

氢化物发生技术中化学干扰的研究进展

张卓勇 曾宪津

黄本立

中国科学院长春应用化学研究所, 130022, 长春

厦门大学, 361005, 厦门

引言

在氢化物发生技术与原子光谱分析方法的结合中, 基体元素的干扰效应可分为二类: (1) 在还原过程中氢化物生成效率的改变引起的干扰; (2) 已被还原为氢化物的元素在原子化过程中形成稳定化合物而引起的干扰。可统称为化学干扰。在氢化物发生原子吸收光谱分析中, 这两类干扰都是比较显著的。当使用感耦等离子体作激发光源时, 由于等离子体的温度很高, 而且送入等离子体的氢化物是处在惰性气体的气氛中, 分析元素不易形成难分解的化合物。因此, 第二类干扰在氢化物发生-ICP-AES中可不予考虑。但由于感耦等离子体的激发温度较高, 有时须考虑扣除光谱干扰的问题。对于氢化物发生-ICP-AES和氢化物发生-AAS, 在氢化物生成过程中的干扰(第一类干扰)是非常相似的, 但又不完全相同, 因为氢化物发生方式, 所用的氢化物发生装置以及实验条件的不同, 干扰情况也有差异。

本文将对近年来氢化物发生技术中有关化学干扰研究方面的发展及存在的若干问题作一评述。

氢化物发生中的干扰机理

在氢化物发生技术中, 许多过渡金属特别是Ⅷ和ⅠB族的元素对分析元素产生严重的干扰。在较早期的研究中, 人们只是考虑在氢化物发生中哪些元素产生干扰和干扰到

什么程度, 而关于干扰机理的研究较少。后来, 人们开始研究氢化物发生中的干扰机理。到目前为止, 人们对氢化物发生中共存元素的干扰机理提出了几种假设, 但尚未取得一致的认识。下面仅对其中的三种干扰机理作较为详细的讨论。

干扰离子被还原成金属从而吸附氢化物并使之分解

Smith⁽¹⁾研究了48种共存元素对氢化物发生的干扰。他观察到, 许多产生干扰的元素在加入硼氢化钠后都形成沉淀物质。因此, 他提出, 干扰是由于溶液中的金属离子优先还原为不同的价态或游离金属, 然后使分析元素共沉淀或者吸附了氢化物最终使其催化分解。

Kirkbright和Taddia⁽²⁾也注意到, 当溶液中有镍、铂、钯等元素存在时, 加入还原剂后, 会产生分散得很细的黑色金属沉淀。为了证明是这些金属引起的干扰, 他们将镍粉加入到含有砷的溶液中, 并加入络合剂将溶液中的镍络合。测定结果砷的信号受到完全的抑制, 从而说明是由金属镍产生的干扰。他们指出, 可能是由于这些高度分散的金属吸附了氢化物并使之分解。

样品溶液中加入硼氢化钠出现的沉淀与干扰之间存在着直接的关系。即反应过程中产生沉淀的时间非常重要。如果沉淀是在硼氢化钠刚加入时立即生成, 则产生严重的干扰, 如镍、铜等。如果沉淀是在加入硼氢化钠之后几秒钟才形成, 则只有较轻的干扰或没有干扰(如铁)。这些现象与所提出的氢化物在高度分散的活性沉淀上吸附并随后分

1989年1月3日收

三价铁还原成二价铁的反应具有较高的正电位，故三价铁离子首先被还原。三价铁离子是大量存在的，只有所有的三价铁都被还原成二价铁后，镍离子才被还原。所以三价铁离子对镍离子的干扰有减轻作用。

另一有趣的现象是 Bonilla 等^[43]发现少量过渡元素镍、钴、锰的存在使氢化物发生-AAS 中铅的灵敏度明显增加，并将这一效应用于生物样品中微量铅的测定。镍、钴、锰对铅氢化物发生的催化作用是随浓度而改变的。在一定浓度范围内，会显著地提高铅氢化物生成的效率。从图 5 可见，每个元素都有其最佳浓度，而用镍得到的吸光度最高。

用 $2.5\mu\text{g/ml}$ 的镍作实验时，发现镍对铅氢化物原子吸收峰高信号的增加还与硼氢化钠浓度有关。用 4% 和 10% 硼氢化钠溶液时，铅氢化物信号分别增加 173% 和 373%。在峰高-浓度校准曲线中，有镍存在时得到的曲线斜率是没有镍存在时所得曲线斜率的三倍。在峰面积-浓度校准曲线中，有镍存在时得到的曲线斜率是没有镍存在时的二倍。峰高和峰面积灵敏度的提高说明，镍的存在不仅改善了铅氢化物生成的动力学过程（峰高增加），而且增加了铅氢化物生成的效率（峰面积增加）。Bonilla 等认为，镍对铅氢化物信号的这种影响可能是由于极不稳

定的镍的氢化物瞬时地参加反应，从而有利于铅氢化物的生成。

由于不同价态的元素生成氢化物时灵敏度上的差异，大多数作者都是在氢化物发生之前把待测的分析元素还原成合适的价态。还有的作者将消解后的样品溶液不作预还原，直接用于生成氢化物，并用相同价态的参比标准作分析，这样比较简便^[3,36,44]。

砷(V)要比砷(III)更容易受到共存元素的干扰^[45]。砷的这两种价态在还原行为上的差别主要是由于砷(V)形成氢化物比砷(III)慢。这意味着，在砷(V)生成氢化物这段时间里，干扰物沉淀得更加完全，从而导致更加严重的干扰。其它较高价态的氢化物元素在形成氢化物时所受的干扰与砷(V)相似。因此，使分析元素预还原后再生成氢化物，可以减少干扰。

尽管溶剂萃取对于分离干扰元素是非常有效的，但往往需要将分析元素从有机相中反萃取到水相或者将有机相蒸干、消解处理成水溶液后再发生氢化物。这种方法比较麻烦、费时，因而很少采用。在氢化物发生技术中，近年来出现的一个比较令人感兴趣的方法是非水介质中的氢化物发生技术。非水介质中氢化物发生技术的特点是可以利用溶剂萃取得到的有机相直接用于生成氢化物，这样就把溶剂萃取所具有的微量元素富集和与干扰元素分离的特点与氢化法所具有的灵敏度高的特点结合起来。因此，非水介质中的氢化法与水溶液中的氢化法相比，具有一些显著的优点。

Aznarez 等^[46,47]首先用溶剂萃取方法将梯和铅的二硫代氨基甲酸络合物萃取到氯仿中，然后将萃取有机相与有机酸或有机/无机混酸混合，用溶解于二甲基甲酰胺(DMF)的硼氢化钠作还原剂，生

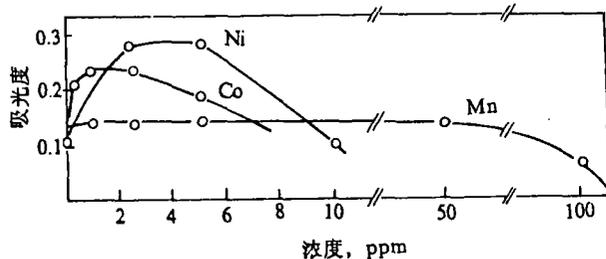


图 5 镍、钴、锰对铅氢化物信号的影响
(50ppb Pb)

成了铈和铅的挥发性氢化物,用原子吸收光谱法(AAS)进行测定,有机相中铈和铅的检出限分别为10ng/ml和1ng/ml。后来,Aznarcz等^[48]将塑料用有机溶剂溶解后,用非水介质氢化物发生-AAS直接分析了塑料中的铈。

我们比较详细地研究了非水介质中氢化物发生的反应体系以及与高频感耦等离子体原子发射光谱分析相结合时分析参数的影响^[49-51],以 KBH_4 的DMF溶剂作还原剂,砷、铈、铋在几种非水介质中较容易地生成了挥发性氢化物,而硒的氢化物只在异戊醇/冰乙酸介质中生成。我们将非水介质氢化物发生-ICP-AES用于镍-铁基合金中砷和铈的分析中^[51,52]。最近,郑毅等^[53]报导了利用非水介质氢化物发生-无色散原子荧光法测定砷的方法。

关于铅氢化物的生成,目前报导的结果不一致。

Aznarcz等^[47,54]指出,用硼氢化钠作还原剂,在非水介质中,即使没有氧化剂的存在下,也可以从Pb-PDC或Pb-DDTC络合物以及四乙基铅生成挥发性的铅的氢化物。但我们用 Pb^{2+} 却未生成挥发性的铅氢化物^[49-51]。Nerin等^[55]的结果表明,不论是用 Pb^{2+} 还是 Pb^{4+} 以及加氧化剂与否,都不能在有机相中产生挥发性的铅氢化物。

若假设在非水介质中铅氢化物生成的过程与在水溶液相似,即首先用氧化剂将 Pb^{2+} 氧化成 Pb^{4+} ,然后在硼氢化钠的还原下生成铅的氢化物。那么,能否生成铅氢化物将取决于 Pb^{4+} 的存在。但是Nerin等^[55]分别用 MnO_4^- (2%), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (1—5%), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1—6%)和 H_2O_2 (0.5—2.5%)作氧化剂都不能在有机

介质中从 Pb^{2+} 得到挥发性的氢化物。甚至向 Pb^{4+} 溶液中加入氧化剂,也不能生成挥发性的铅的氢化物。这说明,在有机介质中不能生成挥发性铅氢化物的原因似乎不仅仅是由于氧化剂将 Pb^{2+} 氧化成 Pb^{4+} 的困难,可能还有其它尚未被人们所认识到的因素。

Aznarcz等^[54]报导用四乙基铅生成了铅的氢化物。与文献[54]报导的条件相似,Nerin等^[55]用有机金属化合物四乙基铅作标准,用二甲亚砜(Me_2SO)作溶剂,用硼氢化钠作还原剂,得到了铅的信号。但是,由于四乙基铅是挥发性的,所以,所测得的铅信号是铅氢化物的信号还是由于四乙基铅挥发进入原子化器而产生的信号还有待于证实。为了证明这一点,Nerin等^[55]用 NaHCO_3 代替 NaBH_4 来做同一实验。 NaHCO_3 在酸性介质中分解产生 CO_2 ,随载气一起进入原子化器,结果得到了与用 NaBH_4 相似的铅的信号。这说明,四乙基铅并没有被 NaBH_4 还原成挥发性的氢化物,而是由于四乙基铅的挥发性,被 NaBH_4 分解时产生的氢气载入原子化器而产生铅的信号。

从以上可看出,在有机介质中铅能否生成氢化物,以及铅的何种形态可以生成氢化物,还有待于进一步的研究加以证实。

结 语

在氢化物发生技术中,化学干扰是个非常重要而且目前尚未得到满意地解决的问题,也是进一步扩大氢化物发生技术应用的主要限制之一。本文对近年来氢化物发生中的化学干扰的研究作了总结和归纳,并对若干问题作了讨论。希望有助于化学干扰的研究和干扰的消除。

参 考 文 献

- (1) A. E. Smith, *Analyst*, 100, 300(1975).
- (2) G. F. Kirkbright and M. Taddia, *Anal. Chim. Acta*, 100, 145(1978).
- (3) B. Welz and M. Melcher, *Spectrochim. Acta*, 36B, 439(1981).

- (4) B. Welz and M. Melcher, *Analyst*, **109**, 569(1984).
- (5) F. D. Pierce and H. R. Brown, *Anal. Chem.*, **48**, 693(1976).
- (6) F. D. Pierce, T. C. Lamoreaux, H. R. Brown, and R. S. Fraser, *Appl. Spectrosc.*, **30**, 38(1976).
- (7) K. Drittrich, B. Vorkerg, and H. Wolthers, *Talanta*, **26**, 747(1979).
- (8) B. Welz, and M. Schubert-Jacobs, *J. Anal. At. Spectrometry*, **1**, 23(1986).
- (9) A. Meyer, Ch. Hofer, G. Tölg, S. Raptis, K. Knapp, *Z. Anal. Chem.*, **296**, 337(1979).
- (10) R. M. Brown, R. C. Fry et al., *Anal. Chem.*, **53**, 1560(1981).
- (11) R. C. Wade, D. G. Holah et al., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **14**, 211(1976). (转引自文献(12)).
- (12) R. Bye, *Talanta*, **33**(8), 705(1986).
- (13) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, et al., *J. Am. Sci.*, **75**, 215(1953).
- (14) M. A. Poz, A. Bernath, et al., *Anal. Biochem.*, **36**, 527(1970).
- (15) J. M. Pratt and G. Swinden, *Chem. Commun.*, 1321(1969).
- (16) F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chem.*, 3rd., Interscience, New York, 1972.
- (17) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1962. (转引自文献(12)).
- (18) 张卓勇, 理学博士学位论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1988年5月。
- (19) W. B. Robbins and J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, **51**(8), 889A(1979).
- (20) 郭小伟, 原子光谱分析, (3), 1(1981).
- (21) T. Nakahara, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, **6**, 163(1983).
- (22) 张卓勇, 黄本立, 分析化学, **13**(2), 152(1985).
- (23) 郭小伟, 李立, 分析化学, **14**(2), 151(1986).
- (24) I. Rubeska and V. Hlavinkova, *At. Absorpt. Newsl.*, **18**, 5(1979).
- (25) M. Bedard and J. D. Kerbyson, *Anal. Chem.*, **47**, 1441(1975).
- (26) S. Nakashima, *Analyst*, **103**, 1031(1978).
- (27) S. Nakashima, *Anal. Chem.*, **51**, 654(1979).
- (28) S. Bajo, *Anal. Chem.*, **50**, 649(1978).
- (29) F. L. Chan and J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **33**, 36(1965).
- (30) R. Bock and B. Jacob, *Fresenius, Z. Anal. Chem.*, **200**, 81(1964).
- (31) E. De Oliveira, J. W. McLaren and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **55**, 2047(1983).
- (32) R. K. Wige, V. J. Peterson and V. A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, **33**, 206(1979).
- (33) S. Raptis, G. Knapp et al., *Z. Anal. Chem.*, **300**, 18(1980).
- (34) L. Halicz and G. M. Russel, *Analyst*, **111**, 15(1986).
- (35) K. C. Thompson and D. R. Thomerson, *Analyst*, **99**, 595(1974).
- (36) W. H. Evans, F. J. Jackson and D. Dellar, *Analyst*, **104**, 16(1979).
- (37) K. Drittrich, B. Vorberg and H. Wolthers, *Talanta*, **26**, 747(1979).
- (38) S. J. Walton, *Analyst*, **111**, 225(1986).
- (39) H. D. Fleming and R. G. Ide, *Anal. Chim. Acta*, **83**, 67(1976).
- (40) B. Welz and M. Melcher, *Analyst*, **109**, 577(1984).
- (41) R. Bye, *Anal. Chim. Acta*, **192**, 115(1987).
- (42) T. Nakahara and T. Wasa, *J. Anal. At. Spectrometry*, **1**, 473(1986).
- (43) M. Bonilla, L. Rodriguez and C. Cammara, *J. Anal. At. Spectrometry*, **2**, 157(1987).
- (44) P. N. Vijan, A. C. Rayner, D. Sturgis and G. R. Wood, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 329(1976).
- (45) B. Welz and M. Melcher, *Analyst*, **109**, 573(1984).
- (46) J. Aznarez, F. Palacios, M. S. Ortega, and J. C. Vidal, *Analyst*, **109**, 123(1984).
- (47) J. Aznarez, F. Palacios, J. C. Vidal, and J. Galban, *Analyst*, **109**, 713(1984).
- (48) J. Aznarez, J. C. Vidal, and J. M. Gascon, *At. Spectrosc.*, **7**(2), 59(1986).
- (49) 张卓勇, 曾宪津, 黄本立, 分析化学, **15**(9), 801(1987).
- (50) Benli Huang, Zhuoyong Zhang and Xianjin Zeng, *ICP Information Newsletter*, **13**(1), 10(1987).
- (51) Benli Huang, Xianjin Zeng, Zhuoyong Zhang, and Jian Liu, *Spectrochim. Acta*, **43B**, 381(1988).
- (52) 张卓勇, 曾宪津, 黄本立, 分析化学, **17**, (10), 865(1989).
- (53) 郑毅, 金泽祥, 刘先国, 王评, 分析化学, **15**(11), 966(1987).
- (54) J. Aznarez, J. C. Vidal, and R. Carnicer, *J. Anal. At. Spectrometry*, **2**, 55(1987).
- (55) C. Nerin, S. Olavide, and J. Cacho, *Anal. Chem.*, **59**, 1918(1987).

PROGRESS OF CHEMICAL INTERFERENCE STUDY IN HYDRIDE GENERATION TECHNIQUE

Zhang Zhuoyong, Zeng Xianjin

Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica

Huang Benli

Department of Chemistry, Xiamen University

Chemical interference is the main obstacle in application of hydride generation technique. Many attempts have been made to investigate the interference. In this paper, recent progresses of chemical interference study in hydride generation technique are reviewed. Several proposed interference mechanisms were compared and discussed. It would be helpful to make the interference mechanism clear. Some problems related to interference and its elimination were also summarized.

*

更 正

本刊 1990 年第六期第一页第三位作者的名字米辛误为朱辛；1991 年本刊改为微机排版，在激光输出样张时，由于突然断电，软件发生故障，将本刊第一期第 33 页书眉上的 1991 误为 19933，除向读者检讨外，特向作者致歉，感谢您的谅解。

《光谱学与光谱分析》编辑部

解这种可能的干扰机理是相一致的⁽³⁾。

Fe^{3+} 中加入硼氢化钠时不马上产生沉淀,可能是由于 Fe^{3+} 的还原是个两步还原过程⁽⁴⁾。首先,三价铁被还原成二价铁,在所有的三价铁都被还原成二价铁后,二价铁再被还原成金属并生成沉淀。由于沉淀的产生延迟了一段时间,所以三价铁对氢化物生成的干扰比较小。

Welz 和 Melcher⁽⁴⁾ 利用图 1 所示的装置,比较了两种方法得到的结果。方法(A): 硒溶液(100ng/ml)与不同量的干扰离子(分别为 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+})一起置于反应瓶中;方法(B): 反应瓶中放入纯的硒溶液(100ng/ml, 0.5 mol/L HCl 中),而干扰元素(分别为 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 和 Fe^{3+})置于气体洗瓶中。

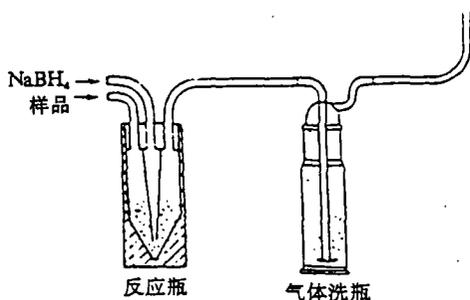


图 1 氢化物发生与干扰离子分离的实验装置

用方法(A)和方法(B)得到的干扰情况见图2。可见,用方法(B),所有二价金属离子都产生严重的干扰,比用方法(A)的起始干扰浓度低两个数量级以上。当加入硼氢化钠时,所有这些二价离子都立即形成沉淀。而三价铁离子溶液中加入硼氢化钠后,并未马上出现沉淀,而是延迟了一段时间,因而 Fe^{3+} 的干扰较轻。这一结果支持了 Smith⁽¹⁾ 以及 Kirkbright、Taddia 等⁽²⁾ 提出的干扰机理。即生成的气态氢化物被分解得很细的金属沉淀物所捕获并使之分解。

一些作者认为,基体元素与分析元素之间存在着对硼氢化钠的竞争反应。大部分硼氢化钠被基体元素消耗掉,而仅剩少部分硼氢化钠被用于生成分析元素的氢化物,从而降低了分析元素生成氢化物的效率^(5,6)。

Welz 和 Melcher⁽⁴⁾ 的结果说明上述设想^(5,6) 是不大可能的。其原因是:(1)在氢化物发生中,硼氢化钠总是大过量的,因此干扰物将硼氢化钠消耗殆尽的情况是不大可能

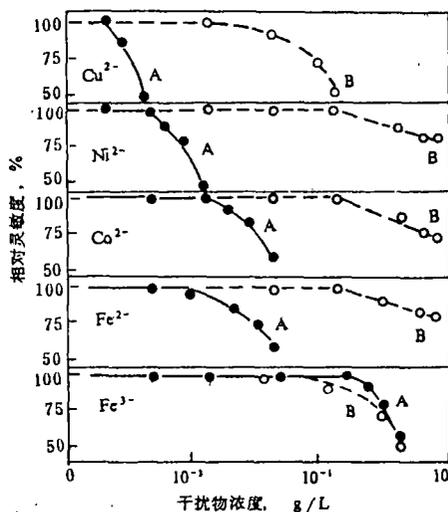


图 2 铜、镍、钴、铁对硒测定的影响(0.5 mol/L HCl 中)

A. 干扰物在反应瓶中; B. 干扰物在气体洗瓶中

发生的;(2)这些元素的干扰与实验中所用的硼氢化钠浓度无关;(3)若按照文献(5,6)的假设,当有大量硼氢化钠存在时,尽管干扰物消耗了相对大量的硼氢化钠,但反应体系中仍剩有足够量的硼氢化钠与硒反应,因而不会阻止氢化物的生成。但在实际测定时发现硒的氢化物信号受到强烈的抑制。这也说明分析元素与干扰元素竞争还原的机理是不大可能的。

分析元素与干扰元素之间形成化合物有的作者⁽⁷⁾ 认为分析元素与干扰元素之

使氢化物元素在 pH 9.0 的氨性介质中与氢氧化镧共沉淀, 可以大大减小铜、镍、钴、锌、镉等元素的干扰⁽²⁵⁻³³⁾。但是, 用这种方法时, 铁、铅、金和铂族元素将也随着氢氧化镧共沉淀。铁的干扰比较小, 而铅、金和铂族元素的干扰是很严重的, 特别是对硒和碲⁽³⁴⁾。砷、锑、硒和碲可在 pH 2.4 有氯化铵存在时, 同氢氧化铁共沉淀。以上各元素的回收率接近 100%, 而且可以使金和铂族元素与氢化物元素分离⁽³⁴⁾。

选择适当的介质酸度和还原剂用量, 可减轻氢化物生成过程中的干扰。在氢化物生成时, 尽管也可用硫酸和硝酸, 但应用较多的还是盐酸。不同性质的酸对氢化物生成的影响也不同。选用合适的酸及酸度, 可防止产生氧化性气体及避免生成难溶化合物或者增加难溶化合物的溶解度, 这样可以提高待测元素氢化物的生成和释放效率。

酸度的影响有两个方面。一方面, 增加反应介质的酸度可以减少过渡金属元素对氢化物生成的干扰。对其原因, 通常解释是在增高酸度的介质中, 增加了金属离子还原产物的溶解度; 另一方面, 酸度过高时将使氢化物信号降低。在氢化物发生中, 硼氢化钠首先在酸介质中分解, 产生初生态的氢, 这些原子氢再与氢化物元素形成挥发性氢化物。若反应介质的酸度过高, 硼氢化钠迅速地分解, 大部分原子氢形成氢分子逸出, 因而降低了氢化物信号。

文献上报导的还原剂用量对于干扰的影响情况也不完全相同。Thompson 和 Thomerson⁽³⁵⁾ 发现当分析的样品中含有高浓度的过渡金属离子时, 为了保证分析元素充分还原, 应当使用较高浓度的硼氢化钠溶液。Evans 等⁽³⁶⁾ 也认为应当使用最大剂量的硼氢化钠以补偿共存的其它干扰组分对硼氢化钠的消耗。但是 Ditttrich 等⁽³⁷⁾ 指出, 只有很少部分硼氢化钠 (< 0.1%) 被用于产

生氢化物, 因此, 共存的过渡金属元素与分析元素竞争还原消耗掉硼氢化钠并不是产生干扰的主要原因。

反应介质的盐酸浓度和硼氢化钠浓度对氢化物发生 - AAS 中镍对砷干扰的影响见图 4。从这个实例可以看出, 使用较高浓度的盐酸介质和较低浓度的硼氢化钠, 减小了共存元素镍对砷氢化物生成的干扰, 扩大了无干扰测定的范围。总之, 在氢化物发生技术中, 选择合适的反应介质酸度和硼氢化钠浓度, 可以减轻共存元素的干扰。

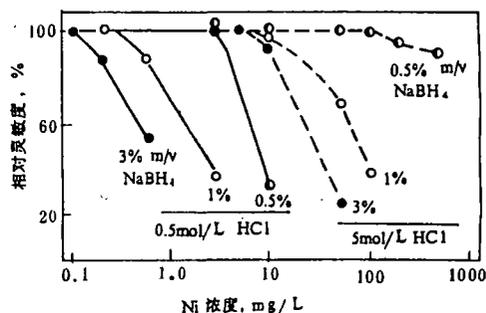
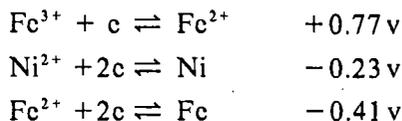


图 4 在 0.5 mol/L 和 5 mol/L HCl 中, NaBH₄ 浓度对 Ni 对 As 干扰的影响

当多种元素共存时, 其干扰效果不是简单的加和, 它们之间有协同作用。其作用结果可能使干扰增强⁽³³⁾, 也可能使干扰减轻。某些金属离子可作为干扰效应的减缓剂或者消除其它共存元素对氢化物生成的干扰。一个比较典型的例子是当有一定量的三价铁离子存在时, 镍和铜等过渡金属离子对氢化物元素的干扰明显减轻⁽³⁸⁻⁴²⁾。

以镍为例, Welz 和 Melcher⁽⁴⁰⁾ 认为, 当把硼氢化钠加入到含有三价铁离子和二价镍离子的溶液中时, 可能发生的还原反应的电化学电位如下:



间形成化合物是产生干扰的主要步骤和原因。后来的实验结果表明, 这样的机理至少不完全对。因为钴和镍的砷化物和硒化物是不能溶于盐酸的, 这样就不能解释增加反应介质的盐酸浓度会减小钴和镍的干扰这一结果⁽⁸⁾。但是铜对硒的干扰情形可用这种机理来解释。从图 3 可看出, 增加反应介质的盐酸浓度时, 铜对硒的无干扰测定范围显著扩大。因此, 其干扰机理可能象 Meyer 等⁽⁹⁾所指出的那样: 在硒的氢化物形成以后, 在氢气的载带下山样品溶液中逸出时, 与自由的铜离子形成了溶解度较小的硒化铜。这些硒化铜在盐酸中是微溶的, 而且随着盐酸浓度增高溶解度增大, 所以在较高浓度的盐酸溶液中铜对硒的干扰较小。这样的气-液反应主要取决于硒的氢化物向气-液表面的扩散速度、气泡中氢化物浓度以及气泡在溶液中的停留时间。当使用较高浓度的酸和硼氢化钠时, 反应更加剧烈, 而且生成的氢气量也增加。这样, 气泡中硒化物的浓度和气泡在溶液中的停留时间都减小, 从而减小了干扰。这样就可以解释图 3 的结果。

此外, 硼氢化钠将二价铜还原成一价铜, 降低了 Cu^{2+} 的浓度, 可能也是减小铜对硒干扰的一个原因。

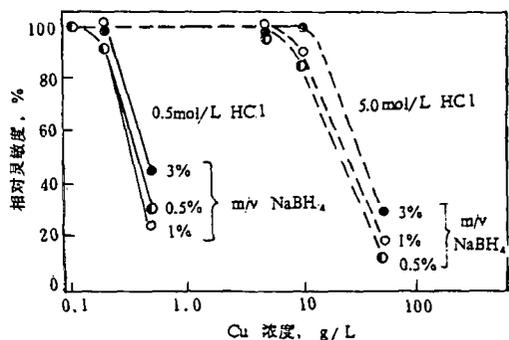


图 3 铜对硒的干扰情况

形成金属硼化物产生干扰

对于氢化物生成中过渡金属元素的干扰机理; 还有另一种不同的观点, 对过渡元素离子被还原成金属的看法提出了异议。Brown 等⁽¹⁰⁾曾经指出, 氢化物发生中产生的沉淀物质可能不是金属而是金属的硼化物。也有的作者报导在镍溶液中加入硼氢化钠时产生的沉淀是无定形的, 而且没有检测出金属镍的存在, 定性实验表明其中含有硼⁽¹¹⁾。Byc⁽¹²⁾对金属离子被硼氢化钠还原所产生的沉淀作了进一步的研究和阐述。一些金属离子被硼氢化钠还原所产生的沉淀情况见表 1。

表 1 金属离子被 NaBH_4 还原生成沉淀情况⁽¹²⁾

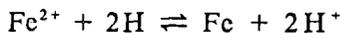
离子	E° (V)	加入 NaBH_4 后观察到的结果
Sn(II)	-0.14	亮黄色沉淀*
Ni(II)	-0.23	黑色沉淀
Co(II)	-0.28	黑色沉淀
Cd(II)	-0.40	黑色沉淀†
Fe(II)	-0.41	黑色沉淀
Zn(II)	-0.76	无沉淀生成

* 亮黄色迅速变成灰黑色;

† 开始时可观察到很少量的沉淀, 然后迅速溶解在溶液中。

首先, 含锡的溶液中产生亮黄色沉淀就很难解释。因为如果是形成了金属锡, 则不应当是亮黄色的。其次, 镉(II)和铁(II)的标准电位 E° 几乎相同, 但它们的沉淀的性质却有很大的差异, 这一点也很难予以解释。

以铁(II)为例, 如果被硼氢化钠还原后产生了金属铁, 以下平衡反应应当向右进行:



然而, 从电极电位可算出, 该反应的平衡常数为 1.3×10^{-14} 。所以按上式反应生成金属铁的沉淀似乎是不可能的。

另外, 如果生成的是金属, 用别的还原

剂也应得到相同的沉淀物。但是用锌粉作还原剂时,表1中所列的金属离子均未产生沉淀。

在文献中有几篇关于金属硼化物用作氧化反应和有机脱硫反应催化剂的报导^[11,13-15]。值得注意的是,在这些文献中通常是推荐用硼氢化钠与金属离子(大多数是使用金属的氯化物溶液)之间的反应来合成金属硼化物。用钴溶液得到的沉淀经分析发现是具有 Co_2B 化学计量的金属硼化物^[13]。Bye^[12]认为可以根据镍的硼化物使肽脱硫(即使C-S键断裂)的情形来推断金属硼化物对硒氢化物的干扰机理。硫和硒的共价半径分别为 1.03 \AA 和 1.17 \AA ,H-Sc和H-S的键能分别为 $73^{[16]}$ 和 $65 \text{ kcal/mol}^{[17]}$ 。因此可以假定,金属硼化物使硒氢化物分子的H-Sc键断裂,将元素硒留在溶液中。

从以上讨论可见,确定金属离子被硼氢化钠还原时所产生的沉淀物质的组成,对于研究氢化物发生中共存元素的干扰机理,具有重要的意义。我们对几种过渡金属离子被硼氢化钾还原所产生的沉淀物质用ICP-AES作了分析^[18]。分析结果表明,镍、钴、铁所产生的沉淀物质中含有显著量的硼。确定了这些沉淀物质的化学组成分别为 Ni_2B , Co_2B , Fe_6B (见表2)。X-射线衍射分析结果表明,镍和铁的沉淀是金属和硼化物的混合物,铜的沉淀为 CuCl ,钴沉淀的结构不能确定^[18]。根据以上实验结果,我们认为在氢化物发生中,不同干扰离子的干扰机

理是不同的,不可能用一种机理对所有的干扰都作出解释。钴、镍、铁等离子的干扰可能是如Bye^[12]提出的硼化物使氢化物催化分解。

总之,对于氢化物生成过程中过渡元素的干扰机理,目前尚未获得一致的看法。关于这方面的文献虽然不很多,但提出的问题是令人感兴趣的。因为若了解氢化物生成中的干扰机理,将有助于更好地研究消除干扰的方法。

干扰的消除

消除氢化物发生中的化学干扰可使用以下方法:(1)加入络合剂使干扰离子形成稳定的络合物;(2)利用各种分离方法使分析元素与干扰元素相分离,其中包括共沉淀分离,离子交换和溶剂萃取等;(3)选择适当的反应介质酸度和还原剂用量;(4)利用金属离子作减缓剂。

利用络合剂消除干扰比较方便,应用得也最广泛。若选择对某种元素的特效试剂,对消除该元素干扰的效果是很好的。有关这方面的研究与应用,已有文献作了比较全面的综述^[19-23],本文不再详述。

利用络合剂消除共存元素的干扰时,应注意以下几个问题:(1)绝大多数络合剂似乎只有在样品与硼氢化钠溶液混合以后,其最终溶液为碱性或中性时才能起作用^[24]。对酸度较高的样品溶液,络合剂掩蔽干扰元素的效果较差。而且当干扰元素存在的量较大时,络合剂不能将其完全掩蔽。(2)有些络合剂对某些分析元素也有络合作用,将严重地抑制这些分析元素的氢化物信号。因此,这对于氢化物发生-ICP-AES多个氢化物元素同时分析是个很大的限制。(3)一般一种络合剂只能有效地消除一种或几种共存元素的干扰。为了同时消除更多的共存元素的干扰,通常采用几种络合剂的混合掩蔽剂。

表2 沉淀物质的化学组成^[18]

离子	M/B	化学组成
Ni(II)	2.3/1	Ni_2B
Co(II)	1.8/1	Co_2B
Fe(III)	6.0/1	Fe_6B
Cu(II)	—	CuCl