

# 原子光谱/质谱分析中蒸气发生法进样的非传统技术的研究

郭旭明, 李淑萍, 黄本立\*, 洪煜琛

(厦门大学化学系, 化学化工学院, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 报道了在原子光谱/质谱分析中化学蒸气发生法进样方面的一些最新研究成果, 包括镍的蒸气发生法的研究, 共氢化增感效应的研究, 氢化物发生气相富集技术的研究等, 以及利用现代质谱技术实现对可形成氢化物元素化学形态直接测定的可行性的探讨。

**关键词:** 化学蒸气发生进样; 原子光谱/质谱分析

**中图分类号:** O 652

**文献标识码:** A

对于目前普遍关注的复杂基体样品分析和元素的形态分析来说, 检测方法的选择性与灵敏度是非常关键的因素。在元素的形态分析中, 由于微量的待测组份经过形态分离后, 其中大部份组份的含量微乎其微, 为了能准确地检测这些组份的含量, 达到成功分析各个形态的目的, 对于分离后的检测方法要求要有较高的灵敏度。作为现代原子光谱/质谱分析中一个重要的进样技术之一的蒸气发生方法(vapor generation, 通常为氢化物发生法即 hydride generation), 由于其采用化学反应实现待测组份与大量基体的相分离, 一方面使其测定可在无光谱干扰的情况下进行, 另一方面由于待测物以气体方式引入, 使其进样效率及原子化效率大幅度提高, 大大提高了分析的灵敏度, 是解决复杂基体样品分析和元素形态分析中检测问题的甚为有效的进样手段之一, 并成为价态分析、形态分析及分离富集等工作开辟了一个新领域。本文就这一方面研究中的热点问题及最近我们在该领域的进一步探索中所取得的进展给予概括性地介绍与讨论:

## 1 关于扩展蒸气发生法(氢化物发生法)的元素应用范围的研究

长期以来, 扩展蒸气发生法(氢化物发生法)的元素应用范围一直是该领域一个重要的研究方向。近几年来, 由于镉<sup>[1]</sup>、铊<sup>[2]</sup>、铜<sup>[3]</sup>、银<sup>[4]</sup>等的蒸气发生体系相继成功地被提出, 使这一

收稿日期: 2001-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29735160, 20005006)

作者简介: 郭旭明(1966-), 男, 副教授; 黄本立(1925-), 男, 院士。

\* 通讯联系人

研究领域日趋活跃。这些研究表明,需要对可形成挥发性物种(氢化物)的元素种类有一个全新的认识,目前元素范围已经扩展到周期表的 IB 族,并继续向 VIII 族扩展,尤其是对于过渡金属元素是否能与硼氢化钾(钠)进行反应形成某种挥发性物种这一问题,无论是在对这些元素分析方法的建立(对于特殊基体样品)或这些过渡金属元素对其它元素氢化物发生的干扰研究方面均有着十分重要的意义。Vijan<sup>[5]</sup>, Sturgeon<sup>[6]</sup> 等曾报道过镍与一氧化碳反应生成挥发性物种进样的方法,但他们需用 CO 与镍形成气体羰基化合物。迄今为止,尚未见到镍可以与硼氢化钾(钠)在无一氧化碳引入直接反应而生成挥发性物种的报道。我们对镍的蒸气发生的研究工作首次表明,采用连续流动发生装置,在 0.12 mol/L HCl 介质中,镍可以与硼氢化钾进行反应形成某种挥发性物种并可用电感耦合等离子体发射光谱或质谱测定<sup>[7]</sup>。其信号强度受气液分离器与等离子炬管之间传输管长的严重影响,在实验所优化的最佳条件下,可以达到  $0.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  的检测限。图 1 为分别采用传统雾化法进样时和蒸气发生法进样时  $2 \mu\text{g}/\text{mL Ni}$  的 ICP-AES 法测定信号图。镍可以与硼氢化钾进行反应形成某种挥发性物种的发现可望取代由 Vijan<sup>[5]</sup> 在 1980 年提出并被一些人使用的镍与毒性极大的一氧化碳反应生成挥发性羰基化合物气体进样的方法。但目前蒸气发生效率还很低,且反应机理和产物属性还不清楚,在怎样进一步提高镍的挥发性物种的发生效率,及解释发生机理等方面展开工作以便对其发生过程进行优化,不但对镍是十分值得的,而且对其它元素的蒸气发生法也有其指导作用。

## 2 关于镉、锌、铊的氢化物发生中共氢化增感效应的研究

对于镉、锌、铊的氢化物发生方法的研究,是目前氢化物发生法研究中的热点。这一方面是由于这些元素含量的高低在环境及在人体健康方面扮演着极其重要的角色,使得利用氢化物发生法测定这些元素的研究变得十分诱人;另一方面,由于目前这些元素的氢化物发生条件相当苛刻,通常需要加入一些催化剂来加速这些元素与硼氢化钾(钠)的反应,提高氢化物的发生效率<sup>[1,8]</sup>。目前国内外研究的问题主要有两点:其一是在加入这些增感物质效果方面存在分歧,1984 年,严杜等<sup>[9]</sup>观察到 Te 的加入可以大幅度提高 Tl 氢化物发生的灵敏度,而 Ebdon 等<sup>[10]</sup>否定了这一点,而我们的工作中确实观察到这一现象的存在。在此后的工作中相继发现了 Co-Cd, Ni-Zn 等增感体系;其二是这些外加增感物质的作用机理上尚未清楚。针对这两点,我们采用连续流动氢化物发生及电感耦合等离子体发射光谱分析法进行了研究<sup>[11]</sup>,发现:适量的钴、镍及碲的加入分别对镉、锌、铊的氢化物发生后测定的灵敏度有很强的增感效应。这种增感效应的有无及大小依赖于所加入的钴、镍及碲浓度的大小,即增感效应只在一个合适的浓度范围

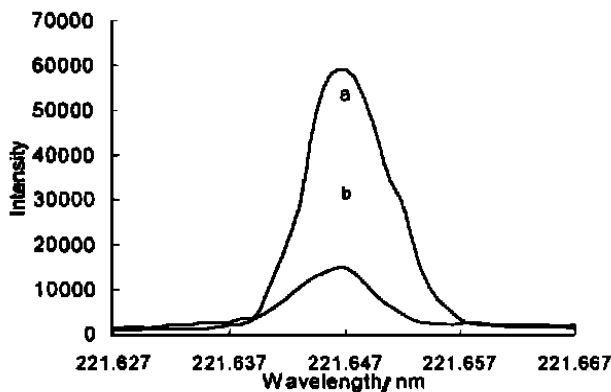


图 1  $2 \mu\text{g}/\text{mL Ni}$  溶液的 ICP-AES 谱线扫描  
(a) 蒸气发生法; (b) 雾化进样法

Fig. 1 Spectral profile of  $2 \mu\text{g}/\text{mL Ni}$  by using ICP-AES: a, vapor generation method; b, nebulization method

内发生(如图2所示).进一步的研究表明,在形成镉、锌、铊的氢化物的过程中,在相应的体系中分别观察到钴、镍及碲的发射信号.由于送入原子化器的待测物质为经过气液分离后的气体,这就意味着这些增感物质也形成了某种挥发性物种.我们认为,这种增感效应实际上是一种共氢化增感效应,对于Co-Cd, Ni-Zn增感体系的作用机理可解释为这些增感元素的加入,分别形成了非常容易分解的钴、镍的挥发性氢化物,而由于钴、镍的挥发性物种的分解,抑制了镉、锌氢化物在传输过程中的分解丢失,大大提高了镉、锌的氢化物的传输效率,而不是过去所认为的提高了氢化物的发生效率<sup>[3]</sup>.

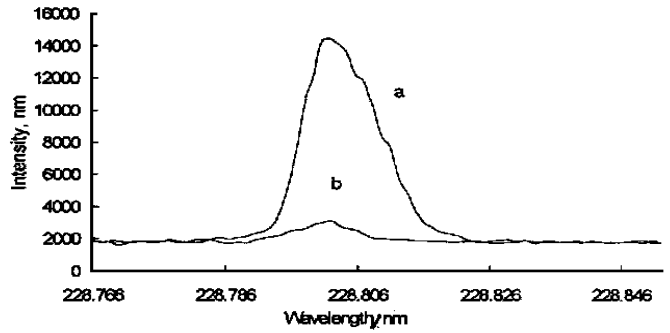


图2 Co及硫脲对ICP-AES连续进样蒸汽发生法的信号的影响  
(a) 50 ng/mL Cd(II)加1  $\mu\text{g/mL}$  Co(II)及1%硫脲(w/v); (b)只加50 ng/mL Cd(II)

Fig. 2 Effect of Co and thiourea on the continuous flow vapor generation ICP-AES signal of Cd

今后应对这种共氢化增感效应进行更为深入的系统研究,以期在理论上对这种现象提出更为合理的解释,对这些氢化物不稳定元素测定灵敏度的提高方面提供理论指导.

### 3 关于氢化物发生气相富集技术在原子光谱分析中的应用研究

液相中的分离富集技术作为一种提高分析方法灵敏度、降低检测限及消除干扰的主要方法之一,一直受到人们的普遍重视.但氢化物发生后的气相富集技术,由于富集发生在待测组份与大量基体相分离后,有着富集效率高、选择性强、富集速度快等优点,目前被广泛应用于石墨炉原子吸收原位富集分析中.但由于待测组份在石墨炉中富集后很难与其它分析方法联用, Wickstrom(1991)等<sup>[12]</sup>曾提出碱性氢化物发生模式.后来的研究证明,几乎所有的可形成氢化物的元素均可从含有硼氢化钠(钾)的碱性溶液中与酸混合时发生氢化物,即可进行碱性模式氢化物发生.但大部分工作都把碱性模式氢化物发生仅仅只当成一种进样手段,而没有同时当成富集手段.我们基于这样一个想法进行过实验:从酸性模式发生的硒的氢化物,能被碱性溶液定量吸收富集;富集了硒的碱性吸收液,可利用碱性模式二次发生氢化物后用原子光谱测定;即把酸性氢化物发生模式和碱性氢化物发生模式结合起来,以达到分离、富集后测定超痕量硒的目的.实验结果<sup>[13]</sup>表明,使用1% NaOH+ 0.05%双氧水吸收液可定量在线吸收富集经酸性模式发生的硒氢化物,吸收液与1%硼氢化钾在线混合,碱性模式二次氢化物发生原子荧光光谱测定,富集300 s(进样30 mL)后测定,使硒的测定下限降低为5.67  $\mu\text{g/mL}$ .由于富集前后均采用了具有高选择性的氢化物发生法,以及吸收液对氢化物的选择性吸收,因此其它可形成氢化物元素的干扰可完全消除.

建立适用于野外取样现场使用的气相富集方法,一直是人们所关注的问题.迄今为止,汞是唯一被发现可通过生成汞蒸汽被金丝吸附后,在较低温度(加热到500~700)释放以实现气相富集后测定的痕量元素.但这种富集技术推广到其它氢化物元素的研究,却遇到两个至今也没有能很好解决的问题,即氢化物的在线定量吸附及释放问题.一般来说,氢化物在线吸附

合适的载体较难选择——吸附率不是很高, 吸附后简单地快速释放以便能在分析上可以利用就更为困难。目前, 只有石墨炉原位富集原子吸收法由于用以富集的石墨管可快速升温释放原子化后测定。但这类方法很难与原子荧光光谱、火焰原子吸收光谱、等离子体发射光谱、以及质谱法联用。我们的研究首次发现<sup>[14]</sup>, 在以氢气做载气的氢化物发生法中, 硒化氢可被加热到 200 左右的金丝完全吸附富集, 在加热到 600 左右时, 有  $\text{Se} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SeH}_2$ , 即: 被富集的硒与载气氢气又快速形成氢化物释放后就用原子光谱法测定, 可轻易地把测定硒的检测限降低到  $\mu\text{g}/\text{mL}$  数量级以下。图 3 是为 AAS 和 AFS 而设计的用于金丝富集测定硒的富集-原子化器。这一发现首次把可从低温气相富集测定的元素从汞扩展到硒, 是金丝富集汞以来该领域研究中的重要发现。今后除进一步加强氢化物发生气相富集原子光谱法测定硒的研究以应用于形态分析外, 还应开发其它氢化物发生元素的气相富集方法以便进一步发展这种技术。

#### 4 关于利用现代质谱技术实现对可形成氢化物元素形态的直接分析

由于不少可形成蒸气(氢化物)的元素(如 As, Sb, Hg, Cd, Se, Ge 等)是对环境及生命活动极为有毒或有益的元素, 这些元素在环境水体及土壤中由于微生物的作用可形成不同的有机形态。目前对这些相应形态的测定并没有一个十分有效的方法。由于不同形态的反应物在与硼氢化钾(钠)反应时, 能生成相应的挥发性的氢化物<sup>[15, 16]</sup>, 如:  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AsO}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{MeAsO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MeAsH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{AsO}(\text{OH})$ ,  $\text{Me}_2\text{AsH}$ ,  $\text{Me}_3\text{AsO}$ ,  $\text{Me}_3\text{As}$ ,  $\text{R}_n\text{Sn}^{(4-n)+}$ ,  $\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$  ( $n = 1 \sim 3$ ),  $\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$  等, 从而可利用质谱识别技术不经色谱分离而直接进行反应物的形态分析。近年来, 现代质谱仪器的开发研究进展十分迅速, 我们认为, 加强氢化物发生-质谱检测联用技术的研究, 开发专门用于氢化物形成元素形态分析的小型质谱仪, 其应用前景是十分光明的。

#### 参考文献:

- [1] Guo Xiao-wei, Guo Xu-ming. Studies on the reaction between cadmium and potassium tetrahydroborate in aqueous solutions and its application in atomic fluorescence spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1995, 310: 377-385.
- [2] 郭小伟, 郭旭明. 硼氢化钠与锌在水溶液中的反应的研究及其分析应用[J]. 分析化学, 1998, 26: 674-678.
- [3] Sturgeon R E, Liu J, Boyko V J, et al. Determination of copper in environmental matrices following vapor generation[J]. Anal. Chem., 1996, 68: 1 883-1 887.
- [4] 徐淑坤, 刘梅英, 徐章润, 等. 银的流动注射蒸气发生原子吸收光谱分析初步研究[J]. 岩矿测试, 1999, 18: 15-18.

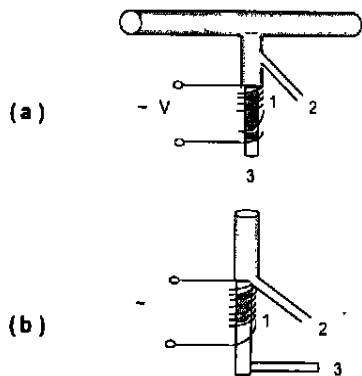


图 3 氢化物发生金丝富集法用的在线富集-原子化器的设计 (a) AAS 用石英管: 内径 10 mm, 长 150 mm. (b) AFS 用石英管: 高 85 mm, 出口内径 4 mm. 1, 富集区; 2, 氫气入口; 3, 氢化物及氫气入口

Fig. 3 On-line trapping and atomizing cell designs for hydride generation gold wire collection

- [5] Vijan P N. Feasibility of determining ultratrace amounts of nickel by carbonyl generation and atomic absorption spectrometry[J]. *At. Spectrosc.*, 1980, 1: 143– 145.
- [6] Sturgeon R E, Willie S N, Berman S S. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4: 443.
- [7] Guo Xu-ming, Huang Ben-li, Sun Zhen-hua, et al. Preliminary study on vapor generation technique for nickel without using carbon monoxide with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[C]. 1999, PTH105, Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI, Ankara, Turkey, September 5–10, 1999; *Spectrochim. Acta, Part B*, 55(2000)943– 950.
- [8] Guo Xiao-wei, Guo Xu-ming. Determination of cadmium at ultratrace levels by cold vapour atomic absorption spectrometry[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, 10: 987– 991.
- [9] Yan D, Yan Z, Cheng G, et al. Determination of In and Tl by HG and AAS, *Talanta*, 1984, 31: 133 – 136.
- [10] Ebdon L, Goodall P, Hill S J, et al. Improved thallium hydride generation using continuous flow methodologies[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, 10: 317– 320.
- [11] Guo Xu-ming, Sun Zhen-hua, Huang Ben-li, et al. Co-hydride enhancement effects in cadmium, zinc and thallium hydride generation measurements[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(Supplement): 83.
- [12] Wickstrom T, Lund W, Bye R. Hydride generation atomic absorption spectrometry from alkaline solution: Determination of selenium in copper and nickel materials[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 6: 389– 91.
- [13] Guo Xu-ming, Guo Xiao-wei, Huang Ben-li. On the determination of ultra-trace amounts of selenium using the twice hydride generation –gaseous phase enrichment techniques and atomic fluorescence spectrometry[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(Supplement): 81.
- [14] Guo Xiao-wei, Guo Xu-ming. Determination of ultra-trace amounts of selenium by using hydride generation –gold wire collection atomic spectrometry[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(Supplement): 82.
- [15] Howard A G, Salou C. Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, 13: 683– 686.
- [16] Morabito R, Massanisso P, Quevauviller P. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples[J]. *Trends in Anal. Chem.*, 2000, 19: 113– 119.

## Some New Techniques of the Vapor Generation Sampling for Atomic Optical/ Mass Spectroscopy

GUO Xu-ming, LI Shu-ping, HUANG Ben-li\*, HONG Yu-chen  
(Dept. of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical  
Sci., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Some new techniques of the vapor generation for atomic optical/mass spectrometry developed in the authors' labs are reviewed. A vapor generation technique for nickel without using carbon monoxide, co-hydride enhancement effects, hydride generation gaseous enrichment techniques and the prospects of using hydride generation-mass spectrometry for speciation are described.

**Key words:** vapor generation; atomic optical/mass spectrometry