

4-13

原子光谱分析

ANALYTICAL SPECTROSCOPY

6

1981

北京大学出版社

原子光谱分析 第六集

《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)

1202工厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 2印张50千字

1981年12月第一版 1981年12月第一次印刷

统一书号13209.14-6 定价0.25元

PERKIN-ELMER

技 术 资 料

致 读 者

亲爱的《原子光谱分析》读者：

PERKIN-ELMER 的《Atomic Spectroscopy Newsletter》在大多数工业化国家发行已有15年了。这是一本有关原子光谱学应用方面的定期通讯，一般每年出六期。

自从《Newsletter》开始发行以来，在世界范围内受到愈来愈多人的欢迎，对这份通讯的内容您可能早有所闻。

《Newsletter》的稿件由分布在各国我们自己的研究应用实验室提供，还有很大一部分应用研究报告是由使用我们仪器设备的用户提供。

通过我们与《原子光谱分析》编辑们的合作，现在将翻译本与《原子光谱分析》合订在一起向中国的科研人员发行，我们不仅希望您能阅读它，还希望对您的重要工作有所补益。

您对改进中译本《Newsletter》有什么意见和想法请多多指教，不胜感激。

顺致敬意

PERKIN-ELMER AB

Jan Welin

PERKIN-ELMER
ATOMIC SPECTROSCOPY

1981年 第2卷 第2期

目 录

一种新的试样处理法用于无火焰原子吸收快速测定营养补充剂中的硒

..... D.D.Thompson and R.J.Allen (1)

不经有机溶剂萃取快速测定PPb和PPm级金的无焰原子吸收测定Esko Kontas (7)

利用短波紫外减少ICP发射光谱法测定钢样中硼的干扰G. F. Wallace (10)

电热原子化和原子吸收法测定血中微量镉H.T.Delves and J.Woodward (14)

技术简报

石墨炉原子吸收法测定血清中镍U.Völlkopf, Z.Grobenski and B.Weiz (18)

火焰原子吸收法测定血渗析液中的铁---George Cremona and Massimo Pomponi (22)

1980年7月—12月原子光谱文献分类索引.....Diane M. Lawrence (24)

一种新的试样处理法用于无火焰 原子吸收快速测定营养补充剂中的硒

D. D. Thompson and R. J. Allen
Forrest C. Shaklee Research Center
Hayward, California 94540

摘 要

本文介绍一个准确、精密和快速的方法用于测定含硒酵母及硒营养补充剂中的硒。在用非火焰原子吸收测定之前将试样悬浮于混合非离子型表面活性剂的酸化乳剂中,用镍作基体改进剂以防止硒在原子化前挥发。本文指出了使用热解涂层石墨管的优点,此方法的平均回收率为101.6%,相对标准偏差为4.3%。可适用于范围从10微克/单位到50微克/单位硒营养补充剂的分析。本方法特别适用于含类脂量高的试样(大于30%类脂)。分析了10种商业的硒补充剂和7种硒酵母。

引 言

目前硒被认为是一种必须的具有饮食意义的微量无机物。为此,根据年龄^[1],安全和充分的日摄入量估计在10至200微克/日。使得硒营养补充剂作为商业制品以单一的硒补充剂或与维生素E或C混合后在市上出售。

最通常用于测定硒的方法是荧光光度法,此法用于分析不同类型试样中的硒^[3、4]需要用不同的强酸(即硫酸、高氯酸或硝酸)进行试样的消化。与此法有关的问题包括:在消化过程中分析物的挥发损失,高空白值和荧光试剂只对硒(IV)特效。

另外一种广泛使用测硒的方法是氢化物发生原子吸收法^[5-11]。此法同样具有多种

特点,例如分析前样品需要消化,SeH₂的发生受到干扰物的掩蔽或抑制及与加压气流有关的物理问题(例如体系漏气)。

近来,一些作者指出非火焰原子吸收可用于测定硒^[12-18]。石墨炉法的优点是对硒有极高的灵敏度和试样制备手续简便。

其主要的缺点是在灰化及原子化阶段可能产生基体干扰和挥发损失。用镍、铜或锰作为基体改进剂的试液已显示出在灰化期间降低了硒的挥发^[17、22-25]。

本文所阐述的方法已被证明比氢化物和荧光光度法都优越,其主要优点在于省略对氢化物和荧光光度法都需要的冗长的试样处理(如湿法灰化)。这将大大地减少试样操作以降低分析物的损失,并且大大地缩短分析时间。此法适用于含类脂量高的产品,即使使用石墨炉,其它试样可能需要湿法灰化。

实 验

仪 器

整个试验用P-E 5000型原子吸收分光光度计, HGA-500型石墨炉, AS-40自动进样器, D₂背景校正以及硒无极放电灯及其电源, 仪器参数如表1。

表1 仪器参数

5000型分光光度计	
光源	硒无极放电灯, 6 W
波长	196.0nm
分光带宽	0.7nm (低)
测量信号	峰高

测量方式 原子吸收带背景扣除
 读出时间 5秒
 HGA-500石墨炉
 干燥 温度130°C
 升温时间15秒
 保持时间30秒
 灰化 温度850°C
 升温时间20秒
 保持时间40秒
 原子化 温度2700°C
 升温时间0秒
 保持时间6秒
 内气流氩气10ml/min
 AS-40自动进样器
 方法 1
 标准的数目 3
 试液体积 10微升
 改换的体积 0

试剂和溶液

所有试剂除Basic-H外均为试剂纯

1. 镍稀释剂将20克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于500—600毫升去离子水，置于1升容量瓶中，加入200毫升浓硝酸，稍稍摇动溶液，再用去离子水稀释至刻度并充分混匀。

2. Basic-H (从本地Shaklee批发商获得) 此产品无需进一步提纯或加工即可使用。

3. 硒(IV)标准及操作溶液

a. 从美国科学产品公司购得硒(IV)标准溶液浓度为1000毫克/升。

b. 将1000毫克/升标准液稀释至50毫克/升，配成中间浓度的标准液。

c. 吸取2、5和10毫升中间标准液，分别加至100毫升容量瓶，配成最后使用的标准溶液，使用与待测试样相类似但不含硒的物质作基体。如果没有合用的类似物，则使用标准加入法，标准应与试样进行同样的处理。

d. 酵母的含硒量在100微克/克至800微克/克之间。取决于所估计的硒量，吸取一定体积的50毫克/升的中间浓度标准液或较浓的100毫克/升的标准液至100毫升容量瓶，使其相当于60%、100%和140%预期硒的浓度。然后这些标准液与试样进行同样处理

(即加入25毫升稀释液、加热等等)。我们发现，进行正常的含硒酵母实验不需要额外的基体匹配措施。

分析方法

成品

目前为人类使用市售的营养补充剂含硒范围是从10微克/单位至50微克/单位。在我们实验室中至少制备两份试样，用一个或几个胶丸或片剂。用几个胶丸或片剂分析，如用单个胶丸测试那样，将试液体积调到相当的硒的浓度。称量过的单份试样置于100毫升容量瓶中，同时加几个沸片和25毫升镍稀释液，将试样加热至沸3分钟或直至试样全部散开(即胶丸的胶质全部溶解)。此时用量筒加入20毫升Basic-H。继续加热直至试液沸腾约1分钟，将试样瓶从热源取下使其冷却。为了防止试液分层当溶液下降到室温时仍时时摇动。另外，当溶液冷却时加入少量去离子水，以防止含硒油类附着在瓶壁，达室温后，用去离子水将溶液稀释至刻度并充分混匀，试液备作分析用

酵母原料

一般供应的含硒酵母其含量从10微克/克至800微克/克。其色泽，颗粒大小以及气味有相当大的差别。我们观测到一些试样中其硒含量可能不完全均匀。为此，我们建议为了检验试样均匀性，分析酵母试样不得少于双份。另一方面，可将试样通过均相器使其混匀。通常称取1克(±0.1毫克准确度)试样置于100毫升容量瓶中。除了在分析前吸取10毫升溶液于100毫升容量瓶中外，按上述成品试样进行完全相同的处理。加入25毫升镍稀释剂并用去离子水稀释至刻度。混匀后，此溶液备作分析。

结果及讨论

在营养补充剂硒的分析中，试样通常是原始培育的含硒酵母或一种制品，此种制品可以是片剂或胶丸，也可能含维生素B或

C。

成品的分析较含硒酵母原料显然更困难,这是由于含类脂量高或片剂的填料所造成。在制品中含维生素E 400国际单位,每片的类脂含量大约为总重量的30%。在胶丸中类脂含量可能更高。由于通常使用麦芽或豆油作维生素载体,假如使用荧光光度法或氢化物法,则酸消化时间必须大大地延长以全部氧化所有有机物。延长消化时间由于硝酸的逸失将导致还原状态,在还原状态和高温下,硒(IV)会通过挥发而损失。

我们所研制的试样制备程序不使试样遭受其它分析方法所需要的高温或强酸的环境。通过使用一种商业产品Basic-H,使之与试样生成一种稳定的乳状液,才使此种试样制备条件成为可行。Basic-H是一种浓度高的混合非离子型表面活性剂,用乳状液可使平行样测定硒得到重复性结果。试样制备时加热最高温度约达120℃,远远低于据报导造成硒损失的温度(400℃)[15]。

除非使用一种基体改进剂,否则非火焰原子吸收方法由于硒过早的挥发而遭受损失。几位作者发现镍作为一种有效的助剂,可以防止低于1100℃时硒的挥发[16-18, 22]。由于取决于硒的量和试样基体,所需镍量必须通过试验决定,在这些实验中所用镍的最低浓度为1克/升以稳定存在于试液中0.10至0.50毫克/升的硒(图1)。

利用多次斜坡升温的石墨炉程序以达到

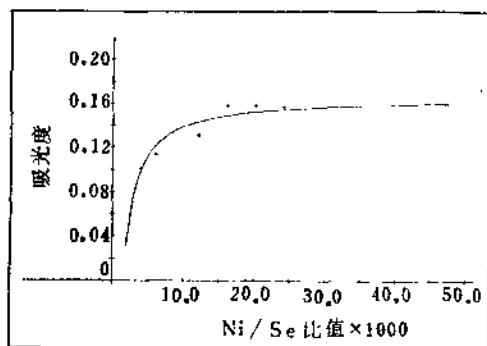


图1 镍对硒吸光度的影响

均匀干燥和灰化,同时防止在不同阶段试样“飞溅”(图2)。由于非离子型表面活性剂使蒸汽压降低而造成沸点升高。因此需要较高于正常的干燥温度。

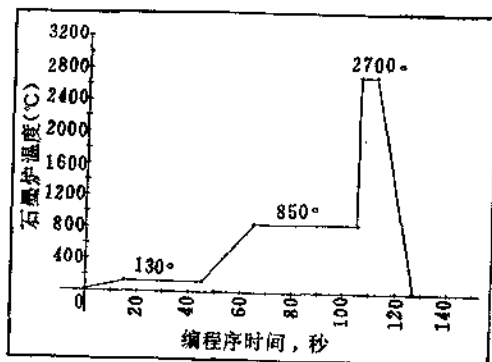


图2 硒的干燥、灰化和原子化石墨炉程序

使用最大功率加热以及当原子化时降低石墨管内氩气流量以获得最高灵敏度。最大功率加热(0秒升温时间)产生快速、均匀的硒的原子化。在原子化前2秒将内气流从300毫升/分降到10毫升/分,将增加光路中

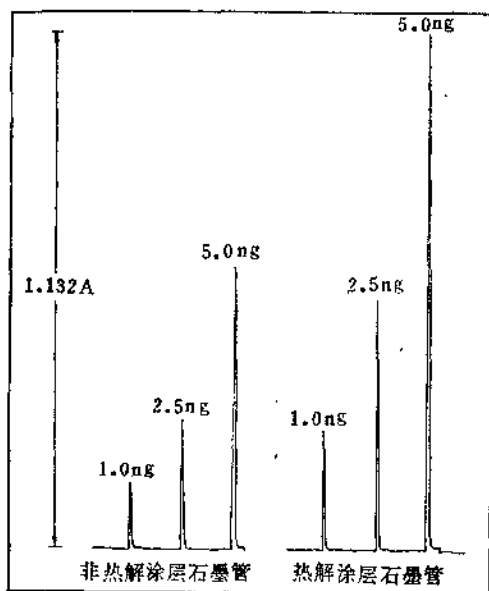


图3 使用热解涂层和非热解涂层的石墨管吸收值的比较。

$$Y = 0.004 \pm 0.3343 \times$$

$$\text{相关系数} = 0.9998。$$

原子化了的试样的停留时间。结果对于热解涂层石墨管其表现灵敏度是 0.59 ng 相当于 0.2 吸光度 (图 3)。应当注意到非热解涂层石墨管将达到此灵敏度值的一半 (即 1.2 ng / 0.2 吸光度)。

使用一种胶丸制品进行线性范围, 精密度以及加入平均回收率的测定。用 16 次重复样品的相对标准偏差来表示精密度。

一天内处理八个同样试样, 另一天处理并分析另外一组八个试样。使用一种不含硒的维生素 E 胶丸加入不同量的硒进行线性范围的测定, 将硒的浓度与对应的吸光度进行作图 (图 4)。用最小二乘法计算相关系数。用加入不同量的硒于一种含 10 微克硒的维生素 E 胶丸进行平均百分回收率的测定 (图 5)。以七个不同量的加入法所得分析结果与理论值比较, 这些测定的数据列于表 2 和 3。平行三次注入试液进行石墨炉自动进样器重现性的测定 (图 6)。测得的相关系数为 0.999。

对不熟悉的样品分析由于试样基体造成分析物抑制可能性的检验是很重要的。在我们实验室中一般是与有标准加入法结果的标准系列法进行比较。当然, 只有在相当数量

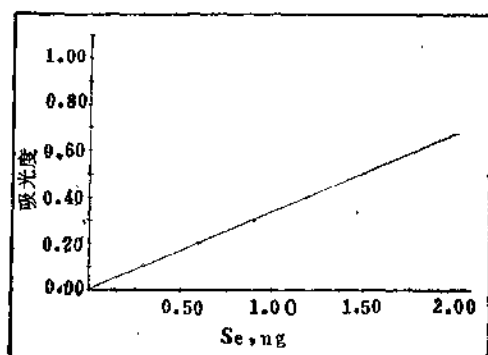


图 4 硒量对吸光度关系曲线

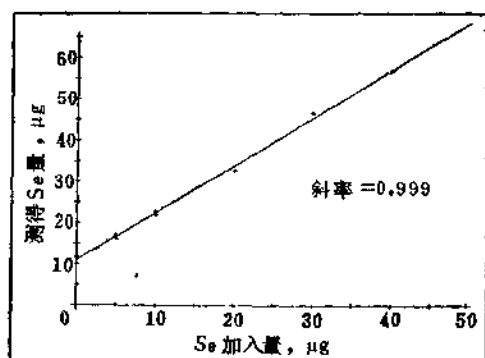


图 5 已知量的硒加入到含 10 μg 硒的维生素 E 丸的回收率

表 2 方法的精密度

样品号	多次试样处理/单次测定			单个试样处理/多次测定		
	第一天 (μg/丸)	第二天 (μg/丸)	第三天* (μg/丸)	400IU 维生素 E + Se (1 μg) 片	400IU 维生素 E 含硒酵母 (200 μg/g)	Se (10 μg) 片
1	10.8	10.1	10.0	11.10	194	9.41
2	11.8	11.2	11.9	9.81	171	9.64
3	11.8	10.8	11.6	10.20	180	9.46
4	11.1	10.3	11.8	9.81	178	9.26
5	12.5	11.0	11.2	9.93	185	9.83
6	11.2	10.4	10.7	9.44	185	9.50
7	11.2	10.6	11.5	10.0	180	9.29
8	10.4	10.2	11.1	9.69		9.60
$\bar{X}$	11.34	10.57	11.21	10.00	182	9.50
RSD (%)	5.66	3.90	5.53	5.00	4.0	1.99

* 往石墨炉中注 6 μl, 而不是一般的 10 μl

表3 方法的线性

加入试样的平均回收率		
试 样	加入数	平均回收率 (%)
含硒酵母	3	99.7
维生素E+Se片	3	103.5
维生素E+Se丸	6	101.7

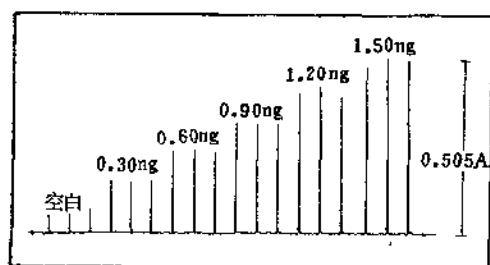


图6 石墨炉自动进样器的重现性

的类似试样进行分析时才用这种方法。在单个新试样的分析中标准加入法最省事。

我们使用这种方法对七种含硒量不同的酵母原料以及十种不同的硒补充剂商品进行分析,所遇到的硒量范围从一种类型的酵母试样高达 $800\mu\text{g/gSe}$ 到一组商品补充剂低至 $10\mu\text{gSe/剂量}$ 。这些测定结果列入表4。

这种方法最引人入胜的一点在于其快速,同时又可取得准确的分析数据。由于扩大试样的预处理或实际检测不能自动化,其它方法一般地需要相当长的操作时间。基本

表4 商品的分析

含 硒 酵 母		
试 样	予期望 ($\mu\text{g/g}$)	测得量 ($\mu\text{g/g}$)
A	200	185
B	200	200
C	200	206
D	200	182
E	200	216
F	800	806
G	200	235

成 品

试 样	予期望 ($\mu\text{g/剂量}$)	测得量 ($\mu\text{g/剂量}$)
A	50	35.7
B	50	23.3
C	25	18.9
D	50	49.2
E	50	45.6
F	50	51.5
G	50	62.1
H	10	11.0
I	10	10.0
J	10	10.2

上限制了每天试样分析的数目不超过40个。本文所阐述的方法对一位有经验的工作者,一日內可以处理60个样品,一式三份地进行分析。如果试样是均匀的,一天可以分析90到180个试样。此外,我们发现使用自动进样器的自动化操作允许仪器的使用超过正常8小时工作日。

结 论

本文所阐述的方法可以广泛地应用于我们实验室对几种不同类型的试样进行分析,所获得的结果准确,精密和快速。本方法的相对标准偏差低于已报导的氢化法的正常变动系数(5%对8%)。方法的灵敏度允许相当于单剂量(即单个胶丸或片剂)样品的准确定量测定。作为从事生产研究的一种手段可以对产品的均匀性进行直接评价。

另一个优点是试样处理简便。既然此法不需要用高氯酸或其它强酸进行预处理,那么就不必用高氯酸或耐腐蚀的通风橱。又减少实验室人员与有害物质的接触。试样处理越简单产生偶然误差的可能性也越少。使用本方法我们估计在正常8小时工作日內可以分析高达60个试样,每个样品测试三份。此法对质量控制或作为日常工作承担大批量试样的实验室必定具有极大的吸引力。

初步试验表明:此法亦适用于其它高类脂样品例如牛奶以及重金属污染物如铅、汞和砷的测定。

1981.1.23收到

参 考 文 献

- (1) National Academy of Science-National Research Council, Food Chemical News 21, 23 (1979).
- (2) Official Methods of Analysis of the AOAC, 13th ed., 3.097-3.101; 25.126-25.129 (1980).
- (3) P.A. Whetter and D.E. Ullrey, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61, 927 (1978).
- (4) O. E. Olson, I. S. Palmer and E. E. Cary, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 58, 117 (1975).
- (5) J. A. Fiorino, J. W. Jones and S. G. Capar, Anal. Chem. 48, 120 (1976).
- (6) J. Flanjak, J. Assoc. off. Anal. Chem. 61, 1299 (1978).
- (7) F. J. Fernandez, At. Absorpt. Newsl. 12, 93 (1973).
- (8) N. G. Ng and W. McSharry, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 58, 987 (1975).
- (9) D. C. Manning, At. Absorpt. Newsl. 10, 123 (1971).
- (10) E. Egeas and K. Julshamn, At. Absorpt. Newsl. 17, 135 (1978).
- (11) W. B. Robbins and J. A. Caruso, Anal. Chem. 51, 890A (1979).
- (12) F. J. Fernandez and D. C. Manning, At. Absorpt. Newsl. 10, 86 (1971).
- (13) E. L. Henn, Anal. Chem. 47, 428 (1975).
- (14) G. C. Kunselman and E. A. Huff, At. Absorpt. Newsl. 15, 29 (1976).
- (15) M. Ihnat, Anal. Chim. Acta 82, 293 (1976).
- (16) G. T. Shum, H. C. Freeman and J. F. Uthe, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 60, 1010 (1977).
- (17) R. D. Ediger, At. Absorpt. Newsl. 14, 127 (1975).
- (18) M. Ihnat and B. K. Thompson, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63, 814 (1980).
- (19) G. F. Kirkbright, S. Hsiao-Chuan and R. D. Snook, At. Spectrosc. 1, 85 (1980).
- (20) T. D. Martin, J. F. Kopp and R. D. Ediger, At. Absorpt. Newsl. 14, 109 (1975).
- (21) F. J. Szydlowski, At. Absorpt. Newsl. 16, 60 (1977).
- (22) ASTM, Special Technical publ. 618 (1975).
- (23) W. Holak, Anal. Chem. 41, 1712 (1969).
- (24) E. F. Dalton and A. J. Malanoski, At. Absorpt. Newsl. 10, 92 (1971).
- (25) F. J. Fernandez and D. C. Manning, At. Absorpt. Newsl. 10, 65 (1971).

不经有机溶剂萃取快速测定ppb和ppm 级金的无焰原子吸收法

Esko Kontas

Geological Survey

96100 Rovaniemi 10, Finland

摘 要

研究出一个快速测定 ppb-ppm 级金的方法, 每一工作日内可分析约50个样品, 金的分离和富集借助于与氯化亚锡和汞的共沉淀。汞不干扰金的无焰原子吸收测定。方法的检测限和精度能满足金的地球化学勘探需要。

引 言

地球化学勘探金时, 要求灵敏度达到 ppb 级的快速分析方法。在测定前, 必须将金富集并与样品基体分离。多数方法是金溶解后, 以溴络合物的形式萃取到有机溶剂中, 用火焰原子吸收法^[1,2]测定。应用这些方法, 通常不能测定到 ppb 级。Hildon 及 Sully^[3]用盐酸联氨及碲作沉淀剂来沉淀金。之后用甲基异丁酮 (MIBK) 萃取使金与碲分离, 因此用火焰原子吸收法可达到 ppb 级。Sighinolfi 及 Santos^[4]把金萃入 MIBK, 用无焰原子吸收法测定有机溶剂中的金, 测定的浓度达 ppb。但是, 有机溶剂用于无焰原子吸收法有很大的缺点, 而且对某些类型仪器根本不适用, 所以我们采用水溶液的方法。此法用汞作共沉淀剂, 用氯化亚锡沉淀金。Barnard 及 Zeeman^[5], 在光谱分析时富集某些贵金属也用过这种方法。汞是一种有利的共沉淀剂, 因为金不需与它分离。用石墨炉时, 在灰化阶段汞以氯化物形态被蒸发掉, 所以不干扰金的测定。

实 验

试 剂

HCl, 37%, 试剂纯

HNO₃, 65%, 试剂纯

SnCl₂, 试剂纯, 7.5% SnCl₂ 的 1M HCl 溶液

Hg₂(NO₃)₂, 试剂纯, 1mgHg/ml 的 0.1 M HNO₃ 溶液

H₂O₂, 30%, 试剂纯

仪 器

可容纳 52 支离心管 (100 × 16mm) 的离心机

P-E 300 型原子吸收分光光度计, HGA-72 型石墨炉, 用氩作为净化气, 使用氘灯背景校正器和 056 型条图记录器。

金的萃取

称 1g 样品, 置于离心管中, 加 2.5ml HCl, 振荡, 然后加 0.5ml HNO₃, 振荡。在室温放置过夜, 早晨再振荡, 并加 4ml 水, 以 2000 转/分离心 10 分钟, 将清液倒入锥形离心管中。由于未洗涤, 所以一部分含金溶液仍留存于尚未溶解的样品残渣的孔隙中。

往清液中加入 2.5ml SnCl₂ 溶液和 1ml Hg₂(NO₃)₂ 溶液, 立即以 2000 转/分离心 10 分钟, 倒出溶液。往离心管中加水, 洗涤 Hg-Au 沉淀及管, 再将水倒出。洗涤时通常不求离心, 因沉淀一直保留在管底部, 经检查证实了这一点。

Hg-Au 沉淀的溶解

在管子尚未干燥（在管中留下大约0.1 ml水）时，加0.5ml HCl和0.4ml H₂O₂或总

共为0.9ml的溶剂，放置过夜，然后用无焰原子吸收法完成分析。仪器条件列于表1。

表1 无焰原子吸收法测定金的仪器条件

300型原子吸收分光光度计

波长242.8nm；分光带宽0.7nm；灯电流10mA；HGA-72型石墨炉

100°C干燥30秒；810°C灰化30秒

2140°C原子化10秒；2660°C清洗10秒

记录器量程10mv

标准溶液含有Hg 1mg/ml和Au 0.1μg/ml的6M HCl溶液。

取样体积10, 20, 30, 40, 50μL

金在4ng以下时校准曲线是直线。1ng金的吸光度读数约为0.08

结果和讨论

表2列出的是纯溶液试样中加入金的测定结果。第3号样品有少量Hg-Au损失。其它样品测得量略高于加入量，显然这是由于在Hg-Au沉淀溶解阶段有些溶剂被蒸发。

表2 纯溶液中测定Au的结果

样品号	ng Au(加入量)	ng Au(测得量)
1	100	105
2	100	106
3	100	85
4	100	110

表3比较了几种岩石样品用上述方法和惯用的火试金法的结果。表明本法相对来说来

表3 岩石样品中金分析结果 (ppm)的比较

试样号	本 法	火试金法
Ra3333	3.9	4.4
Ra4281	0.25	0.3
Ra4450	10	11
Ra4453	0.001	0.0
Ra1779	31	40
Ra3341	0.08	0.1
Ra3910	0.81	0.8
Ra3920	8.8	9.2
Ra3921	3.1	7.8
Ra3922	1.5	1.0

是准确的。本法所得结果稍偏低的倾向是由于用王水溶样不完全造成的。

所叙述的方法是它的最快速方案，而且它的快速是基于少取样。这使得方法的相对准确度有所损失，原因之一是体积测量的误差增大了。需要时可通修改方法改善准确度。例如可称取10g样品，一直进行到萃取阶段，用氢氟酸-王水代替王水溶样。这将减慢分析速度，因为它包括蒸干步骤，或许还包括过滤及洗涤大量沉淀等步骤。另一方面，在分析有机试样灰分等场合，少取样有利。若检测限为10ppb则100—200mg的灰分就够用了。况且，许多地球化学样品很有限，欲使用多于1—2g的样品是办不到的。

有时不管是否洗涤总有一部分基体残留在Hg-Au沉淀中。其中铁是常见的，它降低金的吸收强度。这通常可从溶液颜色看到。也可从信号峰的形状上看出有否基体影响，如在分析溶液中有大量基体存在时，表现双吸收峰，而当没有基体存在时表现清晰的峰（如图1）。出现这种现象时往往要求重新沉淀。

碳和石墨是基体物质中干扰作用最严重的，因为它们定量地从溶液中吸附金〔6〕。在分析前必须将石墨和碳破坏或从样品中除掉。幸好，即使少量石墨在溶解阶段也极易发觉。还有，样品含硫化物太多时往往遇有麻烦因为它导致样品溶液中的铁、铜或其它金属变浓。这个困难可通过分取1/5—1/10

样品溶液进行分析来避免。但在这种情况下，必须将检测限定为 10—20ppb，代替正常的 1—2ppb。但是，当样品中硫化物很高时，则在加王水前必须预先煅烧。用本文叙述的测定金的方法，自1977年以来，进行了约 6000次分析，主要用于地质样品。

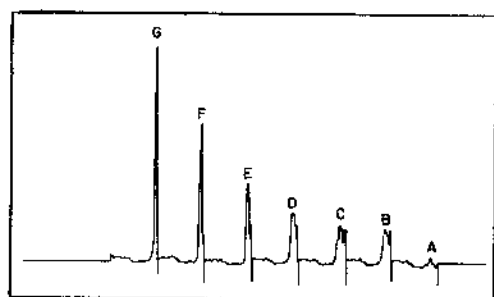


图1 基体对金吸收信号的影响

- A. 0ngAu+基体溶液
- B. 4ngAu+基体溶液
- C. 4ngAu+基体溶液, 0.1M HCl(3:1)
- D. 4ngAu+基体溶液, 0.1M HCl(1:1)
- E. 4ngAu+基体溶液, 0.1M HCl(1:3)
- F. 4ngAu+基体溶液, 0.1M HCl(1:9)
- G. 4ngAu+0.1M HCl

感谢

芬兰Espoo芬兰地质勘探局Paavo Väänänen先生提供了火试金法测得岩石中金的結果，致谢。

1980.10.9收到

参考文献

- (1) F.M.Tindall, At. Absorpt. News, 4, 339(1965).
- (2) C.E.Thompson, H. M. Nakagawa and G.H. Van Sickle, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 600-B, B130-132(1968).
- (3) M.A.Hildon and G.R.Sully, Anal. Chim. Acta 54, 245(1971).
- (4) G. P. Sighinolfi and A.M. Santos, Mikrochim. Acta 2, 33(1976).
- (5) E. Barnard and P.B. Zeeman, Tegnikon 11, 2(1958).
- (6) H.W. Lakin, G. C. Curtin and A.E. Hubert, U.S. Geol. Survey Bulletin 1330(1974).

利用短波紫外减少ICP 发射光谱法测定钢样中硼的干扰

G.F. Mallace

Perkin-Elmer

Norwalk, Connecticut 06856

摘 要

用ICP发射光谱法测定钢样中硼, 由于铁光谱的重叠干扰而变得复杂。但在不同硼线上铁光谱干扰的强度及复杂性有明显不同。

本文对六种不同波长的硼线, 比较了它们的背景等效浓度与干扰等效浓度, 对其中较常用的谱线, 还比较了检出限。

引 言

当铁的浓度在已溶解钢样中正常的浓度水平时, 由于产生强而复杂的谱线往往使ICP发射光谱法测定钢样中微量元素的工作变得很难。图1是0.5%(W/V)铁的水溶液在元素硼可用谱线范围内的发射光谱。从182至250nm铁光谱的强度及复杂性总的讲有增长趋势。

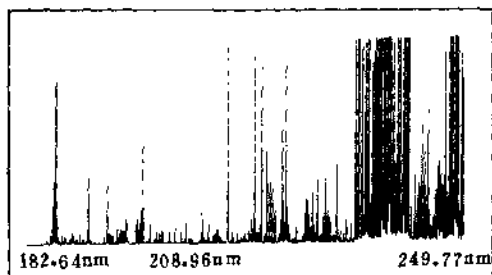


图1 在可用硼谱线波长范围内的铁发射光谱,
1000mg/l 铁

对试样中主要基体辐射光谱特性的初步实验表明, 利用待测元素短波紫外谱线有可能使光谱干扰减到最低程度。假若待测元素有若干条灵敏发射线, 尤其是这些灵敏线出现于试样基体发射光谱线少、强度弱的区域, 欲寻一段不受干扰的谱线, 其可能性很大。很遗憾, 在进行钢样中硼的测定时, 基体主要由一种元素组成, 而该元素的发射光谱或许是所观察到的光谱中最复杂的。除了这一困难之外, 分析工作者要处理的硼光谱是最简单的原子光谱之一。硼是一种具有较高电离电位的轻元素, 它在ICP的激发条件下仅能产生少量中性原子谱线。下列六种波长的硼线, 在低合金钢中可以在预期的硼浓度下, 能够得到适用的谱线强度, 现将三组双线列下:

249.68/249.77nm

208.89/208.96nm

182.59/182.64nm

本文目的在于比较以上各谱线分析应用的各种影响因素, 并由此导致最佳波长的选择。

实验部分

仪 器

本工作所用仪器为P-E ICP/5000。该仪器的规格及进行本工作的工作条件如表1

表1 仪器与工作条件

P-E ICP/5000仪器
清洗系统
顺序扫描装置
分光带宽<0.03nm
全息紫外光栅
等离子体 1.25KW, 27.12MHz,
气流
等离子体 16 l/min
喷雾器 0.4 l/min, 30磅/平方英寸
辅助气 未用
喷雾器类型 玻璃同心式
氮清洗速度 15 l/min
观测高度 负载线圈上方12mm

样品制备

用以下操作步骤溶解英国化学标准低合金钢试样0.5克。试剂必须缓慢加入,以保持溶液低温,防止硼的挥发损失。

1. 在聚四氟乙烯烧杯内加入0.5克试样,再加入去离子水5毫升;
2. 以1毫升为一份,缓慢加入5毫升浓硝酸;
3. 以0.2毫升为一份,缓慢加入30%过氧化氢10毫升;
4. 最后用去离子水将溶液稀释至100毫升。

选择分析线波长

在选择最佳波长以测定指定试样基体中某一元素时,需要考虑如下因素。

第一,某一特定分析线的信号-背景比,可量化的用背景等效浓度(Background Equivalent Concentration,以下简称BEC)来表示。BEC定义为:在分析波长位置上,产生与等离子体背景相等强度的分析物质浓度。最近由Winge等人发表的工作曾利用BEC值来估测检出限^[1]。他们的结果与已发表的数值相当吻合。本文拟用前述硼线的BEC值来选择波长,以期在所需浓度水平测定该元素。第二,是光谱重叠干扰。这一因素可定量地用干扰等效浓度(Interference Equivalent Concentration,以下简称IEC)来表示。IEC值衡量分析物质谱线强度对基体背

景强度的比值大小。这一数值定义为在分析波长位置上,从一定浓度的干扰物质所观测到的表观分析物质浓度。如预先核对主要基体成分在分析线上的已知IEC值,将会大大节省波长选择所需的时间与工作量。

等离子体背景及试样基体背景结构上的复杂性对各硼线的影响将在本文后面讨论。

图2给出三组硼双线的扫描图形。图中上部标A的图形是由含1.0毫克/升硼的去离子水溶液喷雾产生的,所用扫描速度为1.0nm/分;下部标B的图形是堵塞光路后,在与A图相同的波长范围内扫描得到的。图上看到的基线偏离是衡量等离子体背景大小的尺度,并可用来计算BEC值。由图可以看到一种总的趋势,即等离子体背景随着波长的降低而降低。这是在进行某项分析而选择“最佳”分析波长时应考虑的。为了得到图中182.59/182.64nm双线的数据,必须先用流速为1.5升/分的氮气清洗整个光学系统。这样做的目的在于降低氧的分压,因为氧是这一波长范围内电磁辐射的主要吸收物。为了增加透过率达到所需水平,初始清洗时间用20分钟已足够。

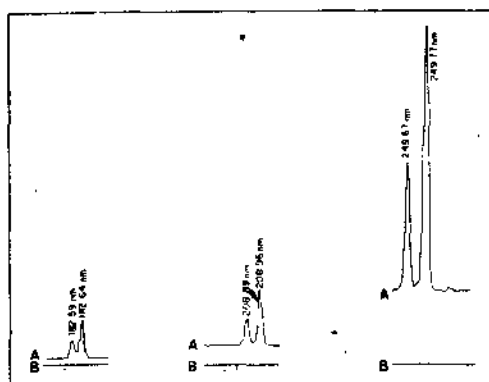


图2 几组硼线的信号-背景比值的比较

A 1.0mg/l硼

B 暗电流

表2给出六条硼线的BEC数据以及用于计算这些数据的公式,其中 I_a 为分析谱线强

度, I_b 为背景强度, C_A 为用于记录 I_A 的分析物浓度。如从扫描图形看, 各组双线中较强线之BEC值, 随着波长减小呈现出下降趋势, 对182.64nm线得到最低值。

表2 硼谱线的背景等效浓度*

波长, nm	BEC, mg/l
249.77	0.35
249.68	0.56
208.96	0.34
208.89	0.73
182.64	0.18
182.59	0.38

$$* \text{BEC} = \frac{I_{\text{背景}}}{I_{\text{分析物}}} \times C_{\text{分析物}}$$

尽管BEC值是选择谱线的重要依据, 而图3所表明的原因则在最后选择波长时更加重要。由图可以看到, 同样三组硼线, 这时已为0.5%高纯铁溶液的扫描图形所覆盖。这种形式的图形重叠可供我们迅速而直接地用肉眼估出光谱重叠干扰的性质和大小, 亦即估出它的复杂性和强度。

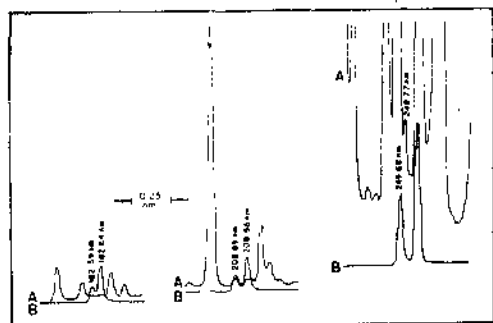


图3 铁与硼谱线的重叠

A 0.5% 铁
B 1.0mg/l 硼

由图可以看出, 在干扰元素对分析元素之比为5000:1时, 在182.59/182.64nm双线邻近的铁光谱线强度相当低。同时在这两条

硼线附近看不到有明显铁背景存在。在208.89/208.96nm双线附近, 铁背景相对于硼线而言要强得多, 并且很明显。在双线中的弱线上, 直接存在光谱重叠, 但对208.96nm硼线, 看来只要定量的扣除铁背景, 这条谱线还是可以利用的。

在249.68/249.77nm双线附近, 铁背景既强又明显, 使得这两条本来很理想的硼线难于利用。铁背景强度相对于硼谱线要强得多。很遗憾, 如要利用这两条谱线, 就需在很强的背景上测出很弱的分析线强度, 这种操作自然是很不利的。

前面已讨论过, 光谱重叠干扰的大小可以通过分析物浓度定量地表示为IEC值。用于计算IEC值的公式连同六条谱线的IEC值均列于表3。表中所列的数值是基于干扰物浓度为1000毫克/升; 这一浓度是作者用于列表比较IEC数据的参考浓度。而在低合金钢样中的铁浓度约五倍于这个值。

表3 硼谱线的干扰等效浓度*

波长nm	铁, IEC*值, mg/l
249.77	1.6
249.68	0.45
208.96	0.04
208.89	0.04
182.64	0.02
182.59	0.04

$$* \text{IEC} = \frac{I_{\text{干扰物}}}{I_{\text{分析物}}} \times C_{\text{分析物}} + 1000 \text{mg/l}$$

与前面扫描图形中看到的一样, 对各组双线中的强线, IEC值随波长减小而相应下降。

到目前为止情况说明, 波长为182.64nm的硼线, 就避免光谱干扰而言, 有较大的机动性, 值得用氮气清洗光路, 以期能利用这条谱线。然而, 对于含硫或需用硫酸溶解的试样, 此谱线将受到很强的光谱干扰。图4

是由百分之一硫酸所产生的光谱重叠情况。硫在182.63nm处有一条很强的原子谱线。硫在高浓度时,这条谱线严重变宽,甚至可以完全掩盖硼的双线。即使在低浓度,硫也会产生一定干扰,这一点可由图上所列含1000毫克/升该元素时的IEC值看出。这一浓度的硫所产生的信号强度当在183.64nm波长处测量时,相当于50毫克/升硼的等效值。假如试样中有相当数量的硫存在,作者认为宁可采用硼的次灵敏线,即208.96nm线。

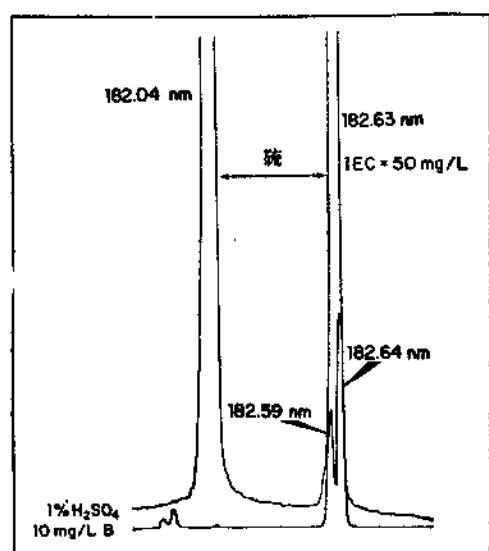


图4 变宽的硫谱线与近紫外谱线的重叠

作者按上述操作方法制备了四种英国化学标准低合金钢试样。据报导未经证实的四个样品的硫含量为0.01至0.03%,在测定硼

表4 BCS低合金钢中的硼

试样	%, 报告值	%, 测得值
BCS330	0.007	0.0068
BCS328	0.004	0.0035
BCS327	0.003	0.0028
BC9326	0.001	0.0016

时须采用208.96nm谱线。分析结果在表4中。由于使用有代表性的铁空白,不需要背景校正。

BCS 326是我们拥有的含硼量最低的钢标样。我们觉得,无论仪器或者方法,都有可能测定更低浓度的试样。检出限是在最好的条件下,甚至是在纯水溶液情况下估计的。对于实际试样,当然情况更加复杂、更差劲。然而,作者仍然感到,试图测出硼在这种基体中的检出限还是有意义的。校准是以一含硼的铁标准进行的,其浓度接近于谱线的BEC值。空白用一份纯铁溶液。然后以五分之一上述浓度的溶液作十次测量。检出限就取这十次重复测量的标准偏差的两倍。有关182.64及208.96nm两谱线的测试结果列于表5中。与前面估计的一致,182.64nm线检出限要略低一些。这可能是由于该线的BEC值及铁IEC值较为有利的缘故。

表5 0.5%铁溶液中硼的检出限

波长 (nm)	检出限 (2σ) (硼在固体中的重量%)
182.64	0.00008
208.96	0.0002

结 论

本文所介绍的操作方法是在复杂基体试样中测定低浓度元素方面逐步改进方法的典型实例。文中对通常可能遇到的问题进行了讨论,对ICP顺序扫描方法的多用性也作了介绍。

1981, 1, 16收到

参 考 文 献

- [1] R.K.Winge, V.J.Peterson and V.A.Fassel, Appl. Spectrosc. 33, 206(1979).