

原子光谱分析

第三版

3

.....

原子光谱分析

第三版

3

北京大学出版社

讀者意見調查表

敬愛的讀者：

在大家的協助下，《原子光譜分析》已經出版了三集，為了把這一新出版物辦得更好，請您在百忙中將意見調查表填好，迅速寄回。對您的支持和指導深表謝意！

《原子光譜分析》編輯部

一九八一年五月

以打“V”的符號表示您的意見

一、選題：太淺、太深、可以。這三期中那些篇文章對您最有興趣。

二、您對現有的綜述、應用研究、工作簡報、儀器裝置、問題討論、原子光譜分析問答、學術活動消息、文獻題錄索引等喜歡那一欄？您認為還該增加哪些方面的新專欄？

三、版面設計：較好、一般、差。封面顏色、圖案：還可以、難看。您認為那個雜誌的封面設計藝術效果好。

四、您是怎樣得到《原子光譜分析》的：預訂、偶而在書店買到、親友贈送。您對發行有什麼改進意見？

五、您對《原子光譜分析》有什麼批評、建議請寫在下面：

1 0 0 0 8 1

北京海淀区学院南路 24 号

邮资
总付

《原子光谱分析》编辑部 收

寄

单位:

姓名:

职务:

通讯处:

电话:

2088

原子光谱分析

第三集 1981年5月

目 录

综 述

氢化物法-原子光谱分析的进展.....郭小伟(1)

应用研究

微量稀土元素光谱测定的研究.....陈凤翔、陈见微、李 能(8)

原子吸收法测定水中有机汞、无机汞和总汞.....金凤鸣、宋殿金、姚金玉(12)

原子光谱分析中的干扰Ⅲ.....莫胜钧(15)

无火焰原子吸收光谱法测定钪.....陈友祚、李家熙(21)

钛渣中镁铝硅钙钛钒锰铁的X射线荧光光谱测定

.....高树楨、高新华、朱一钧、孙淑敏(25)

电子计算机与X射线荧光分析仪联机自动分析重晶石选矿产品中的钡

.....陈和乐、何伯延、胡其锋(29)

石墨炉原子吸收法测定石脑油中微量砷.....谌申美、诸蕾敏(32)

原子吸收法测定钢与合金中氧化物夹杂分量.....李述信(34)

直流电弧等离子光源-中阶梯光栅直读光谱仪在地球化学样品测定中的应用

.....裘伯堂(37)

工作简报

铜铋银合金析出相中各元素的原子吸收光谱分析.....卢翠芬、孟广政(42)

仪器装置

GS—400型高速光源的原理及应用.....董晋兴、乔燕骥(44)

会议消息.....(48)

YD—1型无色散原子荧光分析仪鉴定会在西安召开

双毛细管喷雾器与多功能数字显示仪技术鉴定会在西安召开

第九届国际原子光谱学会议将在日本东京召开

《原子光谱分析》编辑人员

名誉主编: 李文采 李世英

主 编: 姚元恺

付 主 编: 钱振彭 姚影澄 吴廷照 黄本立 倪哲明(女) 孟广政 章诒学(女)

编 委: 李安模 于家翹 郭小伟 钟攸兰(女) 韦雅文(女) 赵世荣

单孝全 谢荣厚 许国敷 顾国英(女) 何华焜 梁家璧

刘胜杰(女) 严慰章 徐继宏 秦荣大 赵 祎 何长一 刘近虞

周 婷(女) 李选培 宣维康 李玉珍(女) 张九福 窦海涛

李家熙(女) 吕尚景 尚德昌 杜春耕 钱国贤

责任编辑: 孙德中(女) 李彦奇

ATOMIC SPECTROSCOPY

No.3 May, 1981

Contents

Review

Advance in Hydried Generation-Atomic Absorption Analysis
..... Guo Xiaowei (1)

Original Papers

Studies on Spectrometric Determination of Trace Rare Earth Elements
..... Chen Fengxiang, Chen Jianwei, Li Neng (8)

Determination of Organic, Inorganic and Total Mercury in Water by
Atomic Absorption Spectrometry
..... Jin Fengming, Song Dianjin, Yao Jinyu (12)

Interferences in Atomic Absorption Analysis Ⅲ Mo Shengjun (15)

Determination of Scandium by Flameless Atomic Absorption
..... Cheng Youwei, Li Jiayi (21)

Determination of Magnesium, Aluminium, Silicon, Calcium, Titanium,
Vanadium, Manganese and Iron in Titanium Slages by X-Ray
Fluorescence Spectrometry
..... Gao Shuzhen, Gao Xinhua, Zhu Yijun, Sun Shumin (25)

Automatic Determination of Barium in The Products of Barite Ore
Dressing by Computer-X-Ray Fluorescence Spectrometer
..... Chen Hele, He Boyan, Hu Qifeng (29)

Determination of Trace Arsenic in Naphtha by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry	Chen Shenmei, Zhu Leimin	(32)
Determination of Oxide Inclusion in Steels and Alloys by Atomic Absorption	Li Shuxin	(34)
Applications of dc Plasma-Echelle Spectrometer to Analysis of Geochemical Samples	Qiu Botang	(37)
Notes		
Analysis of Elements in The Precipitated Phases of Copper-Bismuth-Silver Alloys by Atomic Absorption	Lu Cuifen, Meng Guangzheng	(42)
Instrumentation		
Principles and Applications of Model GS-400 High Repetition Rate Source	Dong Jinxing, Qiao Yanji	(44)
Meeting News		(48)
The Appraisal Test Meeting of Model YD-1 non-Dispersive Atomic Fluorescence Spectrometer Held in Sian		
The Technical Appraisal Meeting of Double Capillary Nebulizer and Multifunction Digital Readout Held in Sian		
The 9th International Conference on Atomic Spectroscopy Will be Held in Tokyo, Japan		

原子光谱分析 第三集

《原子光谱分析》编委会编
(钢铁研究总院内)

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

北京大郊亭印刷厂印刷
新华书店 北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 3印张 78千字
1981年5月第一版 1981年5月第一次印刷

印数: 00001-10000

统一书号: 13209·24 定价: 0.36元

氢化物法-原子光谱分析的进展

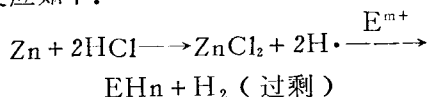
郭小伟

(西北冶金地质研究所)

利用砷化氢的发生以测定砷约在 100 年前就在分析化学中得到应用。1969 年 Holak^[1] 首先将砷化氢导入氩氢焰中,并以原子吸收法测定,巧妙地将这个古老的方法与现代化的原子光谱法结合起来。1972 年 Braman^[2] 用硼氢化钠作还原剂,在酸性溶液中产生砷及锑的氢化物,并用氩气带入放电管中激发以发射光谱法测定。硼氢化钠的引入使得氢化物法可以测定的元素扩大到砷、锑、铋、锡、硒、碲、铅、锗等八个元素^[3],由于这些元素在采用常规的原子光谱法测定时灵敏度不够高,以及它们在冶金、环保和地球化学找矿各个领域中的重要性,氢化物法愈来愈受到重视。本文将对氢化物发生-原子光谱分析法的进展作一综述。

一、还原剂与反应条件

早期的氢化物法采用锌粉作为还原剂,其反应如下:



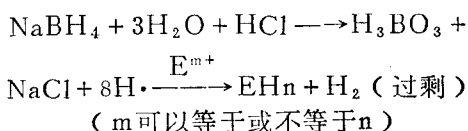
(m 可以等于或不等于 n)

这种方法只能得到砷及锑的氢化物。以后有人^[4] 用金属铝作还原剂可以得到 AsH_3 , H_2Se 及 SbH_3 。采用金属镁及三氯化钛^[5] 除上述氢化物外还可以得到 BiH_3 。

用金属粉作还原剂的缺点是:(一)反应较慢,(二)可以分析的元素较少,(三)较难

实行自动化,(四)干扰较多。由于以上原因,在文献中提出以 NaBH_4 作为还原剂之后,愈来愈多的分析工作者均采用它来代替金属粉。

用硼氢化钠作还原剂时其反应如下:



硼氢化钠可以为片剂或溶液,前者易于保存,后者则较易实行自动化。当采用溶液时其浓度一般为 0.5—8% (W/V),加入量随分析元素及条件而异,但一般为 30—100 毫克。为提高硼氢化钠的稳定性可以加入氢氧化钠。将硼氢化钠溶液通过致密滤器 ($0.45\mu\text{m}$) 过滤,所得的试剂保存时间可达三周,并可提高测量精度^[6]。我国多数分析工作者采用了硼氢化钾以代替硼氢化钠获得了相似的结果。

以硼氢化钠作还原剂时,反应介质一般为盐酸或硫酸溶液,但也曾有人^[7] 研究过其他酸溶液时的情况。由于硝酸的氧化性,变价元素如砷、锑一般不在此介质中进行测定,但某些元素如铋在硝酸介质中同样可以得到良好的结果。

一般来说,酸度对砷、锑、铋等元素影响不大,硒,特别是碲需要采用较高的酸度,锡的氢化物需在约 1% 的酸度左右进行反

应^[8]。随着酸度的增高、信号迅速减弱。铅的氢化物同样需在较低酸度下产生,除此之外,还要求有一定的氧化剂及络合剂存在,所采用的氧化剂有过氧化氢^[9]、重铬酸盐、过硫酸盐^[10]。文献^[8]建议在下列条件下测定铅:10毫升1%(V/V)盐酸酸度的含铅溶液中,加入6毫升7.5%的酒石酸及4毫升3%重铬酸钾溶液,在此条件下所得的灵敏度可与石墨炉法相媲美。

不同的价态的元素与硼氢化钾的反应并不相同,其最佳反应PH值,峰状,信号的大小均可能不同。文献^[7]报导了下列元素在不同价态时其信号比为 $As^{(V)}/As^{(III)} 0.92$, $Sb^{(V)}/Sb^{(III)} 0.12$, $Se^{(VI)}/Se^{(IV)} 0.00$, $Te^{(VI)}/Te^{(IV)} 1.0$,其它文献提出一些不完全相同的数据,这可能是由于不同的反应条件(例如硼氢化钠的浓度以及在引入原子化器反应的时间等)造成的。含砷溶液中加入硼氢化钠并放置30秒钟后,再用氩气将氢化物带入原子化器,五价砷与三价砷所得信号并无区别,而在氢化物发生后立即送入原子化器时二者则较大的区别,这表明在前一条件下,溶液中的五价砷可能被硼氢化钠还原为三价状态,然后再生成氢化物,三价砷可在较广泛的PH范围内与硼氢化钠反应,而五价砷则在 $PH > 3$ 时几乎不与试剂反应^[11],利用这一点可在 $PH 4.5$ 左右测定三价砷,在较低PH时测定砷的总量,然后用差减法求得五价砷。不同形式的砷化合物,例如甲胂酸盐、或二甲次胂酸盐同样可与硼氢化钠形成甲胂(CH_3AsH_2)及二甲胂($(CH_3)_2AsH$),它们各有其最佳的反应酸度,在水中测定各种形式的砷化合物时必须注意到这一点^[12]。

事先将五价砷及锑还原为三价,并采用相应的标准可测得砷及锑的总量。可用的还原剂有碘化钾^[13]、硫脲^[14]等。后者同时可作为掩蔽剂。六价硒可在5M盐酸溶液中,用溴化钾在水浴50℃条件下加热50分钟以还原至四价状态^[15]。

在测定过程中,标准溶液的物理性质应力求与分析溶液一致。对于容易产生大量泡沫的分析溶液,可加入防沫剂^[16](例如Antifoam 110A),此时可省去繁琐的预处理步骤而直接测定。用电化学方法产生砷化氢^[17],然后用原子吸收法进行测定不需要采用任何还原剂,这种方法具有一定的特点。

二、氢化物发生器及原子化器 或激发光源

一个理想的氢化物发生器应当具备下列特点:(一)较高的灵敏度,(二)良好的重复性,(三)没有记忆效应,(四)消耗的载气量小,(五)自动化程度高,操作方便,(六)操作安全。早期的氢化物发生器,用注射器将还原剂或样品注入反应瓶,这种设计不易实现自动化,同时由于溶液注入的部位与速度难以控制,因而所得的精度较差(R.S.D~10%)。

为了改进测定的精度,近年来提出了不少改进了的氢化物发生装置。这些发生器大多在加入硼氢化钠的方式上作了一些改进,例如利用载气(氩或氮)的压力(0.15公斤/厘米²),将还原剂由密闭储藏瓶中压入反应器^[18],抬高还原剂储藏瓶的液位并利用电磁阀控制其加入速度及加入量^[19],用往复唧筒送入还原剂^[20,21],以及用蠕动泵送样品及还原剂^[22]。对于片剂硼氢化钠的加入,也设计有专门的装置^[23]。由于这些改进,氢化物法的测定精度已可达到5%左右。

为了实现自动化或半自动化,不少发生器均配有电子程序控制器以形成一完整的系统。一般,氢化物发生装置^[18]包括(一)预通气程序,其目的为在反应前先排出容器中的用空气,其时间可在5~60秒内调节,(二)氢化物发生程序,时间在0~30秒内可调,对于电磁阀控制载气以便将硼氢化钠压入反应瓶的氢化物发生装置来说,不同的时间意味着不同的试剂加入量。在实际工作中,不同的分析元素;不同的分析对象对还原剂的加入量

均有不同的要求。因此,在一定范围内可任意调节试剂量是十分必要的。(三)氢化物排出及清洗程序,其目的为将氢化物送入原子化器或激发光源中并清洗出残留在管道中的氢化物,其时间在0—90秒范围内可调。连续的自动氢化物发生器在最近的文献上也有不少报导^[24,25,26],这一类的装置大多用来测定特定分析对象中的某一元素,其装置一般均用配比泵将样品及各种试剂按一定比例送入管道中混匀,混合物进入氢化物发生器之后,分出废液,气相氢化物直接送入原子化器,然后用原子吸收法测定。

将硼氢化钠加入试样溶液,然后让其在密闭系统中反应30秒至1分钟后,再用载气带入原子化器的方法在减少干扰以及提高测定精度方面均无突出的优点,在分析速度方面则比较慢,因而近年来国外生产的氢化物装置(例如P-E公司的MHS系列^[18,20],Varian techtron公司的65型^[23])均不再采用此种方式。

我们提出的双毛细管喷雾器^[27],是一种具有二个同心毛细管的喷雾器,它可以在一个毛细管中吸入硼氢化钠,在另一个毛细管中吸入样品溶液,在喷口处混合所形成的氢化物可直接送入空气-乙炔焰,不需要惰性气体及任何其它反应器,是一种简单、方便的“氢化物发生器”。

在原子吸收分析中,氢化物法所用的原子化器有空气-乙炔焰^[27]或氢-氢焰^[7],用电加热^[18]或火焰加热的石英管,^{[13][23]}以及带有氢氧燃烧器的石英T形管^{[28][29]}和石墨炉^[30]。由于采用火焰时氢化物被大量的气流所稀释,因而其检出限一般不如石英管原子化器,但其结构比较简单,使用比较方便。作为原子化器的石英管直径一般为12—14毫米,长度在100—200毫米之间,与火焰相比这种原子化器只用少量载气将氢化物带入石英管,因而具有较高的灵敏度,而且比较经济。电加热石英管的温度可根据不同的元素所

需要的温度分别加以控制,其温度在750~900℃之间用火焰加热的石英管难以控制温度,但装置要简单些。文献^[31]曾详细地比较了电加热石英管及火焰加热石英管的性能,试验采用MHS系列氢化物系统。石英管的状态会影响测定的灵敏度以及干扰的情况。对砷、碲、锡等元素来说,石英管在使用一段时间后,必须用冷氢氟酸浸泡以恢复其性能^[18]。对于火焰加热的石英管在氢化物与氢气通入时管口产生火焰的大小主要取决于载气的流量以及加入硼氢化钠的量及时间,即决定于载气中氢气的百分比。电加热的石英管如果二端不加石英窗口可安装石墨环以冷却气流,从而防止氢气的燃烧。装有氢氧燃烧器的石英T形管,虽然有较高的灵敏度,但装置较为复杂,而且不如前二种安全。

由于氢化物法的检出限、测定精度差以及干扰情况等,除了原子化器之外还与氢化物发生器有关。因此对各种原子化器的比较应在同样条件下进行,即用同样的氢化物发生器、光源及光学系统,才能对各种原子化器作出客观的比较。

在原子荧光分析中,文献^[32-34]中多采用氢氢焰作为原子化器。我们^[35]曾利用硼氢化钠在反应时所形成的氢气通过电热石英炉并在炉口形成的氢氢焰作为原子化器,这种方法大大简化了装置并省去氢气钢瓶。在原子荧光法中,用光源直接照射电加热石英管内的原子蒸气在技术上有一定的困难,这主要是由于石英管本身将反射部分光线。

在发射光谱法中,氢化物法所用的激发光源可以是电感耦合等离子体^[7],微波等离子体^[36]以及直流等离子体^[37]。采用前者时,氢化物可直接引入光源,而采用后二种光源时,一般需经气相分离以消除氢气及背景干扰。

三、干扰及其消除

氢化物法虽然具有很高的灵敏度,但是早期的工作表明方法的干扰较多。Smith^[38]

曾系统地研究过氢化物法的干扰,并且认为干扰可能由于:(1)干扰成份预先还原生成金属或其他价态的化合物。它可能引起共沉淀,也可能吸附氢化物并使其接触分解以致使氢化物的发生减慢或完全停止。此外还可能由于消耗了部份硼氢化钠使其有效浓度降低,(2)在火焰原子化器中形成化合物。在试验时采用的氩-氢焰温度较低,氢化物之间的相

互作用可能引起干扰。

随着氢化物法应用范围的扩大,近年来不少工作者进一步研究了方法的干扰及其消除。

文献^[39]建议用EDTA消除铜、钴、镍对砷及锑的干扰。文献^[40]采用加入碲的方法来减弱铜对硒的干扰。利用化学反应以消除干扰的实例可参阅表1

表1 几种用于氢化物法中消除干扰的试剂

测定元素	干扰元素	加入试剂	方法	文献
As, Se	Cu, Co, Ni, Fe	EDTA	MECA	(39)
Se	Cu	Te盐	A.A.S	(40)
Se	Cu, Bi	铁盐	A.F.S	(41)
Bi	Ni	EDTA	A.A.S	(42)
As	Ni	KCNS	A.A.S	(43)
Te	Cu, Au	硫脲	A.F.S	(41)
Bi	Cu	硫脲	A.F.S	(44)
Bi	Cu	I ⁻	A.E.S	(45)
As	Ni, 铂族元素	1,10-邻啡罗啉, 氨基硫脲	A.A.S	(46)
As	Cu, Co, Ni等	八羟基喹啉	A.A.S	(47)

文献^[48]比较了三种不同的氢化物装置,发现由于氢化物发生及测定的方法不同,所得到的干扰情况截然不同。笔者^[49]在采用双毛细管的喷雾器以氢化物法作铋时,没有发现Ni及Co的干扰。这些工作表明进一步研究氢化物发生的方式将有利于减少干扰。

文献^[50]全面地研究了ICP作光源以发射光谱法测定氢化物时的干扰,从所报导的数据来看,氢化物之间的干扰几乎不存在。

文献^[51]指出在金属铅中测定砷时,酸度的选择十分重要,在6N盐酸酸度时,溶液中可以存在的铅可以高达10000微克,而而在0.5N盐酸时,允许存在量降低至10微克以下。

在生物材料中测定硒时,文献^[52]指出取样量应适当加以控制,以便使各干扰元素的绝对量不致超过允许值,只有这样才能得到可靠的分析结果。

文献^[53]仔细地研究各种元素对硒测定的影响(石英管原子化器),文中研究了:(一)

酸度,(二)其他元素的存在对干扰的影响,(三)硒的绝对量对干扰程度的影响,(四)体积的影响,(五)石英管状态的影响。石英管的状态除了影响灵敏度之外,也会影响到干扰情况。

尽管上面这些例子在消除干扰方面做了一些探索,但是目前最重要的任务仍在于干扰机理的研究,应该认为这方面的工作还不够深入和严密,例如在实验方法上,研究氢化物之间的干扰^[54]并未分别将各元素的氢化物分离出来然后再观察其相互干扰,因而很难肯定这种干扰是由于在氢化物发生时还是在气相中产生的。

四、氢化物的分离

氢化物的分离是近年来研究课题之一,在微波激发等离子体^[36]及直流等离子体^[37]作光源的发射光谱法中,氢化物必须与氢气及其它易产生背景发射的成份(H₂O, CO₂等)分离以改善检出限。这种分离通常用气相色谱层柱来完成。安装有气相色谱分离柱专

供直流等离子体用的氢化物装置已有商品出售。这种发生器配合以中阶梯直读光谱仪, 砷及硒的检出限可达 ppb 数量级。微波激发等离子体的功率一般较小, 因此所选的条件应使各氢化物之间也得到分离以减少它们相互间的干扰。

对于具有单一检测器的无色散原子荧光系统来说, 氢化物的分离为多元素的顺序测定提供了可能性, 所采用的光源可以是多元素灯, 也可以在原子化器周围同时安排几个单元素灯, 文献^[55]报导的结果表明, 三分钟内锗、砷、硒、锑可顺序的进入原子化器并测出各元素的结果。

为深入研究水中各种形式的砷、锡化合物的毒性, 可以将同一元素的各种化合物转变为相应的氢化物, 然后加以分离, 再用原子光谱法测定。天然水中的无机砷以及有机砷化合物(甲胂酸盐以及二甲次胂酸盐), 可与通常一样加入硼氢化钠, 生成的胂(AsH_3), 甲胂(CH_3AsH_2)及二甲胂($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$)可用液氮冻析, 然后控制不同温度使其顺序进入石墨炉并用原子吸收法测定^[56]。此时应注意各种砷化物与硼氢化钠的反应条件及标准的配制。天然水中各种锡化合物的测定^[57]与上述方法类似, 液氮捕集的相应氢化物为 SnH_4 , CH_3SnH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ 及 $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ 。这些氢化物通过控温加热可逐个分离然后用火焰发射法测定。

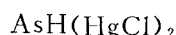
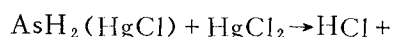
氢化物与其他气态化合物的分离也可用

表 2 氢化物的物理性质

氢化物	熔点(℃)	沸点(℃)
GeH_4	-165	-90
SnH_4	-150	-52
AsH_3	-117	-63
SbH_3	-88.5	-17
BiH_3		-22
H_2Se	-60.4	-42
H_2Te	-49	-2
PbH_4		-13

液氮来凝析。各元素氢化物的性质可参见表 2。但由于其设计较复杂, 除非在十分必要时才加以应用。

氢化物发生也可作为一种富集分离手段。测定水中 ppb 数量级的砷^[58], 可将其以 AsH_3 形式从水中发生出来, 用二乙氨基二硫代甲酸银的氯仿溶液吸收后再用石墨炉法测定。文献^[59]用浸有 HgCl_2 (用于 As 及 Sb) 或 AgNO_3 (用于 Se) 的滤纸在专门设计的滤器中将砷、锑、硒捕集, 以 HgCl_2 吸收时的反应如下^[60]:



$\text{AsH}(\text{HgCl})_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{As}(\text{HgCl})_3$
滤纸经过硝酸及高氯酸处理后再用氢化物-原子吸收法测定, 这种方法适用于水中上述元素的测定。

五、几种原子光谱法的比较

表 3 分别从检出限, 线性范围等方面对各种氢化物-原子光谱法进行了比较。

由表中可看出, 发射光谱分析法特别适用于多元素同时测定, 其中以电感耦合等离子体作为光源^[7,50]的仪器由于所用的功率较大, 温度较高, 因而干扰也较少, 只要能够将氢化物发生的条件协调起来有可能一次测定多种元素。但是, 目前直读光谱仪的价格较高, 如果采用摄谱的方法, 则由于感光板光谱特性的限制, 波长低于 2200 埃的谱线不能得到应用, 这就势必使部分元素不得不用次灵敏线。以直流等离子体作光源^[37]的氢化物发生器必需安装有色层分离柱以分离 H_2 , CO_2 , H_2O 等成分, 不如电感耦合等离子体方便, 但光源所需的电源既便宜又简单。微波等离子体^[36]与前二者相比并无突出优点, 但所用载气较少, 比较经济。

氢化物-原子吸收法对于单一元素的测定来说是很方便的, 其中砷及硒最好采用无极放电灯以提高信噪比, 所用载气可以是氮

表 3 各种氢化物-原子光谱法的比较

检 出 限 ng/ml	AES			AAS			AFS	
	ICP (7)	MIP (61)	DCP (37)	FA (3)	FQ* (23)	EQ* (18)	ND (35)	DS (63)
Ge		0.00015		0.004				
As	0.0008	0.00035	0.002	0.0008	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
Se	0.0008	0.00125	0.004	0.0018	0.0006	0.0002	0.0001	0.00006
Sn		0.002		0.0005	0.0008	0.00009	0.0001	
Sb	0.001	0.0005		0.0005	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001
Te	0.001			0.0015	0.0005	0.0001	0.0001	0.00008
Pb				0.1	0.0014			
Bi	0.008			0.0002	0.0004	0.0001	0.00006	
载气用量 (升/分)	~20	~2	~8	~5	~1	~1	~1	~5
线 性 范 围	~3个数量级			1~2个数量级			~3个数量级	
多种元素分析功能	良 好			较 差			较 好	
仪 器 价 格	较 高			一 般			便 宜 一 般	

注 1: AES-原子发射光谱法; AAS-原子吸收光谱法; AFS-原子荧光光谱法;

2: ICP-电感耦合等离子体; MIP-微波等离子体; DCP-直流等离子体; FA-火焰原子化器(Ar/H₂);

FQ-火焰加热石英管; EQ-电加热石英管; ND-无色散系统; DS-色散系统; * 为特微浓度值

气或者是氦气,对于以石英管作原子化器的氢化物装置耗气量只有1升/分,如再加上所用载气为氮气,则成本是很低的。采用双毛细管喷雾器^[27]的氢化物法不需要采用任何隋性气体,检出限比其他方法稍差,但方法的重复性好,干扰也较少,是一个十分方便的方法。

氢化物-无色散原子荧光法价格便宜,具有其独特的优点^[32-35]。仪器结构简单,方法具有较宽的线性范围,当采用溴化物无极灯时,几乎没有什么光谱干扰。采用笔者^[35]建议的原子化器,隋性气体的用量可以大幅度降低(约1升/分),而且不需要配备氢气钢瓶,与国外类似的文献^[32-34]相比具有较大的改进。由于无色散原子荧光装置

是一个独立系统,因而在完成分析时不需要占用一台原子吸收分光光度计,对于每天需要分析大量样品的实验室比较适用。具有色散系统的原子荧光仪需要一个单色仪,从仪器结构来讲,不如无色散系统简单。以砷为例,在同样的实验条件下比较检出限也稍差^[61]。

综上所述,工作人员可根据实验室所配备的仪器情况,样品数量,元素种类,测定含量等因素来考虑究竟选用哪一种原子光谱方法。

最近几年来,氢化物法的分析对象已从较简单的物料(例如水)转变到复杂物料(如矿石、合金),可以预料随着研究工作的不断深入,方法的应用范围将进一步扩大。

参 考 文 献

- (1) W.Holak, *Anal. Chem.*, **41**, 1712 (1969)
- (2) R.S.Braman et al., *Anal. Chem.*, **44**, 2195 (1972)
- (3) K.C.ThomPson et al., *Analyst*, **99**, 575

- (1974)
- (4) E.M.Pollock et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **11**, 104 (1972)
- (5) E.M.Pollock, *At. Absorpt. Newsl.*, **12**,

- 6 (1973)
- [6] J.R.Kneihel et al., *Analyst*, **103**, 104 (1978)
- [7] M.ThomPson et al., *Analyst*, **103**, 568 (1978)
- [8] K.Brodie, "Seminar on AA and UV-Visible SPectroPhotometry", 65 (1980)
- [9] P.N.Vijan et al., *Analyst*, **101**, 966 (1976)
- [10] K.Jin et al., 分析化学(日), **27**, 759 (1978)
- [11] M.H.Arbab-Zavar et al., *Analyst*, **105**, 744 (1980)
- [12] T.A.Hinners, *Analyst*, **105**, 751 (1980)
- [13] D.E.Fleming et al., *Analyst*, **103**, 101 (1978)
- [14] 郭小伟等, 全国岩石矿物分析会议报告, (1980)
- [15] B.PahlavanPour et al., *Analyst*, **105**, 274 (1980)
- [16] B.Welz et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **18**, 121 (1979)
- [17] V.I.Rigin et al., *J.A.X.*, **32**, 1965 (1977)
- [18] MHS-20氢化物系统说明书, P-E公司。
- [19] 65型氢化物发生装置说明书, Varian-Techtron公司。
- [20] MHS-1氢化物系统说明书, P-E公司。
- [21] 郑德涛, 分析化学, 待发表。
- [22] F.D.Pierce et al., *Appl.Spectrosc.*, **30**, 38 (1976)
- [23] 65型氢化物发生装置说明书, Varian-Techtron公司。
- [24] C.Y.Chan et al., *Anal. Chim. Acta*, **101**, 33 (1974)
- [25] P.N.Vijan et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **13**, 33 (1974)
- [26] J.A.Fiorino et al., *Anal. Chem.*, **48**, 120 (1976)
- [27] 郭小伟等, 化学分析, 待发表。
- [28] D.D.Siemer et al., *Anal. Chem.*, **49**, 1096 (1977)
- [29] J.Dedina et al., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 119 (1980)
- [30] G.Pyen et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **18**, 34 (1979)
- [31] M.Verlinden et al., *Talanta*, **27**, 633 (1980)
- [32] T.Azad et al., *Analyst*, **104**, 232 (1979)
- [33] Syoji Kobayashi et al., *Talanta*, **26**, 951 (1979)
- [34] K.Tsujii et al., *Anal. Chim. Acta*, **101**, 193 (1979)
- [35] 郭小伟等, 分析化学, **8**, 466 (1980)
- [36] W.B.Robbins et al., *Analyst*, **104**, 35 (1979)
- [37] J.Reednick, *Plasma Line*, **1**, 5 (1979)
- [38] A.E.Smith, *Analyst*, **100**, 300 (1975)
- [39] R.Belcher et al., *Analyst*, **100**, 522 (1975)
- [40] G.F.Kirkbirght, *At. Absorpt. Newsl.*, **18**, 68 (1979)
- [41] 郭小伟等, 氢化物-原子荧光法测定矿物中硒和碲, 本所资料 (1980)。
- [42] I.E.Drinkwater, *Analyst*, **101**, 672 (1976)
- [43] J.Guimont et al., *At. Absorpt. Newsl.*, **16**, 53 (1977)
- [44] 郭小伟等, 全国岩石矿物分析会议报告(1980)。
- [45] B.PahlavanPour et al., *Analyst*, **105**, 756 (1980)
- [46] G.F.Kirkbright et al., *Anal.Chim. Acta*, **100**, 145 (1978)
- [47] 冯哲等, 地质实验, 第七辑, 26 (1978)
- [48] F.D.Pierce et al., *Anal.Chem.*, **49**, 1417 (1977)
- [49] 郭小伟等, 分析化学, 待发表。
- [50] M.ThomPson et al., *Analyst*, **103**, 705 (1978)
- [51] H.Berndt et al., *Z.Anal. Chem.*, **296Bd**, 377 (1979)
- [52] S.Rapts et al., *Z.Anal. Chem.*, **300Bd**, 18 (1980)
- [53] A.Meyer et al., *Z.Anal. Chem.*, **296Bd**, 337 (1979)
- [54] M.Verlinden et al., *Z.Anal. Chem.*, **296Bd**, 253 (1979)
- [55] A.H.Ullman, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, **3**, 87 (1980)
- [56] A.U.Shaikh et al., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 251 (1978)
- [57] R.S.Braman et al., *Anal. Chem.*, **51**, 12 (1979)
- [58] A.U.Shaikh et al., *Anal. Chem.*, **49**, 1093 (1977)
- [59] R.J.Watling et al., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 447 (1980)
- [60] A.Partheil et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **31**, 594 (1898)

- [61] T.Nakahara et al., *Bull. Chem. Soc of Japan*, 51, 2046 (1978)
[62] F.L.Fricke et al., *Off. Anal. Chem.*,

- 61, 1118 (1978)
[63] K.C.ThomPson, *Analyst*, 100, 307 (1975)

应用研究

微量稀土元素光谱测定的研究

陈凤翔 陈见微 李 能*

(北京大学 化学系)

近年来,由于高纯稀土氧化物在发光材料、磁性材料等方面的应用和研究工作逐渐增多,因而不仅对稀土氧化物纯度分析提出了很高的要求,而且要求分析的杂质元素数目也不断增多。对于纯度高于99.99%的稀土氧化物中稀土杂质的测定,或者对于纯度在9.99—99.99%左右的谱线复杂的稀土氧化物分析,直接光谱就难以满足要求,而需要藉助化学富集和分离。为了提高分析灵敏度及准确度,许多作者进行载体作用等方面的研究。Y. Osumi在测定 Eu_2O_3 ⁽¹⁾ Y_2O_3 ⁽²⁾和 Nd_2O_3 ⁽³⁾中的稀土杂质分析时,对载体的选择和使用进行了许多工作。H. B. Лактинова⁽⁴⁾研究了NaCl作载体时,对稀土元素谱线强度的影响并对其机理进行了探讨。

为了配合氧化钬化学光谱分析,本文对分离了基体前后,微量稀土元素光谱测定中第三元素的影响,基体效应以及载体的使用等方面进行了初步研究。

一、实验条件

Jarrell-Ash W 3.4 米大型光栅光谱仪, 1180条/毫米 平面光栅。直流电弧激发, 12安培, 曝光45秒。控制气氛为氩氧混合气体, $\text{Ar}:\text{O}_2=4:1$, 流量为7.5升/分。电极(阳极)为 $4.5\times 2.5\text{mm}$ 小孔, 内装15毫克试样和15毫克缓冲剂的混合物。

照相记录, 感光板为Kodak №1, D_{19} 显影液, 20℃下显影两分钟, F-5 定影液定影十分钟。

稀土杂质样配成含15个稀土氧化物, (其中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、各为

$10\mu\text{gRe}_2\text{O}_3/\text{mg}$, Eu、Y为 $2\mu\text{gRe}_2\text{O}_3/\text{mg}$, Yb为 $1\mu\text{gYb}_2\text{O}_3/\text{mg}$)的碳粉混合物。

二、实验结果及讨论

(一) 氧化钬基体对稀土杂质分析灵敏度的影响

为观察氧化钬基体对稀土杂质分析灵敏度的影响,我们将不含氧化钬基体的十四个稀土杂质和氧化钬基体中十四个稀土杂质样在同一谱片上进行摄谱,然后分别计算了七个稀土杂质的检出限^[5], (以 3σ 计算)结果列于表1。

结果表明:无 La_2O_3 基体存在下,稀土杂质分析灵敏度要比有 La_2O_3 基体存在

* 刘跃及唐荣国同志参加部分工作

表 1 氧化镧基体对稀土杂质检出限的影响

稀土元素分析线(Å)		Yb 3289.02	Tm 3291.12	Ho 3456.00	Dy 3531.70	Sm 3670.82	Er 3906.34	Pr 4179.42
检出限 μg	有氧化镧基体	0.0040	0.16	0.090	0.024	0.44	0.11	4.0
	无氧化镧基体	0.084	2.0	1.3	0.38	5.6	2.0	17

下普遍低一个数量级左右。因此当需要将基体分离后再进行稀土杂质光谱分析时,应研究提高分析灵敏度的途径。为此,我们对载体的作用及选择做了初步试验。

(二) 载体的选择和作用

1. 无氧化镧基体存在时载体的影响

实验采用同一稀土杂质样,与含不同载体的碳粉以1:1混合,进行摄谱,然后比较使用不同载体时各个稀土元素的lgI值。载体使用了KCl, CsCl, CaCO₃, BaCl₂, K₂SO₄, La₂O₃, 聚氯乙烯、聚三氟氯乙烯、CsCl+聚氯乙烯。它们在碳中的含量均为15%。图1比较了各种缓冲剂对Lu3312Å谱线强度的影响,其它谱线情况与此相似。

由实验结果可见,在无氧化镧基体存在下,载体对稀土谱线lgI值有明显的影响。其中以CsCl+聚氯乙烯做载体时,所有的稀土杂质分析线的lgI值最高,其次为碱金属和碱土金属氯化物,而以聚氯乙烯和聚三氟氯乙烯做载体时的lgI值最低。此外,由KCl、BaCl₂和K₂SO₄, BaSO₄做载体的实验结果可见,阴离子对谱线的lgI值是有影响的,氯化物较硫酸盐的lgI值均高。这可能是由于氯化反应有利于稀土杂质蒸发的原因。

实验所用的缓冲剂对稀土谱线强度的影响次序可归纳为: CsCl+聚氯乙烯>KCl~CsCl~BaCl₂>BaSO₄>La₂O₃>K₂SO₄>碳粉>聚三氟氯乙烯>聚氯乙烯。

值得注意的是当使用La₂O₃做载体时,与纯碳做缓冲剂相比,lgI值大大增加。因此对谱线比较简单的La₂O₃分析时,可只

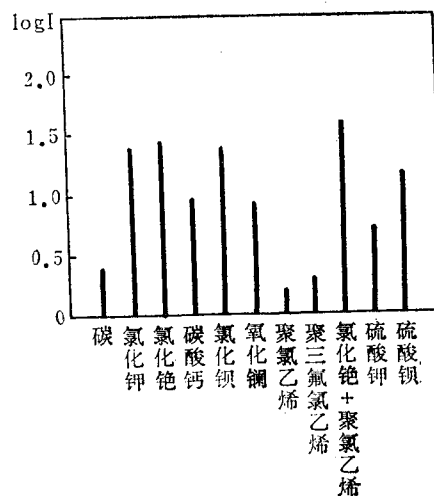


图 1 载体对谱线强度的影响(无氧化镧基体)

做富集或初步分离,因为试样中留下一些La₂O₃反而有利于提高分析灵敏度。

2. 氧化镧基体存在时载体的影响

采用含相同浓度的14个稀土杂质的La₂O₃与碳粉1:1混合进行摄谱,然后比较使用不同载体时各个稀土元素谱线的lgI值。载体分别使用KCl、CsCl、CaCO₃、BaCl₂、K₂SO₄、聚氯乙烯、聚三氟氯乙烯、CsCl+聚氯乙烯。它们在碳粉中的含量均为15%。图2为各种载体对Lu3312Å谱线强度的影响。

由实验结果可见,在氧化镧基体存在的情况下,使用载体对稀土元素谱线强度影响不大。这可能是由于少量载体的作用已经抵不过大量氧化镧基体的作用。

3. CsCl+聚氯乙烯配比的选择

由实验1可知当无氧化镧基体时,所试验的载体中以CsCl+聚氯乙烯最佳。先选择CsCl的最佳浓度,然后固定CsCl浓度,再选择聚氯乙烯浓度,来确定CsCl+聚氯乙烯

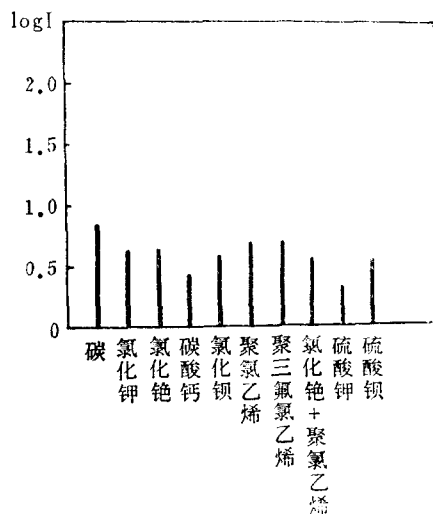


图2 载体对谱线强度的影响(无氧化镧基体)

乙稀的最佳配比。

将同一浓度的稀土杂质样与不同浓度CsCl碳粉1:1混合, CsCl浓度分别为3, 5, 8, 12, 20, 25, 30%, 摄谱后比较不同CsCl浓度时各个稀土谱线的lgI值。实验结果是当CsCl在3—25%范围内lgI值无明显

变化, 超过20%时, 对某些谱线有下降趋势。在5—12%时谱线lgI值最高。因此, 我们将CsCl浓度固定在7.5%, 然后改变聚氯乙烯浓度, 再比较不同聚氯乙烯浓度时的各个稀土谱线的lgI值。聚氯乙烯浓度分别为5、10、15、20、25、30%。实验结果是当聚氯乙烯浓度超过25%时谱线强度下降, 浓度在10%左右谱线强度最高。因此, 我们将CsCl+聚氯乙烯的配比定为7.5%CsCl+7.5%聚氯乙烯。

4. 分析检出限的比较

经过载体选择之后, 我们比较了使用7.5%CsCl+7.5%聚氯乙烯碳粉做载体和仅使用碳粉做缓冲剂时的稀土检出限。实验结果列于表2。可见, 使用CsCl+聚氯乙烯做载体比只用纯碳粉做缓冲剂时检出限普遍低一个数量级以上。因此, 当使用化学光谱分析时, 分离了基体以后, 使用适当的载体可以提高微量稀土的分析灵敏度。

表2 稀土检出限的比较

稀土元素分析线 (Å)		La 3995	Ce 4133	Pr 4179	Nd 4061	Sm 3670	Eu 3907	Gd 3671	Tb 3509
检出限 μg	纯碳粉	2.7	8.7	17.0	4.5	5.6	0.50	8.0	2.5
	CsCl+聚氯乙烯	0.13	0.48	0.44	0.24	0.38	0.043	0.30	0.016
稀土元素分析线 (Å)		Dy 3531	Ho 3456	Er 3906	Tm 3291	Yb 3289	Lu 3312	Y 3242	
检出线 μg	纯碳粉	0.38	1.3	2.0	2.0	0.084	3.2	0.92	
	CsCl+聚氯乙烯	0.050	0.060	0.083	0.081	0.0026	0.14	0.020	

(三) 蒸发曲线

为了比较加入不同载体时试样的蒸发和激发情况, 我们采用同一浓度的稀土杂质试样分别与纯碳粉、15%CsCl碳粉、15%(CsCl+聚氯乙烯)碳粉以1:1混合, 进行摄谱。各曝光120秒, 每12秒板移一次, 然后制作s-t蒸发曲线。

用纯碳做缓冲剂时, 诱线黑度很弱, 蒸发时间拉得最长, 直到120秒时大多数稀土

分析线仍可测得黑度值。

用15%CsCl碳粉做载体时, 谱线黑度较前者明显增强, 激发后黑度值上升, 然后随之下降, 在48秒左右出现一低谷, 后又回升出现高峰, 约在48秒前蒸发完毕。

用15%(CsCl+聚氯乙烯)碳粉做载体时, 谱线黑度值最强, 而且蒸发时间大为缩短, 在48秒前蒸发完毕。

由蒸发曲线可见, 在纯碳粉缓冲剂中加