

有机酸在电感耦合等离子体质谱中基体效应的研究

聂西度¹, 何晓梅¹, 李立波², 谢华林^{1*}

1. 湖南工学院化工系, 湖南 衡阳 421008

2. 中南大学化学化工学院应化系, 湖南 长沙 410083

摘要 研究了乙二酸、乳酸、酒石酸和柠檬酸等有机试剂对不同质量和不同电离电位元素电感耦合等离子体质谱信号的影响。结果表明, 随着雾化气流速的调节, 低浓度有机酸介质对所分析元素具有增强效应, 尤其是对电离电位在9~11 eV的Be, Zn, As, Se, Sb和Hg等高电离电位元素的影响。酒石酸的增强效应显著大于乙二酸、乳酸、柠檬酸。探讨了有机酸的增强机理。利用酒石酸对Be, Zn, As, Se, Sb和Hg等的增强特性, 测定了水标准物质SRM 1640中的Be, Zn, As, Se, Sb和SRM 1641d中Hg, 其测定结果与标准样品提供的标准值基本一致。

关键词 乙二酸; 乳酸; 酒石酸; 柠檬酸; 电感耦合等离子体质谱; 增强效应

中图分类号: O651.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)07-1420-04

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是一种快速有效的多元素分析仪器, 具有灵敏度高、检出限低、质谱干扰少、动态线性范围宽的特点, 可以对不同含量样品中的名种元素同时测定, 已成为各类样品中痕量和超痕量元素测定的有效方法。对于元素周期表中的大多数元素而言, 它们在等离子体(ICP)中具有较高的电离度(>90%), 但对于Se, As, Sb, Hg等高电离电位元素而言, 由于它们在ICP中的电离度小于50%, 采用ICP-MS法测定这些元素时, 灵敏度低, 检出限较差。

在溶液中加入少量有机试剂可以在一定程度上提高某些元素的灵敏度, 是改善这些元素检出限的一种简易方法。Hutton^[1]率先报道了ICP-MS仪器的操作条件对有机样品中痕量元素测定的影响; Hausler^[2]提出在有机试剂中采用中等功率的射频功率可以获得与水溶液条件下相似的灵敏度, 进一步补充和完善了Hutton的研究; Longerich^[3]研究了部分可溶性的有机试剂存在时, ICP-MS的操作条件与分析信号的抑制和增强效应有着明显的制约关系; Allain等^[4]发现在溶液中加入少量丙三醇可增强电离能在9~11 eV之间的元素的信号; Goossens等^[5]指出在溶液中加入少量的乙醇, 不仅增强了As和Se的信号, 还抑制ArCl, ArAr⁺和SO₃²⁻等背景离子的信号; Liorente等^[6]研究了多元醇、单元醇对Se的信号和它的干扰离子信号的影响; 在国内, 有关有机试剂对元素的ICP-MS行为的研究也有一些报道^[7-9]。本文研究了不同浓度有机酸介质中不同质量和不同电离能元素的质

谱行为, 分别从物理和化学特性上探讨了其作用机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

惠普公司HP4500series300等离子质谱仪; 美国Millipore公司超纯水机(MillipQ); 所有器皿均用20%(U)HNO₃浸泡6~8 h后, 用超纯水(电阻率\ 18 MΩ)冲洗3次, 备用。

标准溶液: Be, V, Zn, As, Se, Zr, In, Sb, Ho, Au, Hg, Pb标准溶液(1 000 mg# L⁻¹), 由国家标准物质研究中心提供, 以2%的HNO₃为介质, 逐级稀释, 配成含12种元素的混合标准溶液并贮存于聚四氟乙烯瓶中。

乙二酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸均为分析纯, HNO₃为优级纯。

1.2 仪器工作参数

高频发射功率, 1 200 W; 采样深度, \ 4 mm; 等离子体气流率, 15.0 L# min⁻¹; 辅助气流速, 1.0 L# min⁻¹; 雾化气流速, 0.7 L# min⁻¹; 雾化器, Rabington型; 雾化温度, 2 e; 样品提取速率, 0.4 L# min⁻¹; 采样锥和截取锥, Ni; 测量点停留时间, 0.33 s; 测点数/质量, 3; 重复次数, 3次。

1.3 实验方法

移取以上混合标准溶液, 配制乙二酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸浓度均为2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%和8%(U),

元素浓度为 $100 \text{ Lg} \# \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液。在分析研究过程中, 所有元素的测定信号强度均减去相应的空白信号强度, 以净信号强度比较元素的分析行为。

2 结果与讨论

2.1 有机酸的基体效应

为考察有机酸浓度对元素分析信号的影响, 在优化实验

条件下直接用 ICP2MS 法测定了不同浓度的乙二酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸基体 (2%~8%, U) 对 Be, V, Zn, As, Se, Zr, In, Sb, Ho, Au, Hg 和 Pb 等 12 个元素信号的影响, 以与 2% HNO_3 介质的多元素溶液进行对比, 结果如图 1 所示。从图 1 看出, 低浓度有机酸对所测元素的信号均具有一定的增强作用, 尤其是 Be, Zn, As, Se, Sb, Au 和 Hg 等高电离电位元素较为突出, 酒石酸的增强效应明显大于其他三种有机酸。

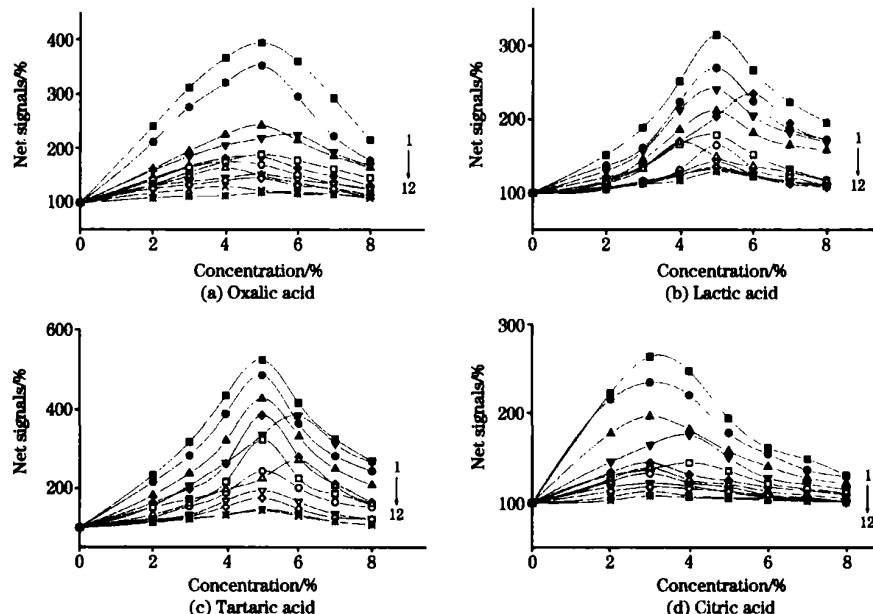


Fig 1 Net signals (with 2% HNO_3 matrix) as a function of organic acid concentration
 (a): Oxalic acid; (b): Lactic acid; (c): Tartaric acid; (d): Citric acid
 1: As; 2: Se; 3: Be; 4: Hg; 5: Sb; 6: Zn; 7: V; 8: Au; 9: Zr; 10: In; 11: Ho; 12: Pb

2.2 雾化气流速对酒石酸增强效应的影响

有机试剂的引入组成了较为复杂的基体, 需要通过优化仪器的分析条件来最大限度地提高分析的灵敏度和准确性, 其主要影响参数为雾化气流速。在选定的仪器工作参数下, 固定酒石酸浓度为 5%, 变化雾化气流速, 考察了不同雾化气流速对 12 位种待测元素信号强度的影响。从图 2 看出, 随

着元素质量数的增加, 维持最大峰值所需的雾化气流速则随之减小。与 2% 的 HNO_3 溶液相比, 在含有酒石酸的溶液中, 6 个元素的最大峰值都移向较低雾化气流速, 这与 Van2 haecke^[10] 的结果具有较好的一致性。由此可见, 5% 酒石酸的加入使元素的峰值趋向于较低的雾化气流, 适当调节雾化气流速可显著改善待测元素的灵敏度。

2.3 酒石酸增强效应的机制探讨

有机试剂引入离子体中均会消耗掉部分能量, 从而造成等离子体中心通道温度下降, 导致待测元素的激化电离过程加长, 因此维持最大峰值所需的雾化气流速则随之减小以利于待测元素的充分电离。为了进一步研究酒石酸的增强效应, 我们在 ICP2AES 仪器上对高电离电位元素 Be, Zn, As, Se, Sb 和 Hg 进行了同样的实验, 结果见表 1, 酒石酸在 ICP2AES 中有着与 ICP2MS 中类似的影响, 但其增强程度普遍比在 ICP2MS 中低, 并且这几个元素的分析线都是原子线, 如用 ICP2MS 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的说法似乎难以圆满解释。我们发现在溶液中即使加入 10% 酒石酸对溶液的进炬速率影响也很小, 表明溶液中加入 5% 的酒石酸并不能提高雾化效率, 因此, 采用 Liorente 等^[6] 提出的观点解释不通。我们推测酒

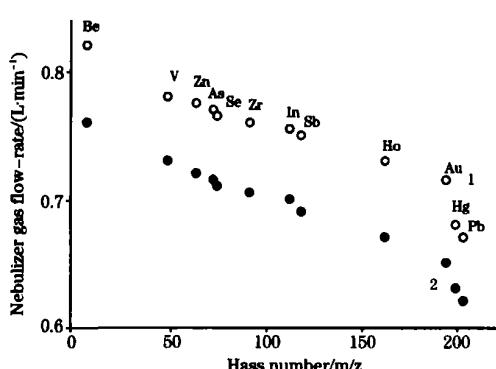


Fig 2 Optimum nebulizer gas flow rate as function of the mass number of element

1: 2% HNO_3 ; 2: 2% $\text{HNO}_3 + 5\%$ tartaric acid

石酸的增强效应可能是酒石酸加入到溶液中后与待测元素相结合, 从而使待测元素的传输效率提高所致, 我们参考文献 [7], 在待测溶液中先加入少量 EDTA, 使待测元素与 EDTA 络合, 随后加入酒石酸, 结果酒石酸的增强效应明显减弱。然而, 关于有机试剂引入造成的元素分析信号增敏及抑制机理的确定性还难以下结论, 还需要更细致的工作, 这也是当前研究的热点之一^[11]。

Table 1 Effect of tartaric acid on net signals of Be, Zn, Se, As, Sb and Hg in ICP2AES

Element	Wavelength / nm	Concentration / (Lg# L ⁻¹)	I _p /I _o [*]
Be	234 8(N)	100	11 35
Zn	213 8(N)	100	11 23
As	193 7(N)	100	11 49
Se	196 0(N)	100	11 28
Sb	206 8(N)	100	11 14
Hg	184 9(N)	100	11 21

* I_p: Intensity with 5% tartaric acid;

I_o: Intensity without tartaric acid

2.1.4 检出限

在优化的实验条件下, 用试剂空白溶液连续测量 10 次, 其测量结果标准偏差 3 倍所对应的浓度值即为检出限。表 2 列出了 Be, Zn, As, Se, Sb 和 Hg 元素的检出限, 与 2% HNO₃ 介质相比较, 在 2% HNO₃+5% 酒石酸介质中, 6 个元素的检出限改善了 5~22 倍。

2.1.5 分析应用

利用酒石酸的增强效应, 采用标准加入法对两个标准样品(SRM 1640 和 SRM 1641d)进行了分析, 其测定结果与标准样品提供的标准值基本一致, RSD 为 11.40%~41.42%, 结果见表 3。

参 考

- [1] Hutton R C. J. Anal. Atom Spectrom., 1986, 1(4): 259.
- [2] Hausler D. Spectrochim. Acta, Part B, 1987, 42(12): 63.
- [3] Longerich H P. J. Anal. Atom Spectrom., 1989, 4(8): 665.
- [4] Allain P, Jaunault L, Mauras Y. Anal. Chem., 1991, 63(14): 1497.
- [5] Goossens J, Vanhaecke F, Moens L, et al. Anal. Chem. Acta, 1993, 280(1): 137.
- [6] Liorente L, Gomez M, Camara C. Spectrochim. Acta, Part B, 1997, 52(12): 1825.
- [7] CAO Shu2qin, CHEN Han2ting, ZENG Xian2jin(曹淑琴, 陈杭亭, 曾宪津). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 498.
- [8] LI Bing, YIN Ming(李冰, 尹明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1995, 15(5): 35.
- [9] LB Lin2lin, XU Ye, YI Ping, et al(吕琳琳, 徐烨, 伊萍, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 548.
- [10] Vanhaecke F, Dams R, Vandecasteele C. J. Anal. Atom Spectrom., 1993, 8(3): 433.
- [11] Hu Z C, Hu S H, Gao S, et al. Spectrochim. Acta B, 2004, 59(9): 1463.

3 结 论

在低浓度有机酸介质存在的情况下, 适当调节入射功率与雾化气流速可显著提高 Be, Zn, Se, As, Sb 和 Hg 等高电离电位元素的灵敏度。初步探讨了酒石酸的增强效应。在 5% 酒石酸介质中, Be, Zn, Se, As, Sb 和 Hg 元素的检出限改善了 5~22 倍, 应用于标准物质的测定, 获得了满意的结果。

Table 2 Detection limits for the determination of elements by ICP2MS with and without tartaric acid (Lg# L⁻¹)

Element	2% HNO ₃	2% HNO ₃ +5% tartaric acid
Be	0.42	0.55
Zn	0.065	0.012
As	0.031	0.008
Se	0.37	0.017
Sb	0.036	0.006
Hg	0.18	0.011

Table 3 Analytical results of tested elements in water standard samples (n= 5)

Sample	Element	Observed value / (Lg# kg ⁻¹)	Certified value / (Lg# kg ⁻¹)	RSD / %
NIST SRM 1640	Be	321.79±0.46	341.94±0.41	11.40
	Zn	521.24±0.93	531.22±1.1	11.78
	As	251.96±0.15	261.67±0.41	41.42
	Se	211.45±0.61	211.96±0.51	21.84
	Sb	141.10±0.45	131.79±0.42	31.19
NIST SRM 1641d	Hg	11.59±0.038	11.59±0.018	21.39

文 献

The Matrix Effects of Organic Acid Compounds in ICP2MS

NIE X2du¹, HE Xiao2mei¹, LI L2bo², XIE Hu2lin^{1*}

1. Department of Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, 421008, China
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract The matrix effects arising from oxalic acid, lactic acid, tartaric acid and citric acid in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were investigated. It has been proved that the sensitivity of analytes can be significantly enhanced by adding small amounts of organic acid compounds with adjusted nebulizer gas flow rate, especially for the elements with ionization potential between 9 and 11 eV. The tartaric acid has higher enhancement effect on the signal intensity of the hard-to-ionize elements than oxalic acid, lactic acid and citric acid. The mechanism of the enhancement was investigated. The method has been used to determine Be, Zn, As, Se, Sb and Hg in water standard reference materials (SRM). The analytical results are very close to the certified values.

Keywords Oxalic acid; Lactic acid; Tartaric acid; Citric acid; ICP-MS; Enhancement effect

* Corresponding author

(Received May 28, 2006; accepted Sep. 2, 2006)

Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV

September 23-27, 2007 Xiamen, China

<http://www.csixxv.org>

Chair: Prof. Ben Li Huang (Xiamen Univ.)

Co-Chair: Prof. Zhaolun Fang (Zhejiang Univ.)

Deadlines

Abstract Submission: June 1, 2007

Early Bird Registration: June 15, 2007

Scope

Sessions

Atomic Spectrometry

Molecular Spectrometry

Mass Spectrometry

Laser Spectrometry

Hyphenated Techniques & Microfluidics

X-Ray and Synchrotron Spectroscopy

Chemometrics

Symposia

Elemental Speciation

Environmental Analysis

Frontier of Mass Spectrometry

Spectroscopic Sensing of Bio-Related Species

Spectroscopy for Nanomaterials

Surface-enhanced Spectroscopy

Plenary Lecturers

M. A. El Sayed, Georgia Institute of Technology, USA

G. M. Heftje, Indiana University, USA

A. Manz, Institute for Analytical Sciences, Germany

R. P. Van Duyne, Northwestern University, USA

D. C. Xian, Institute of High Energy Physics, China

E. S. Yeung, Iowa State University, USA

Post-Symposium Tours

Beijing, Xi'an, Guilin, Lijiang, Wuyi Mountain,

Yongding Earthen Building, or Quanzhou

Post-Conference Symposium

Shanghai Symposium on New Proteomics Technology

Pre-Conference Symposium

Beijing X-Ray Spectrometry Symposium

Contact

Prof Qiuquan Wang, Secretariat CSI XXXV, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, CHINA

Tel: +86-592-2181796; Fax: +86-592-2181810

E-mail: secrcsi@xmu.edu.cn; secrcsi@gmail.com