文章编号: 0254-5357(2015)05-0533-06

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 05. 006

# 自制氢化物发生系统与电感耦合等离子体发射光谱法联用测定土壤和水系沉积物中的砷锑铋

吴 峥,熊 英,王龙山 (陕西省地质矿产实验研究所,陕西西安710054)

摘要:氢化物发生法-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)联用可以提高仪器测定的灵敏度,但氢化物 发生的化学反应过程不稳定,导致检测精密度变差。本文设计了一套简易氢化物发生系统,将样品进样管内 径由 0.32 mm 扩大为 0.76 mm,与还原剂(硼氢化钾)管路通过三通混合,混合后反应管路内径由 0.76 mm 扩大为 1.14 mm,反应管长度由 30 cm 延长至 50 cm,显著增加了待测元素氢化反应的空间和时间,使氢化反 应达到平衡态从而提高了氢化物的稳定性。土壤和水系沉积物样品用盐酸 – 硝酸水浴浸提、硫脲 – 抗坏血 酸预还原后利用此套系统与 ICP – OES 联用测定了砷锑铋的含量。砷锑铋的检出限分别为 0.35  $\mu$ g/g、0.33  $\mu$ g/g、0.25  $\mu$ g/g,测定范围分别为 1.1 ~ 300  $\mu$ g/g、1.0 ~ 100  $\mu$ g/g、0.75 ~ 100  $\mu$ g/g,均满足了相关分析要求。 关键词:土壤;水系沉积物;砷;锑;铋;氢化物发生;电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: S151.93; O657.31 文献标识码: B

地质样品中砷锑铋的测定方法主要有容量 法<sup>[1-2]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[3-5]</sup>、氢化物发生 - 原子荧 光光谱法(HG - AFS)<sup>[6-8]</sup>和电感耦合等离子体发 射光谱法(ICP - OES)<sup>[9-11]</sup>。ICP - OES 法可以测 定样品中高含量(约0.01%~1%)的砷锑铋<sup>[12]</sup>,而 介于 AFS 法和 ICP - OES 法测量含量范围内(10~ 100 μg/g)的元素测定问题仍然难以解决。氢化物 发生技术是一种重要的进样方法,主要是以气相进 样代替传统的液相进样,可以显著提高进样效率。 砷锑铋三种元素能与氢生成挥发性氢化物,使待测 元素与基体分离,并达到富集效果,不仅提高了测定 灵敏度,还可显著降低干扰。通常 HG - AFS 法是 地质样品中砷锑铋测定的主要方法,但该方法不能 进行多元素同时测定,而且测量高于仪器检测范围 的样品会产生较大误差,易产生记忆效应。而氢化 物发生与 ICP - OES 的联用<sup>[13-15]</sup>,由于进样效率的 改善,提高了仪器测定的灵敏度,因而可以显著降低 ICP-OES 的检出限,并发挥 ICP-OES 线性范围宽 的优势,满足砷锑铋的分析需求。氢化物发生技术 与 ICP - OES 的结合已经应用于钢材<sup>[13]</sup>、生物 样<sup>[14]</sup>、水样<sup>[15]</sup>、土壤<sup>[16]</sup>中砷锑铋等元素的测定,但 该方法在实际应用过程中存在一些难点,如氢化物 发生的化学反应过程不稳定,同时由于反应产生的 气体量不均匀,也会使等离子体炬焰不稳定,从而导 致仪器检测精密度变差。

本文针对氢化物发生的相关问题,自行设计了 一套简易氢化物发生系统,对 ICP - OES 进样系统 管路进行改进,主要是增加了一条与进样管并列的 还原剂进液管,管路经过蠕动泵后通过三通汇合,混 合后的溶液直接进入雾化器,并且优化了管路内径, 省去了气液分离装置,比传统的联用技术更加简单、 高效。土壤和水系沉积物等地质样品经盐酸 - 硝酸 体系水浴浸提,硫脲 - 抗坏血酸预还原处理后,利用 此套简易氢化物发生系统与 ICP - OES 联用实现了 砷锑铋的准确测定。

# 1 自制简易的氢化物发生系统

在以往文献中介绍的氢化物发生法与 ICP - OES 联用,需要用一个气液分离装置代替 ICP - OES 原有的雾化器,仪器改动较大,操作繁琐。而在本方 法中,雾化器不用改动,只需要增加一条进样管用来 输送氢化物发生所需的还原剂,两条管路在蠕动泵

**收稿日期**: 2014-01-18; 修回日期: 2015-08-25; 接受日期: 2015-09-05 作者简介: 吴峥,硕士,工程师,分析化学专业,主要从事岩石矿物分析测试工作。E-mail: yswz007@163.com。

的作用下通过三通汇合,并与雾化器连接即可,联用 体系结构简单,便于操作,反应管路内径和长度的增 加为氢化反应提供了足够的空间和时间。

简易氢化物发生 – ICP – OES 系统的原理示意 图如图 1 所示。



图 1 氢化物发生 - ICP - OES 系统示意图

Fig. 1 Brief diagram of hydride generation-ICP-OES system

#### 2 实验部分

#### 2.1 ICP - OES 仪器及工作条件

IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP – OES,美国 ThermoScientific 公司),高盐雾化 器。仪器工作参数为:射频功率1150W,载气(Ar) 压力0.21 MPa,冷却气(Ar)流量14 L/min,辅助气 (Ar)流量0.5 L/min,雾化器压力0.19 MPa,蠕动泵 泵速100 r/min,进样冲洗时间20 s,曝光时间:高波 段5 s,低波段10 s。

在 ICP - OES 中各元素的测定采用高级次的谱 线。本文对每个元素选定两条或三条不同级次的谱 线进行测定,然后分析每条谱线的发射强度,再考虑 元素的检出限、共存元素对其干扰和该元素的线性 范围,选择测定元素的最佳谱线波长。最终选定砷、 锑、铋的分析谱线波长分别为 189.042、217.581、 223.061 nm。

高纯氩气:质量分数 >99.99%。

#### 2.2 标准溶液及主要试剂

砷、锑、铋单元素标准储备液:浓度为1g/L (中国计量科学研究院)。

砷、锑、铋标准溶液:由标准储备液采用逐级稀释的方法配制成1000 μg/L的标准溶液。

砷、锑、铋标准工作液:移取浓度为1000 μg/L 的砷、锑、铋标准溶液0.00、0.50、1.00、2.00、5.00、 10.00、20.00、40.00 mL,分别置于8支100 mL容量 瓶中,用50 g/L硫脲 – 抗坏血酸溶液稀释至刻度, 摇匀。砷、锑、铋的标准工作溶液浓度分别为0.00、 为50g/L,现用现配。

硼氢化钾溶液:4 g/L。 盐酸、硝酸:优级纯。 水:高纯水。

#### 2.3 实验方法

准确称取 0.2500 g 样品于 25 mL 比色管中,加入 5 mL 盐酸 - 硝酸(盐酸、硝酸、水体积比为 3:1:4), 混匀后置于沸水浴中消解约 80 min,然后用 3.6 mol/L 盐酸定容至 25.00 mL。分取 10.00 mL 溶液 至 25.00 mL 比色管中,再用 50 g/L 硫脲 - 抗坏血 酸溶液定容至刻度,摇匀,该样品溶液和 4 g/L 硼氢 化钾溶液通过氢化物发生系统反应后,经过气液分 离,气态待测元素进入 ICP - OES 测定。

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品处理方式的选择

实验选取3个国家一级标准物质(土壤、水系沉积物),分别采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸四酸溶矿和盐酸 - 硝酸(盐酸、硝酸、水体积比为3:1:4)水浴浸提2种体系进行样品处理。结果表明,采用盐酸 - 硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸体系,电热板加热消解,样品可完全分解,但由于砷、锑、铋在高温下容易挥发损失,导致分析结果偏低;采用盐酸 - 硝酸水浴浸提的方式可以使待测元素溶解完全,而且温度相对较低(100℃),基本不会导致元素损失,故本实验选择盐酸 - 硝酸混合酸水浴浸提的方式进行前处理。

## 3.2 氢化物发生装置和实验条件

#### 3.2.1 氢化物发生装置的设计

氢化物发生反应的稳定性会直接影响到仪器测定的精密度。实验选择进样管内径由原来的 0.32 mm 扩大为 0.76 mm, 三通混合后反应管内径由 0.76 mm扩大为 1.14 mm,并将反应管长度由 30 cm 增加到 50 cm,显著增加了待测元素氢化反应的空间和时间,使氢化反应达到平衡态,从而提高了氢化物形成的稳定性。通过对同一份样品溶液的测定实验,反映出仪器精密度(RSD)从管路改进前的7.3%改善为 2.3%。

#### 3.2.2 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾是 HG – ICP – OES 体系的还原剂,其 作用是与待测元素发生反应生成易挥发的氢化物, 提高进样效率,对方法灵敏度和稳定性有很大影响。

— 534 —

Table 1 - Comparison of analytical results of As, ob and bi with difference protocallion includes									
	GBW07406(土壤)			GBW07430(土壤)			GBW07312(水系沉积物)		
元素	四酸溶矿 测定值 (µg/g)	水浴浸提 测定值 (µg/g)	标准值 (µg/g)	四酸溶矿 测定值 (µg/g)	水浴浸提 测定值 (μg/g)	标准值 (µg/g)	四酸溶矿 测定值 (μg/g)	水浴浸提 测定值 (µg/g)	标准值 (µg/g)
As	198	218	220	16.8	19.3	18	105	116	115
$\mathbf{Sb}$	53.4	58.9	60	1.55	1.85	1.9	20.4	25.3	24.5
Bi	45.1	51.4	49	1.23	1.51	1.44	8.34	11.1	10.9

表 1 样品处理方式的对比

Table 1	Comparison of	f analytical	results of As	, Sb and Bi with	n differents	pretreatment	methods
---------	---------------	--------------	---------------	------------------	--------------	--------------	---------

硼氢化钾浓度过高,产生大量 H<sub>2</sub>会使等离子体火焰 不稳定,仪器信号波动大,浓度过低则使氢化物难以 形成,降低进样效率。实验考察了不同浓度的硼氢 化钾对砷、锑、铋 3 种元素的影响,由图 2 可以看出, 随着硼氢化钾浓度的逐渐增大,各个元素的信号强 度都是先逐渐增加,在硼氢化钾浓度达到4 g/L以后 达到最大值,然后略有下降,综合考虑 3 种元素都能 具有较好的信号值,本文选定硼氢化钾的最佳浓度 为4 g/L。



图 2 硼氢化钠浓度对砷、锑、铋信号强度影响

Fig. 2 Effect of concentration of potassium borohyrdride on the signal intensity of As, Sb and Bi

#### 3.3 共存离子的干扰

氢化物发生过程本身是一个分离过程,大大减 少了干扰,但并不能完全消除所有的干扰。氢化物 发生 – ICP – OES 法的干扰主要是来自过渡族金属 (主要包括铬锰铁钴镍铜锌等),特别是 III n IB族 的元素对砷、锑、铋的测定有可能产生严重的化学干 扰。由于地质样品基体较为复杂,本文考察了容易 对砷、锑、铋产生干扰的几种常见元素,待测元素浓 度均为50  $\mu$ g/L,测定结果表明:500 倍浓度的 Fe<sup>3+</sup>, 300 倍的 Ti<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,100 倍的 Pb<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>,以及 50 倍的 Cd<sup>2+</sup> 基本不存在干扰;200 倍的 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>, 100 倍的 Cr<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>,以及 50 倍的 Sn<sup>2+</sup>有一定干扰, 而还原剂硫脲 – 抗坏血酸的加入可以有效地消除 干扰。

# 3.4 方法检出限和测定范围

在选定实验条件和最佳仪器分析条件下,对试 剂空白溶液连续测定 12 次,计算标准偏差,以 3 倍 标准偏差并结合样品稀释因子计算得到砷、锑、铋的 检出限分别为0.35 µg/g、0.33 µg/g、0.25 µg/g,相 对于本仪器未连接氢化物发生系统时砷、锑、铋的检 出限(2.5 µg/g、3.7µg/g、3.2 µg/g)有了显著提高。

逐步提高标准曲线的最高点,在保证标准曲线 不弯曲的情况下得到砷、锑、铋的测定范围分别为 1.1~300 μg/g、1.0~100 μg/g、0.75~100 μg/g。

# 3.5 方法精密度和准确度

选择 2 个土壤国家标准物质(GBW07404、 GBW07429),3 个水系沉积物国家标准物质 (GBW07306、GBW07311、GBW07312),每个样品 各称取12份,按照本文拟定分析方法测定砷、锑、铋 含量。由表2可以看出,方法精密度(RSD)为3.3% ~9.6%,相对误差小于7%,均满足分析要求。

#### 表 2 方法精密度和准确度

Table 2 Precision and accuracy tests of the method

标准物质	二志	含量(	µg∕g)	RSD	相对误差	
编号	兀系 平均值 标准		标准值	(%)	(%)	
CDW/07404	As	55.4	58.0	6.7	4.4	
GBW0/404 (上痘)	$\mathbf{Sb}$	6.02	6.30	7.3	4.4	
(上場)	Bi	0.99	1.04	9.6	4.8	
CDW/07400	As	20.6	21.7	5.4	5.0	
GBW0/429 (上痘)	$\mathbf{Sb}$	2.00	1.90	7.7	5.5	
(上場)	Bi	1.08	1.16	3.9	6.8	
CDW/07207	As	13.5	13.6	4.3	0.7	
GBW0/306 (水系海和物)	$\mathbf{Sb}$	1.27	1.25	5.9	1.6	
(小东仉枳初)	Bi	5.14	5.00	4.6	2.8	
CDW/07211	As	183	188	5.4	2.9	
GBW0/311 (北玄沼和伽)	$\mathbf{Sb}$	14.7	14.9	9.3	1.3	
(小示机积初)	Bi	50.3	50.0	4.8	0.6	
CDW/07212	As	115	115	3.3	0.1	
GBW0/312 (水系沼和栁)	$\mathbf{Sb}$	24.5	24.0	6.6	2.0	
(小示讥你初)	Bi	10.8	10.9	8.7	0.8	

#### 3.6 不同测定方法的比较

为了验证本方法的实用性,分别在不同批次的 1:5万化探样品中随机抽取了2个土壤和1个水系 沉积物样品,采用 HG - ICP - OES 法(本法)测定 砷、锑、铋的含量。由表3可知,本法与目前常用的 氢化物发生 - 原子荧光光谱法(HG - AFS)测定结 果基本一致,且本方法的优点是测定效率高,可多元 素同时分析。

#### 表 3 不同方法测定结果的比较

Table 3 A comparison of analytical results between HG-ICP-OES and HG-AFS

投口炉口	二書	测定值(µg/g)			
件前编写	儿系	HG-ICP-OES(本法)	HG – AFS		
	As	5.25	5.43		
土壤样品1	$\mathbf{Sb}$	10.4	10.9		
	Bi	2.66	2.98		
	As	23.5	24.4		
土壤样品2	$\mathbf{Sb}$	6.12	5.85		
	Bi	6.84	6.53		
していては他の	As	0.68	0.61		
水杀仉枳物	$\mathbf{Sb}$	1.08	0.98		
作于 口口 1	Bi	3.21	3.42		
CDW/0720/	As	13.1	14.2		
GBWU/306 (水玄淀和物)	$\mathbf{Sb}$	1.15	1.11		
(小东山你初)	Bi	4.87	5.11		

# 4 结论

本文建立了盐酸 - 硝酸混和酸体系水浴浸提, 硫脲 - 抗坏血酸预还原处理,简易氢化物发生体系 与 ICP - OES 联用测定地质样品中砷、锑、铋的分析 方法。实验设计的氢化物发生体系结构简单,联用 操作方便,可以实现 ICP - OES 在常规检测方法和 氢化物发生法之间更加简单的切换,仪器改动较小。 而进样管路的优化使氢化反应尽量达到平衡态,从 而提高了氢化物形成的稳定性。但本方法仍有一些 不足之处,如氢化反应产生的氢气会影响等离子体 炬焰的稳定性,如何最大化地消除影响,也是今后工 作的重点内容。

# 5 参考文献

[1] 郑大中,郑若锋. 辉碲铋矿单矿物的化学分析[J]. 岩矿测试,1995,14(4):250-253.

Zheng D Z, Zheng R F. Chemical Analysis of Tetradymite Mineral [J]. Rock and Mineral Analysis, 1995, 14(4): 250 – 253.

[2] 王津,戴凤英.连续滴定法测定矿石及合金中砷锑含 — 536 — 量[J]. 材料研究与应用,2007,1(3):242-244.

Wang J, Dai F Y. Continuous Determination of Sb and As in Ore and Alloy by Titration [J]. Materials Research and Application, 2007,1(3):242 – 244.

- [3] 郭兴家,徐叔坤,李晓舟,等. 萃取分离 石墨炉原子 吸收光谱法测定铁镍基高温合金中砷、铅、锡、锑、铋
  [J].光谱学与光谱分析,2006,26(6):1167-1169.
  Guo X J,Xu S K,Li X Z, et al. Determination of As,Pb, Sn,Sb and Bi in High Temperature Iron and Nickel-based Alloy by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Combined with Liquid-Liquid Extraction
  [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2006,26(6): 1167-1169.
- [4] 唐健,李新丽,朱鸭梅.石墨炉原子吸收光谱法测定
   三氧化二锑中砷[J].理化检验(化学分册),2012,48
   (2):244-246.

Tang J, Li X L, Zhu Y M. Determination of As in  $Sb_2O_3$ by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(2):244 – 246.

[5] 周景涛,李建强,李仁勇.氢化物发生电加热石英管原 子吸收法测定包头铁矿中的砷、锑、铋[J].分析试验 室,2007,26(7):104-107.

> Zhou J T, Li J Q, Li R Y. Determination of Arsenic, Antimony and Bismuth in Baotou Iron Ore by HG-AAS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26 (7):104-107.

[6] 张锂,韩国才.碱性模式氢化物发生原子荧光光谱法
 测定铁矿石中砷[J].分析测试学报,2006,25(6):
 120-122.

Zhang L, Han G C. Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Trace Arsenic in Iron Ore Using Hydride Generation in Basic Mode [J]. Journal of Instrumental Analysis,2006,25(6):120-122.

 [7] 何飞项,李华昌,袁玉霞.氢化物发生-原子荧光光谱
 法同时测定红土镍矿中砷锑铋[J].冶金分析,2011, 31(4):44-47.

He F X, Li H C, Yuan Y X. Determination of Arsenic, Antimony and Bismuth in Laterite Nickel Ore by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2011,31(4):44-47.

[8] 辛文彩,张波,夏宁,等.氢化物发生 - 原子荧光光谱 法测定海洋沉积物中砷、锑、铋、汞、硒[J].理化检验 (化学分册),2010,46(2):143-145.
Xin W C,Zhang B,Xia N, et al. HG-AFS Determination of As, Sb, Bi, Hg and Se in Marine Sediment [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2010,46(2):143-145. [9] 陈景文,曹淑红,杨春生.电感耦合等离子体原子发射 光谱法测定铈矿中微量的砷、锑[J].分析试验室, 2002,21(6):85-86.

> Chen J W, Cao S H, Yang C S. Determination of Trace Arsenic and Antimony in Cerium Ores by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2002,21(6):85-86.

 [10] 陈永欣,吕泽娥,刘顺琼,等. 电感耦合等离子体发射 光谱法测定铜精矿中银砷铅锌[J]. 岩矿测试,2007, 26(6):497-499.

> Chen Y X, Lü Z E, Liu S Q, et al. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometric Determination of Silver, Arsenic, Lead and Zinc in Copper Concentrates [J]. Rock and Mineral Analysis,2007,26(6):497-499.

[11] 马仲武,胡超涌,韩鸿印,等. 微波消解 ICP - AES 法 测量铁锰结壳中的砷[J]. 分析试验室,2007,26(5): 50-52.

Ma Z W, Hu C Y, Han H Y, et al. Determination of Arsenic in Ferromanganese Crust by ICP-AES with Microwave Digestion [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(5):50 – 52.

[12] 彭建军,李必雄,施小英,等.铁镧共沉淀分离 ICP - AES 法测定含铜物料中的砷锑铋[J]. 有色金属, 2006,58(2):107-110.

Peng J J, Li B X, Shi X Y, et al. As, Sb and Bi in Cucontained Materials Determination with Fe and La Coprecipitation Separation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [J]. Nonferrous Metals, 2006,58(2):107 – 110.

[13] 张伟东,周春丽,李建梅,等.氢化物发生-电感耦合等 离子体原子发射光谱法测定钢中微量砷、锑、铋[J]. 理化检验(化学分册),2012,48(10):1161-1163.

Zhang W D, Zhou C L, Li J M, et al. HG-ICP-AES Determination of Trace Amounts of Arsenic, Antimony and Bismuth in Steel[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48 (10): 1161 – 1163.

- [14] 金同顺,贝源.氢化物发生电感耦合等离子体原子发 射光谱法同时测定水和生物样品中砷、铋、锑和硒 [J].分析化学,1996,24(3):360-363. Jin T S, Bei Y. Simultaneous Determination of Trace Arsenic, Bismuth, Antimony, Selenium in Water and Biological Materials with Hydride Generator and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [ J ]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1996, 24(3): 360 - 363.
- [15] 季海冰,赵承易,何孟常.氢化物发生结合电感耦合等离子体发射光谱法测定天然水样中Sb(Ⅲ)和Sb(V)[J].理化检验(化学分册),2004,40(7):410-412.
  Ji H B,Zhao C Y,He M C. HG-ICP-AES Determination of Antimony(Ⅲ,V) in Natural Water[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis),2004,40(7):410-412.
- [16] 贺攀红,吴领军,杨珍,等. 氢化物发生-电感耦合等 离子体发射光谱法同时测定土壤中痕量砷锑铋汞
  [J].岩矿测试,2013,32(2):240-243.
  He P H, Wu L J, Yang Z, et al. Simultaneous Determination of Trace As, Sb, Bi and Hg in Soils by Hydride Generation-Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013,32(2):240-243.

# Determination of As, Sb and Bi in Soil and Stream Sediment by a Selfdeveloped Hydride Generation System Coupled with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

#### WU Zheng, XIONG Ying, WANG Long-shan

(Experimental Institute of Geology and Mineral Resources of Shaanxi Province, Xi' an 710054, China)

**Abstract**: Hydride Generation (HG) combined with Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) has excellent analytical sensitivity. However, the instable chemical reactions of HG may cause unsatisfactory analytical precision. In this study, a novel and self-made HG system coupled with ICP-OES was developed for measurement of As, Sb and Bi in geological samples. Inner diameter (i. d.) of introduction tubing changed from 0. 32 mm to 0. 76 mm. Reaction tubing i. d. changed from 0. 76 mm to 1. 14 mm and length increased from 30 cm to 50 cm. These changes significantly improve the stability of HG reaction by increasing space and time of chemical reactions to reach reaction equilibrium. Arsenic, Sb and Bi were firstly leached from soil and stream sediment using HCl-HNO<sub>3</sub> water bath, pre-reduced by thiocarbamide-ascorbic acid mixture, and were finally determined by the modified HG-ICP-OES. The detection limits of this method are 0.35  $\mu$ g/g, 0.33  $\mu$ g/g and 0.25  $\mu$ g/g for As, Sb and Bi, respectively. The linear ranges are 1.1 – 300  $\mu$ g/g for As, 1.0 – 100  $\mu$ g/g for Sb and 0.75 – 100  $\mu$ g/g for Bi, which is sufficient for the measurement of As, Sb and Bi in geological samples.

Key words: soil; stream sediment; As; Sb; Bi; Hydride Generation; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry