

# 竹炭分离富集铋及氢化物发生原子荧光和等离子体质谱法测定

陈明丽, 沈丽明, 王建华\*

东北大学分析科学研究中心, 辽宁 沈阳 110819

**摘要** 以竹炭为固相萃取材料,建立了顺序注射在线微填充柱固相萃取分离富集痕量铋的方法,吸附在微填充柱上的铋(络合物)可用稀硝酸溶液( $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )洗脱回收。洗脱液与硼氢化钠溶液混合进行氢化物发生(HG)反应,氢化物经气液分离后与原子荧光(AFS)联用,或直接将洗脱液引入电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),实现了对生物及环境样品中痕量铋的高灵敏检测。考察了固相萃取分离富集、洗脱以及氢化物发生等过程中的影响因素。当进样体积为  $1.0 \text{ mL}$  时,与 HG-AFS 联用测定铋的检出限为  $13 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,精密密度为  $0.9\%$  ( $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n=9$ );与 ICP-MS 联用的检出限为  $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ,精密密度为  $2.8\%$  ( $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n=5$ )。用标准物质 CRM 320(河床沉积物)验证了方法的准确性,并用两种检测方法分别对血液中的痕量铋进行了测定。结果表明,用原子荧光和等离子体质谱法测定铋所得到的结果无明显差异。

**关键词** 竹炭;固相萃取;铋;原子荧光光谱;电感耦合等离子体质谱

**中图分类号:** O652.6 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0238-06

## 引言

铋是人体非必需元素,在正常情况下,环境和生物样品中铋的含量水平较低,健康人体血液中的铋含量在每升几十纳克<sup>[1,2]</sup>之间,经口服药物或其他途径摄入铋的化合物之后,血液中铋的含量会有所增加<sup>[3]</sup>,人体或动物体中含有过多的铋化合物易引起器质性脑病等多种病症<sup>[4]</sup>。在实际测定中常规分析检测技术常难以满足对痕量铋测定的需要。目前可直接用于痕量铋检测的方法主要包括电热原子吸收法<sup>[5]</sup>、氢化物发生原子荧光法<sup>[6]</sup>和电感耦合等离子体质谱法<sup>[7]</sup>等。但由于环境及生物样品中铋的含量较低,而且此类样品的基体十分复杂,非常不利于对痕量铋的分析检测。适当稀释样品溶液可在一定范围内降低基体效应的影响,但稀释的同时降低了铋的浓度,从而提高了对仪器检测能力的要求。因此,发展有效的新型样品预处理技术,以实现生物及环境样品中痕量铋的分离富集,建立灵敏准确的铋分离分析方法,是研究其在环境及生物体内转化吸收的基础,具有显著的实用意义。固相萃取技术是常用于分离富集复杂基体样品中痕量组分的有效方法。根据现有的文献报道,在分离金属组分时常用的固相萃取材料如 SP Sephadex 系列树脂<sup>[8]</sup>、聚四氟乙烯微珠<sup>[9]</sup>、纳米材料<sup>[10]</sup>、分子印迹聚合物<sup>[11]</sup>、生物

细胞<sup>[12]</sup>等在处理不同样品时可得到较好的实验结果。但目前所见的材料对于萃取分离痕量铋的实际效果仍难以满足处理复杂的环境和生物样品的需要,从而为开发分析性能优良且价廉的分离富集新材料提出了明确的要求,即可在复杂的基体组分存在的情况下有效地提取超低含量的铋。

竹炭是一种具有独特的微孔结构和生物特性的材料,其来源广泛而且价格低廉,从而引起了人们的广泛关注。竹炭的微孔数量和比表面积均显著高于传统的固相材料木炭,分别是其近4倍和10倍<sup>[13]</sup>。目前,竹炭在抗氧化、水净化及调节湿度<sup>[13]</sup>等领域中的研究较为广泛。在样品预处理方面,文献中亦有关于竹炭吸附分离富集环境中有机污染物研究的报道<sup>[14,15]</sup>,但尚未见关于竹炭在复杂基体样品系统中痕量金属元素的分离富集方面的研究。本文旨在研究流动系统中以竹炭作为固相萃取材料对痕量金属铋的分离富集能力,并建立适合于环境和生物样品中痕量铋的分离富集新方法,并与原子荧光和电感耦合等离子体质谱法联用进行分离分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

AFS-920 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司),高性能空心阴极灯(306.8 nm,北京有色金属研究总

收稿日期: 2010-05-19, 修订日期: 2010-08-28

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(20725517), 国家自然科学基金重大国际合作项目(20821120292), 国家自然科学基金面上项目(20805004)和中央高校基本科研业务费项目(N090105001, N090405004)资助

作者简介: 陈明丽,女,1979年生,东北大学分析科学研究中心讲师 \* 通讯联系人 e-mail: jianhuajrz@mail.neu.edu.cn

院)。Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(Agilent Technologies, 美国)。WX-4000 微波快速消解系统(上海屹尧微波化学技术有限公司)。FIALab-3000 顺序注射系统(FIALab Instruments, 美国), 附带一台注射泵, 相应的注射器的容量为 2.5 mL, 6 位选择阀。Thermo Model 868 pH 酸度计。90005-02C 纯水系统(LABCONCO 公司, 美国)。实验管路采用 0.8 mm 内径的 PTFE 管, 并采用 PEEK 接头。

**铋标准储备液**( $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ): 将 0.1000 g 高纯铋粒(国药集团, 上海)加热溶解于 8 mL 稀  $\text{HNO}_3$  ( $4.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )(优级纯, 国药集团), 然后用二次去离子水定容至 100 mL 备用。不同浓度的标准工作溶液由此储备液逐级稀释得到。**硼氢化钠溶液**: 将一定量的  $\text{NaBH}_4$  (96%, 国药集团)溶于 0.5% ( $m/v$ ) 的  $\text{NaOH}$  (优级纯, 国药集团)溶液制得。其他试剂: 硫脲, 盐酸, 氢氟酸等均为分析纯及以上, 购于国药集团。血液样品由志愿者提供。载液及其他实验用水均为  $18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$  的纯水。

### 1.2 微填充柱的制备

将竹炭(悠然竹炭制品公司, 沈阳)用玛瑙研钵研磨后, 筛得  $100\sim 150\ \mu\text{m}$  之间粒径均匀的竹炭颗粒。将所得粒径均匀的竹炭浸泡在  $2.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸溶液中, 超声 4 h 后过滤, 并用二次去离子水冲洗至出水为中性, 然后置于  $70\ ^\circ\text{C}$  烘箱中烘干。将烘干的竹炭转移至圆底烧瓶内, 加入稀  $\text{HNO}_3$  (10%,  $\varphi$ ) 煮沸 2 h, 待冷却后过滤并用二次去离子水冲洗至中性, 烘干备用。

称取 10 mg 竹炭装填在一端用少量玻璃棉堵塞的内径为 1.4 mm, 长度为 30 mm 的 PTFE 管中, 然后用玻璃棉封住另一端以防颗粒在流动系统中损失。将制得的微填充柱接入顺序注射系统, 初次使用前用  $4.0\ \text{mL}$  ( $8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 硝酸彻底清洗微柱, 然后用二次去离子水冲洗至出水为中性。

### 1.3 样品预处理

准确称取 0.1000 g CRM320(河床沉积物)或  $100\ \mu\text{L}$  人全血样品置于聚四氟乙烯罐中, 加入所需用的酸, 按表 1 所示步骤设定消解过程。微波消解结束后, 将消解罐敞口置于  $150\ ^\circ\text{C}$  电热板上加热, 待溶液蒸发近干时取下, 冷却至室温, 然后加入少量  $0.4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸溶液(其中含有硫脲  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )溶解, 转移至 10 mL 容量瓶中用同样的溶液定容, 摇匀。同时消解样品空白。

Table 1 Steps for microwave digestion

样品	称样量	溶剂 /mL	温度 / $^\circ\text{C}$	压力 /atm	时间 /min
CRM 320	0.1000 g	$\text{HNO}_3/4.0$	160	15	4
		$\text{HF}/1.0$	190	18	4
		$\text{H}_2\text{O}_2/1.0$	210	22	5
血液	$100\ \mu\text{L}$	$\text{HNO}_3/4.0$	150	16	4
			180	22	4

### 1.4 操作过程

在线分离富集铋化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定痕量铋的实验装

置如图 1, 包括两部分: 顺序注射在线分离富集部分和铋化物发生原子荧光/等离子体质谱检测部分。样品预先与硫脲溶液混合, 其中的硫脲溶液为  $1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 用  $0.4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸溶液以保证络合反应需要的酸性环境。此时, 溶液中的铋离子与硫脲发生络合反应, 以  $\text{Bi}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^{3+}$  的形式存在。

**分离富集过程**: 注射泵从多位选择阀的 3 号阀位向储液环中吸入  $200\ \mu\text{L}$  空气, 再从多位选择阀 5 号阀位以  $100\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  的流速吸入  $1\ 000\ \mu\text{L}$  已加入络合剂的样品溶液; 然后由多位阀 4 号阀位以  $20\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  流速推出上述气/液流区带, 流经微填充柱时痕量铋(络合物)被竹炭吸附保留。

从多位阀 3 号阀位向储液环吸入  $200\ \mu\text{L}$  空气, 再从 2 号阀位以  $100\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  的流速吸入  $100\ \mu\text{L}$  洗脱剂, 然后将洗脱剂从 4 号位阀以  $10\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  的流速推出, 以洗脱回收吸附在微填充柱上的铋(络合物)。

**HG-AFS/ICP-MS 检测**: 采用铋化物发生-原子荧光检测模式时, 由 AFS-920 附带的两个注射泵分别驱动洗脱液与硼氢化钠溶液, 使两液流汇流并进行铋化物发生反应, 产生的铋化物经过气液分离器分离后进入原子荧光检测。

用电感耦合等离子体质谱检测时, 将洗脱液由等离子体质谱仪附带的蠕动泵驱动直接进入 Babington 雾化器。

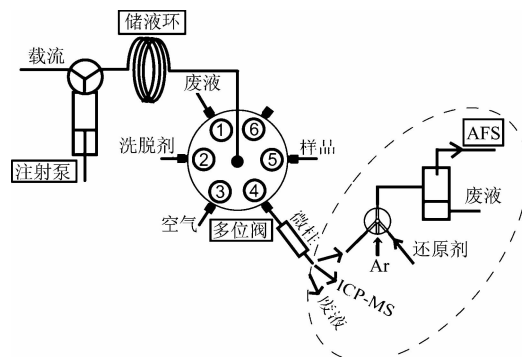


Fig. 1 Flow manifold for the separation and preconcentration of trace bismuth onto bamboo carbon mini-column in a sequential injection system with detection by HG-AFS and ICP-MS

## 2 结果与讨论

### 2.1 竹炭对铋的吸附

竹炭比表面积大, 具有独特的微孔结构, 因此是一种很有应用前景的吸附剂。图 2 是本文所用的竹炭的红外光谱图。从图中可以看出, 在  $3\ 411\ \text{cm}^{-1}$  处有明显的羟基( $-\text{OH}$ )伸缩振动吸收峰,  $3\ 319$  和  $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$  处表现氨基( $-\text{NH}_2$ )伸缩振动和变形振动吸收峰,  $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$  处有羧基的碳氧( $\text{C}=\text{O}$ )伸缩振动吸收峰。可见, 竹炭结构中的这些有效官能团将在痕量金属或金属络合物的吸附过程中起主要作用。

根据文献报道, 金属离子可与炭材料表面的羟基和羧基等有效官能团中的氢发生离子交换作用<sup>[16]</sup>。实验结果表明,

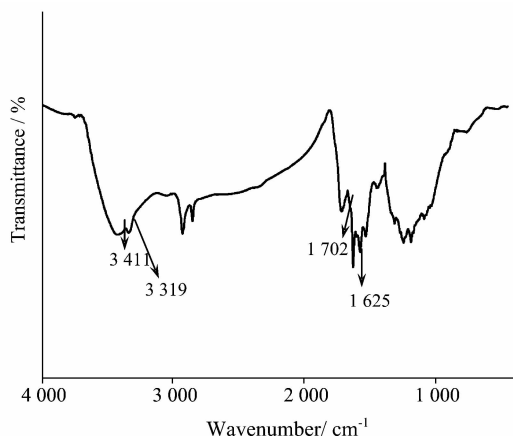


Fig. 2 FTIR spectra of the bamboo carbon used in the present study

铋离子可以同样的方式被吸附在竹炭微填充柱上。但实验中还发现以此种形式保留在竹炭微柱上的铋不易被常规溶剂(如硝酸、盐酸)洗脱。若将  $\text{Bi}^{3+}$  与适当浓度的硫脲溶液反应生成铋的络合离子  $\text{Bi}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_3^{3+}$  后,该络合物同样可以有效地被竹炭微填充柱吸附,而且常规洗脱试剂如硝酸溶液可方便地将其定量洗脱回收。另外,这种络合状态的离子不影响后续的氢化物发生反应。

将含有  $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  铋的溶液与一定浓度的硫脲溶液混合,在流动体系中使其以  $20 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  的流速流过竹炭微填充柱(竹炭的质量为  $0.0129 \text{ g}$ ),取不同时刻的流出液用氢化物发生原子荧光法进行检测,以流出液中铋的浓度为纵坐标,流经微填充柱的样品溶液的体积为横坐标,绘制其动态吸附曲线。当流出液中能检出分析物铋离子(在本文条件下浓度大于  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )时对应的点即为穿透点<sup>[17]</sup>,根据计算得到此时竹炭微填充柱的穿透容量为  $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在后续的实验,在流动体系中的所有吸附操作均需在竹炭微填充柱达到穿透点之前进行。

## 2.2 竹炭富集痕量铋的影响因素

实验中将  $\text{Bi}^{3+}$  与硫脲在溶液中首先反应形成络合物,然后在顺序注射系统中流经竹炭微填充柱时实现铋-硫脲络合物的在线吸附达到分离富集的目的。实验发现络合剂硫脲溶液的浓度对铋的络合程度有较大影响。以  $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  铋溶液为标准,考察了硫脲浓度对吸附率的影响,结果如图 3 所示。可以看出,较小的硫脲浓度会造成络合反应不完全,因此竹炭微填充柱对铋-硫脲络合物的吸附率较低。当增加溶液中硫脲的浓度时,铋的吸附效率逐渐提高,在硫脲浓度达到  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,可实现对铋-硫脲络合物的定量吸附。若继续增加硫脲的浓度反而引起吸附率的降低,这可能是由于过量的硫脲分子与铋-硫脲络合物离子在竹炭表面产生竞争吸附,导致竹炭对铋-硫脲络合离子的吸附减少所致。为了保证微填充柱对铋的高吸附效率,本实验中加入的硫脲浓度为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由于  $\text{Bi}^{3+}$  与硫脲的络合反应一般需要在酸性介质中进行<sup>[18]</sup>,因此,反应体系的酸度直接决定了该络合反应的效率

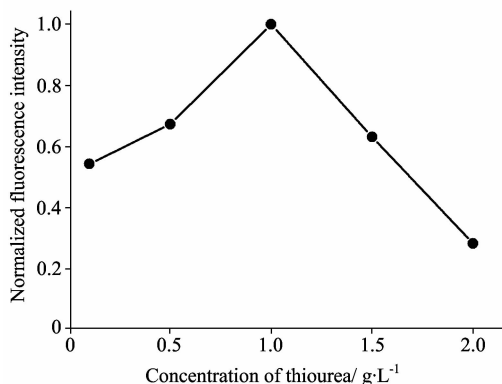


Fig. 3 Effect of thiourea concentration in the sample solution on the adsorption efficiency of bismuth by the bamboo carbon mini-column

Sample solution:  $1000 \mu\text{L}$  ( $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ ); acidity:  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ ; sample loading flow rate:  $20 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ; eluent/volume:  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitric acid/ $100 \mu\text{L}$ ; elution flow rate:  $10 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  concentration/volume:  $2.0\%$  (*m/v*, in  $0.5\%$   $\text{NaOH}$ )/ $0.3 \text{ mL}$

或所生成的铋-硫脲络合物的产率,进而影响竹炭微填充柱对铋的吸附率。固定其他实验条件,在  $0.01 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内改变体系中硝酸溶液的浓度,以考察酸度对吸附效率的影响,结果如图 4 所示。随着硝酸浓度的增加,铋的吸附率逐渐增大,当硝酸溶液浓度增加到  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,溶液中的铋离子可以被定量吸附。之后,继续增加硝酸的浓度引起吸附率的下降。这可能是因为硝酸浓度过高时,溶液中氢离子浓度较大,不利于竹炭表面对铋-硫脲络合物离子的吸附。因此,在后续的吸附实验中保持反应体系中的硝酸浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

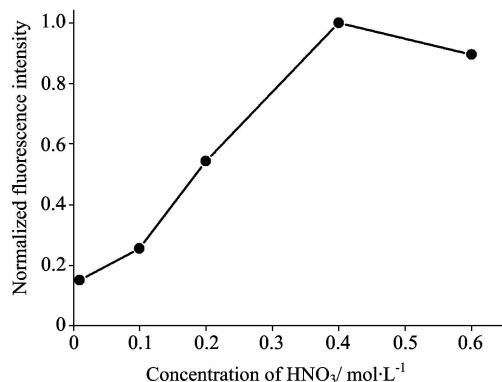


Fig. 4 Effect of sample acidity ( $\text{HNO}_3$  concentration) on the adsorption efficiency of bismuth by the bamboo carbon mini-column

Sample solution:  $1000 \mu\text{L}$  ( $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ ); thiourea concentration:  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; sample loading flow rate:  $20 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ; eluent/volume:  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  nitric acid/ $100 \mu\text{L}$ ; elution flow rate:  $10 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\text{NaBH}_4$  concentration/volume:  $2.0\%$  (*m/v*, in  $0.5\%$   $\text{NaOH}$ )/ $0.3 \text{ mL}$

在富集过程中进样的流速与体系的采样频率直接相关。

一般情况下,当吸附率变化不大时,进样速度越快,采样频率越高。在本文的实验体系中,固定其他实验条件不变,在 $3\sim 20\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内考察了富集过程中进样流速对铋-硫脲络合物离子吸附率的影响。在所考察的范围内,增大进样流速对吸附率基本没有影响。但是考虑到进样流速过快时容易导致体系内压力增大而引起漏液现象,且进样流速为 $20\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 时已经可以得到较大的采样频率,因此,本文在后续实验中即采用此流速,无需再考察更高流速对铋-硫脲络合物离子吸附率的影响。

### 2.3 洗脱条件

考虑到本实验所采用的检测模式,选择硝酸为洗脱剂既可用于后续的氢化物发生-原子荧光光谱检测,又利于电感耦合等离子体质谱检测。在固定其他条件不变的情况下,以氢化物发生原子荧光光谱为检测器,考察了不同浓度的硝酸溶液对吸附在竹炭微填充柱上的铋-硫脲络合物的洗脱效果。实验结果表明,在 $1.0\sim 3.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,洗脱效率随硝酸浓度的增加而升高,当硝酸溶液浓度增大到 $2.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可将被富集的铋-硫脲络合物完全洗脱。因此,本实验中选择 $2.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液作为洗脱剂。用ICP-MS检测时可直接采用此浓度。

对洗脱液体积也进行了考察,结果表明, $100\ \mu\text{L}$ 的洗脱液即可将吸附在微填充柱上的铋洗脱完全,同时亦可以满足后续的氢化物发生-原子荧光光谱和等离子体质谱检测的需要。实验中采用的洗脱流速为 $10\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

### 2.4 氢化物发生及仪器测定条件

固定其他条件不变,考察了 $\text{NaBH}_4$ 溶液浓度对氢化物发生原子荧光检测过程产生的影响。 $\text{NaBH}_4$ 溶液浓度从 $0.5\%$ 增加到 $2.0\%$ ( $m/v$ ,  $0.5\%\ \text{NaOH}$ )时,检测到的荧光信号随 $\text{NaBH}_4$ 溶液浓度的增加而增大;但 $\text{NaBH}_4$ 溶液浓度过高,如大于 $2.5\%$ ( $m/v$ ,  $0.5\%\ \text{NaOH}$ ),检测到的荧光信号反而较小。这是因为还原剂溶液浓度过大,会导致氢化物发生过程中产生大量的氢气,对气相中目标元素的氢化物产生稀释作用,导致检测信号变小,另外, $\text{NaBH}_4$ 溶液浓度过大,也会导致反应过于剧烈,使气液分相效果较差。实验中采用 $\text{NaBH}_4$ 溶液的浓度为 $2.0\%$ ( $m/v$ ,  $0.5\%\ \text{NaOH}$ )。

在流动体系中为保证 $100\ \mu\text{L}$ 的洗脱液能与还原剂溶液充分混合进行氢化物发生反应,以使铋-硫脲络合物完全转化为氢化物,采用 $300\ \mu\text{L}$ 的硼氢化钠溶液与 $100\ \mu\text{L}$ 洗脱液汇合,并且固定汇流过程中洗脱液和硼氢化钠溶液的流速分

别为 $200$ 和 $100\ \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

经优化后,原子荧光和电感耦合等离子体质谱的测定条件列入表2和表3。

### 2.5 干扰实验

本文以 $0.5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铋溶液为测试标准,以氢化物发生原子荧光为检测器,在 $\pm 5\%$ 的误差允许范围内,对环境及生物样品中可能遇到的基体离子的干扰情况进行了考察。结果表明, $5\ 000$ 倍的 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}$ ;  $4\ 000$ 倍的 $\text{Cd}^{2+}$ ;  $1\ 000$ 倍的 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Se(IV)}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ ;  $500$ 倍的 $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{As(V)}$ ;  $250$ 倍的 $\text{Te(IV)}$ ;  $200$ 倍的 $\text{Cu}^{2+}$ 存在时,在误差允许范围内对测定不产生干扰。一般的生物和环境样品或这些样品的消解液中,以上金属离子的含量不会超过相应的允许倍数。因此,本方法无需加掩蔽剂,可以直接用于检测实际样品中铋的含量。

Table 2 Operating parameters of the AFS instrument

项目	设置
光电倍增管负高压/V	360
原子化器高度/mm	8
载气流量/( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	400
屏蔽气流量/( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	700
灯电流/mA	85
积分时间/s	4
读数方式	峰面积

Table 3 Operating parameters of the ICP-MS instrument

项目	设置
RF 功率/W	1 300
等离子体气流量/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	15
载气/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.83
补偿气/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.31
样本深度/mm	8
采样锥(镍)/mm	1.0
截取锥(镍)/mm	0.4

### 2.6 分析性能及与其他方法的比较

在上述实验条件下,在线竹炭微填充柱分离富集与氢化物发生-原子荧光光谱和电感耦合等离子体质谱联用测定痕量铋的分析性能如表4所示。可以看出,在进样量和洗脱液

Table 4 Analytical performances for on-line solid phase extraction of bismuth by bamboo carbon mini-column with detection by HG-AFS and ICP-MS

项目	HG-AFS		ICP-MS( $^{209}\text{Bi}$ )
进样体积/mL	1	2	1
洗脱液体积/ $\mu\text{L}$		100	
线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$0.05\sim 1$	$0.01\sim 0.5$	$0.03\sim 2$
富集倍率	10	16	10
RSD/%	$0.9(0.3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}, n=9)$	$2.4(0.1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}, n=7)$	$2.8(0.3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}, n=5)$
检出限/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	13	9	10
采样频率/样 $\cdot\text{h}^{-1}$	23	15	23

**Table 5 A comparison of the analytical performance of the present system with detection by HG-AFS and those reported in the literature with similar detection techniques**

方法/样品	样品消耗/mL	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	精密度/%	文献
ET-AAS/水样、尿样、人发	10	0.02	4.3	19
ET-AAS/河底沉积物	5.2	0.003	3.4	20
ICP-MS/河底沉积物	2	0.004	1.7	21
HG-AFS/河底沉积物, 血样	2	0.009	2.4	本法

体积相同的情况下, 氢化物发生原子荧光法与等离子体质谱法的分析性能基本相当, 增大进样量, 可提高在线分离富集过程的富集倍率并适度降低测定的检出限。

将竹炭分离富集-氢化物发生原子荧光光谱法测定痕量铋的分析性能与文献中报道的同类方法进行了比较, 结果如表 5 所示。很显然, 本方法与文献报道的电感耦合等离子体质谱法和电热原子吸收法测定铋的检出限和精密度均相当。

### 2.7 样品测定

为验证本文方法的可行性, 以竹炭微填充柱固相萃取分离富集-氢化物发生原子荧光光谱法测定了标准物质 CRM 320(河床沉积物)和人血样品消解液中的铋, 结果如表 6 所示。对标准物质的测定结果与标准值相符, 且对于人血液样品中痕量铋的加标回收率合格。另外, 分别用竹炭分离富集-氢化物发生原子荧光光谱法和等离子体质谱测定了两份人血液消解液中的痕量铋, 经  $t$  检验法证明两种方法的测定结果无显著差异。

**Table 6 Analyses of bismuth in a certified reference material and human whole blood samples with detection by HG-AFS and ICP-MS ( $n=3$ , 95% confidence level)**

样品	标准值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	HG-AFS			ICP-MS $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
		测量值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%	
CRM 320	$0.2 \pm 0.5$	$0.31 \pm 0.01$			
血样消解液 1	—	$0.43 \pm 0.04$	0.4	103	
血样消解液 2	—	$0.17 \pm 0.01$	—	—	$0.19 \pm 0.02$
血样消解液 3	—	$0.07 \pm 0.04$	—	—	$0.08 \pm 0.01$

## 3 结论

以竹炭为固相萃取材料, 研究了其对痕量铋及其与硫脲络合物的吸附性能。在此基础上, 建立了顺序注射在线分离

富集痕量铋的方法, 可用于环境和生物样品中痕量铋的分离富集。将所建立的竹炭固相萃取分离富集方法与氢化物发生原子荧光光谱及电感耦合等离子体质谱联用, 成功地测定了环境标准样品和人全血中的痕量铋。

## References

- [1] Rodushkin I, Odman F, Branth S. *Fresenius' Journal of Anal. Chem.*, 1999, 364: 338.
- [2] Vanhoe H, Versieck J, Moens L, et al. *Trace Elements and Electrolytes*, 1995, 12: 81.
- [3] Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, et al. *Trend Anal. Chem.*, 2006, 25: 599.
- [4] Barbosa F, Lima E C, Zano R A, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16: 842.
- [5] Acar O, Turker A R, et al. *Talanta*, 1999, 49: 135.
- [6] Li Z X, Yang X M, Guo Y A, et al. *Talanta*, 2008, 74: 915.
- [7] Oshita K, Noguchi O, Oshima M, et al. *Anal. Sci.*, 2007, 23: 1203.
- [8] Wang J H, Hansen E H. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 424: 223.
- [9] Wang J H, Hansen E H. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17: 1278.
- [10] Barbosa A F, Segatelli M G, Pereira A C, et al. *Talanta*, 2007, 71: 1512.
- [11] Su H J, Zhao Y, Li J, et al. *Process Biochemistry*, 2006, 41: 1422.
- [12] Zou A M, Chen M L, Shu Y, et al. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, 22: 392.
- [13] Zhao R S, Wang X, Wang X, et al. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, 390: 1671.
- [14] Zhao R S, Wang X, Yuan J P, et al. *Microchim. Acta*, 2009, 165: 443.
- [15] Chuang C S, Wang M K, Ko C H, et al. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99: 954.
- [16] Biniak S, Pakula M, Szymanski G S, et al. *Langmuir*, 1999, 15: 6117.
- [17] Tirtom V N, Goulding S, Henden E. *Talanta*, 2008, 76(5): 1212.
- [18] Madrakian T, Afkhami A, Esmaceli A. *Talanta*, 2003, 60(4): 831.

[19] Shemirani F, Baghdadi M, Ramezani M, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 534: 163.

[20] Ivanova E, Yan X P, Adams F. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 354: 7.

[21] Wang J H, Hansen E H. *J. Anal. Atom Spectrom.*, 2001, 16: 1349.

## Bamboo Carbon as Sorbent for the Separation and Preconcentration of Bismuth with Detection by HG-AFS and ICP-MS

CHEN Ming-li, SHEN Li-ming, WANG Jian-hua\*

Research Center for Analytical Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China

**Abstract** A procedure for the separation and preconcentration of bismuth was developed in a sequential injection system by employing bamboo carbon as sorbent. The detection was facilitated by both hydride generation atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. With a sample volume of 1 mL, a detection limit of  $13 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  was obtained, along with a precision of 0.9% ( $0.3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n=9$ ) with detection by HG-AFS, and a detection limit of  $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  along with a precision of 2.8% ( $0.3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $n=5$ ) was achieved with detection by ICP-MS. The present system was validated by analyzing a certified reference material of river sediment (CRM 320), and spiking recovery of bismuth in human whole blood was performed with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. No significant difference was identified in the results of bismuth detection in blood samples by hyphenating the present solid phase extraction system with detection by hydride generation atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry.

**Keywords** Bamboo carbon; Solid phase extraction; Bismuth; Atomic fluorescence spectrometry; Inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received May 19, 2010; accepted Aug. 28, 2010)

\* Corresponding author