

基于反相色谱原理 HPLC-ICP-MS 法同时分离测定环境水中的 6 种形态砷和 3 种形态汞

ICPMS-145

摘要： 本文建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用同时分离测定环境水中的 6 种形态砷和 3 种形态汞的方法。该方法砷元素在 5.0~200 $\mu\text{g/L}$ ，汞元素在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性相关系数大于 0.999，6 种形态砷和 3 种形态汞的加标回收率在 85.8%~97.5% 之间，重现性 <5.38%，6 种形态砷的检出限在 0.05~0.10 $\mu\text{g/L}$ 之间，3 种形态汞的检出限在 0.04~0.07 $\mu\text{g/L}$ ，适用于环境水中 6 种形态砷和 3 种形态汞的同时定量分析。

关键词： HPLC-ICP-MS 环境地表水 形态砷 形态汞

环境地表水是人类生活用水的重要来源之一，也是各国水资源的主要组成部分。我国依据《地表水环境质量标准》对地表水各类水域进行监督和管理。在该标准规定的基本监测项目中，砷和汞是两种受到严格限定的有毒有害重金属元素。基于砷元素常见又有亚砷酸 [As(III)]、砷酸 [As(V)]、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷甜菜碱 (AsB) 和砷胆碱 (AsC) 等形态，汞元素有无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg)、乙基汞 (EtHg) 等形态。砷和汞不同的化学形态，在环境中的毒性、分布、生物效应亦不相同。因此，准

确地定性和定量地表水中砷和汞的形态，对区域水源的评估和环境监测治理有着重要的指导作用。同时，分析水体中的砷和汞形态，对研究元素的生物地球化学循环、迁移转化和生物毒性等也具有重要的意义。

本文采用高效液相色谱 LC-20Ai 对 6 种不同形态砷和 3 种形态汞进行分离之后，使用岛津 ICPMS-2030 准确定量分析了各种元素形态的含量。建立的方法具有同时分离测定，高效率低成本的特点，为水环境的监控和治理提供有用参考。

■ 实验部分

1.1 标准品

无机汞采用常规元素标液、甲基汞、乙基汞、砷酸、亚砷酸、一甲基砷、二甲基砷、砷胆碱和砷甜菜碱标准溶液均购于国家标准物质中心

1.2 样品

环境地表水

1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AUW220D 电子天平（日本岛津公司）。

1.4 试剂

实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；甲醇为质谱纯；四丁基氢氧化铵 (GR)；丙二酸 (AR)；L- 半胱氨酸 (AR)。

■ 方法

2.1 标准溶液配制

以砷的单形态溶液标准物质为对照品，使用纯水配制浓度分别为 0.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 及 200.0 $\mu\text{g/L}$ 的亚砷酸 [As (III)]、砷酸 [As (V)]、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷甜菜碱 (AsB) 和砷胆碱 (AsC) 系列混合标准溶液。以汞的单形态溶液标准物质为对照品，使用纯水配制浓度分别为 0.0、0.50、1.0、5.0、10.0、及 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg)、乙基汞 (EtHg) 系列混合标准溶液。

2.2 样品的处理方法

地表水样品经 0.45 μm 的滤膜过滤后直接上机测定。

2.3 色谱条件

色谱条件参见表 1

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Shim-pack GIST C8 (250*4.6 mm; 3 μm)
流动相	甲醇-0.01 mol/L 四丁基氢氧化铵溶液 (含 0.05% L- 半胱氨酸, 丙二酸调节 pH 至 6.0) (5: 95)
流 速	0.90 mL/min
进样量	50 μL
柱 温	40°C
洗脱程序	等度洗脱

2.4 质谱条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

■ 结果与讨论

3.1 专属性考察

对空白和形态砷形态汞标准溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察亚砷酸 [As (III)]、砷酸 [As (V)]、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷甜菜碱 (AsB)、砷胆碱 (AsC)、无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg) 和乙基汞 (EtHg) 的分度度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出。图 1 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 50 μL 时部分样品 6 种砷形态的色谱分离图，图 2 为同时进样时 3 种汞形态的色谱分离图。

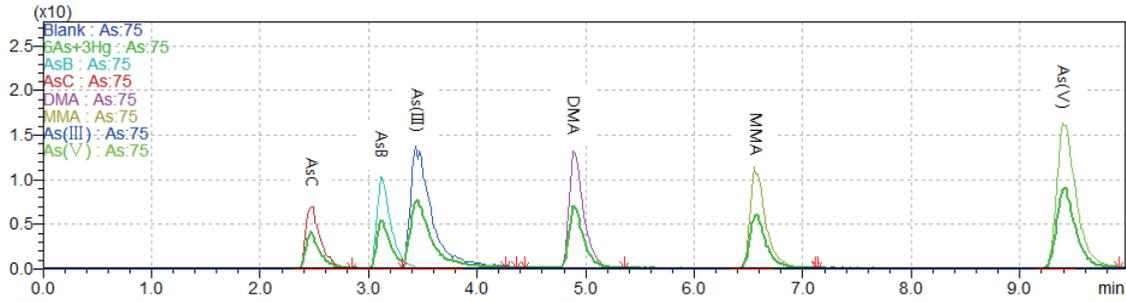


图 1 形态砷的色谱图

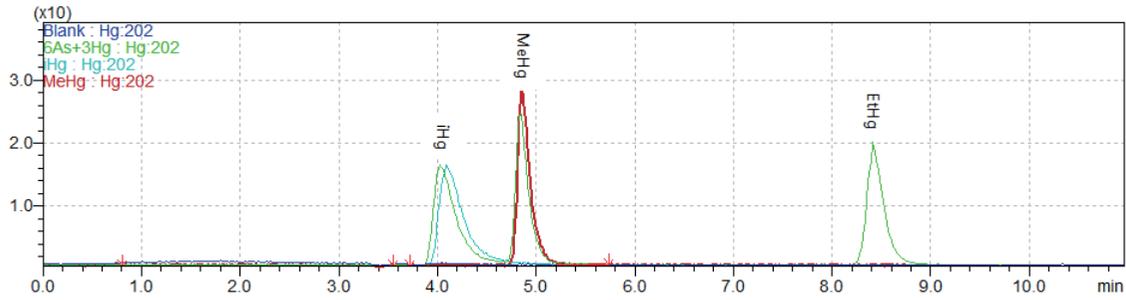


图 2 形态汞的色谱图

3.2 线性关系考察

按“2.1 标准溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，测试各浓度点不同形态砷和汞色谱峰的面积，以浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，部分元素形态的结果如下图所示。

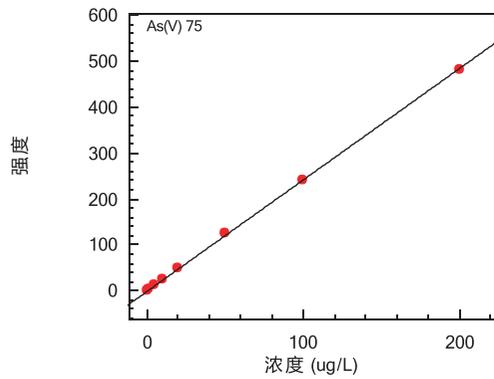


图 3 As(V) 75 校准曲线 $r=0.99992$
 $Conc.=0.4118296*I-0.0028646$

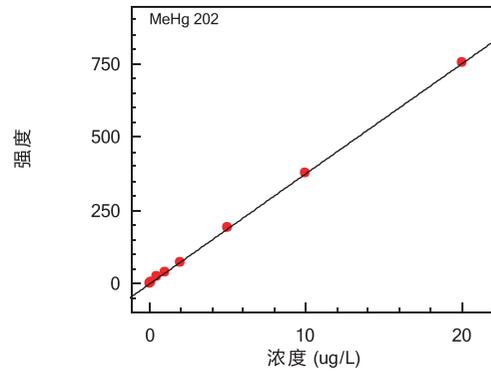


图 4 MeHg 校准曲线 $r=0.99997$
 $Conc.=0.0266438*I-0.0470316$

3.3 检出限考察

在进样体积为 50 μ L 时，对砷元素浓度为 10.0 μ g/L，汞元素浓度为 1.0 μ g/L 样品溶液考察各种形态的信噪比，折算信噪比 $S/N=3$ 时为方法检出限，结果如下：

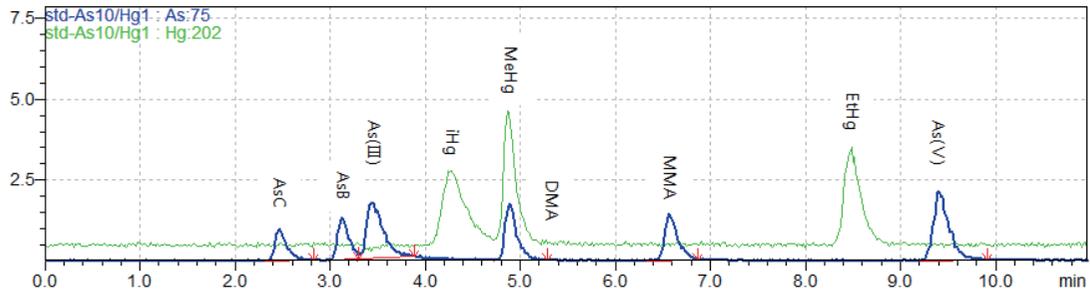


图5 As10.0/Hg1.0 µg/L 标准溶液的色谱图

表3 检出限考察结果

名称	方法检出限 (µg/L)	定量下限 (µg/L)
As(III)	0.06	0.19
As(V)	0.05	0.16
MMA	0.07	0.23
DMA	0.06	0.19
AsB	0.08	0.25
AsC	0.10	0.35
iHg	0.07	0.24
MeHg	0.04	0.14
EtHg	0.06	0.19

3.4 样品分析结果

基于反相色谱原理使用 HPLC 同时分离了 6 种形态砷和 3 种形态汞，ICPMS-2030 测定了地表水中的 6 种形态砷和 3 种形态汞的含量，并进行加标回收率实验。实验结果见表 4：

表4 环境地表水样品分析结果

名称	测定结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定 (µg/L)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
As(III)	N.D.	10.0	9.21	92.1	4.29
	N.D.	20.0	17.9	89.7	3.71
As(V)	N.D.	10.0	9.03	90.3	2.35
	N.D.	20.0	17.5	87.7	2.92
DMA	N.D.	10.0	9.13	91.3	1.43
	N.D.	20.0	18.0	90	0.84
MMA	N.D.	10.0	9.18	91.8	3.28
	N.D.	20.0	17.9	89.5	0.56
AsC	N.D.	10.0	9.66	96.6	3.99
	N.D.	20.0	18.6	93	1.12
AsB	N.D.	10.0	8.58	85.8	3.21
	N.D.	20.0	17.9	89.3	1.80

IHg	N.D.	1.0	0.96	96	5.38
	N.D.	2.0	1.87	93.7	2.41
MeHg	N.D.	1.0	0.96	96	3.18
	N.D.	2.0	1.95	97.5	3.20
EtHg	N.D.	1.0	0.88	88	1.95
	N.D.	2.0	1.77	88.3	1.31

N.D. 表示测量结果低于检出限

■ 结论

本文将高灵敏度的电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用反相离子对色谱分离的机理，建立了 HPLC-ICP-MS 同时快速测定地表水中 6 种形态砷和 3 种形态汞含量的分析方法。分析结果线性相关系数良好， $r > 0.999$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。且具有操作简单、快速高效、精密度高和环境友好的特点，适用于地表水中形态砷和形态汞的同时定性和定量分析。

岛津应用云

