

砷的微波等离子体炬质谱行为探究

唐子阳¹, 李国霖², 李典², 董露露², 王丽²,
宋丽丽¹, 吴德波¹, 李伯平³, 郭冬发³

(1. 东华理工大学, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 南昌 330013; 3. 核工业北京地质研究院, 北京 100029)

摘要:本研究将氢化物发生(HG)技术与微波等离子体炬(MPT)相结合,开发了一种针对砷元素的快速、灵敏的常压直接质谱分析方法,即氢化物发生-微波等离子体炬质谱(HG-MPT-MS)法,并在此基础上系统探究了不同电离条件下砷的质谱行为。在正、负离子模式下,砷具有显著区别于电喷雾电离(ESI)、电感耦合等离子体(ICP)等电离技术的特征质谱峰(如可实现分子电离,易与硝酸根等离子结合,甚至形成砷酸根离子的二聚体等),且背景干净、信号响应强,适用于对复杂样品中的微量砷进行直接质谱分析。此外,还研究了盐酸浓度对氢化砷信号强度和电离行为的影响,以及微波功率对砷电离行为的调控。与ICP相比,MPT在分析砷元素时具有极低的功耗和氩气消耗、软电离以及能量连续可调控等优势。结果表明,在1~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,砷浓度与其信号强度具有良好的线性关系,线性相关系数(R^2)大于0.998,检测限为0.02 $\mu\text{g/L}$,且各待测离子的信号稳定性和峰形均较好。

关键词:砷;氢化物;微波等离子体炬(MPT);直接质谱分析;电感耦合等离子体(ICP);电喷雾电离(ESI)

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2023)04-0519-11

doi:10.7538/zpxb.2022.0123

Study of the Behavior of Arsenic in Microwave Plasma Torch-Mass Spectrometry

TANG Zi-yang¹, LI Guo-lin², LI Dian², DONG Lu-lu², WANG Li²,
SONG Li-li¹, WU De-bo¹, LI Bo-ping³, GUO Dong-fa³

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,

East China University of Technology, Nanchang 330013, China;

2. School of Chemistry, Biology and Materials Science, East China University of Technology,

Nanchang 330013, China; 3. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the coupling of hydride generation (HG) and microwave plasma torch (MPT), a rapid and sensitive method of hydride generation-microwave plasma torch-mass spectrometry (HG-MPT-MS) for arsenic under atmospheric condition was developed. The mass spectral behavior of arsenic under different ionization conditions

was investigated. In both positive and negative ion modes, arsenic displayed characteristic mass spectrum peaks, which was significantly different from electrospray ionization (ESI), inductively coupled plasma (ICP) and other common ionization techniques. HG-MPT-MS enabled ionization of analytes at molecular level, and it formed adduct ions with NO_3^- , and even dimers of arsenate ions. Due to the combination of hydride generation and microwave plasma torch, the background noise and the signal intensity of analytes were greatly improved. Therefore, this method was suitable for direct mass spectrometry analysis of trace arsenic in complex samples. In addition, the influence of HCl concentration on the signal intensity, and the regulation of arsine generation behavior by microwave power were studied. Compared with ICP, microwave plasma torch showed more obvious advantages on the analysis of arsenic, such as extremely low power and argon consumption, soft ionization and continuous energy regulation. The total ion chromatography (TIC) and the extracted ion chromatography (EIC) of all analytes displayed good signal stability and peak shape. In addition, arsenic concentration and its signal intensity showed a good linear relationship ($R^2 > 0.998$) in the concentration range of 1-500 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit was 0.02 $\mu\text{g/L}$. This method was applied to analysis of a reference water standard and two real water samples of lake water and river water. The results showed that the determined value was in agreement with the certified value for the reference standard. Spiked recoveries of the river water and lake water samples ranged from 95.0% to 105.0% with the relative standard deviation (RSD) of 8.0%-11.0%. On the other hand, the commonly used hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) was also compared with MPT and ICP, which was more economic on power and argon consumption, and had even lower detection limit. However, MPT might have more advantages on simultaneous analysis of multi-elements, such as As, Sb, Bi, Se, Te, Hg and so on. This method was expected to provide a useful tool for sensitive analysis of As and other metalloids from complex matrices.

Key words: arsenic; hydrides; microwave plasma torch (MPT); direct mass spectrometry analysis; inductively coupled plasma (ICP); electrospray ionization (ESI)

砷是自然界中普遍存在的一种金属元素^[1],砷及其化合物在自然环境中有较强的流动性。岩石风化作用可使砷的硫化物转化为氧化物,然后进入雨水、河水以及地下水等不同的水体环境中。砷有唯一的稳定同位素⁷⁵As,但其存在多种价态,如-3、-1、0、+3和+5价。目前,由于人类活动的影响(如工业废水排放、矿物开采等)以及自然环境的改变,砷污染已成为亟待解决的全球性问题。研究表明^[2],饮用水中砷超标可能导致慢性中毒和各种癌症,如皮肤癌、肺癌、膀胱癌等^[2]。砷被国际癌症研究机构列为需要优先处理的致癌物质,被认为是最强的无机致癌物质。一些健康及环保机构

对砷的安全摄入量都有严格限定,如美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, USEPA)和世界卫生组织(World Health Organization, WHO)将饮用水中砷的安全摄入量设定为 10 $\mu\text{g/L}$;澳大利亚将饮用水中砷的限定值设为 7.0 $\mu\text{g/L}$;美国自然资源保护委员会(NRDC)甚至建议将砷的摄入阈值设为 3.0 $\mu\text{g/L}$ ^[3-4]。自然水体环境中砷的浓度范围为 0.5~5 000 $\mu\text{g/L}$,未污染水体中砷浓度一般为 1.0~10.0 $\mu\text{g/L}$,矿区以及硫化物矿化区的砷浓度可达 700 mg/L ^[5]。

目前,砷的检测方法有原子荧光光谱(AFS)、原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体光发

射光谱(ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等^[6-8]。其中,ICP-MS是被广泛认可的方法。然而,由于ICP需在真空和高输入功率下工作,且电离较彻底,最终将砷元素转化为单一的+1价砷离子,无法在分子层面对砷进行检测。同时,ICP-MS对样品处理有较高要求,往往无法直接分析固体样品。另外,基质中的Cl会给砷的分析带来严重干扰^[9]。Cooks教授等^[10]创新性地提出了一种能够直接分析复杂样品的常压质谱(AMS)技术,因其具有高通量、分析速度快等特点而广泛应用于环境化学、生命科学、食品安全等领域^[10-12]。在常压敞开环境下实现待测物的高效选择性电离是对复杂样品进行直接质谱分析的重要手段,无需复杂的样品预处理就能获得待测物的离子信息^[13-14]。目前,已出现多种敞开式常压电离技术^[15-18]。微波等离子体炬(MPT)是一种类似ICP,能够产生稳定的像火焰般等离子体的新型离子源,由金钦汉教授课题组^[19-20]提出。它具有常压电离、低功耗和进样方式灵活等优点^[21-23],与质谱联用可兼具热解吸和强电离能力。MPT还可作为光源与原子发射光谱、原子荧光光谱联用,已广泛用于矿物分析、环境保护及食品安全等领域。近年来,浙江大学金伟教授团队^[24]成功开发了千瓦级功率的MPT,实现了炬管的自动点火,并开展了千瓦级MPT光谱分析装置的应用研究,作为具有我国自主知识产权的离子源,MPT在分析仪器领域发挥着重要作用。

本研究基于微波等离子体炬的特性以及砷元素易形成氢化物的特点,拟建立一种快速、灵敏检测复杂样品中砷的氢化物发生-微波等离子体炬质谱(HG-MPT-MS)分析方法。首先将砷转化为氢化物,从而与复杂基质分离,然后利用氬气将氢化物气体导入微波等离子体炬中心管,使其在焰炬内部实现高效软电离。此外,研究酸度对砷的氢化物转化行为的影响,以及微波功率对氢化砷电离程度的调控规律,并与ICP进行系统对比。

1 实验部分

1.1 仪器装置

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(配有Xcal-

ibur数据处理系统)、超纯水仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品;微波等离子体炬管和 WGY-20 微波功率源:长春吉大-小天鹅仪器有限公司产品;自行搭建的氢化物发生装置,主要由蠕动泵、四通、气液分离装置组成。

1.2 材料与试剂

盐酸(分析纯)、二次去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)、硅胶干燥剂:国药集团化学试剂有限公司产品;氬气(纯度 99.999%):江西国腾气体有限公司产品;1 000 mg/L 砷(Ⅲ)标准溶液:由三氧化二砷(As₂O₃, 美国 Sigma-Aldrich 公司产品)溶解于 4 g/L 氢氧化钠溶液(国药集团化学试剂有限公司产品)制得;硼氢化钠(98%):北京伊诺凯科技有限公司产品,其溶液由硼氢化钠固体溶于氢氧化钠溶液配制,现用现配。所有溶剂于 4 ℃ 冰箱保存。

1.3 实验条件

LTQ-MS 分别采用正、负离子模式检测,离子传输管温度 200 ℃,毛细管电压 ± 50 V,透镜电压 ± 100 V,质量扫描范围 m/z 100~500,MPT 离子源的载气(Ar)和维持气(Ar)流速分别为 700 和 300 mL/min,微波功率 50 W(其可调范围 30~200 W),炬焰与质谱口距离约 15 mm,氢化物发生装置的蠕动泵流速约 200 μL/min。

1.4 实验过程

将 0.7% 硼氢化钠溶液(含 0.1% NaOH)、盐酸(或盐酸+样品)以及氬气连接于一个四通装置,氬气充当载气,用蠕动泵驱动硼氢化钠和盐酸溶液使其进入四通混合,并发生化学反应产生砷的氢化物以及氢气,随后进入气液分离装置,其内的废液经蠕动泵排出,分离的气体进入硅胶干燥瓶以减轻因水分进入微波源造成的信号干扰。经干燥的气体进入 MPT 内,在特定的微波功率作用下,氢化物气体发生电离,然后进入质谱检测器,从而将砷转化为能被质谱仪检测的信号。

分析样品时,以盐酸作为载液将样品与同浓度的盐酸混合,通过泵入定量的盐酸与样品混合液,使其与硼氢化钠混合产生氢化物气体,最终在谱图上形成色谱峰。最后基于色谱峰的高度对样品中的砷进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 氢化物发生与微波等离子体炬耦合

氢化物发生进样与微波等离子体炬结合并与线性离子阱质谱仪耦合的装置示意图示于图 1。氢化物发生进样方式有效地利用了砷元素在硼氢化钠和盐酸作用下生成氢化物气体的特点,一方面提高了待测物的信号强度,另一方面将砷与复杂基质分离,从而排除基质干扰,这在复杂样品的直接分析方面具有显著优势。将砷溶液直接气动雾化进入微波等离子体炬产生的谱图示于图 2a,将砷转化为氢化物再由微波

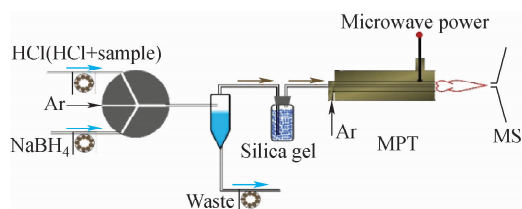


图 1 氢化物发生-微波等离子体炬-线性离子阱质谱耦合装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydride generation-microwave plasma torch coupled to LTQ mass spectrometer

等离子体炬电离产生的谱图示于图 2b。可以看出,采取氢化物发生进样的方式得到的谱图不仅背景简单,而且产生的信号峰(m/z 204)具有独特、灵敏、专一的优势。有报道表明^[25], m/z 204 为 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_3^-$ 。

2.2 砷的微波等离子体炬质谱信号

正离子模式下氢化砷的特征质谱信号示于图 3。可见,在 m/z 160、143 处产生明显的特征信号。经碰撞诱导解离(CID)分析可知, m/z 143 是 m/z 160 的碎片峰。进一步对 m/z 143 进行 CID 分析,可得碎片离子 m/z 125。因此推断 m/z 160 为 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NH}_4^+$, m/z 143 为 H_4AsO_4^+ , m/z 125 为 H_2AsO_3^+ 。由于微波等离子体炬是在常压敞开环境下工作,大气中的 N_2 、 O_2 、 H_2O 等组分会进入放电区域内,并在等离子体中受热分解,导致最终产生待测物分子与 NO_3^- 、 H_2O 、 OH^- 或 NH_4^+ 的加和物^[23], 这是微波等离子体炬的特征之一。这一结果证实了 MPT 作为新型电离源与线性离子阱质谱等有机质谱仪耦合能够实现对无机元素砷的直接分析,而且可以得到不同于 ESI-MS (图 2c) 和 ICP-MS (图 2d) 的质谱图。值得注意

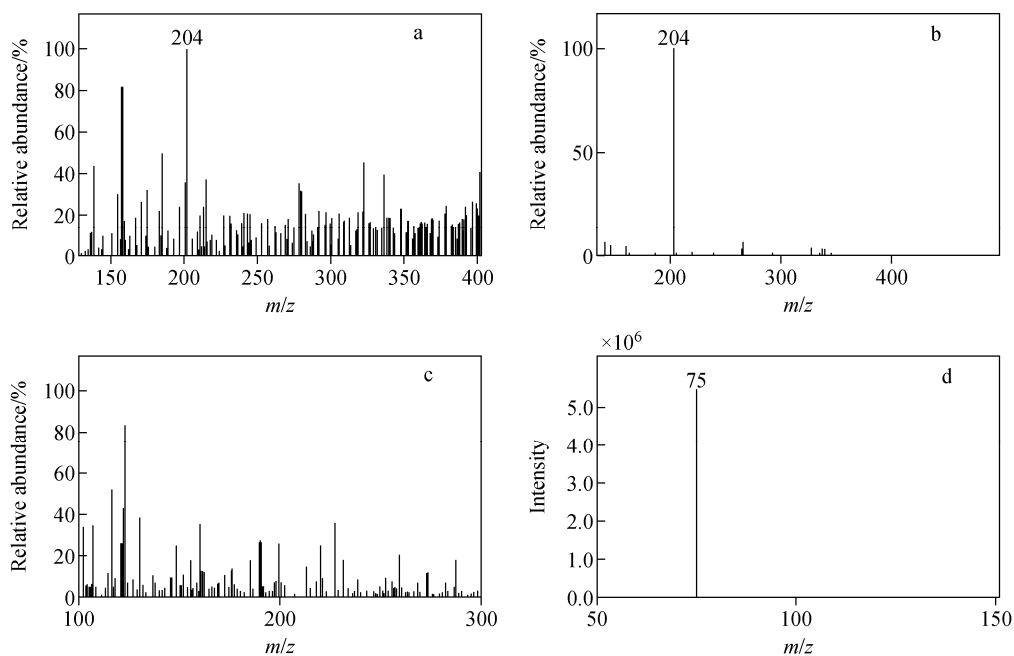


图 2 砷溶液雾化进样(a)和将砷转化为氢化物气体后进样(b)的 m/z 204 质谱图,As(III)溶液的 ESI-MS(c)和 ICP-MS(d)谱图

Fig. 2 Mass spectra of m/z 204 based on direct spray introduction of arsenic solution (a) and hydride generation introduction (b), ESI-MS (c) and ICP-MS (d) spectra of As(III) solution

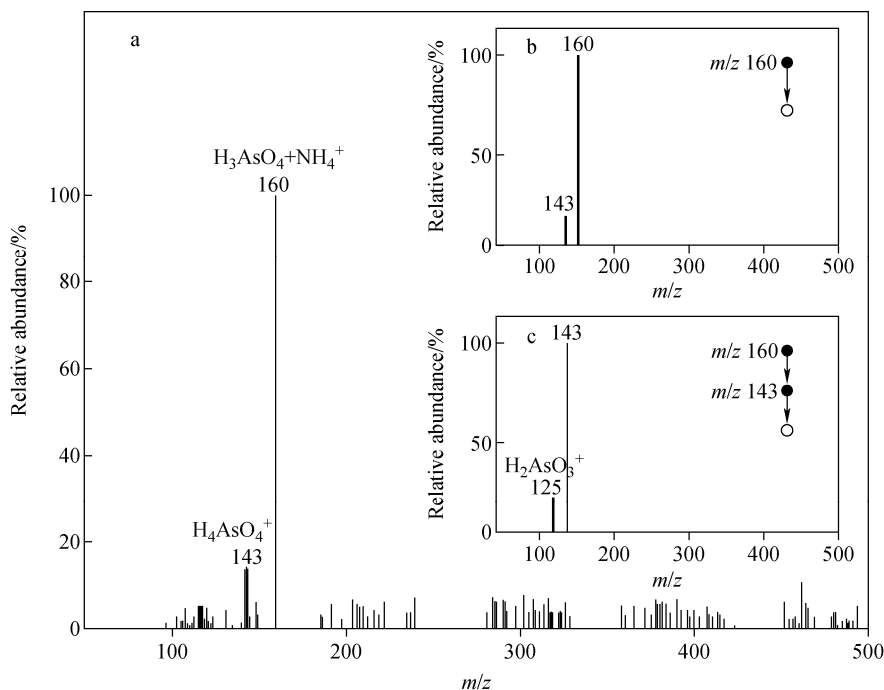


图3 正离子模式下砷的氢化物质谱图(a), m/z 160的二级(b)和三级(c)质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of arsenic hydride in positive ion mode (a), MS^2 (b) and MS^3 (c) spectra of m/z 160

的是,ESI-MS在直接分析As(III)时检测不到其特征峰。相比之下,MPT-MS在分析砷元素时既发挥了有机质谱能够进行分子结构解析的优势,又具有类似无机质谱简单干净的质谱信号。

2.3 砷的微波等离子体炬电离行为探究

微波等离子体炬能够针对样品的物化性质而兼容不同的进样方式。进样方式则决定了待测物受微波等离子体炬光、热、电、磁等作用的程度。本研究基于砷易生成氯化物的特征,采用氯化物气体进样方式替代常见的溶液进样方式。一方面可以提高砷的电离效率,另一方面能够消除样品基质的干扰,提高砷的选择性,从而实现对复杂样品中砷的快速、灵敏分析。

本工作还考察了酸度对砷的氯化物转化效率的影响。随着盐酸浓度的增加,特征信号(m/z 204)呈现先升高后降低的趋势,示于图4a。这是因为开始阶段随着盐酸浓度的增加,其与硼氢化钠作用产生的氯化物逐渐增加,因此信号强度增强;继续增加盐酸浓度,反应产生的过量氢气会对氯化砷起稀释作用,而且盐酸浓度过高会使反应过于剧烈,导致氯化砷与微波等离子体炬的作用不够充分,因此特征信

号强度逐渐降低。在使用0.7%硼氢化钠、0.5 mol/L盐酸时,氯化砷的信号达到最大值。

盐酸浓度为0.5 mol/L,透镜电压为-60 V时,氯化砷的MPT-MS谱图示于图5。可以看到,在负离子模式下,除产生已证实的质谱峰(如 m/z 204)外,还产生 m/z 283、265、247、186、141、123等特征信号。为验证特征离子的结构,对 m/z 204、265、283进行CID分析。结果表明, m/z 204产生 m/z 186、141碎片离子; m/z 186比 m/z 204少18 u,为 m/z 204丢失1分子水(H_2O)所得; m/z 141比 m/z 204少63 u,为 m/z 204丢失 HNO_3 所得,示于图5b。进一步对 m/z 141、186进行CID分析,均产生 m/z 123碎片离子,分别示于图5d、5f。因此,推断 m/z 204为 $H_3AsO_4 + NO_3^-$; m/z 186、141分别为 $HAso_3 + NO_3^-$ 和 $H_2AsO_4^-$;而 m/z 123为 AsO_3^- 。另外,对 m/z 265进行CID分析可产生 m/z 247碎片离子,示于图5c,其进一步裂解产生 m/z 123碎片离子,示于图5e。因此,推断 m/z 265为 $H_3AsO_4 + AsO_3^-$, m/z 247为 m/z 265丢失1分子水而得到的 $HAso_3 + AsO_3^-$ 。此外,检测到 H_3AsO_4 的二聚体 m/z 283,示于图5g。

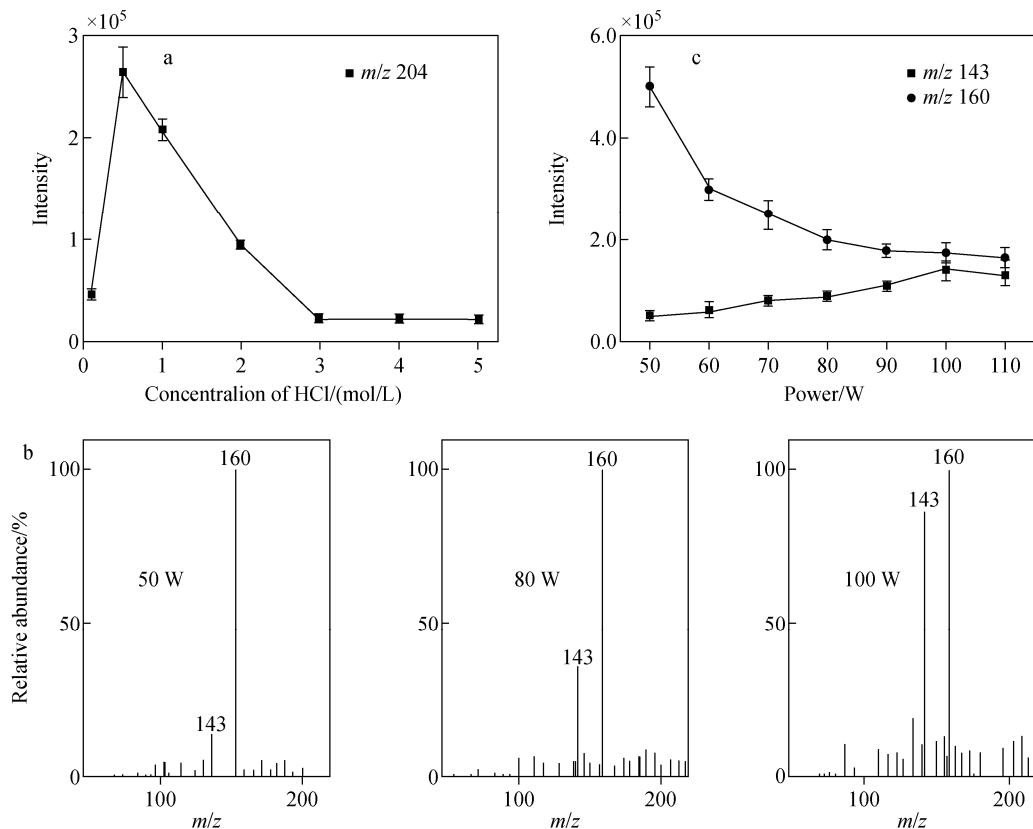
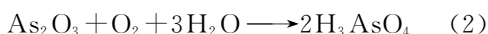


图4 正离子模式下,氢化砷强度随盐酸浓度的变化(a),微波功率分别为50、80、100 W时, m/z 143、160的信号(b)以及氢化砷 m/z 143、160的信号相对强度随微波功率的变化(c)

Fig. 4 Changes of hydride intensity (m/z 204) with HCl concentration (a), mass spectra of m/z 143, 160 under the microwave energy of 50, 80, 100 W (b), changes of relative intensity of arsenic hydride (m/z 143, 160) with microwave power (c)

通过上述分析,可以推断出砷在HG-MPT-MS作用下的离子化机理为:首先,砷在硼氢化钠和盐酸的作用下产生挥发性 AsH_3 气体;然后, AsH_3 在微波能量和空气中氧气的作用下发生氧化产生+3价砷,进而产生+5价砷酸的形式(H_3AsO_4),示于式(1)、(2);随后, H_3AsO_4 在MPT作用下发生电离,并在负离子模式下以多种形式被检测到,如 $[\text{M}+\text{NO}_3]^-$ (m/z 204)、 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^-$ (m/z 123)、 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{NO}_3]^-$ (m/z 186)、 $[2\text{M}-\text{H}]^-$ (m/z 283)、 $[2\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^-$ (m/z 265)。



可以看出,氢化砷电离具有以下规律:1)易形成砷酸根离子的二聚体(如 $\text{HAsO}_3 + \text{AsO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$);2)易与硝酸根或铵根离子结合(如 $\text{HAsO}_3 + \text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_3^-$ 、

$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NH}_4^+$);3)易与水分子结合(如 $\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$)。产生这些离子可能的原因是MPT为一种较温和的软电离方式,在其作用下会有大量保持完整结构的离子或分子形态,其中包括电中性的 H_2O 、 HAsO_3 、 H_3AsO_4 ,以及带单电荷的 NO_3^- 、 AsO_3^- 、 H_2AsO_4^- 、 NH_4^+ (正离子模式)等。在温和条件下,电中性分子以及单电荷离子生成加和产物。这些规律进一步证实了元素砷在HG-MPT-MS作用下具有显著的特征质谱信号,且能够在分子层面对砷进行分析。

2.4 微波等离子体炬对砷电离的调控

由于微波等离子体炬具有功率连续可调的特性,因此可以在单台仪器上用单一离子源调节工作参数实现不同程度的裂解,进而得到待测物结构信息,即在单级质谱上实现多级质谱的功能^[26]。正离子模式下,氢化砷受微波功率的影响示于图4b、4c。可见,随着微波功率的

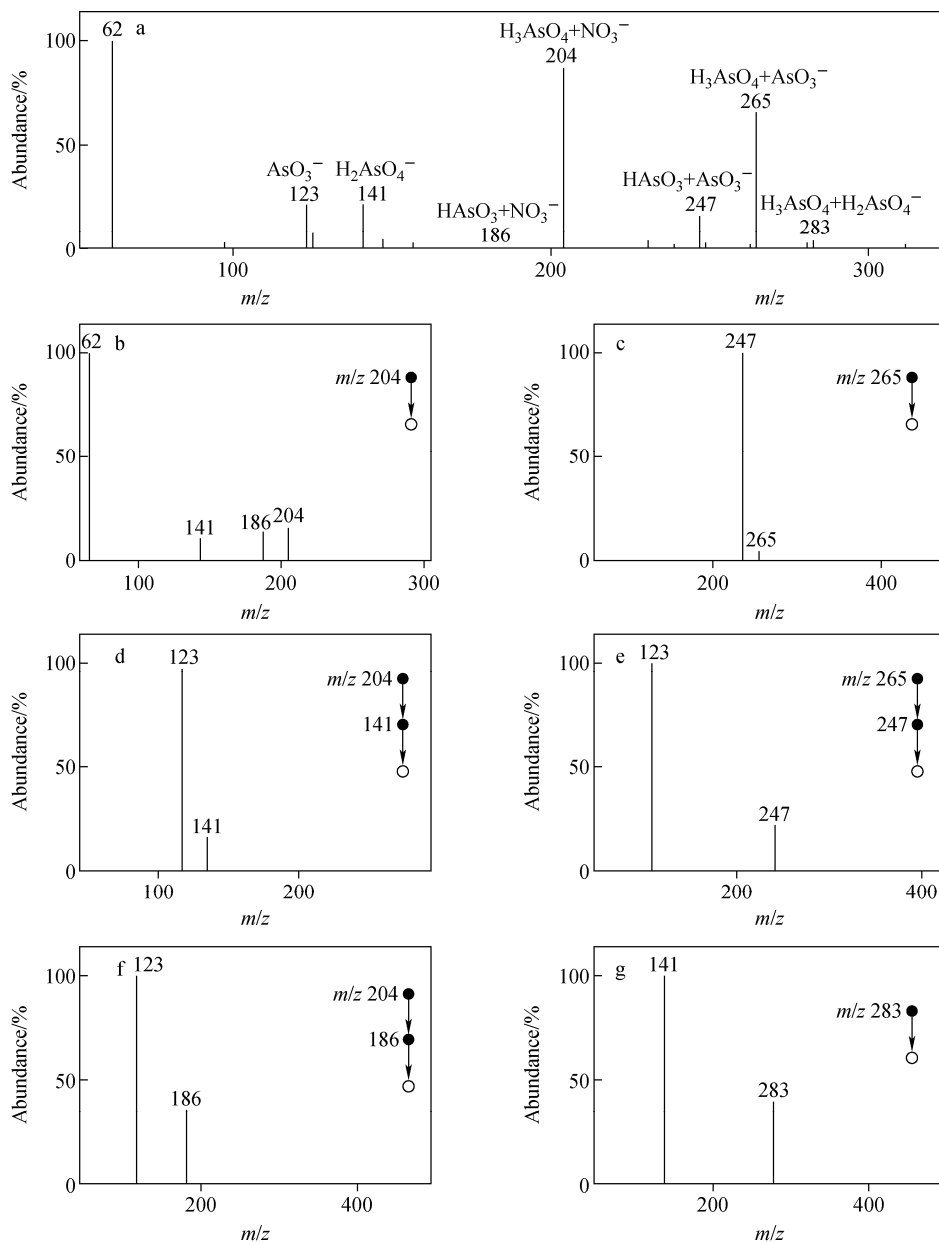


图5 负离子模式下,砷的氢化物质谱图(a), m/z 204(b)、265(c)、283(g)的二级质谱图, m/z 204(d,f)、265(e)的三级质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of arsenic hydride (a), MS^2 spectra of m/z 204 (b), 265 (c), 283 (g), MS^3 spectra of m/z 204 (d, f), 265 (e) in negative ion mode

增大,碎片离子 m/z 143 的强度逐渐增加,而母离子 m/z 160 的强度逐渐减弱。因此,无需 CID 分析,通过调节能量大小即可调节母离子和碎片离子的相对信号强度,这对于解析复杂样品中砷的形态结构和分子信息具有较大优势。另一方面,砷元素形成氢化物可以极大地提高砷的灵敏度和选择性^[6,27]。实验结果证实,在正、负离子模式下,砷的氢化物均能形成

MPT-MS 特有的信号,且谱图干净、简单,有利于定性和定量分析。

2.5 分析方法表征

负离子模式下,砷的 HG-MPT-MS 总离子流图及各待测离子的提取离子流图示于图 6。可以看出,各待测离子都具有较好的信号稳定性和峰形,且保留时间一致。在这些信号中, m/z 204 的丰度最高,且基线较低,因此选择该

峰进行定量分析。配制 1、10、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 砷标准溶液并重复测定 3 次,基于 m/z 204 绘制标准曲线,示于图 7。结果表明,在 1~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,砷具有较好的线性关系,相关系数为 0.998。

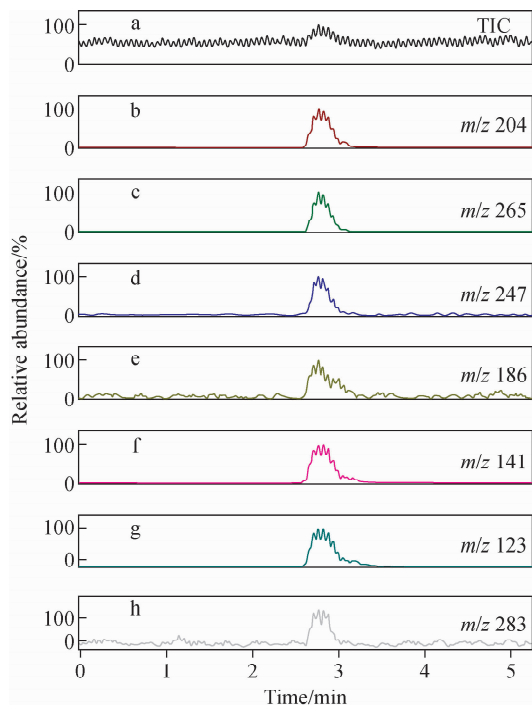


图 6 负离子模式下,砷的 HG-MPT-MS 总离子流图 (a) 及各待测离子的提取离子流图 (b~h)
Fig. 6 TIC of arsenic (a), and EIC (b-h) of various desired ions in negative ion mode by HG-MPT-MS

本实验利用 HG-MPT-MS 法分析了水质标准样品 GSBZ50004-88 和湖水、河水 2 个实际水样,结果列于表 1。可以看出, HG-MPT-MS 法对标样 GSBZ50004-88 的分析结果((37.9±0.9) $\mu\text{g/L}$)与参考值(38.3 $\mu\text{g/L}$)一致;另外,对湖

水和河水进行加标实验,加标回收率为 95.0%~105%,相对标准偏差(RSD)为 8.0%~11.0%。

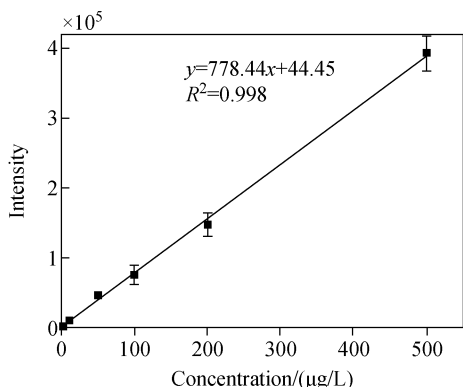


图 7 m/z 204 的线性关系曲线

Fig. 7 Linear correlation curve of m/z 204

MPT 与 ICP、AFS 在分析砷方面的差异情况列于表 2。可以看出, MPT 作为一种新型的光谱技术,能够与有机质谱耦合实现高效的软电离效果。相比 ICP 强电离技术, MPT 能够在更低氙气消耗、更低功率以及常压敞开环境下对砷进行分析,且结合氢化物发生技术,灵敏度能够达到与 ICP 接近的水平。此外, MPT 具有能量连续可调的优势,即通过调节输入功率大小实现待测物在分子层面的调控,使砷以不同的离子形态被检测。值得注意的是, ICP 无法直接分析固体等复杂样品,需要借助复杂的样品前处理或者激光剥蚀等辅助手段。而 MPT 能够对液体、粘稠样品、固体等不同复杂基质进行直接质谱分析^[28],且可以灵活搭配内管进样^[29]、焰炬正交进样等多种进样方式。此外, MPT(或结合氢化物发生技术)能够排除基质中可能存在的 Cl 离子带来的等离子体干扰($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 与 ^{75}As 质量接近,普通 ICP 无法将其

表 1 HG-MPT-MS 对水质标样和实际水样的检测

Table 1 Analysis of arsenic in reference water standard and real water samples by HG-MPT-MS

样品 Sample	参考值 Certified value/ ($\mu\text{g/L}$)	测量值 Determined value/ ($\mu\text{g/L}$)	加标量 Spike/ ($\mu\text{g/L}$)	加标后测量值 Determined value with spike/($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 Spike recovery/%
湖水	—	3.4±0.4	10.0	13.8±0.8	104.0±8.0
河水	—	7.3±0.5	10.0	17.0±1.1	97.0±11.0
GSBZ50004-88	38.3	37.9±0.9	—	—	—

表2 MPT与ICP、AFS在分析元素砷方面的对比
Table 2 Comparison of MPT, ICP and AFS on analysis of arsenic

参数 Parameter	微波等离子体炬 MPT	电感耦合等离子体 ICP	原子荧光光谱 AFS
消耗氩气/(L/min)	1	16	0.4~0.6
压力环境	常压	真空	常压
等离子体干扰	无	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	—
功耗	50~200 W 连续可调	约 1 200 W	约 150 W(整机)
电离形式	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}_3^- (-)$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NH}_4^+ (+)$	As^+	—
电离特点	软电离、分子层面、 离子形态可调控	强电离、正一价单一离子、 离子形态无法调控	—
检测限/($\mu\text{g/L}$)	约 0.02(结合氢化物发生)	约 0.01	<0.01(结合氢化物发生)
样品处理能力	可对固体等复杂样品直接分析	无法直接分析固体样品	无法直接分析固体样品

消除),可用于高氯离子样品的直接分析。虽然AFS在氩气消耗、能耗方面比MPT更具优势,且对砷的检测限甚至更低($< 0.01 \mu\text{g/L}$),但MPT与质谱耦合有AFS无法比拟的优势,如在多元素(As、Sb、Bi、Se、Te、Hg等)同时测定方面。另外, HG-MPT-MS能够提供正、负2种离子检测模式,可以灵活调控待测物的电离程度和检测形式。这克服了传统ESI-MS无法有效电离无机砷的问题,使无机砷在有机质谱仪上得以灵敏检测,且该方法可拓展至分析其他能够生成氢化物的元素。

3 结论

本研究提出了一种将氢化物发生技术与微波等离子体炬结合,对砷进行灵敏、高效分析的常压质谱分析方法。相对于液体样品气动雾化进样,氢化物发生进样方式更具优势,能够高度契合微波等离子体炬的内管进样,既提高了灵敏度、排除了复杂基质干扰,又省去了气动雾化进样所需的繁琐的电热套加热、水循环冷却等去溶过程。仅需通过一个装满硅胶颗粒的干燥瓶即可纯化产生的氢化物,最大程度地降低了氢化物气体中的水分对微波等离子体炬的干扰。在硼氢化钠与盐酸的作用下,砷的氢化物转化非常高效,即使在弱酸性的温和条件下仍可实现氢化物转化并得到灵敏的质谱信号。与ICP相比,微波等离子体炬在分析砷方面具有

更灵活、更高效的优势,且在常压敞开环境、极低功耗和氩气消耗条件下也可对砷进行灵敏分析。该方法还具有功率连续可调的优势,能够对砷的检测形态进行相关调控和优化。总之,通过灵活搭配不同的进样方式,微波等离子体炬在复杂样品直接分析方面具有较大的潜在优势和广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] CHEN Q Y, COSTA M. Arsenic: a global environmental challenge[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 2021, 61: 47-63.
- [2] UPADHYAY M K, SHUKLA A, YADAV P, SRIVASTAVA S. A review of arsenic in crops, vegetables, animals and food products[J]. Food Chemistry, 2019, 276: 608-618.
- [3] SHEA A, POON J, WILLIAMSON S. Microbial risk assessment of drinking water to set health-based performance targets to improve water quality and treatment plant operations[J]. Water Practice & Technology, 2016, 11(2): 495-502.
- [4] WANG Y, YU J, WANG Z, LIU Y, ZHAN Y. A review on arsenic removal from coal combustion: advances, challenges and opportunities[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128-138.
- [5] XU H, MIN X, WANG Y, KE Y, YAN L, LIU D, CHAI L. Stabilization of arsenic sulfide sludge by hydrothermal treatment[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105-112.

- [6] ALP O, TOSUN G. A rapid on-line non-chromatographic hydride generation atomic fluorescence spectrometry technique for speciation of inorganic arsenic in drinking water[J]. *Food Chemistry*, 2019, 290(3): 10-15.
- [7] SENGUPTA M K, DASGUPTA P K. An automated hydride generation interface to ICP-MS for measuring total arsenic in environmental samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(23): 9 737-9 743.
- [8] REID M S, HOY K S, SCHOFIELD J R M, UPPAL J S, LIN Y, LU X, PENG H, LE X C. Arsenic speciation analysis: a review with an emphasis on chromatographic separations[J]. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 123: 115 770.
- [9] WU D, PICHLER T. Simultaneous speciation analysis of As, Sb and Se redox couples by SF-ICP-MS coupled to HPLC[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(14): 5 112-5 119.
- [10] TAKATS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. *Science*, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [11] KERTESZ V, van BERKEL G J. Fully automated liquid extraction-based surface sampling and ionization using a chip-based robotic nanoelectrospray platform[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 45(3): 252-260.
- [12] CHEN H, VENTER A, COOKS R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation[J]. *Chemical Communication*, 2006, 19: 2 042-2 044.
- [13] HAN J, LIU W, SU R, ZHU L, WU D, XU J, LIU A, ZHANG H, KOU W, ZHANG X, YANG S. Coupling of micro-solid-phase extraction and internal extractive electrospray ionization mass spectrometry for ultra-sensitive detection of 1-hydroxypyrene and papaverine in human urine samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411 (15): 3 281-3 290.
- [14] RAHMAN M, WU D, CHINGIN K. Direct analysis of aqueous solutions and untreated biological samples using nanoelectrospray ionization mass spectrometry with pipette tip in series with high-ohmic resistor as ion source[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2019, 30(5): 814-823.
- [15] CHEN H, YANG S, WORTMANN A, ZENOBI R. Neutral desorption sampling of living objects for rapid analysis by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Angew Chemie-Int Ed*, 2007, 46(40): 7 591-7 594.
- [16] CHEN H, YANG S, LI M, HU B, LI J, WANG J. Sensitive detection of native proteins using extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Angew Chemie-Int Ed*, 2010, 49(17): 3 053-3 056.
- [17] MENG Y, HANG L, HANG W. Direct determination of nutrient and toxic elements in original kelp by high irradiance laser ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 176: 106 041.
- [18] HUANG R, ZHANG B, ZOU D, HANG W, HE J, HUANG B. Elemental imaging via laser ionization orthogonal time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83 (3): 1 102-1 107.
- [19] YANG W, ZHANG H, YU A, JIN Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2000, 66(1/2/3): 147-170.
- [20] 金钦汉, 周建光, 曹彦波, 张寒琦, 于爱民, 杨文军, 梁枫, 郇延富, 徐彬. 微波等离子体炬(MPT)光谱仪的研制[J]. *现代科学仪器*, 2002(4): 3-11.
JIN Qinhan, ZHOU Jianguang, CAO Yanbo, ZHANG Hanqi, YU Aimin, YANG Wenjun, LIANG Feng, HUAN Yanfu, XU Bin. Development of microwave plasma torch spectrometer [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2002(4): 3-11(in Chinese).
- [21] JIANG T, LIU Q J, YI L F, QI W H, ZENG B, ZHOU Y M, ZHU Z Q, CHEN H W. Direct detection of cadmium in aqueous solution using microwave plasma torch coupled with quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35: 79-84.
- [22] 杨美玲, 钟涛, 裴妙荣, 张兴磊, 乐长高, 王广才, 陈焕文. 气动雾化进样-微波等离子体炬质谱法快速测定水样中的钙离子[J]. *岩矿测试*, 2015,

- 34(5):586-591.
- YANG Meiling, ZHONG Tao, PEI Miaorong, ZHANG Xinglei, LE Zhonggao, WANG Guangcai, CHEN Huanwen. Rapid determination of calcium ions in water by microwave plasma torch-mass spectrometry coupled with pneumatic nebulization[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 586-591(in Chinese).
- [23] 鄢飞燕,刘朝. 微波等离子体炬源技术及其在金属元素检测中的应用[J]. *化学分析计量*, 2019, 28:107-111.
- YAN Feiyan, LIU Chao. Microwave plasma torch techniques and the applications in metal element analysis[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2019, 28: 107-111(in Chinese).
- [24] 金伟,于丙文,朱旦,应仰威,于海翔,金钦汉. 一种原子光谱分析用新激发光源——千瓦级微波等离子体炬(kW-MPT)[J]. *高等学校化学学报*, 2015,36(11):2 157-2 159.
- JIN Wei, YU Bingwen, ZHU Dan, YING Yangwei, YU Haixiang, JIN Qinhan. Development of a new kilowatt microwave plasma torch (kW-MPT) excitation source for atomic emission spectrometry[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(11): 2 157-2 159(in Chinese).
- [25] WU D, LI D, DONG L, LI G, WANG L, TANG Z. Sensitive online speciation analysis of arsenic in biological samples by ambient mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37: 2 103-2 110.
- [26] JIANG T, XIONG X H, ZHOU W, YANG M L, ZHU Z Q. Direct detection of lead in aqueous solution using two kinds of microwave plasma torch coupled with mass spectrometry[J]. *Instrum Anal*, 2016, 35(6): 648-653.
- [27] PICHLER T, PRICE R, LAZAREVA O, DIPOLD A. Determination of arsenic concentration and distribution in the floridan aquifer system [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 111(3): 84-96.
- [28] ZHANG T, ZHOU W, JIN W, ZHOU J, HANDBERG E, ZHU Z, CHEN H, JIN Q. Direct desorption ionization of analytes by microwave plasma torch for ambient mass spectrometric analysis[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 48(6): 669-676.
- [29] LI Y, YANG M, SUN R, ZHONG T, CHEN H. Detection of uranium in industrial and mines samples by microwave plasma torch mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 51(2): 159-164.

(收稿日期:2022-07-10;修回日期:2022-09-06)