

## 氢化物发生 ICP-MS 连用技术的研究与应用

郑永章 伍 星 刘湘生

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

**摘要** 研究了氢化物发生与 ICP-MS 连用技术。采用氢化物发生与 ICP-MS 连用测定 As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te，与 ICP-MS 直接测定相比，测定灵敏度提高 1~2 个数量级，检出限降低 1~2 个数量级。分析砷含量为 0.3  $\mu\text{g/g}$  的标准样品，分析结果的相对标准偏差为 4.2%。

**关键词** 氢化物 ICP-MS 连用技术

氢化物发生法是一种微量元素的分离富集方法，该方法是利用一些元素能在溶液中被还原成气态氢化物的性质，实现微量元素与大量基体元素分离。目前，能在液相中还原产生气态氢化物的元素主要有 As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te 等 8 种元素。该方法的优点是仪器简单、分离效果好、富集倍数高，已广泛用于原子吸收测定和原子荧光测定。ICP-MS 具有检出限低、谱干扰简单、能同时完成多元素同时测定的优点，广泛用于环境、生物、高纯物质中微量成分的分析<sup>1~4</sup>。ICP-MS 测定溶液的基体浓度通常要低于 1mg/mL，实际样品的测定下限比仪器的检出限要高 2~3 个数量级，仪器的性能得不到充分发挥。将氢化物发生技术与 ICP-MS 结合起来，能够将大量基体成分预先分离，实现无基体测定，既能消除基体元素的谱干扰，又能充分发挥 ICP-MS 检出限低的优势。目前，尚未见到氢化物发生法与 ICP-MS 连用技术的报道。

本工作采用流动注射式氢化物发生装置与 ICP-MS 联机，研究解决了氢化物发生装置与 ICP-MS 的联机问题，考察了氢化物发生 ICP-MS 的测定灵敏度和检出限。实验结果表明，采用氢化物发生 ICP-MS 法测定，灵敏度大幅度提高，检出限明显降低，用于实际样品分析获得满意的结果。

## 1 实验

### 1.1 仪器

Perkin-Elmer Sciex Elan 5000 型 ICP-MS 仪器，按常规方法优化仪器工作条件，其结果如表 1 所示。

表 1 仪器工作状态和操作参数

电感耦合等离子体源	接口
正向功率: 1.0kW	采样位置: 15mm (取样锥孔至负载线圈的距离)
石英炬管: 半可拆式炬管 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬管)	采样锥 (Ni) 孔径: 1.14mm
雾化室: 碳纤维雾化室	分离锥 (Ni) 孔径: 0.89mm
雾化器: 交叉气动雾化器 (带红宝石喷嘴)	动态压力: 约 140Pa
冷却气流量: 12L/min (15L/min 点炬)	测量参数
辅助气流量: 0.8L/min	分辨率 (10% 峰高):
雾化气流量: 0.96L/min	扫描方式: 元素
样品提升量: 1.0mL/min $0.8 \pm 0.1 \text{amu}$	测量方式: 跳峰
质谱仪	测量时间: 0.3s
真空仓动态压力: $1 \sim 3 \times 10^{-5} \text{Pa}$	测量点/峰: 3
ETP 电位: -2850VDC	重复次数: 3
离子透镜设置: B 46 E <sub>1</sub> 17 P 48 S <sub>2</sub> 47	

LH-110 型氢化物发生装置 (北京有色金属研究总院生产)，仪器流路配置及进样条件 (见图 1)。

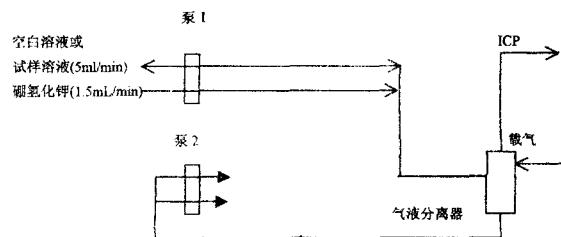


图 1 连续进样的流路

### 1.2 试剂

盐酸: 特制无砷盐酸 (北京化学试剂研究所生

产)。其它试剂均为优级纯。实验使用去离子水。

硼氢化钾溶液：100mL 溶液中含有 0.5g 氢氧化钠和 1g 硼氢化钾。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢化物发生器与 ICP-MS 的连接

ICP-MS 现有的进样系统是蠕动泵输送试样溶液，靠雾化器喷雾将试样溶液引入等离子炬。氢化物发生法需要将氢化物气体引入等离子炬。氢化物发生器与 ICP-MS 连接不能直接用原有的进样毛细管输送氢化物气体。

本工作试验了两种氢化物发生器与 ICP-MS 连接的方法。一种方法是：制作一个聚乙烯材质的三通接口连接。将 ICP-MS 的雾化器取下，将接口的一端直径与雾化器接口匹配，一端用硅胶管与气液分离器的出气管连接，另一端与原雾化器的载气管路连接。氢化物气体通过雾室进入等离子炬。另一种连接办法是将雾室整体取出，三通接口的一端用直接与雾室接口连接。采用这种连接方式，氢化物气体直接进入等离子炬管。消除了雾室的稀释作用。连接状况如图 2 所示。

两种方法的最终效果无明显差异。只是前一种方法存在雾室空间的稀释作用，氢化物气体进入雾室后有一个逐渐平衡的过程，维持进样的时间相应较长，雾室还可能产生污染。最终确定采用第二种方法。图 2 是氢化物发生器与 ICP-MS 连接的示意图。

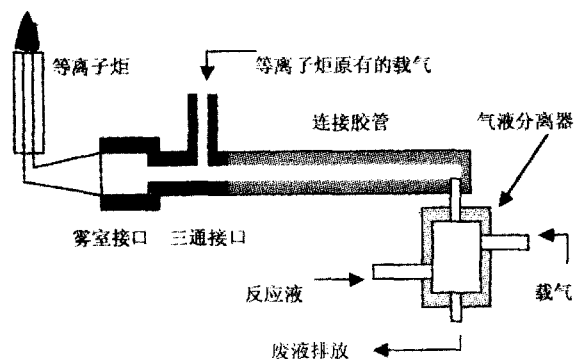


图 2 氢化物发生器与 ICP 连接

### 2.2 发生氢化物 ICP-MS 的测定灵敏度

氢化物是通过液相反应产生，不同元素生成氢化物的反应条件有很大差别。在考察发生氢化物效率的基础上，选定了 6 种反应体系，对 As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te 等 8 种元素进行测定。其中：酒石酸体系溶液：4% (W/V) 酒石

酸 - 1.2mol/L 盐酸溶液；碘化钾溶液体系：1.2mol/L 盐酸 - 4% (W/V) 碘化钾溶液；铁氰化钾体系溶液：0.48mol/L 盐酸 - 1% (W/V) 铁氰化钾溶液；稀盐酸体系：0.12mol/L 盐酸溶液；硝酸体系 1.5% (V/V) 硝酸 - 4% (W/V) 酒石酸溶液；硝酸体系 2.2% (V/V) 硝酸 - 4 (W/V) 酒石酸溶液；作为对照 ICP-MS 直接测定采用 0.5% 硝酸溶液。

测定结果表明，采用氢化物发生 ICP-MS 测定，测定灵敏度明显提高。表 2 是上述 8 种元素校准曲线斜率记数比较。由表 2 数据可见，采用氢化物法测定，在不同的溶液体系中，测定灵敏度均有不同程度的提高，只有盐酸体系中的 Se、Te 例外。其中，酒石酸体系中 Bi、Gg 的灵敏度提高幅度最大，比直接测定提高 400 ~ 500 倍；碘化钾体系中 As、Se、Sb、Te 的测定灵敏度分别提高 1800 倍、3800 倍、750 倍、175 倍；铁氰化钾体系中只有 Pb 测定灵敏度提高效大，为 4.3 倍；稀盐酸体系 Sn 的测定灵敏度最高，约提高 480 倍。不同元素生成氢化物的条件不同，在不同溶液中测定灵敏度也不同，这种现象与氢化物原子吸收和原子荧光分析中的结果一致。Se、Te 要在很高的酸度下才能被还原成氢化物，在酸度较低的铁氰化钾体系和稀盐酸体系中几乎不能生成氢化物，所以测定灵敏度比直接进样测定的灵敏度低得多。

表 2 氢化物 ICP-MS 测定校准

元素	曲线的斜率		记数: 10 <sup>3</sup>	
	<sup>72</sup> Ge	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>118</sup> Sn
直接测定	0.21	0.15	0.025	0.39
酒石酸体系	107	193	19	21
碘化钾体系	95	273	97	11.6
铁氰化钾体系	3.5	69	20	62.5
稀盐酸体系	83	119	0.03	186
硝酸体系 1	15.1	28.6	2.1	11.4
硝酸体系 2	21	25.5	3.7	57.2
元 素	<sup>121</sup> Sb	<sup>128</sup> Te	<sup>08</sup> Pb	<sup>209</sup> Bi
直接测定	0.39	0.12	0.88	1.76
酒石酸体系	60	16	0.3	408
碘化钾体系	295	21	0.29	241
铁氰化钾体系	80	1.9	3.8	
稀盐酸体系	160	0.03	1.36	261
硝酸体系 1	9.9	0.9	0.02	72
硝酸体系 2	14.8	1.2	0.03	144

### 2.3 氢化物 ICP-MS 测定的检出限

采用发生氢化物 ICP-MS 测定，检出限也得到明显的改善。检出限改善的程度与灵敏度提高有

明显的相关性。具体结果如表 3。对于理想的溶液体系而言,大多数元素的检出限降低一个数量级左右,其中只有 Pb 和 Bi 例外。铅生成氢化物的效率较低,测定灵敏度的提高有限,所以检出限也未得到明显改善。测定高纯铋样品时氢化物发生器的气液分离器受到污染,所以铋的检出限不好。

进行多元素同时测定时,酒石酸体系和碘化钾体系对于大多数能获得较高的测定灵敏度和良好的检出限,只有铅的测定结果较差。

表 3 氢化物 NCP-MS 测定的检出限 单位: ng/mL

元 素	<sup>72</sup> Ge	<sup>75</sup> As	<sup>78</sup> Se	<sup>118</sup> Sn
直接测定	0.35	0.37	1.8	0.7
酒石酸体系	0.09	0.04	0.06	1.52
碘化钾体系	0.08	0.04	0.2	0.024
铁氰化钾体系	0.11	0.35	0.44	0.14
稀盐酸体系	0.10	0.24	140	0.02
硝酸体系 1	0.024	0.11	0.34	0.57
硝酸体系 2	0.12	0.12	0.26	0.41

元 素	<sup>121</sup> Sb	<sup>128</sup> Te	<sup>208</sup> Pb	<sup>209</sup> Bi
直接测定	0.15	0.24	0.16	0.11
酒石酸体系	0.03	0.15	0.48	0.17
碘化钾体系	0.02		0.58	0.22
铁氰化钾体系	0.14	0.2	0.10	
稀盐酸体系	0.23	102	0.93	8.0
硝酸体系 1	0.17	0.13	1.1	0.19
硝酸体系 2	0.18	0.14	1.4	0.25

#### 2.4 试样分析

用氢化物发生 ICP-MS 法测定了实际样品和标准加入实验,分析结果列于表 4。

表 4 桃叶标样中砷分析结果

各次分析值:	平均值:	相对标准偏差:	标准值:
$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$
0.362; 0.329; 0.330; 0.331; 0.333	0.337	4.2	0.34

表 5 西洋参试样分析 n=6

元素	含量: $\mu\text{g/g}$	相对标准偏差: %	平均回收率: %
Ge	0.502	2.6	120
As	0.103	7.4	89
Se	0.033	8.5	89
Te			112

表 6 高纯铋中砷的分析结果

各次分析值	平均值: $\mu\text{g/g}$	RSD: %	平均回收率: %
0.95; 0.98; 1.05; 1.00; 1.08	1.0	5.2	100.5

### 3 结 语

实现了氢化物发生与 ICP-MS 的连用。采用连用技术,As、Sb、Bi、Se、Te、Ge、Sn 及 Pb 的测定灵敏度提高 1~2 个数量级,检出限降低了 1~2 个数量级。由于发生氢化物过程实现了试样基体的预先分离,摆脱了对取样量的限制,有效地降低了分析方法的测定下限。用于分析实际样品获得了满意的结果。

#### 参考文献

- 1 柳凤粉,刘湘生,光谱实验室,1995,12(6):45
- 2 赵勇,倪德桢,分析试验室,1997,16(2):58
- 3 刘湘生,蔡绍勒,柳凤粉,鲁毅强,张楠,分析测试学报,1997,16(5):37
- 4 刘湘生,蔡绍勒,柳凤粉,张楠,鲁毅强,分析化学,1997,25(6):652

## Study and application of coupling technique of hydride generation with ICP-MS determination

Zheng Yongzhang Wu Xing Liu Xiangsheng

(Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals 100088)

**Abstract** A coupling technique of hydride generation with ICP-MS determination was studied in this paper. For the determination of As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, Se and Te, the determination sensitivities of the proposed technique were increased by 1~2 magnitude and the detection limits decreased by 1~2 magnitude in comparison with the direct ICP-MS determination. The relative standard deviation was 4.2% for analyzing a reference material containing 0.34  $\mu\text{g/g}$  As.

**Key words** hydride generation ICP-MS coupling technique