

原子光谱/质谱联用新技术、新方法及其在中药现代化中的应用

王小如, 庄峙厦, 杨凡原, 胡广林, 孙大海, 黄本立

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

摘要: 重点介绍作者实验室 10 多年来在国家自然科学基金委八五、九五重点项目, 多个面上项目及科技部中药攀登子课题, 中药现代化重中之重项目及福建中药现代化重点项目的支持下, 在原子光谱/质谱联用新技术、新方法及其在中药现代化中应用领域的工作进展, 主要包括: 样品引入技术; 流动注射与原子光谱/质谱联用及色谱分离技术与原子光谱/质谱的联用。结合国内外在这一领域的进展, 讨论所建立新方法、新技术在复杂样品中的元素形态的分析及在中药毒理, 药理及质量控制中的应用, 并对今后这一领域的发展进行了展望。

关键词: 原子光谱/质谱; 联用技术; 中药分析

中图分类号: O 657

文献标识码: A

由于生产和现代科学技术的发展, 特别是生命科学和环境科学的发展, 对分析化学的要求已不再局限于“有什么”和“有多少”了, 而要求提供关于物质更多的、更全面的信息。从常量到痕量到微粒分析; 从组成到形态分析; 从总体至微区表面、分布及逐层分析; 从宏观组分到微观结构分析; 从静态到快速反应追踪分析; 从破坏试样到无损分析; 从离线到在线, 甚至现场分析等等。要完成这样一些艰巨的分析任务, 用单一仪器或技术是很难解决的。于是两种甚至更多种分析技术或仪器在线联机以改善分析性能的技术——联用技术就应运而生。自 1980 年 Hirschfeld^[1] 首次提出联用技术以后, 随着分析仪器和计算机技术的迅速发展, 联用技术正以前所未有的速度发展。

生命科学和环境科学的发展同样对原子光谱分析提出了以下几个要求: 1) 高灵敏度(例如: 南极冰雪中重金属含量在 pg/mL 级); 2) 分析速度快而准确(样品基体一般比较复杂, 特别是在研究痕量级成分的存在形态时, 更容易受到基体的干扰。只有减少基体效应和共存元素

收稿日期: 2001-02-15

基金项目: 国家自然科学基金“八五”、“九五”重点(29235110, 29735160)和面上(29675019, 29875024)资助

助项目; 科技部中药现代化重中之重项目; 科技部中药攀登子课题; 福建省科委重点项目资助

作者简介: 王小如(1949-), 女, 教授。

联系人: 王小如

的干扰,才能提高分析的准确度);3) 提供元素的价态、化学形态及其它信息.这对于环境科学和生命科学等方面的研究都有着极为重要的意义.众所周知,元素的环境行为和生物效应并不取决于元素的总浓度,常常是仅与其某种存在形态的浓度有关.例如,引起汞污染事件的污染物是甲基汞,测定总汞量是不够的,而且会得出错误的结论.同种元素不同化合物的毒性和生物有效性差别很大,决定着它们在环境中的行为和归宿.例如,甲基汞的毒性大于苯基汞和乙基汞,海洋生物中的砷甜菜碱和砷胆碱的毒性小于甲基砷和无机砷,烷基锡的毒性随烷基链的增长而减低.因此,为提高测定的灵敏度和精密密度,减少化学和光谱干扰,开拓原子光谱/质谱联用技术和分析方法的发展特别迅速.

目前原子光谱/质谱联用技术和分析方法主要集中在:样品引入技术;流动注射与原子光谱/质谱联用及色谱分离技术与原子光谱/质谱的联用.本实验室近 10 年来承担国家自然科学基金委八五、九五重点项目,多个面上项目及科技部中药攀登、中药现代化重中之重项目.在以上 3 个研究领域进行了大量工作,尤其在元素形态分析,中药分析中的应用,取得一定成绩.现结合国内外进展将部分工作简介如下.

1 样品引入系统的联用技术

在所有的原子/质谱分析中,待测物必须转变成适当的形式,即由待测物向自由原子或离子的转变,用于原子光谱/质谱分析的样品可以是液体、固体和气体,因此将样品引入原子离子谱/质谱离子源的方法通常包括液体进样、固体进样和气体进样.

溶液是最常见的分析样品.为了将溶液中的待测物组分转变成气相的自由原子,样品引入系统通常要将样品以细雾形式引入火焰和等离子体等高温环境中,通过加热可使溶剂蒸发或使干气溶胶挥发,而后再将分子分解成组成它们的原子,如图 1 所示.因此,在样品引入系统中雾化器是关键的部分.常用的雾化器有同心雾化器、错流雾化器、高盐雾化器和抗氢氟酸雾化器等气动雾化器(PN).由于气动雾化器结构简单,价格便宜,使用很普遍.这类雾化器的气流既

是溶液提升与雾化的动力,又是承载和携带气溶胶进入等离子体的载气.气流的压力与流量的大小决定雾粒的直径和在光源中的滞流时间,无法对这种过程分别优化;而且气动雾化器的雾化效率很低,只有 1%~3%.其中,错流雾化器(Crossing flow nebulizer)和高盐雾化器(High salt nebulizer)在原子光谱中使用最为普遍.此类雾化器减轻

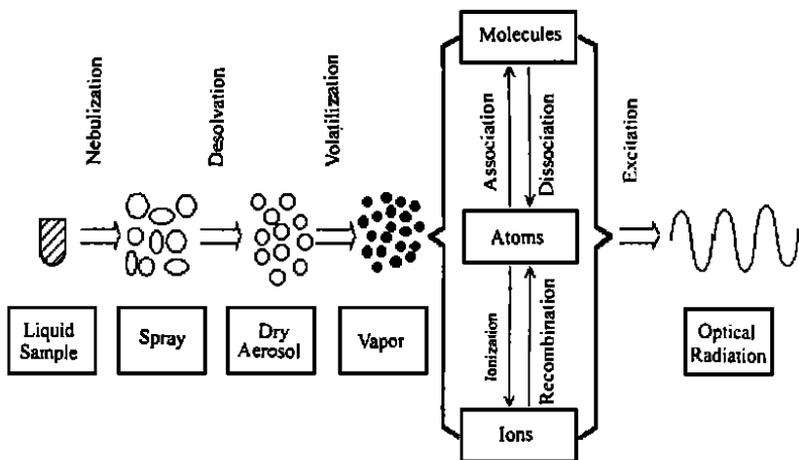


图 1 液体样品引入原子光谱/质谱的过程

Fig. 1 Liquid sample process during sample introduction in atomic spectroscopy

了在同心雾化器中高盐分溶液引起的堵塞的常见现象,甚至可用于那些含有悬浮微粒的溶液和浆状悬浮液的引入。

近年来有关超声雾化器(USN)的报道也逐渐增多。超声雾化器是用超声波振动的作用把样品溶液雾化成气溶胶。超声雾化器既不受载气流速的影响,又能以很高效率获得雾滴颗粒小、分布窄的高质量的气溶胶,如果与加热去溶装置联用,可大大改进整个装置的分析性能,其雾化效率可达20%左右。与PN相比,USN使原子光谱特别是ICP-AES的检测限改善了5~50倍,但是对于粘性溶液或具有高颗粒含量的溶液USN的雾化效率均较差,且有一定的记忆效应。

为液相色谱(LC)与质谱(MS)联用而设计的热喷雾技术(TSP)首次被Vestal^[2]应用到ICP-AES作为雾化器以来,该技术已成为原子光谱研究的热点之一。样品经被加热的石英毛细管以极细的雾滴形式喷出。雾滴的大小可通过改变石英管温度和液滴蒸发速率来调节,为防止引进等离子体中的溶剂太多,等离子体负载过大,通常设计了冷却去溶装置。与PN相比,TSP使原子光谱(ICP-AES/MS)的检出限改善了15~25倍。

我们研制了新的电热喷雾装置(TSP)^[3],并系统地研究其工作性能,与超声雾化器及经典同心雾化器比较的结果表明,其雾化效率、检出限等各项指标均优于超声雾化器。已将该装置作为HPLC-ICP/AES的接口,成功地进行了海洋生物中As化学形态分析。

在实际应用中,固体样品的直接分析具有十分重要的意义。已发展的固体样品引入技术有直接插入法,粉末悬浮液法,火花,电弧,辉光及激光溶蚀法。

所谓直接插入法(DIN)是将待测样品直接置于石墨或金属电极上,然后将电极插入等离子体中心。粉末悬浮液法是先将试样研磨成一定粒度的粉末,然后再与水溶液均匀混合引入常规的气动雾化器。激光溶蚀法是利用激光将样品蒸发,甚至原子化和离子化,而后通过载气传输到等离子体放电中。在火花、电弧和辉光法中样品直接作为阴极,加上不同的电流而将样品蒸发,可直接作为原子光谱的光源,也可再进一步引入其他光源如ICP中进行测定,这些方法都取得了一定的成功,并得到了应用。金属样品也可以通过电解的方法采样到等离子体中。我实验室在八五期间进行了流动注射在线电解溶解金属样品的研究。该技术具有快速、污染率小^[4,5]、灵敏度高,且减少了样品溶解的额外劳动量。所建立技术已成功地应用于多种金属材料的表征中,为在线固体样品引入到原子光谱中增添了一个新途径。该项成果为教育部科技进步奖重要内容之一。

我们还研制成功了瞬短飞行时间质谱仪,可对金属材料进行表层分析,并用显微镜和电子显微镜研究了被溅射的表面物貌。实验表明,所建立的GD-MS方法可以较为准确地分析从Lg/g到百万之几的组份,并可以研究表面组份随表面深度而变化的结构信息。由于短脉冲供电下表面物貌平坦,故更适合应用于逐层分析。该项成果已受到国内外同行的赞扬与关注,欧洲质谱快报仅用不到一个月的时间,发表了我们的研究报告,使我国在这一领域跨入世界领先水平^[6~8]。

气体样品引入原子光谱中的应用十分广泛,主要的气化技术包括卤化发生法、氢化发生法和电热蒸发法。卤化发生法是根据不同元素氯化物沸腾或升华温度不同,可控制温度使元素之间及待测元素与基体之间实现分离,从而降低基体干扰。最常用的气体引入技术为氢化发生技术。氢化发生技术是在一定的反应条件下,利用某些能产生初生态氢的还原剂或者化学反应

将样品溶液中分析元素(例如 As, Bi, Pb, Se, Te 等)还原成挥发性共价氢化物,借助载气流将其导入原子光谱分析系统.自从 1969 年 Holak 首次利用 AsH_3 发生技术测定砷以来,已发表了几百篇关于这方面的研究论文.氢化物用于原子光谱可将分析元素预浓集,并与基体分离;具有样品利用率高的优点,但是氢化物的产生易受溶液中其他共存元素的干扰.有不少文献报道了应用流动注射进行氢化发生的研究工作.本实验室多年来在氢化发生领域进行了大量的工作,包括:1) 理论研究.例如王小如等^[9]建立了连续氢化发生气体传输等离子体放电中的数学模型,从理论上提出了最佳的光谱积分时间、取样问题、载气流速及气液分离器的体积.2) 应用研究.例如王小如等^[10,11]设计研制了新型气液分离器,成功地用于流动注射氢化发生器,减少了噪音,提高了信噪比.3) 本实验室近年所设计研制的流动床氢化发生装置获得极大成功^[12~14].该技术利用固液反应机理进行氢化发生,具有污染小、干扰小的特点,尤其是氢化发生元素之间的干扰几乎完全消除;元素不同价态及不同化学形态的氢化发生效率相同;不需要气液分离器;所需要样品量很小(最小可达 0.2LL),因此可直接作为 HPLC、CE 与 ICP/AES 及 ICP/MS 的接口.该技术还成功地用于生成过渡金属元素的冷原子蒸汽,例如 Hg, Cu, Zn, Cd, Co, Fe 及贵金属^[15].4) 建立新的氢化发生技术.林跃河等^[52]将 FIA 电化学氢化发生技术与 ICP-AES 联用,进行了 As, Se, Sb 的氢化发生研究,研究了电极材料、电流密度、电解液 pH 值,载流流速和进样量等因素对氢化生成物的影响.该技术与传统氢化发生技术不同,具有降低空白,受溶液 pH 影响不大等显著特点.

Nixon^[16]首次提出电热蒸发(Electrothermal Vaporization - ETV)技术与 ICP-AES 联用.近几年,该联用技术发展迅速,已有上百篇文献.Carey^[17]评述了 ETV-ICP-AES/MS 联用技术的发展现状;胡斌^[18]评述了 ETV-ICP-AES 联用技术中的基体干扰,分析性能及应用;黄敏^[19]介绍了电热蒸发器的设计及卤化蒸发.Kantor 等^[20]设计了一种适于与 ICP 联用的电热蒸发器,并在溶液中加入 Na_2SeO_3 和气相中引入 CCl_4 和甲苯辅助原子化;通过在载气中使用氟里昂或 Cl_2 也显著改善 Zr、B、Mo、W 的检出限.本实验室在国家自然科学基金国际合作项目的资助下,与 Kantor 教授合作,研制了一台新型的 ETV 卤化装置,实现了在线卤化.并与 ICP/AES 联用进行了多元素同时测定的新方法,使大多数挥发元素的灵敏度及信号轮廓有了很大的改善^[21].

2 流动注射技术与原子光谱/质谱联用

流动注射(Flow Injection-FI)是近 20 多年来迅速发展起来的溶液处理与连续分析技术,具有快速、灵活的特点,特别是其处理过程的重现性,不仅改善了分析的精度,并且可进行非平衡化学反应的定量分析.流动注射的应用使分析化学实验室的一些传统设备与操作技术发生了重大变革.由于该仪器的成本较低,与不同的检测器结合大大拓宽了该技术的应用范围,于是在很短的时间就获得了长足的发展.1979 年,3 个研究小组首次报道了流动注射与原子光谱联用^[22~24],立刻受到原子光谱分析化学界的青睐.近十几年来流动注射与原子光谱联用的有关报道呈直线上升^[25].Fang^[26,27]、Chritan^[28]、Mclead^[29]和 Tyson^[25]等曾经对该技术进行了评述,有关方面的专著也由 Fang^[31,32]和 Burguera^[33]出版.

流动注射原子光谱联用不仅可以克服常规离线操作费时,污染环境和试样消耗大的缺点,而且可以大大提高分析效率,显著改善分析方法的灵敏度和选择性,进行多元素同时检测,并且可以实现形态分析和自动化分析.因此,这一联用技术是近 10 多年来 FI 发展最为迅速,应

用最广泛的领域之一。

我实验室近 10 年来在流动注射与 AAS 和 ICP/AES-MS 联用领域做了大量的工作, 并获得了一系列成果, 成为这一领域最为活跃的课题组之一。

2.1 流动注射在线预富集与分离技术

利用 FI 进行在线预富集与原子光谱/质谱联用避免了离线操作过程中手续繁琐、分析速度慢和进样体积大等缺点, 可有效地将分析物从基体组分中分离出来, 减小基体效应和光谱干扰, 从而改善方法的检出限与选择性。常用 FI 在线预富集与分离技术包括柱预富集、沉淀和共沉淀、液/液萃取膜分离等。

1) 微型柱预富集分离

FI 在线微型柱富集分离原子光谱检测技术的应用相当广泛, 从无机物到有机物, 从金属元素到非金属元素, 从组成到形态。它具有如下优点: 高富集效率(富集因子 8-250); 试剂/试样消耗少; 操作方便。但存在着由于进样体积和分析速率相互制约, 方法检出限改善受到限制的问题。通常用于预富集的柱填充材料有: 羟基聚氮杂环聚亚甲基异腈酸盐 CPPI, 聚二硫代氨基甲酸 PDT C, Chelex-100, 活性碳和 C18-硅胶等。FI 在线微型柱预富集仪器结构多种多样, 一般是利用单道或多道 FI 流路系统与单柱或双柱体系按一定方式连接而成, 影响柱效率的因素有柱的大小, 溶液的 pH 值, 试样的流速、进样体积和洗脱液流速等。本实验室袁东星等^[34]用 CPPI 微型柱电感耦合等离子体原子荧光光谱(ICP-AFS)测定了海水中 Zn, 富集倍数近一个数量级, 分析速度也大大改善。弓振斌等^[35]和 Memon 等^[36]用 8-羟基喹啉作螯合剂, 自制活性碳微型柱, ICP-AFS, AES 测定了酸雨中多个微量元素。该技术成本低, 灵敏度高, 很适用复杂溶液样品的分析。林建明等^[37]等利用 C18 柱分离茶叶溶取液中的无机和有机形态, 建立了很好的多元素形态分析方法。杨成隆等所研制的 CPPI 微型柱与 AAS 石墨炉联用, 利用石墨炉自动进行器, 实现了在线富集与分析的自动化。富集倍数达 32^[38]。该柱与 ICP/AES 联用实现了多元素同时测定, 并用于两极雪中痕量元素的测定^[39]。

2) 沉淀和共沉淀富集分离

用 FI 技术实现在线沉淀和共沉淀分离, 不仅克服了离线沉淀操作困难, 容易污染等缺点, 而且实现在线沉淀操作, 拓宽了原子光谱检测范围, 使之测定试样中阴离子(如卤素、SO₄²⁻等)和有机化合物(如表面活性剂、生物碱等)成为可能, 在环境、生物、毒物及药物分析中具有很大潜力。在线沉淀分为两类: (1) 沉淀不溶型。基于测定滤液中剩下的金属阳离子; (2) 沉淀溶解型。将沉淀物溶解, 测定沉淀物中金属阳离子。共沉淀也是属于沉淀溶解型。过滤器是在线沉淀体系中不可缺少的部分, 常用的有自制膜过滤器, 编织 PTFE 管; 填充有玻璃球的过滤器等。影响在线沉淀富集效率的因素有溶液的酸度、管长、温度及沉淀溶解的条件(如酸度、流速等)。

我实验室建立了 FI-Co-APDC 共沉淀技术与 AAS 石墨炉联用, 并首次与 ICP/AES 联用, 实现了某些困难样品的在线富集与多元素同时测定^[40,41]。

3) 液-液萃取富集分离

将液-液萃取引入 FI 体系, 克服了常规萃取法存在的操作复杂费时, 劳动强度大, 易引进污染的缺点。据不完全统计, 大约 50%FI 分离富集文献涉及 FI 液-液萃取, 该技术主要用与 FAAS 或 FAES 联用^[42,43], 与 ICP-AES/MS 联用存在一定的困难, 主要是有机溶液引入等离子体将改变其放电特性, 故这方法报道较少。FI 萃取是一闭合回路体系, 相分离器是液-液萃

取的核心部分,常用的相分离器由玻璃、PTFE 等构成.影响在线萃取的主要因素有溶液 pH 值、萃取线的长度和流速等.王小如等^[44]报道了流动注射在线双硫脲-四氯化碳液-液萃取体系,ICP-AES 测定了环境水样中的 Cu; Memon 等^[45]用 5,7-二溴-8-羟基喹啉-甲苯在线萃取,FAAS 测定了环境水样中的 Cu.

4) 膜富集分离

在线膜富集分离最早用于在线气体扩散,含有待测元素的气体透过膜与基体分离,并进入检测器,一般膜为疏水性的硅橡胶或微孔 PTFE 膜.根据膜的选择性消除大分子,悬浮物及其他干扰成分、选择性测定分析物.本实验室王小如等^[46]用自制 IAEC 纤维膜对微量金属元素的富集分离 pH 影响,溶液流速对富集能力的影响,待分析元素浓度对富集能力的影响等进行研究.该项研究首次设计了双层膜富集器,提高了富集能力,具有操作容易,使用寿命长, pH 影响小的特点,与用该材料进行柱分离体系相比优势更突出.

2.2 在线消解技术

试样的消解一直是原子光谱/质谱分析法乃至现代化学分析中的最为繁琐的操作之一.目前,FI 在线消解技术的研究十分活跃. Burguera^[47]首先将微波消化技术巧妙地与 FI 结合,用于全血中 Cu, Zn 和 Fe 的测定.该技术的使用使试样消解及测定可在几分钟内完成,预计它将成为今后原子光谱/质谱联用技术的一个重要研究方向.一种停流微波消化测定血清中 Se, 可可粉中 Cu, Fe 也有报道.另外,利用紫外光在线消解样品中有机化合物也有报道.我实验室袁东星等^[4,5]研究了在线溶解金属样品的的方法,讨论了电流密度、电解时间、电解质成分及浓度对在线电解溶样的影响.

总之,FI-AS 联用技术将越来越多地实际应用于生物、临床、药物、毒学、环境、冶金和地质等各个领域,并越来越多地应用在价态和形态分析;特别是在线样品消解技术、机器人采样逐渐得到分析工作者的重视.

3 色谱分离科学与原子光谱的联用技术

虽然原子光谱具有较高的元素检测灵敏度,却无法获得元素存在形态的信息.色谱分析具有很高的分离效率及分离速度,表现出对化学性质相近的化合物的分离能力.但是常用的色谱检测器如气相色谱的电子捕获检测器和液相色谱的紫外可见分光光度检测器对元素选择性差.利用原子光谱/质谱对元素的响应特征,不仅可以消除许多背景干扰(UV 检测器的溶剂吸收),而且可简化分离步骤(无需达到完全的分)以及不需要用高试剂做标准,最终提高分析的准确度.因此色谱与原子光谱的联用已成为发展的必然趋势.

图 2 总结了色谱与原子光谱联用的主要技术.该联用的接口设计及理论研究是需要解决的关键问题.另外,在联用时还应考虑以下几个方面:色谱峰的保留时间与接口的体积成正比,为使色谱峰增高,要求接口的体积尽量小,因此对检测器的灵敏度要求也较高.

本实验室由国家自然科学基金委重点项目,面上项目及科技部中药现代化项目的资助,进行了元素形态分析的研究,发展了若干 HPLC, CE 与原子光谱/质谱联用技术.

杨凡原等^[47]利用 HPLC 分离稀土混合物,减少了 ICP-AES 测定时的光谱干扰,提高了分析速度,该技术已用于商检系统稀土氧化物的分析.杨成隆等^[3]所建立的热喷雾(TSP), HPLC-ICP/AES 联用技术已成功用于海洋生物中 As 化学形态的分析.田晓丹等^[13-15]发展、研制的移动床氢化发生装置(MRBHG),巧妙地解决了 CE 与 ICP/MS 联用时的接口技术问

题. 该技术已成功地用于中药中 As 化学形态的分析测定, 得到令人满意的结果.

气相色谱(GC)-ICP-AES 联用一般是将毛细管柱的一端插入 ICP 管内, 并且预先加热至 400 的氦气流保持柱温. 尽管有关 GC-ICP-AES 联用 70 年代末就有报道, 但 ICP-AES 并没有广泛作为 GC 的检测器, 故相关的报道也只有十几篇, 相反由于微波等离子体(MIP)所需的功率低, 气流消耗量少, 而被广泛作为 GC 的检测器. Olson^[49]应用 GC 与常压和低压氦等离子体测定了 9 种汞的有机化合物; GC 与 TM010 谐振腔联用对检出挥发性的金属有机化合物也很成功. GC 与 MS 联用已有商品仪器, 并广泛用于有机分析中, 我实验室胡广林等^[50]发展建立用该联用技术进行元素形态分析, 获得很好的结果.

虽然以上几种分离技术(例如: HPLC, GC, SFC 等)与原子光谱联用并用于形态分析, 但它们或多或少存在以下几个问题: 分析时间长; 灵敏度不够; 样品类型受到限制; 一次分析只限于几个元素; 选择性不够. 毛细管电泳(CE)具有分离效率高, 分离速度快, 化学基体简单的优点, 虽然 CE 的发展主要用于生物和有机大分子, 但是它也具有有效的金属离子分离能力. CE 因此也被称为毛细管离子分析(利用紫外可见分光光度计或荧光光谱作为检测器). 其分离原理基于离子的电导率不同(如 Na^+ , K^+ 和 Cr^{3+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Fe^{2+} 与 Fe^{3+}). 某些离子其电性极其相近(如 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} 电导率分别为 $154, 156 \times 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ at 25), 而且化合价完全相同, 用 CE 分离要花很长时间甚至存在一定困难, 但 CE 与选择性的 ICP-AES/MS 联用时则可迎刃而解. 原来 CE 分离用非性检测器需要 5~30min, 这时只要 1min 甚至更短时间就能完成. 由于 CE 流速小于 1LL/min, 而 ICP 样品提升量大于 1LL/min, 其联用接口是该技术的关键所在. 迄今为止, 报道 CE 与 ICP-AES/MS 联用的文献极其有限. 通常采用两种方式: (1)同心雾化器; (2)直接插入雾化. 由于雾化时载气的抽提作用, 载流流速变快, 样品未完全分离就被检测, 导致分离效率变差; 而且接口死体积太大, 色谱峰展宽. 因此, 无法发挥 CE 高分离效率的优点. 我们所研制的 MRBHG 装置正好可以解决 CE 与 ICP/MS 联用的困难.

色谱与原子光谱联用技术为研究环境、药物、食品和生物样品中痕量元素的存在形式提供了一种有效的途径, 该联用技术已成功地用于汞、砷、铅、硒和锡的化学形态分析.

本实验室胡广林等^[51]在科技部中药现代化、攀登等项目支持下建立了多个联用系统技术, 用于中药中有毒金属元素蛋白化合物的表征, 并首次获得该蛋白化合物的准确分子量. 所涉及的联用技术包括: HPLC-ICP/MS, HPLC-ESI/MS, SEC-ESI/MS.

4 原子光谱/质谱联用技术的发展前景

原子光谱是进行痕量分析强有力的手段, 但尚没有一种原子光谱/质谱分析技术可胜任所

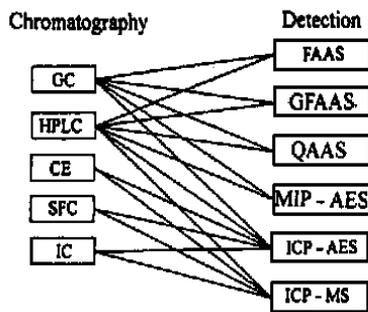


图 2 色谱与原子光谱/质谱联用的主要技术

Fig. 2 The main hyphenated techniques of chromatography and atomic spectrometry

GC: Gas chromatography; HPLC: High performance liquid chromatography; IC: ion chromatography; CE: capillary electrophoresis; SFC: Supercritical fluid chromatography

有的分析任务, 因此各种原子光谱分析法, 例如: ICP-AES、ICP-MS 和 GFAAS 等都还有一定的发展前景. 由于 ICP-MS 具有灵敏度高, 多元素同时测定和可进行同位素分析等优点, 在一定时期内将起主导作用. 因此, 各种与 ICP-MS 联用的技术和方法的发展也将成为近期内研究的重点.

在样品的引入技术方面, 常用的气动雾化器的雾化效率只有 1% ~ 5%, 超声雾化器的雾化效率也只有 20%, 难于满足超痕量分析的要求. 而且传统的雾化器要求样品量多, 用来分析微量样品有一定的困难. 因此, 发展雾化效率高, 样品消耗少, 操作简单的样品引入方式仍为原子光谱研究的热点之一. 另外, 电喷雾和瞬短脉冲辉光放电等有效的蒸发和离子化方法将为样品引入到原子光谱仪中增添新途径.

目前流动注射技术一般只限于实验室的研究, 在实际样品的分析和工农业生产工艺控制中使用很少. 可望通过流动注射的应用, 实现原子光谱分析仪器微型化和自动化; 从在线分析向现场分析转化; 实现在线样品消解等样品处理技术及机器人采样. 另外, 由于计算机技术的迅速普及和 FIA 发展的实际需要, 顺序注射分析(SIA)已成为 FIA 的新分支和发展前沿, 已有迹象表明 SIA 技术引入到样品的分离与富集, 将进一步提高 FIA 系统的可靠性, 使 FIA 分离与富集在与原子光谱检测技术联用上由研究跨入广泛实用阶段.

元素对人类生存环境和健康的影响越来越被科学家所重视, 与以往的元素形态分析主要集中在环境领域不同, 现在已逐渐扩展到元素化学形态对生命物质的活性和行为的重要影响. 但是在元素化学形态分析中面临着样品复杂和元素形态含量低等问题. 元素复杂形态分析离不开高灵敏的检测方法和高效的分离手段, 解决问题的关键是两者的联用. 但与单纯的分离或检测不同, 联用方法中分离方法除必要的分离条件优化外, 还必须考虑选择性检测器的特点, 而检测方法除自身的条件外, 也必须考虑前级分离器的特点, 及样品引入技术. 高效液相色谱、高压毛细管电泳与感应耦合高频等离子体光谱质谱的联用的领域中, 较有影响的是以电喷雾、辉光放电, 热喷雾, 电热蒸发作为接口技术的. 尽管联用技术和联用方法得到较大的发展, 仍有许多关键的技术和方法问题急需解决. 毛细管电泳光谱检出器的低灵敏度, 是限制毛细管电泳在元素复杂形态分析中的应用的障碍. 毛细管电泳的进样量太少, 以至即使 ICP/MS 相当灵敏, 仍不能检出到一些极微量的元素形态物种. 发展高效分离技术和高灵敏度质谱/光谱检测联用技术及相关分析方法正是实现元素复杂形态分析的重要途径之一.

致谢: 研究生林跃河、杭纬、颜小梅、林建明、苏永选、杨成隆、田肖丹、谷胜、陈宾等参与部分工作, 袁东星教授、弓振斌副教授参与早期工作, 赵丽老师协助编写本论文, 特表谢意.

参考文献:

- [1] Hirschfeld T, The Hyphenated Methods[J], Anal. Chem., 1980, 52: 297A.
- [2] Blackely C R, McAdams M J, Vestal M L, Crossed-beam Liquid Chromatography Mass Spectrometer Combination[J], J. Chromatogr., 1978, 158: 261.
- [3] Yang Chenglong, Zhuang Zhixia, Yang Pengyuna, Wang Xiaoru. Thermospray nebulizer as sample introduction technique for microwave plasma emission spectrometry[J]. Spectrochim. Acta., 1998, 53B: 1 427- 1 435.
- [4] Yuan D X, Yang P Y, Wang X R, Huang B L. On-line electrolytic dissolution of solid metal samples and determination of copper in aluminium alloys by flame atomic absorption spectrometry[J]. Anal.

Chim. Acta, 1991, 243: 65.

- [5] Yuan D X, Wang X R, Yang P Y, Huang B L. On-line electrolytic dissolution of alloys and multi-element determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1991, 251: 187.
- [6] 杭纬, 杨凡原, 杨成隆, 苏永选, 王小如, 黄本立. 瞬短脉冲辉光放电飞行时间质谱仪[J]. 质谱学报, 1995, 16: 9.
- [7] Hang Wei, Yang Pengyuan, Wang Xiaoru, Yang Chenglong, Su Yongxuan, Huang Benli. Microsecond pulsed glow discharge time-of-flight mass spectrometer[J]. Rapid communications in MS, 1994, 8: 590.
- [8] 苏永选, 杨凡原, 谢永明, 李福明, 谷胜, 王小如, 黄本立. 微秒级脉冲辉光放电中离子产生过程的飞行时间质谱研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37: 199- 203.
- [9] Wang X R, Barnes R M, A mathematical model for continuous hydride generation with inductively coupled plasma spectrometry analysis-hydride transfer[J]. Spectrochim. Acta, 1986, 41B: 967.
- [10] 王小如, Spectrochim. Acta B, 1989.
- [11] 王小如, Spectrochim. Acta B, 1989.
- [12] Tian Xiaodan, Zhuang Zhixia, Chen Bin, Wang Xiaoru. Movable reduction bed hydride generation system as an interface for As speciation analysis[J]. Analyst, 1998, 123: 899- 923.
- [13] Tian Xiaodan, Zhuang Zhixia, Chen Bin, Wang Xiaoru. Movable reduction bed hydride generation coupled with ICP/AES for the determination of some hydride forming elements[J]. Analyst, 1998, 123: 627- 632.
- [14] Tian X D, Zhuang Zhixia, Chen Bin, Wang Xiaoru. Determination of Arsenic speciation by capillary electrophoresis and ICP-MS using a movable reduction bed hydride generation system[J]. Atomic Spectroscopy, 1999, 20(4): 127- 134.
- [15] Wang Xiaoru, Chen Bin, Zhuang Zhixia. Cold vapor generation ICP/MS for the determination of metals in Chinese medicinal material[M]. CSI XXXI 1999, Aukara, Trukey, P135.
- [16] Nixon D E, Fassel V A, Kniseley R N. Inductively Coupled plasma optical emission analytical spectroscopy: tantalum filament vaporization of microliter sample[J]. Anal. Chem., 1974, 46: 210.
- [17] Carey J M, Caruso J A. Electrothermal vaporization for sample introduction in Plasmas source spectrometry[J]. Critical Reviews in Anal. Chem, 1992, 23: 397.
- [18] 胡斌, 江祖成, 曾云鹗. 电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱中的电热蒸发进样技术[J]. 痕量分析, 1993, 9: 28.
- [19] 黄敏, 江祖成, 曾云鹗. ICP-AES 的电热蒸发进样技术[J]. 光谱学与光谱分析, 1992, 12: 75.
- [20] Kantor T, Zarray Gy. Improved design and optimization of an electrothermal vaporization system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. MicroChem. J., 1995, 51: 266.
- [21] Wang Xiaoru, Zhuang Zhixia, Yang Chenglong, et al. Development of transient data acquisition system for hyphenated techniques coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Spectrochim Acta. B, 1996, 49: 1 525.
- [22] Yoza N, Aoyagi Y, Ohashi S. Flow injection system for atomic absorption spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1979, 111: 163.
- [23] Zagatto E A G, Krug F J, Bergamin F F H, et al. Merging zones in flow injection analysis. Part 2. Determination of Calcium, Magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1979, 104: 279.

- [24] Broekaert J A C, Leis. An injection method for the sequential determination of boron and several metals in wastewater samples by inductively coupled plasmas atomic emission spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1979, 109: 73.
- [25] Tyson J F. Flow injection atomic spectrometry[J]. Spectrochim. Acta Rev., 1991, 14: 169.
- [26] Fang Z L, Sun L J, Xu S K. The 1st decade of flow-injection analysis in China Anal[M]. Chim. Acta, 1992, 261: 557.
- [27] Fang Z L, Xu S K, Tao G H. Developments and trends in flow injection atomic absorption spectrometry[J]. J. Anal. At. Spectrom., 1996, 11: 1.
- [28] Christian G D, Ruzicka J. Flow injection analysis: a novel tool for plasma spectroscopy[J]. Spectrochim. Acta, 1987, 42B: 157.
- [29] Meleod C W. Flow injection techniques in inductively coupled plasma spectrometry[J]. J. Anal. At. Spectrom., 1987, 2: 549.
- [30] Wang X R, Barnes R M. Micro porous PTFE membrane GLS for FI Hg and ICP/AES[J]. J. Anal. At. Spectrom., 1988, 3: 1091.
- [31] Fang Z L. Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry[M]. England, Wiley: 1995.
- [32] Fang Z L, Flow Injection Separation and Preconcentration[M]. VCH, Germany: 1993.
- [33] Bruguera J L, Flow Injection Atomic Spectroscopy[M]. New York Maecel Dekker: 1989.
- [34] 袁东星, 王小如, 杨凡原, 黄本立. 海水中痕量锌的流动注射在线预富集和电感耦合等离子体原子荧光检测[J]. 分析化学, 1992, 20: 162.
- [35] 弓振斌, 王小如, 应海, 黄本立. 酸雨中痕量锌的流动注射在线富集及 HCL-ICP-AFS 测定[J]. 分析实验室, 1995, 14(1): 50.
- [36] Memon M A, Wang X R, Yang P Y, Huang B L. Flow injection sorbent extraction of metals with activated carbon and its application to flame atomic absorbance spectrometry[J]. Sci. Int., 1995, 7(1): 35.
- [37] 林建明, 庄峙厦, 杨凡原, 袁东星, 颜晓梅, 黄本立. FIA-ICP/AES 法分析茶叶浸取液中多元素的形态[J]. 分析测试学报, 1993, 14(1): 50.
- [38] Yang Chenglong, Zhuang Zhixia, Wang Xiaoru, Qin Shidong, Yang Pengyuan. Atomic Spectrometry, 1994: 136.
- [39] Zhuang Zhixia, Wang Xiaoru, Yang Pengyunan, Yang Chenglong, Huang Benli. FI on-line Co-APDC coprecipitation preconcentration and determination of Pb and cu in seawater with GF-AAS[J]. Canada J. of Appl. Spectr. 1994, 39: 4.
- [40] Zhuang Zhixia, Wang Xiaoru, Yang Pengyuan, Yang Chenlong, Huang Benli. On-line FI Co-APDC Co precipitation for preconcentration of trace amounts of metals in waters with simultaneous determination by ICP/AES[J]. J. Anal. Atom. Spectr. 1994, 9: 779.
- [41] Fang Z L, Xu S K, Dong L P, Li W Q. Determination of cadmium in biological materials by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on line sorption preconcentration[J]. Talanta, 1994, 41: 2 165.
- [42] Liu X Z, Fang Z L. Flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption[J]. Anal. Chim. Acta, 1995, 316: 329.
- [43] 王小如, Barnes R M. FI 溶剂萃取与 ICP-AES 联机的研究水样中微量铜的测定[J]. 分析化学, 1991, 10: 7.

- [44] Memon M A, Wang X R, Huang B L. Flow injection extraction with mixed solvents: Its application to Cu determination with flame atomic absorbance spectrometry[J]. *At. Spectrom.*, 1993, 14: 99.
- [45] Wang Xiaoru, Zhuang Zhixia, Yang Chenglong, et al. The application of flow injection IAEC cellulose meonbrane preconcentration and separation technique to atomic spectrometry [J]. *Spectrochim. Acta*, B. 1998, 18: 101.
- [46] Becknagel S, Bratter P, Tomiak A, et al. Determination of selenium in blood serum by atomic absorption spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 179: 351.
- [47] 杨芃原, 袁东星, 王小如, 黄本立, 等. 高效液相色谱-感耦等离子体发射光谱联用技术分析稀土氧化物的研究[J]. *分析实验室*, 1993, 12(3): 1.
- [48] Olson K B, Sketarew D S, Evans J C. Detection of organ mercury, Selenium and arsenic co mounds by a capillary column gas chromatography-microwave plasma detector system [J]. *Spectrochim. Acta*, 1985, 40B. 357.
- [49] 胡广林, 王小如. 4种形态汞正丁基衍生物的气相色谱-质谱分离与鉴定[J]. *分析测试学报*, 2000, 19(4): 16- 19.
- [50] Gu Sheng, Hu Guangling, Zhuang Zhixia, Yang Chaoyong, Wang Xiaoru. Analysis of mercury species in serum of rats administrated with cinnabar[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. (2001年已接收)
- [51] Lin Y H, Wang X R, Yuan D X, Yang P Y, Huang B L. Flow injection electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry[J]. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1992, 7: 287.

New Technique and Method of Hyphenation for Atomic Optical/Mass Spectrometry and its Applications in Modernization of Chinese Medician

WANG Xiao-ru, ZHUANG Zhi-xia, YANG Peng-yuan,
HU Guang-lin, SUN Da-hai, HUANG Ben-li
(Key Lab of Anal. Sci. of MOEC and Dept. of Chem.,
Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: New methodology and technology of hyphenated techniques in Atomic/Mass Spectrometry have been successfully applied to the element speciation analysis in difficulty samples and the modernization of Traditional Chinese Medicine. The study is mainly focused on the following subjects: Sample Introduction Technique; Flow Injection Coupled with Atomic/Mass spectrometry and Chromatography combined with Atomic/Mass Spectrometry. The development trend of this area in the near future is briefly introduced.

Key words: atomic optical/mass spectrometry; hyphenated technique; chinese medicine analysis