

文章编号: 0254-5357(1999)02-0101-10

乙醇增强氢化物发生电感耦合等离子体质谱法 测定砷锑铋硒和碲的研究

李冰, 吴列平, 尹明

王小如

(中国地质科学院岩矿测试所, 北京 100037)

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要: 用自行改造的一种简单的连续氢化物发生系统, 实现了与电感耦合等离子体质谱仪的联用。研究了该系统的分析性能, 并以乙醇为信号增强剂建立了在折衷条件下同时测定 As、Sb、Bi、Se 和 Te 的分析方法以及在预还原剂体系中同时测定 As、Sb、Bi 和在高 HCl 体系中单独测定 Se 的方法。方法的主要特点是: ① 将乙醇作为信号增强剂首次用于氢化物发生 ICP-MS 系统, 使 As、Sb、Se 和 Te 的灵敏度比溶液雾化法提高 4~17 倍。② 氢化物发生系统简单实用, 由于采用了带有多级撞击分离器的雾化室作为气液分离器, 有效地分离了氢化物发生过程中的气液相, 消除了 ICP-MS 中的 Cl⁻ 对 As、Se 的多原子离子干扰问题。③ 将内标法用于氢化物 ICP-MS, 采用氢化物元素 Ge 为内标, 显著地改善了分析精密度和准确度。在多元素同时分析的折衷条件下, As、Sb、Bi、Se 和 Te 的仪器检出限(3σ, ng/L)分别为 0.64, 0.06, 0.55, 0.85, 0.63; 方法检出限(3σ, ng/L)分别为 71, 10, 9, 6, 8。考察了该氢化物发生系统中的一些过渡元素的干扰情况, 分析元素的价态影响以及碘化钾、硫脲和抗坏血酸的抗干扰效果。方法经水系沉积物标准物质以及生物和植物标准物质分析验证, 分析结果除了 Te 外, 均与标准值基本吻合。

关键词: 氢化物发生法; 电感耦合等离子体质谱; 乙醇增强剂; 内标; 砷; 锑; 铋; 硒; 碲

中图分类号: O657.63; O612.5; O612.6; O652.6 **文献标识码:** A

迄今为止, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 是被公认的最强有力的元素分析技术, 它为周期表中的大多数元素的测定提供了卓越的检出限, 已被广泛用于不同领域各种类型样品的痕量分析。然而, 对于有些元素, 如 As、Se 等, ICP-MS 的检测能力却大为逊色。这主要是因为 As、Se 这样的元素具有较高的电离能(As 9.81 eV, Se 9.75 eV), 在氩等离子体中电离程度较低, 所以灵敏度较差。另外, As、Se 在 ICP-MS 中存在着一些严重的多原子离子干扰, 比如 ⁷⁵As 受 ⁴⁰Ar³⁵Cl 的干扰, ⁸⁰Ar₂、⁴⁰Ar³⁸Ar、⁴⁰Ar³⁵Cl 以及 ⁴⁰Ar³⁸Cl 对 Se 的几个主要同位素有干扰。因此, ICP-MS 直接测定痕量 As、Se 比较困难, 尤其是当有大量 Cl⁻ 存在时根本不可能测定。

为此, 人们研究了其他样品引入技术, 如氢化物

发生技术^[1~13], 电热蒸发或流动注射氢化物法^[14~16], 采用特殊的微孔膜气液分离器⁴, 或在氩等离子体中加入少量氮气^[17~19]、甲烷²⁰、乙烯²¹、三氟甲烷^[22]、乙醇^{23, 24} 等解决 As、Se 等元素的分析难题。

氢化物发生技术为能形成氢化物的 As、Se 等元素的测定提供了一种迄今为止一直是非常灵敏的方法。氢化物发生方式有连续法和间歇法两种, 但 ICP-MS 大多采用连续法。目前 ICP-MS 的商品连续氢化物发生系统其基本结构均基于 Thompson 等人^[25] 在 ICP-AES 上所做的工作。通常采用一个多道蠕动泵将样品和试剂连续泵入到某种类型的混合室中发生氢化反应, 然后将氢化物和主要气体产物在一个气液分离器中分离, 再用氩气将气态物载入到 ICP。一些改进的氢化物发生系统, 如直接

收稿日期: 1998-09-16; 修订日期: 1998-12-16

基金项目: 中国地质科学院科技项目资助。

作者简介: 李冰, 女, 副研究员, 近年从事等离子体质谱分析技术应用研究。王小如, 女, 教授(博士生导师)。

利用气动雾化器系统同时测定氢化物元素和非氢化物元素^[8], 新型气液分离器^[4, 26] 等也有报道。

本工作改造了一种简单的氢化物发生系统并研究了其分析性能和实际样品分析的可行性。该氢化物发生系统不需要常规的反应混合室和气液分离器, 仅对商品 ICP-MS 仪器的溶液雾化系统稍加改进即可。在日常工作中, 溶液雾化法和氢化物法之间的更换也很方便。

关于乙醇在 ICP-MS 中的特殊效应曾作过报道^[23, 24]。文献[23] 侧重研究了加入乙醇减少了 ArCl^+ 和 ArAr^+ 多原子离子对 As 和 Se 的干扰效应。笔者^[24] 曾报道过乙醇在 ICP-MS 中对 As、Se、Sb 等元素的显著增强效应, 并提出将乙醇作为增强剂可大大提高 As、Se 等元素的检测能力。本工作在原工作基础上继续对乙醇的增强效应进行了研究, 并将其用于氢化物发生系统。

内标法在溶液雾化 ICP-MS 中被广泛采用, 对于补偿仪器漂移和基体效应引起的信号变化非常有效, 但在氢化物发生技术中却未见有报道。本工作研究了用氢化物元素 Ge 作为内标, 对所分析元素性能的影响。

氢化物发生技术在原子吸收和原子荧光光谱中得到了广泛研究和应用, 被公认是比较成熟的技术, 但该技术与 ICP-AES 和 ICP-MS 联用同时测定多元素还会遇到一些麻烦。目前有关氢化物发生和 ICP-MS 联用的报道中, 对实际样品中 5 个以上多元素的同时分析并不多, 尤其是对地质样品。这主要是因为对大多数氢化物元素来说, 最佳氢化物发生条件不是对所有能生成氢化物的元素都适用, 而且有些元素受过渡重金属元素以及氢化物元素之间的化学干扰还比较严重^[25], 尽管加入某种掩蔽剂或预还原剂可以改善有些元素的干扰问题并使灵敏度提高, 但元素的价态对氢化物发生效率的影响也限制了在同一份溶液中同时测定所有氢化物元素^[11, 12]。本工作在有关文献的基础上, 研究了本系统中一些过渡元素对氢化物元素的干扰情况, 并实验了碘化钾、硫脲以及抗坏血酸对干扰的影响。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

实验所用 ICP-MS 仪器为美国 TJA 公司生产的 POEMS 等离子体质谱仪。仪器主要工作参数列于表 1。所用元素的同位素及可能的干扰见表 2。

表 1 HG-ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 The operation parameters for HG-ICP-MS

项目 item	参数 parameters	项目 item	参数 parameters
等离子体		质谱仪及测量条件	
RF 功率	1 350 W	采样锥(Ni)	1.2 mm
反射功率	< 5W	截取锥(Ni)	1.0 mm
等离子气(Ar)流速	15 L/min	分辨率	0.8 u
辅助气(Ar)流速	1.5 L/min	分析方式	脉冲计数
载气(Ar)流速	0.8 L/min	扫描次数	5
氢化物发生条件		测量点/峰	5
蠕动泵转速	100 r/min	扫描时间	2 s/u
样品提升量	1.8 mL/min	测定次数	3
还原剂提升量	1.8 mL/min	校准方式	外标法
还原剂浓度	5 g/L	内标元素	Ge

表 2 分析同位素及干扰信息

Talbe 2 Isotopes abundance and interferences

元素 El.	质荷比 (m/z)	相对丰度 abundance (%)	干扰信息 interferences
As	75	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
Bi	209	100	
Sb	121	57.25	
Sb	123	42.75	$^{123}\text{Te}(0.87)$
Se	77	7.50	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{36}\text{ArH}^+$
Se	78	23.61	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, $^{78}\text{Kr}(0.35)$
Se	82	8.84	$^{82}\text{Kr}(11.56)$
Te	125	6.99	
Te	126	18.71	$^{126}\text{Xe}(0.09)$
Te	128	31.79	$^{128}\text{Xe}(1.92)$
Te	130	34.49	$^{130}\text{Xe}(4.08)$, $^{130}\text{Ba}(0.10)$

氢化物发生系统采用 POEMS 仪器原有的溶液雾化系统的雾化室作为气液分离器, 该雾化室为多级撞击分离雾室结构。用一个经改进的同心雾化器取代原气动雾化器。引入 NaBH_4 的毛细管与原有的样品引入管通过一个 Y 型的三通管与一根混合线圈相接。 NaBH_4 与样品溶液分别被多道蠕动泵泵入, 经过混合线圈并由改进的雾化器引入雾室进行气液分离, 气态物由氩气载入到 ICP, 废液经蠕动泵排出。图 1 是该氢化物发生系统示意图。

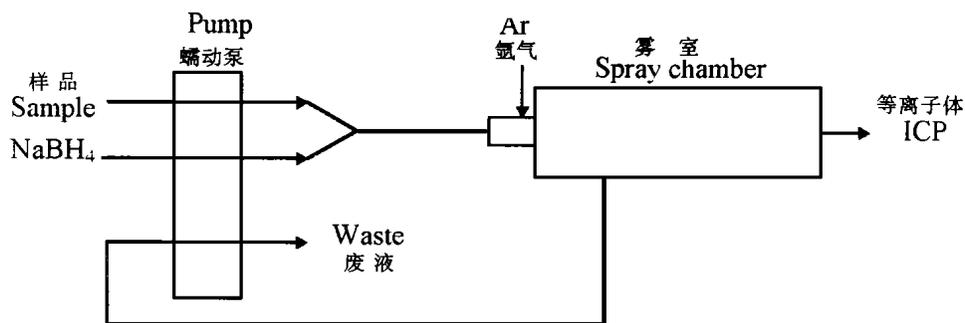


图1 氢化物发生系统示意图

Fig.1 Schematic diagram for HG-ICP-MS

1.2 试剂和标准

实验所用 HCl、HNO₃、HF 为高纯试剂, HClO₄ 为优级纯。乙醇为无水优级纯, KI、硫脲和抗坏血酸为分析纯。水为亚沸蒸馏水。NaBH₄ 为美国 SIGMA 公司试剂, 纯度 $w(\text{NaBH}_4)=98\%$ 。

还原剂: NaBH₄(5 g/L, 内含 0.5 g/L NaOH 和 $\rho=4\%$ 乙醇, 现用现配)。

预还原剂: 硫脲+抗坏血酸 (80+100) g/L, 现用现配。

标准溶液: 混合元素的标准溶液浓度分别为 0、10 $\mu\text{g/L}$, 用标准储备溶液稀释配制。含内标 Ge 50 $\mu\text{g/L}$, 酸度和预还原剂等介质严格与试样溶液匹配, 以保证各分析元素的价态一致。

1.3 样品制备

实验了用王水在水浴溶解和用 HNO₃-H₂O₂-HF-HClO₄ 在微波高压密闭消解两种方法。所用微波炉为意大利的 Milestone 实验室微波炉系统, HPV80 高压消解罐。

方法 1: 准确称取 0.25 g 地质样品于 25 mL 比色管中, 加入新配制的王水溶液 5 mL, 在水浴中加热溶解 2 h。将溶液冷却到室温, 取出试管用亚沸蒸馏水冲稀至刻度, 摇匀, 备用。分取制备溶液 2 mL 到 10 mL 比色管中, 加入 1 mL HCl, Ge 内标 500 ng, 预还原剂 5 mL, 然后用亚沸水定容, 室温下放置 1 h。该溶液用于同时测定 As、Sb、Bi。

方法 2: 准确称取 0.25 g 生物样品或地质样品于 HPV80 消解罐中, 加入 HNO₃ 4 mL, H₂O₂ 0.5 mL, HF 0.5 mL, HClO₄ 1 mL, 用紧盖工具拧紧盖。按以下程序重复消解 2~3 次: 10% 功率 10 min, 25% 功率 10 min, 40% 功率 10 min, 50% 功率 20 min。取出消解罐并使其充分冷却, 然后用开盖工

具打开盖, 将罐内溶液完全转入到聚四氟乙烯坩埚中, 在电炉上加热至刚冒白烟, 取下后再加入 1 mL HNO₃, 继续加热至刚冒白烟, 重复加 HNO₃ 2~3 次, 使有机物完全破坏, 最后加入 1 mL HNO₃, 用亚沸水冲入到 25 mL 比色管中备用。分取 5 mL 该制备液于 10 mL 比色管中, 加入 Ge 内标 500 ng, HCl 4 mL, 用亚沸水冲稀至刻度并在近沸水浴加热 30 min。此溶液用于测定 Se、Te。

2 结果与讨论

2.1 氢化物发生条件最佳化

2.1.1 NaBH₄ 浓度

实验了各分析元素在 NaBH₄ 质量浓度为 0.5~20 g/L 时信号响应的关系, 结果见图 2。实验观测到随着 NaBH₄ 浓度的增加, 所有分析元素的响应信号也一直呈增强趋势。须指出的是, 本工作所用的 NaBH₄ 中有些分析元素的空白值较高, 尤其是 As 的空白值相当高。所以尽管在 10~20 g/L 的 NaBH₄ 时, 减去相应空白值的净响应仍然是增强趋势(图 2-a), 但从信背比数据看(图 2-b), NaBH₄ 浓度在 1~5 g/L 内变化并不太明显。为了尽量减少试剂空白的影响, 选择 $\rho=2$ g/L 的 NaBH₄ 浓度。

2.1.2 HCl 浓度的影响

不同浓度的 HCl 对分析元素的影响示于图 3。图 3-a 表明, Se 和 Ge 在酸浓度为 3~5 mol/L 时, 强度变化趋于平缓, 确定用 4 mol/L 的 HCl。图 3-b 中, 不同元素随酸浓度的变化差别较大, Bi 在低酸度时其强度最大, 随着酸度的增加, 强度迅速下降; Sb 在所实验的酸度范围内, 强度无明显变化; As 和 Ge 在 1 mol/L 时获得最佳响应。选择 1 mol/L HCl 为 As、Sb、Bi 的折衷条件。

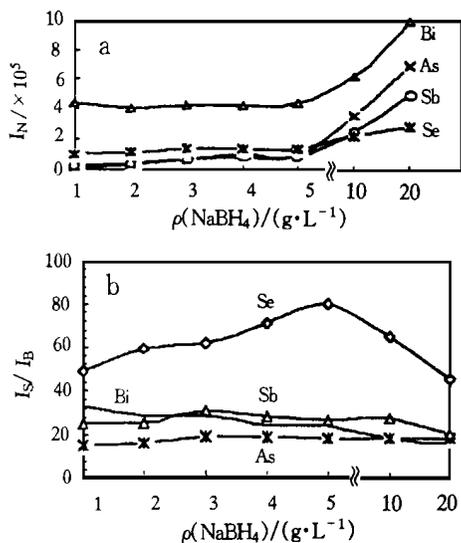


图 2 NaBH₄ 浓度对氢化物元素响应的影响
Fig. 2 Effect of concentration of NaBH₄ on the signals of hydride-forming elements

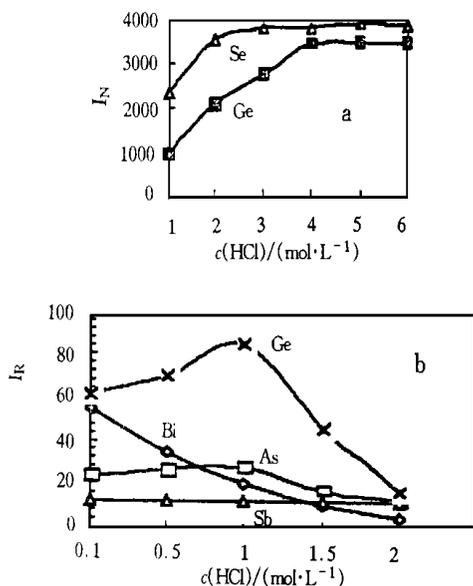


图 3 HCl 浓度对分析元素响应的影响
Fig. 3 Effect of concentration of HCl on the signals of hydride-forming elements

2.1.3 载气流速对分析元素响应的影响

载气流速对分析信号强度的影响很关键, 试验了载气流速从 0.65 ~ 0.95 L/min 对分析元素响应的影响, 结果见图 4。从图中看出, 所有分析元素在 0.8 L/min 载气流速时都具有最佳响应。与常规溶液气动雾化法相比, 氢化物法的载气流速要高一些。

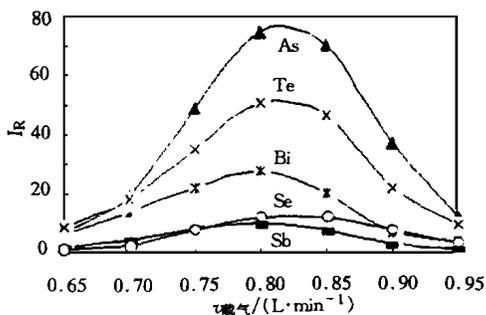


图 4 载气流速对分析元素响应的影响
Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate on the relative signals of hydride-forming elements

2.2 乙醇增强效应及最佳浓度

笔者曾报道过乙醇在常规溶液气动雾化法 ICP-MS 中对 As、Se 以及 Sb 等元素的增强效应, 并探讨了将其作为 As、Se 以及 Sb 等元素的增强剂的可能性^[24]。当时曾认为这种增强效应可能与雾化效率提高有关。在本研究工作的开始阶段, 曾尝试过利用乙醇为增强剂, 采用气动雾化法和氢化物法结合同时测定溶液中的氢化物元素和非氢化物元素。结果表明, 乙醇在有氢化物发生时其增强效应比单纯用气动雾化法时更大。但由于这种双重样品引入方式同时引入了大量的还原剂而易造成接口锥的堵塞, 而且存在着严重的质谱干扰问题, 本工作又仅采用纯氢化物法方案并重试了乙醇的影响。结果是乙醇对 As、Se、Sb、Te、Hg 具有明显增强效应, 而对 Bi、Ge、Sn 不明显。被增强元素的电离能在 9 ~ 11 eV, 其增强程度大约在 200% ~ 600%。这与在气动雾化法 ICP-MS 中的规律相似。在气动雾化法 ICP-MS 中, φ=2% 的乙醇具有最佳增强作用。在氢化物法 ICP-MS 中, 由于采用了双毛细管引入溶液而且提升量一样, 所以乙醇的最佳体积分数在 3% ~ 4%。试验了将乙醇分别加在样品和还原剂中的效果, 结果表明增强效果一样, 为方便起见, 将乙醇加在 NaBH₄ 溶液中。试验还观测到, 加入 4% 乙醇使所有氢化物元素的最佳载气流速都略有降低趋势。

从目前初步研究结果看, 在进行 ICP-MS 测定中加入少量的乙醇(通常为 2% ~ 5%)对一些较高电离能的元素具有显著增强效应, 这一现象和以前在电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)中所报道的乙醇(通常为百分之几十)对分析元素普遍具有的增敏作用似乎不同。无雾化过程的氢化物发

生法中观测到的增强现象也难以解释乙醇使雾化效率提高的说法。Allain 等人认为^[27], 含碳有机物(如甘油和葡萄糖等)在 ICP-MS 中对某些元素的增强效应是由于有机物中碳的存在使等离子体中离子的生成过程发生了变化。

为了更好地理解和利用乙醇的增强效应, 本工作在 ICP-AES 仪器上进行了同样的实验。将同样浓度的含氢化物元素溶液分成两份, 一份不加乙醇, 另一份加入 2% 乙醇, 在 ICP-AES 仪器上测定其强度并进行比较。实验结果表明, 乙醇在等离子体发射光谱中对 As、Se、Sb、Te、Bi 有着与 ICP-MS 中类似的影响, 即对 As、Se、Sb、Te 具有增强作用, 但其增强程度普遍比在 ICP-MS 中低(见表 3)。值得注意的是, 这几个元素的分析线都是原子线, 如用 ICP-MS 中提出的由于含碳化合物引入等离子体引起的离子生成过程的变化说法似乎难以圆满解释, 而乙醇可能使溶液的雾化效率提高一说看来也难以说明并非所有元素普遍被增强这一事实, 况且乙醇在无雾化过程的氢化物法中也具有同样的增强作用。但有一点共同的特点就是这些被增强元素的电离能的确都比较高, 介于 9~11 eV。有关 ICP-AES 中乙醇的增敏效应研究表明, 乙醇的存在会引起溶液雾化和气溶胶传递过程的变化, 乙醇引入 ICP 会引起激发温度和电子密度发生变化, 由此会影响到原子化、激发、电离过程。乙醇在等离子体中对 As、Se、Sb、Te、Hg 等元素的特殊增强效应可能是多方面的, 其机理还需进一步深入研究。

表 3 乙醇在气动雾化法 ICP-AES 中对分析元素净强度的影响

Table 3 Effect of ethanol on net signals of hydride-forming elements in PN-ICP-AES

元素 El	λ/nm	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$I_{\text{净}}$ (任意单位)		I_E/I_P ^①
			纯溶液	加 2% 乙醇	
As	1 936I	10	47 644	72 529	1.52
Sb	2 068I	100	22 796	26 996	1.18
Bi	2 230I	10	810	837	1.03
Se	1 960I	100	312 877	482 292	1.54
Te	2 385I	10	4 845	6 106	1.26

① I_E 为加入乙醇的强度, I_P 为纯溶液的强度。 I_E : intensity with ethanol, I_P : intensity without ethanol.

2.3 干扰研究

2.3.1 多原子离子干扰

首先考察了本系统中氯离子可能存在的多原子离子干扰问题。NaBH₄ 无论在 HNO₃ 或 HCl 空白溶液中其计数都显著高于仪器背景计数, As 的空白计数最高。为了判断空白计数的来源, 采取几种不同的方法测定其计数, 结果列于表 4。表 4 的数据中, Ar+1.0 mol/L HCl(B)和 Ar+H₂O(A)的计数比较接近, 说明随氦载气进入雾室的 HCl 蒸气基本被分离, 进入 ICP 的残余酸量引起的多原子离子干扰可忽略不计。As 和 Se 在 Ar+H₂O 中所观测到的计数高于仪器预期背景值, 这可能是接口锥上的污染所致, 引入 NaBH₄ 后测到的计数显然是试剂中的杂质所致。

表 4 引入不同介质^①测定的空白计数率

Table 4 Typical background levels(cps) for selected masses under different sample solution medium

元素 El	m/z	A	B	C	D
As	75	267	310	109 500	1 073 000
Bi	209	17	16	8 510	986 100
Sb	121	13	10	1 823	297 000
Sb	123	65	67	1 432	222 900
Se	77	89	99	499	131 800
Se	78	493	548	1 772	422 900
Se	82	105	128	610	167 000
Te	125	54	54	312	55 880
Te	126	26	23	759	149 500
Te	128	58	56	1 313	255 700
Te	130	95	94	1 533	274 300

① 表中 A 为 Ar+H₂O, 两根毛细管全插在去离子蒸馏水中检测; B 为 Ar+HCl, 两根毛细管全插在 1 mol/L HCl 溶液中检测; C 为 Ar+HCl+NaBH₄, 两根毛细管分别插在 1 mol/L HCl 和 5 g/L NaBH₄ 溶液中检测; D 为 Ar+HCl+NaBH₄, 两根毛细管分别插在含 10 $\mu\text{g/L}$ 分析元素 1 mol/L HCl 和 5 g/L NaBH₄ 溶液中检测。

2.3.2 过渡元素对氢化物元素的化学干扰

有关氢化物与 ICP-MS 联用的研究工作中都不同程度地涉及到一些化学干扰问题以及价态对氢化物发生效率的影响^[10~13]。Thompson 及其同事们^[28]曾总结了在 HG-ICP-AES 中 20 种元素对 As、Bi、Sb、Se 及 Te 的干扰作用, 并得出结论: 在测定 As 和 Sb 时, 干扰可忽略不计, 但对于 Bi、Se 和

Te, 则必须将被测物与干扰元素分离。分析元素的价态对氢化物发生效率的影响很大, As、Sb、Bi 在三价时氢化发生效率最大, Se 和 Te 在四价时效率最大。所以在氢化物发生法中一般都采用预还原的办法将这些元素还原到合适的价态。本工作在有关氢化物法文献的基础上, 考察了一些过渡金属元素对氢化物元素的干扰影响, 并实验了 KI、硫脲以及抗坏血酸对干扰的影响, 结果见表 5 和表 6。表 5 说明加入硫脲和抗坏血酸后 As、Sb、Bi 由 5 价被还原为 3 价, 灵敏度提高; Se 和 Te 在强还原剂中被还原为零价, 灵敏度下降到几乎与背景差不多的水平。表 6 说明 KI 加入到 NaBH₄ 中然后再与试样溶液混合可以避免 Se 被还原为零价, 同时使有些过渡元素的干扰减轻, 但 Cu、Zn、Fe 对 Se 的干扰仍然十分严重; 加入硫脲和抗坏血酸混合液后, As、Sb、Bi 的回收显著改善; 在高浓度 HCl 介质中可以消除对 Se 的干扰。由此可见, 要想在同一份溶液中有效测定所有元素很困难。如果样品中 Cu 等干扰元素浓度较低时, 采取在还原剂中加入 KI 的方法应该是可行的, 但 KI 同时会对仪器系统造成严重污染。所以, 本方法选择在硫脲和抗坏血酸介质中测定 As、Sb、Bi; 在 4 mol/L HCl 介质中测定 Se 和 Te。

2.4 内标对精密度的影响

内标法在 ICP-MS 中被广泛用于补偿基体效应以及信号漂移, 但在氢化物法 ICP-MS 中未见有报道。本工作选择能形成氢化物的 Ge 为内标元素, 试验了内标对分析结果的影响。结果见表 7。从比较结果看, 内标不仅显著改善了精密度, 而且也提高了准确度。

表 5 硫脲和抗坏血酸对分析元素响应的影响^①

Table 5 Effect of thiourea and ascorbic acid on signals of 1 μg/L analyte

元素 EL	计数/ cps		
	纯溶液	加硫脲	加硫脲与抗坏血酸
	analyte only	with thiourea	with thiourea and ascorbic acid
As	14 630	18 725	46 585
Sb	11 215	26 800	74 150
Bi	19 440	10 625	38 145
Se	4 100	1 053	184
Te	1 860	550	160

① 各氢化物元素加入浓度为 1 μg/L, 硫脲及抗坏血酸质量浓度分别为 40 g/L 及 50 g/L。

表 6 过渡金属元素^①对氢化物元素的干扰及消除

Table 6 Recoveries of 5 μg/L of five analytes in the different sample mediums in the presence of interference elements

分析元素 analyte element	方式 ^② way	回收率 recovery/ %						
		Cu	Zn	Ni	Co	Cr	V	Fe
As	A	71	82	95	68	82	86	97
	B	86	102	97	99	98	101	63
	C	89	110	85	69	105	73	103
Bi	A	2	26	36	27	35	32	41
	B	103	85	83	70	69	77	34
	C	100	79	98	98	89	94	82
Sb	A	48	62	79	58	70	68	88
	B	92	98	104	88	90	135	54
	C	86	105	101	83	102	91	99
Se	A	0	0	21	4	20	5	7
	B	0	45	63	81	85	82	23
	C	83	105	93	98	97	104	98
Te	A	9	80	102	96	112	96	65

① 加入 Cu、Zn、Ni、Co、Cr、V 均为 5 mg/L, Fe 加入 50 mg/L。

② A 为 5 μg/L 分析元素+干扰元素; B 为 5 μg/L 分析元素+干扰元素+5 g/L KI(KI 加入到 NaBH₄ 溶液中); C 为 5 μg/L 分析元素+干扰元素+40 g/L 硫脲+50 g/L 抗坏血酸, Se 是在 4 mol/L HCl 介质中测定, 没加预还原剂。

表 7 加与不加内标元素其精密度和准确度的比较^①

Table 7 Comparison of precision and accuracy with and without internal standard by HG-ICP-MS

元素 EL	无内标 (n=10) without internal standard		Ge 内标 (n=10) with internal standard	
	$\bar{x}/$ (μg·L ⁻¹)	RSD/ %	$\bar{x}/$ (μg·L ⁻¹)	RSD/ %
As	8.87	7.75	9.93	1.21
Bi	8.95	6.04	10.08	1.60
Sb	8.89	7.18	9.80	2.16
Se	9.26	5.85	9.87	2.44
Te	8.89	8.47	9.97	2.26

① 待测元素的试验浓度均为 10 μg/L。

2.5 方法灵敏度与检出限

按照上述确定的折衷条件测试了方法的检出限

和灵敏度。由于 NaBH₄ 试剂空白太高, 严重限制了方法的检出限, 尤其是 As。目前一些 HG-ICP-MS 文献^{4, 8, 14} 都强调过还原剂纯度对检出限限制的问题, 并开展提纯还原剂的实验工作。作者也试

验过用共沉淀法和重结晶法提纯还原剂, 但效果均不理想。为了反映仪器的真正检测能力, 作者模拟无还原剂杂质存在时的仪器背景计数, 估算了仪器检出限, 所有数据都列于表 8 中。

表 8 灵敏度与检出限比较
Table 8 Comparison of sensitivity and detection limits

元素 El	质荷比 <i>m/z</i>	$L_D(3\sigma, \text{ng/L})^{①}$					灵敏度 sensitivity($\text{cps/ng} \cdot \text{g}^{-1}$)		
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	PN	HG-ICP-MS	
		PN	PN	HG-ICP-MS	HG-ICP-MS	AFS ^[29]		无乙醇 without ethanol	4%乙醇 with 4% ethanol
As	75	170	5 500	71	0.64	33	2 051	17 800	126 720
Sb	121	6.2	200	10	0.06	30	3 407	23 060	101 200
Bi	209	19	320	9.4	0.55	68	4 508	14 140	28 650
Se	77	598	7 700	6.5	1.9	70	172	1 420	18 680
Se	78	1234	2 200	6.3	0.85		307	4 600	57 700
Se	82	494	3 2000	6.4	0.81		153	1 406	23 350
Te	128	64	80	7.6	0.63	51	1041	3 661	37 600
Te	130	84	90	9.6	0.91		1 091	3 651	39 730

① (a) 溶液气动雾化法, 0.8 mol/L HNO₃ 介质; (b) 溶液气动雾化法, 1.2 mol/L HCl 介质; (c) 氢化物法方法的 L_D , 1.2 mol/L HCl 介质; (d) 氢化物法仪器的 L_D , 1.2 mol/L HCl 介质; (e) 氢化物发生-原子荧光光谱法。

3 样品分析

用王水溶样法测定了水系沉积物标准物质中的 As、Sb、Bi、Se 和 Te 等元素, 并比较了加和不加预还原剂的分析结果。用微波炉密闭溶样法分析了水系

沉积物以及猪肝、对虾粉标准物质中的 Se, 分析结果列于表 9 和表 10。除 Te 结果不好外, 其他元素的测定值在加预还原剂的条件下基本都在标准值的范围之内(GBW 07302 的 Bi 偏高, 原因尚未查出)。

表 9 HG-ICP-MS 的分析结果对照
Table 9 Analytical results of As, Sb, Bi, Se and Te in geological SRMs by HG-ICP-MS

元素 El	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$							
	GBW 07301		GBW 07302		GBW 07303		GBW 07309	
	测定值 ^① found	标准值 ^② certified	测定值 found	标准值 certified	测定值 found	标准值 certified	测定值 found	标准值 certified
As	A 2.25 ± 0.06	1.96 ± 0.4	6.66 ± 0.28	6.2 ± 0.9	15.3 ± 0.35	17.6 ± 3.0	7.5 ± 0.48	8.4 ± 1.4
	B 2.08 ± 0.24		6.27 ± 0.10		15.7 ± 0.46		8.14 ± 0.06	
Bi	A 0.65 ± 0.02	0.66 ± 0.11	2.12 ± 0.06	1.64 ± 0.17	0.84 ± 0.05	0.79 ± 0.14	0.47 ± 0.08	0.42 ± 0.06
	B 0.76 ± 0.08		2.35 ± 0.12		1.18 ± 0.27		0.71 ± 0.01	
Sb	A 0.29 ± 0.1	0.22 ± 0.10	0.49 ± 0.02	0.46 ± 0.17	4.5 ± 0.1	5.4 ± 0.8	0.66 ± 0.05	0.81 ± 0.23
	B 0.25 ± 0.06		0.36 ± 0.05		4.98 ± 1.12		0.80 ± 0.27	
Se	A nd	(0.11)	nd	(0.21)	nd	1.06 ± 0.20	nd	0.16 ± 0.06
	B 0.10 ± 0.08		0.20 ± 0.07		0.97 ± 0.07		0.15 ± 0.03	
Te	A nd	—	nd	(0.031)	nd	(0.15)	nd	(0.04)
	B 0.03		0.02		0.05		0.03	

① A 加预还原剂, $n = 3$; B 不加预还原剂, $n = 3$; nd—未检测。A—with pre-reductant; B—without pre-reductant; nd—not determined. ② 括弧中数值为参考值。() information value only.

表 10 Se 的 HG-ICP-MS 分析结果对照($n=3$)Table 10 Analytical results of Se in geological and biological SRMs by HG-ICP-MS $\rho_{\text{Se}}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$

样品 sample No.	测定值(^{77}Se)found	测定值(^{78}Se)found	测定值(^{82}Se)found	标准值 ^① certified
水系沉积物-GBW 07301	0.081±0.001	0.088±0.001	0.09±0.003	(0.11)
水系沉积物-GBW 07302	0.15±0.001	0.17±0.002	0.17±0.002	(0.21)
水系沉积物-GBW 07303	0.996±0.047	1.02±0.02	1.04±0.06	1.06±0.20
灌木枝叶-GBW 07603	0.13±0.01	0.14±0.006	0.14±0.009	0.12±0.02
对虾粉-GBW08572(prawn)	1.52±0.04	1.50±0.015	1.51±0.016	1.52±0.02
猪肝粉-GBW08551(pig liver)	0.94±0.05	1.00±0.011	1.02±0.018	0.94±0.03

① 括弧中数值为参考值, () information value only.

4 结论

① 自行改造的氢化物发生系统成功地实现了与 POEMS ICP-MS 仪器的联用, 该系统对等离子体稳定, 氢化物发生反应快速平稳, 装置简单实用。

② 本工作将乙醇作为增强剂首次用于 HG-ICP-MS 中, 使 As、Se、Te 和 Sb 的灵敏度提高 4~17 倍。仪器检出限可低至 0.06~2.7 ng/L。方法检出限比常规气动溶液雾化法 ICP-MS 普遍低一个多数量级, 比国内最新发表的 AFS 法的检出限低 1~2 个数量级²⁹。

③ 将 Ge 内标用于 HG-ICP-MS 中显著改善了分析结果的精密度和准确度。

④ 建立了用 HG-ICP-MS 法同时测定地质样品中 As、Sb、Bi 以及单独测定地质、生物和植物样品中 Se 的方法, 该方法操作简单、快速, 结果可靠。分析了水系沉积物国家标准物质, 考察了方法的准确性, 分析结果除 Te 外, 均与标准值吻合。Te 的分析无论是灵敏度还是精密度都还不能满足实际样品中痕量浓度的要求, 有待于进一步改进。

致谢: 作者对中国地质科学院、美国热电佳尔-阿许公司以及厦门大学国家教育部材料和生命过程分析科学开放实验室的经费资助表示衷心感谢。

5 参考文献

- 1 Date A R, Gray A L. Progress in Plasma Source Mass Spectrometry[J]. *Spectrochim Acta*, part B. 1983, 38(1-2): 29.
- 2 Powell M T, Boomer D W, McVicar R J. Introduction of Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Anal Chem*. 1986, 58(13): 2864.
- 3 Dean J R, Parry H G M, Massey R C, et al. Continuous and

Flow Injection Hydride Generation Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *ICP Inform Newsllett*. 1990, 15(10): 569.

- 4 Branch S, Corns W T, Ebdon L, et al. The Determination of Arsenic by Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using a Tubular Gas Liquid Separator[J]. *J Anal At Spectrom*. 1991, 6(2): 155.
- 5 Janghorbani M, Ting B T G. Comparison of Pneumatic Nebulization and Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Isotopic Analysis of Selenium[J]. *Anal Chem*. 1989, 61(7): 701.
- 6 Ting B T G, Mooers C S, Janghorbani M. Isotopic Determination of Selenium in Biological Materials with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Analyst*. 1989, 114(6-8): 667.
- 7 Buckley W T, Budac J J, Godfrey D V, et al. Determination of Selenium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Utilizing a New Hydride Generation Sample Introduction System[J]. *Anal Chem*. 1992, 64(7): 724.
- 8 Heitkemper D T, Caruso J A. Continuous Hydride Generation for Simultaneous Multielement Detection with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Appl Spectrosc*. 1990, 44(2): 228.
- 9 Tao H, Lam J W H, Melaren J W. Determination of Selenium in Marine Certified Reference Materials by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*. 1993, 8(8): 1067.
- 10 Bowman J, Fairmen B, Catterick T. Development of a Multi-element Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Procedure for the Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony, and Selenium in Waters[J]. *J Anal At Spectrom*. 1997, 12(3): 313.
- 11 Santosa S J, Mokudai H, Tanaka S. Automated Continuous-Flow Hydride Generation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection for the Determina-

- tion of Trace Amounts of Selenium (IV), and Total Antimony, Arsenic and Germanium in Sea-Water [J]. *J Anal At Spectrom.* 1997, 12(4): 409.
- 12 Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Part I. Mutual Hydride Interference [J]. *J Anal At Spectrom.* 1997, 12(1): 97.
- 13 Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Part II. Methodology and Results [J]. *J Anal At Spectrom.* 1997, 12(1): 103.
- 14 Sturgeon R E, Gregoire D C. Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection of As, Sb, Se, Bi and Sn Following Preconcentration by *in situ* Collection of Their Hydrides [J]. *Spectrochim Acta.* 1994, 49B(12-14): 1335.
- 15 Ebdon L, Fisher A S, Worsfold P J. Determination of Arsenic, Chromium, Selenium and Vanadium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using On-line Elimination of Interference and Preconcentration by Flow Injection [J]. *J Anal At Spectrom.* 1994, 9(5): 611.
- 16 Fairman B, Cuttenick T. Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Aqueous Matrices by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom.* 1997, 12(8): 863.
- 17 Evans E H, Ebdon L. Simple Approach to Reducing Polyatomic Ion Interferences on Arsenic and Selenium in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom.* 1989, 4(3): 299.
- 18 Evans E H, Ebdon L. Effect of Organic Solvents and Molecular Gases on Polyatomic Ion Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom.* 1990, 5(5): 425.
- 19 Beauchemin D, Craig T M. Investigation on Mixed-Gas Plasma Produced by Adding Nitrogen to the Plasma Gas in ICP-MS [J]. *Spectrochim Acta.* 1991, 46B(5): 603.
- 20 Hill S J, Ford M J, Ebdon L. Investigations Into the Application of Methane Addition to the Nebulizer Gas in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Removal of Polyatomic Interferences [J]. *J Anal At Spectrom.* 1992, 7(8): 1157.
- 21 Ebdon L, Ford M J, Hutton R C, et al. Evaluation of Ethene Addition to the Nebulizer Gas in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Removal of Matrix, Solvent, and Support-Gas-Derived Polyatomic Ion Interferences [J]. *Appl Spectrosc.* 1994, 48(4): 507.
- 22 Plotzner I, Sala J V, Mousty F. Signal Enhancement and Reduction of Interferences in ICP-MS with an Argon-Trifluoromethane Mixed Aerosol Carrier Gas [J]. *J Anal At Spectrom.* 1994, 9(6): 719.
- 23 Goossens J, Vanhaecke F, Moens L, et al. Elimination of Interferences in the Determination of Arsenic and Selenium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Anal Chem Acta.* 1993, 280(1): 137.
- 24 李冰, 尹明. 乙醇在电感耦合等离子体质谱中的增强效应研究 [J]. *光谱学与光谱分析.* 1995, 15(5): 35.
- 25 Thompson M, Pahlavanpour B, Walton S J, et al. Simultaneous Determination of Trace Concentration of As, Sb, Bi, Se and Te in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous Hydride into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry. Part I. Preliminary Studies [J]. *Analyst.* 1978, 103(3): 568.
- 26 Wang X, Viczian M, Laszity A, et al. Lead Hydride Generation for Isotope Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom.* 1988, 3(6): 821.
- 27 Allain P, Jaunault L, Mauras Y, et al. Signal Enhancement of Elements Due to the Presence of Carbon-containing Compounds in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. *Anal Chem.* 1991, 63(14): 1497.
- 28 Thompson M, Pahlavanpour B, Walton S J, et al. Simultaneous Determination of Trace Concentration of As, Sb, Bi, Se and Te in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous Hydride into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry. Part II. Interference Studies [J]. *Analyst.* 1978, 103(4): 705.
- 29 张锦茂, 张勤, 宁建统, 等. 氩氢火焰低温自动点燃装置用于氢化物发生-原子荧光光谱分析中的研究 [J]. *岩矿测试.* 1998, 17(1): 22.

Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Ethanol as a Signal Enhancer

LI Bing, WU Lie-ping, YIN Ming

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

WANG Xiao-ru

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A continuous flow hydride generation system combined with inductively coupled plasma mass spectrometer (HG-ICP-MS) for the determination of As, Sb, Bi, Se and Te has been developed. A simple modified Meinhard nebulizer-barrel baffle glass spray chamber system was used as gas-liquid phase separator. This modification effectively eliminates the polyatomic interferences from chloride vapour on As and Se. The sensitivity of analytes can be significantly enhanced by adding ethanol to the tetrahydroborate reductant. The use of Ge as an internal standard improved the precision and accuracy. The detection limits of the method for As, Sb, Bi, Se and Te were 71, 10, 9, 6, 8 ng/L (3 times the standard deviation of the blank) respectively. The precisions for ten replicate determinations were 1.2% ~ 2.4% RSD for the analytes at the 10 μ g/L level. Two determination methods with and without prereduction step, were compared. Thiourea and ascorbic acid were used as pre-reductants for As and Sb. The validity of the method was examined by analyzing several geological and biological reference materials. Results for most analytes were in good agreement with certified values.

Key words: hydride generation; inductively coupled plasma mass spectrometry; ethanol enhancer; internal standard; arsenic; antimony; bismuth; selenium; tellurium