

HPLC-ICPMS 法测定砷污染土壤中蚯蚓的六种形态砷含量

ICPMS-064

摘要：本文利用电感耦合等离子体质谱仪（ICPMS-2030）与岛津惰性液相系统 LC-20Ai 联用，测定了蚯蚓体内各个形态砷的含量。实验结果表明：各形态砷的相关系数 $r > 0.9995$ ，各个形态砷加标回收率在 91~101.2%。使用岛津的惰性液相系统与岛津 ICPMS-2030 联用可以方便准确的测定土壤中生物样本样品中的不同形态砷的含量。

关键词：环境 土壤 污染 蚯蚓 形态砷 HPLC-ICPMS

国内粗放的经济增长模式导致了环境的大范围污染，相比于大气污染和水污染，土壤污染隐蔽性强、累积现象明显、流动性差且可逆性差，这就导致了土壤污染的治理通常不是一朝一夕能够完成的。因此，有效的检测污染物的长期影响非常重要。土壤污染物中的一大类即是重金属污染，砷元素是重金属污染中影响较大的一个元素，其具有毒性强、形态多样等多个特点，因此有效的对环境不同形态的砷进行及时监控变得非常重要。

本文使用岛津最新型号电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 与高效液相色谱仪联用，选取了砷污染土壤中培养的蚯蚓样本作为分析对象，建立了分析生物样品中六种形态砷含量的方法。这既可以反应土壤中不同形态砷含量的多少，又可以反应砷对生物的影响，有利于土壤污染长期监控。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，岛津二元惰性液相系统 LC-20Ai

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用试剂均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的采集和样品前处理

将砷污染土壤中培养的蚯蚓样品洗净后冷冻干燥，取出后研磨为细粉。准确称取 0.1 g 蚯蚓样品加入微波萃取罐中，添加 10 mL 超纯水，5 min 升温至 75°C，并维持 10 min 进行微波萃取，自然冷却后转移并定容至 25 mL；取一定的样品溶液 10000 r/min 离心 10 min 后取上清液，0.22 μm 水系滤膜过滤后测定。

1.4 仪器参数

色谱条件

色谱柱：Hamilton PRP-X100 Anion Exchange
250*4.1 mm

流动相：A- 水 B-0.025 mol/L 磷酸二氢铵水溶液

流速：1.3 mL/min

柱温：30°C

进样量：20 μL

洗针液：水

洗脱程序：梯度洗脱

Time	Flow	A.Conc	B .Conc
0.00	1.30	100	0.0
1.00	1.30	100	0.0
3.00	1.30	0.0	100.0
8.00	1.30	0.0	100.0
8.10	1.30	100	0.0
15.00	1.30	100	0.0

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

根据初步定量结果, 配制各个砷形态的不同浓度标准溶液, 以保证各形态砷均取得准确的定量结果。

2.2 各形态砷标准曲线如下:

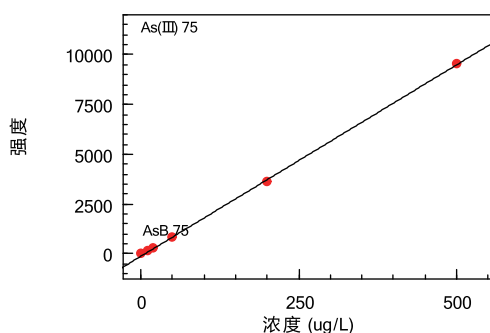


图1 亚砷酸根标准曲线 $r=0.99974$

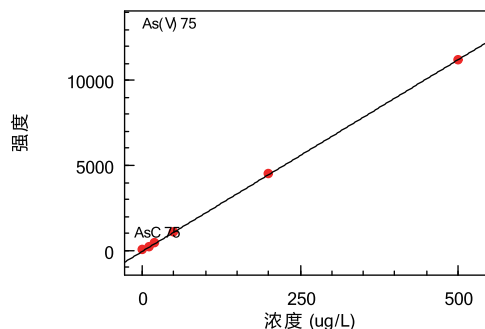


图2 砷酸根标准曲线 $r=0.99999$

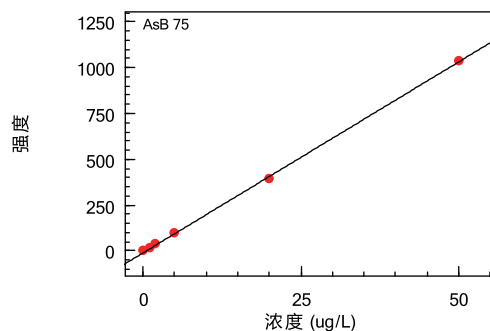


图3 砷甜菜碱标准曲线 $r=0.99974$

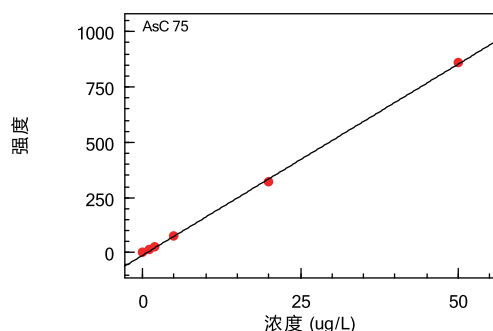


图4 砷胆碱标准曲线 $r=0.99957$

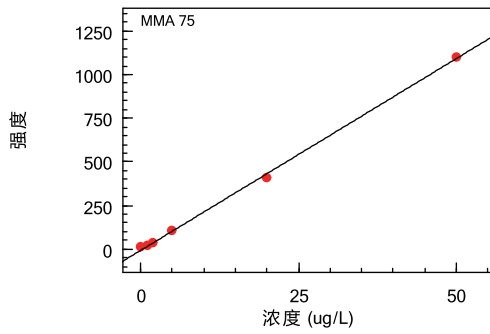


图5 砷甜菜碱标准曲线 $r=0.99955$

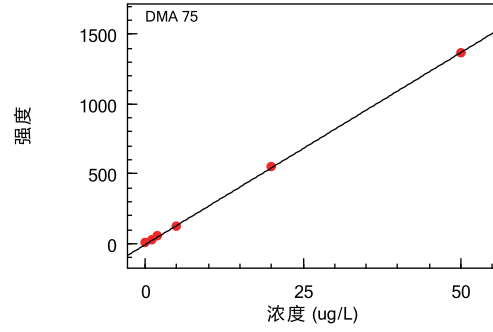


图6 砷胆碱标准曲线 $r=0.99991$

2.3 六种形态砷分离色谱图

为验证各形态砷的出峰时间，进各形态砷的单标溶液，对所得数据作图如图 7. 结果显示，各形态砷出峰时间没有重叠。图 8 为样品及混合标准溶液色谱峰图。

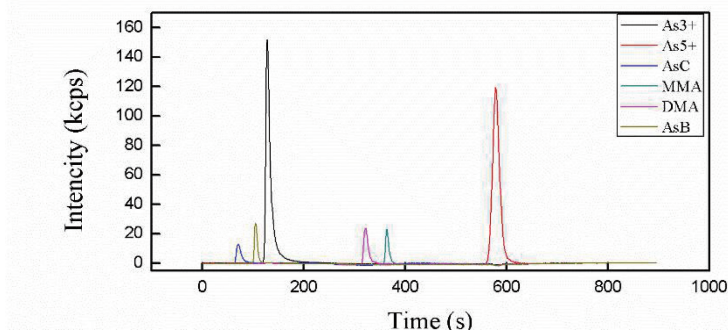


图7 各形态砷出峰时间对比

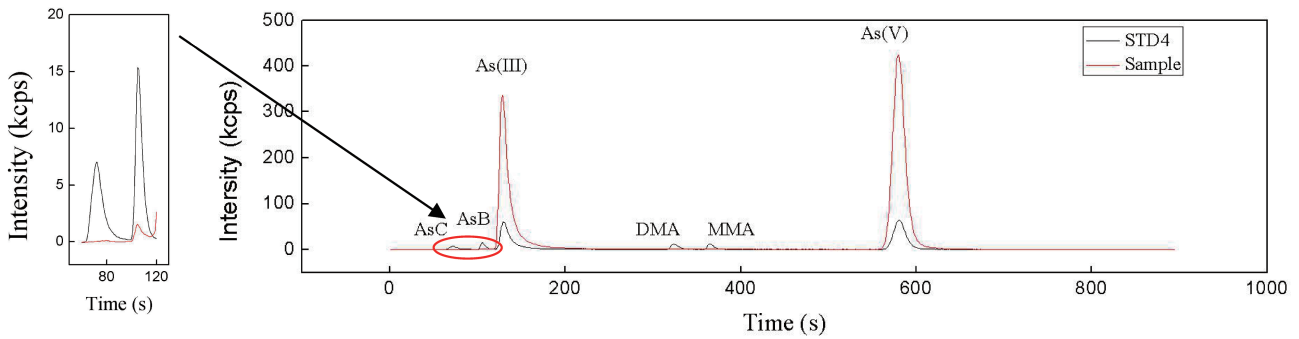


图8 样品及混合标准溶液色谱峰

2.4 样品分析及加标回收率

对样品分析，然后根据样品中各形态砷含量采用适当浓度的加标，测定加标回收率，测定结果见表 1.

表1 样品分析及加标回收率结果

名称	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
AsC	ND	98.4
AsB	0.42	91.7
As(III)	187.0	92.8
DMA	ND	94.2
MMA	ND	92.2
As(V)	66.9	101..2

ND: 未检出

结果显示, 岛津 HPLC-ICPMS-2030 测定生物样品中各形态砷的含量可以得到良好的分析结果, 加标回收率均大于 91%。

■ 结论

采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030) 与岛津惰性液相系统 LC-20Ai 联用, 测定了砷污染土壤中蚯蚓体内各个形态砷的含量。实验结果表明: 各形态砷的相关系数 $r > 0.9995$, 各形态砷加标回收率在 91~101.2%。使用岛津的惰性液相系统与岛津 ICPMS-2030 联用可以方便准确的测定土壤中生物样本中不同形态砷含量。