，铁，银，金，铂，钯等元素的干扰。草酸也被用来消除铜、镍对锡的干扰，但是当草酸浓度较高时，砷和铋的信号受到强烈的抑制。

本文比较详细地研究了硫脲+抗坏血酸和硫脲+草酸两种混合络合剂对氢化物信号的影响及对共存元素干扰的消除作用。用实验方法测定了几种金属离子被硼氢化钾还原所产生的沉淀物质的化学组成比，并利用X-射线衍射法试图确定沉淀物质的组成结构。还对基体元素产生的光谱干扰作了讨论。

## 实验部分

### （一）仪器装置

本工作使用Baird PS-3型非真空光电直读ICP光谱仪，配有PDP11/23小型计算机系统，其它参数与本实验室以前所用的仪器相同<sup>[25]</sup>。

#### 仪器装置的操作条件

等离子体：正向功率1.3kW，冷却气16L/min，载气0.8L/min，辅助气0.85L/min，观察高度18mm，积分时间5秒，积分5次。

氢化物发生器：Plasma-Therm Ltd. 氢化物发生器，Minipuls II蠕动泵，样品溶液和KBH<sub>4</sub>溶液提取率均为2.7mL/min。氢化物发生介质1mole/L HCl。

分析波长和检出限见表1。

### （二）试剂

所用试剂均为优级纯或分析纯。蒸馏水经离子交换，然后再经Milli-Q超纯水制造装置纯化后使用。

1%KBH<sub>4</sub>溶液（含0.5%NaOH）。

1%KBH<sub>4</sub>-0.6%硫脲-0.5%抗坏血酸溶液：3g硫脲和2.5g抗坏血酸先溶于500ml 1%NaOH溶液中，再溶解5g KBH<sub>4</sub>。

表 1 分析波长和检出限 (ng/ml)

元素	波 长	检出限 (ng/mL)	
		本方法	非氢化法 <sup>[25]</sup>
As	193.76nm (三级)	1.2	230
Sb	206.83nm (二级)	2.0	190
Bi	223.06nm (三级)	0.1	24
Se	196.02nm (三级)	0.5	170
Te	214.28nm (三级)	1.2	44
Sn	283.99nm (二级)	1.8	

1%KBH<sub>4</sub>-0.6%硫脲-0.5%草酸溶液, 配制方法同上。

硼氢化钾溶液均为当天配制。

砷、锑、铋、硒、碲、锡标准溶液用金属或氧化物配制。

## 结果与讨论

### (一) 工作条件的选择

氢化物发生可在盐酸、硫酸或高氯酸中进行, 一般多用盐酸作反应介质。大多数元素在较高酸度的反应介质(如大于3mol/L HCl)中, 生成氢化物的效率较高, 测得的信号强度也较高。但锡的氢化物信号随着反应介质的酸度增加而迅速降低。本工作选用1mol/L HCl作为折衷的反应介质。

硼氢化钾溶液浓度小于1% (W/V) 时, 等离子体比较稳定。硼氢化钾浓度再增大, 由于更多的氢气进入等离子体, 使等离子体的稳定性降低。

在氢化物发生-ICP-AES中, 由于氢气进入等离子体会影响等离子体的稳定性, 故在工作条件的选择中, 以信背比和检出限作为考察指标。正向功率对等离子体稳定性的影响情况与文献[25]相似。

由于本工作用的是非真空光谱仪, 对处于较短波长的砷、锑等元素的灵敏度较低。采用氢化法后, 大部分氢化物元素的检出限

与非氢化法相比, 改善了两个数量级左右(见表1)。

### (二) 络合剂加入方式的影响

在氢化法中, 常将络合掩蔽剂加到样品溶液中, 以消除共存元素的干扰。本工作对不同的络合剂加入方式作了比较。方式1: 样品溶液中加入0.5%抗坏血酸或草酸; 方式2: 0.5%抗坏血酸或草酸不直接加入到样品溶液中, 而是与硫脲一起配入KBH<sub>4</sub>中。由于硫脲对铋和碲有较强的络合掩蔽作用, 且随硫脲浓度增加而增强, 因而未将硫脲直接配入到样品溶液中, 而是配入KBH<sub>4</sub>中(含硫脲0.6%)。用方式1时, 抗坏血酸抑制硒的氢化物信号80%左右; 草酸抑制锑信号90%。而用方式2时, 如果硫脲浓度小于0.8%, 抗坏血酸对硒几乎没有抑制作用; 草酸对锑信号的抑制只有20%。草酸对锡信号抑制40%左右。本工作选用第二种络合剂加入方式。

### (三) 共存元素的化学干扰及消除

首先研究了不用络合剂时镍、铜、钴、铅、镁、钙、铝、钒、锰、铁、钛、铬十二个元素对砷、锑、铋、硒、碲、锡的干扰情况, 除镍、铜、钴、铅产生较严重的干扰外, 其它元素的干扰较轻。表2列出了部分共存元素对分析元素的无干扰上限浓度。图1表明利用本工作中使用的两种混合络合剂对消除或减轻镍、铜、钴的干扰起明显的作用。

当镍浓度达到1000μg/ml时, 氢化物发生器中产生较多的黑色沉淀, 难以在每次进样后将这些絮状沉淀清洗干净。因此, 尽管当镍浓度高达1400μg/ml时对砷仍无显著干扰, 但为了避免沉淀造成的清洗困难, 样品溶液中镍浓度最好不要超过1000μg/ml。铜存在时, 氢化物发生器中出现白色絮状沉淀(Cu-硫脲络合物)当铜离子浓度达到1000μg/ml时, 沉淀之多, 几乎影响废液正常排出, 故样品溶液中铜浓度不要超过

表 2 部分共存元素对分析元素的无干扰上限浓度( $\mu\text{g/ml}$ )

干扰元素	Mg	Ca	Al	Fe	V	Mn	Ti	Cr
As	>6000	>6000	>6000	5000	>500	>600	>1000	>4000
Sb	>6000	>6000	>6000	5000	>500	>600	500	>4000
Bi	>6000	>6000	>6000	4000	>500	>6000	>1000	>4000
Se	>6000	>6000	>6000	4000	>500	>600	>1000	>4000
Te	>6000	>6000	>6000	40	>500	100	>1000	2000
Sn	3000	1000	1000	1000	400	1600	50	1000

800 $\mu\text{g/ml}$ 。当硫脲与铜形成络合物时, 首先是将 $\text{Cu}^{2+}$ 还原成 $\text{Cu}^+$ , 然后再与 $\text{Cu}^+$ 形成络合物[26, 27]。有的作者认为硫脲可能将硒VI还原成元素态[28, 29], 而文献[27]认为硫脲不能将硒VI还原成元素态, 本工作也未发现硫脲将硒还原成元素态。

利用抗坏血酸-硫脲和草酸-硫脲两种混合络合剂对铅的干扰未起到明显的减轻作用。在以上两个络合剂中再加入0.5%酒石酸, 400 $\mu\text{g/ml}$ 以下的铅对砷、锑、铋和锡无显著干扰, 但当浓度大于10 $\mu\text{g/ml}$ 和1 $\mu\text{g/ml}$ 时, 便对硒、碲产生严重干扰。

#### (四) 金属离子被硼氢化钾还原产生沉淀物质的化学组成的测定探讨

关于某些金属离子被硼氢化钠(钾)还原生成的沉淀是什么物质, 目前尚未取得一致的认识。有的作者认为是金属[16], 有的作者认为是金属硼化物[30]。由于这个问题涉及到氢化物发生中共存元素的干扰机理, 因而是个很重要的问题。

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 与硼氢化钾反应产生黑色沉淀,  $\text{Cu}^{2+}$ 生成黑褐色沉淀, 这些沉淀在浓HCl中均有不同程度的溶解。ICP-AES分析结果表明, 镍、钴、铁所产生的沉淀中含有显著量的硼, 它们与硼的元素比分别为 $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ , 铜生成的沉淀中不含有硼。我们又用X-射线衍射法试图确定沉淀的化合物组成。最初是将沉淀用水洗

净, 在红外灯下烘干后进行分析, 结果是各沉淀分别为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 镍的沉淀不定形, 未能确定其组成。为了避免沉淀在空气中被氧化或分解, 又在惰性气氛的保护下, 使沉淀常温干燥后, 用X-射线衍射法测定。测得镍的沉淀为大量Ni和少量 $\text{Ni}_2\text{B}$ 及部分非晶体的混合物, X-射线衍射分析谱图见图2。图中峰6、8为 $\text{Ni}_2\text{B}$ , 峰7、11、15、19、20为Ni的峰, 图中左边的宽峰, 说明有非结晶的物质存在, 根据Ni和B的元素比推测, 该非晶体中可能含有一部分硼。铁的沉淀为大量Fe和少量FeB的混合物, 也可能含有部分非晶体; 铜的沉淀为 $\text{CuCl}$ ; 钴的沉淀是非结晶态, 不能确定其组成。沉淀在干燥和测定过程中, 也有可能发生了分解。另外,  $\text{CuCl}$ 应为白色晶体, 但得到的都是黑褐色沉淀。由于X-射线衍射只能分析晶体, 且不能定量分析, 因此, 我们认为有必要进一步设计更精细的实验以确定各沉淀的组成和结构, 进而对氢化物发生中共存元素的干扰机理作出更适当的解释。

#### (五) 基体元素的光谱干扰

用本氢化物发生法, 气态氢化物从样品基体中分离出来, 从而减小了基体对分析元素的光谱干扰。因此, 一般都认为基体元素的光谱干扰可以不予考虑, 也很少有对基体元素的光谱干扰情况作考察的报告。在各种

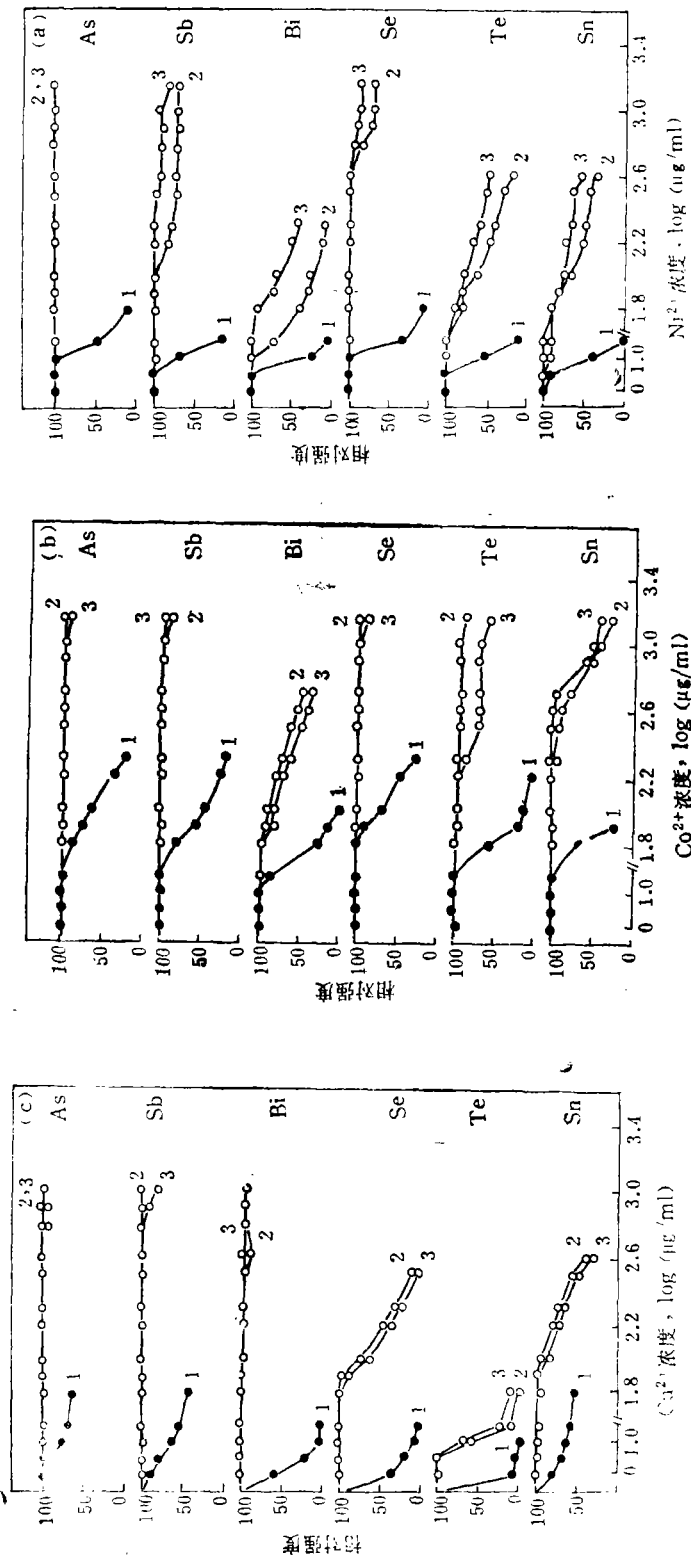


图 1 镍、铜、钴对氢化物元素的干扰  
 1. 不含络合剂; 2. 1%KBH<sub>4</sub>-0.5%抗坏血酸-0.6%硫脲; 3. 1%KBH<sub>4</sub>-0.5%草酸-0.6%硫脲。

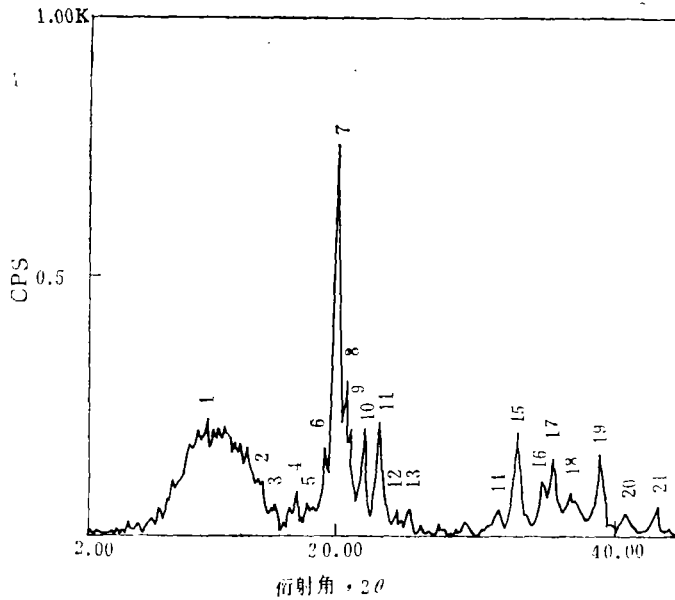


图 2 镍沉淀的X-射线衍射分析谱图

表 4 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 干扰元素等效于分析元素的浓度值( $\mu\text{g}/\text{ml} \times 10^{-4}$ )

干扰元素	分 析 元 素					
	As	Sb	Bi	Se	Te	Sa
Fe	7.3	14	2.8	5.7	6.2	5.2
Mn	6.8	18	0.38	68	1.1	3.0
Al	6.0	6.7	0.17	1.7	1.2	0.5
Ca	3.0	2.7	0.95	0.17	0.17	4.0
Mg	14	22	0.58	11	1.3	400
Cr	85	30	1.1	22	1.3	1300
Ti	110	720	98	11	14	750
V	220	60	2.8	0.05	40	160

实际样品的分析中,也只是考虑氢化物发生中共存元素的化学干扰和消除方法,而不对基体元素所产生的光谱干扰作校正。表3列出了几种共存元素对分析元素的干扰当量浓度(IEC)。计算方法同文献[31]。由于一部分基体元素可能随氢化物发生过程中产生的氢气和氢化物以及载气一起进入等离子体,对分析元素通道产生不同程度的光谱干扰,从而产生一定的表观浓度值即IEC。这些IEC值一般是比较小的,但是对某些IEC较高的元素,当共存的基体元素浓度较高且分析元素含量较低时,这部分光谱干扰应

当予以校正。本工作中是利用元素间干扰比来校正这部分光谱干扰。

## 结 论

1. 将络合剂(硫脲、抗坏血酸或草酸)配制在硼氢化钾溶液中,与样品溶液分别送入氢化物发生器进行氢化物生成反应,既可以减小络合剂对氢化物元素信号的抑制作用,又可以有效地消除或减轻共存元素对氢化物生成的干扰。

2. 金属离子被硼氢化钠(钾)还原时产生的沉淀与共存元素对氢化物生成的干扰

有密切的关系。本工作用ICP-AES法和X-射线衍射法对镍、钴、铁、铜与硼氢化钾反应生成的沉淀作了分析, 试图确定其组成, 并获得了一些有价值的结果。

3、本工作对氢化物发生-ICP-AES中共存元素的光谱干扰作了考察。尽管挥发性氢化物与基体得以分离, 但有时校正基体元素的光谱干扰仍是必要的。

### 参 考 文 献

- [1] E.O.Uthus, M.E.Collings, W.E.Cornatzer, and F.H.Niesen, *Anal.Chem.*, 53, 2221(1981).
- [2] K.Jin, H.Terada, and M.Tagu, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 54, 2934(1981).
- [3] J.E Drinkwater, *Analyst*, 101, 672(1976).
- [4] D.C.Reamer and Veillon, *Anal.Chem.*, 53, 1192 (1981).
- [5] E.Henden, *Analyst*, 107, 872(1982).
- [6] M.Thompson, B.Pahlavanpour, S J.Walton, and G.F.Kirkbright, *Analyst*, 103, 705(1978).
- [7] Y.Yamamoto, T.Kumamaru, T.Edo, and J.Takento, *Bunseki Kagaku*, 25, 770 (1976).
- [8] B.Pahlavanpour, M.Thompson, and L.Thorne, *Analyst*, 105, 756 (1980).
- [9] T.Nakahara, *Anal.Chim.Acta*, 131, 73(1981).
- [10] M.Yamamoto, T.Shoji, T.Kumamaru, and Y.Yamamoto, *Fresenius, Z.Anal.Chem.*, 305, 11 (1981).
- [11] S.Nakashilma, *Bunseki Kagaku*, 28, 561(1979).
- [12] T.Yamashige, M.Yamamoto and Y.Yamamoto, *Bunseki Kagaku*, 30, 324(1981).
- [13] R.M.Brown, R.C.Fry, J.L.Moyer, S.J.Northway, M.Denton and G.S.Wilson, *Anal.Chem*, 53 1560(1981).
- [14] R.Smith, *At.Spectrosc.*, 2, 155(1981).
- [15] P.N.Vijan and G.D.Wood, *Analyst*, 101, 966(1976).
- [16] G.F.Kirkbright and M.Taddia, *Anal.Chim.Acta*, 100, 145(1978).
- [17] C.Y.Chan, M.W.A.Baig, and A.E.Pitts, *Anal.Chim.Acta*, 111, 169(1979).
- [18] J.Guimont, M.Pichette, and N.Rheame, *At.Absorp.News.*, 16, 53(1978).
- [19] J.R.Castillo, J.Lanaña, M.C.Martinez and J.Aznarez, *Analyst*, 107, 1488(1982).
- [20] P.N.Vijan and C.Y.Chan, *Anal.Chem.*, 48, 1788(1976).
- [21] C.Y.Chan and M.W.A.Baig, *Anal.Chim.Acta*, 136 413(1982).
- [22] M.Thompson and B.Pahlavanpour, *Anal.Chim.Acta*, 109, 251(1979).
- [23] T.Nakahara, K.Nakanishi, and T.Wasa, *Spectrochim.Acta*, 42B, 119(1987).
- [24] C.J.Peacock and S.C.Singh, *Analyst*, 106, 931(1981).
- [25] Benli Huang, Zhuoyong Zhang, and Xianjin Zeng, *Spectrochim.Acta*, 42B, 129(1987).
- [26] E.I.Onstott and H.A.Laitinen, *J.American, Chemical Society*, 72, 4724(1980).
- [27] R.Bye, L.Engvik, and W.Lund, *Anal.Chem.*, 55, 2457(1983).
- [28] E.B.Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals," 3rd.ed., Interscience, New York, 1959.
- [29] H.J.Robberecht and R.E.Van Grieken, *Anal, Chem*, 52, 449(1980).
- [30] R.Bye, *Talanta*, 33 (8) , 705(1986).
- [31] G.F.Wallace, *At.Spectrosc.*, 2 (2) , 61(1981).

# INTERFERENCE STUDY ON HYDRIDE GENERATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

Zhang Zhuoyong and Zeng Xianjin

*Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica*

Huang Benli

*Department of Chemistry, Xiamen University*

Interference of co-existent elements on hydride generation and its elimination methods were studied. Ni, Co, Cu, Pb exhibited severe interference on hydride generation. Interference of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , could be effectively eliminated or reduced by use of thiourea/ascorbic acid or thiourea/oxalic acid. Precipitates formed by  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  in hydride generation reaction were analyzed by ICP-AES and X-ray diffraction methods. Precipitates of Ni and Fe were mixtures of metal and boride, and that of Cu was  $\text{CuCl}$ . Composition of Co precipitate could not be determined because of its non-crystal state. The spectral interference of co-existent elements on analytes was investigated. It was necessary to correct the spectral interference in some cases.

(上接第54页)

## THE SELECTIVE DETERMINATION OF TRACE CHROMIUM(III) AND CHROMIUM(VI)

Hou Yonggen

*Department of Chemistry, Nanjing Normal University*

Chi Xizeng Lin Shuchang

*Department of Chemistry, Beijing Normal University*

The formation and extraction conditions of  $\text{Cr(VI)-TBP-Cl}^{-1}$  and  $\text{Cr(III)-TBP-SCN}^{-}$  were investigated. A sensitive and selective method for the determination of  $\text{Cr(VI)}$  as well as  $\text{Cr(III)}$  was proposed.  $\text{Cr(VI)}$  and  $\text{Cr(III)}$  were respectively determined by means of adjusting pH and the amounts of reagent.  $\text{Cr(VI)}$  was analyzed in  $0.24 \text{ mol/L HCl}$  and  $\text{Cr(III)}$  was done in  $\text{pH} 5.75 \text{ HAc-NaAc}$  buffer with the addition of  $0.80 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KSCN}$ . For both  $\text{Cr(VI)}$  and  $\text{Cr(III)}$  the working curves are linear in  $0.005 - 0.25 \text{ ppm}$  range. The  $3S$  detection limit for both is  $0.5 \text{ ppb}$ . The coefficient of variation for  $0.05 - 0.10 \text{ ppm Cr}$  added in the surface water is  $< 4.3\%$  ( $n = 5$ ), and the recovery is in the range of  $92.4 - 102.2\%$ .