

HPLC-ICP-MS 同时测定地表水和饮用水中砷、铬、硒的无机形态

ICPMS-170

摘要: 砷、铬、硒元素不同化学形态的环境和健康影响不同,传统总量分析不能提供足够信息了解元素的存在形态。使用岛津惰性高效液相色谱仪 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统,以 C8 色谱柱分离,建立了同时分析地表水和饮用水中砷、铬、硒无机形态的方法。结果表明,该方法在 3 min 内即实现三价砷、五价砷、六价铬、四价硒、六价硒等砷、铬、硒无机形态的分离测定;砷、铬、硒形态检出限为 0.03~0.15 μg/L,加标回收率 91.5%~112%,可适用于地表水和生活饮用水中砷、铬、硒元素无机形态的快速分析。

关键词: HPLC-ICP-MS 砷形态 铬形态 硒形态 地表水 饮用水

砷、铬、硒是环境中常见的元素,存在多种化学形态,在不同环境条件下氧化还原行为存在差异,引起的环境和健康影响不同。传统的元素总量分析不能提供足够的信息去了解元素的存在形态,而不同元素形态存在物理、化学、生物活性差异,与其毒性、生物可利用性、迁移性密切相关。

环境中砷形态主要有三价砷(As III)、五价砷(As V)、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)等,无机砷(三价砷和五价砷)毒性远大于有机砷,其中三价砷毒性最强。铬主要有三价铬(Cr III)和六价铬(Cr VI),三价铬是

必需的营养元素,六价铬则是环境有毒有害物质。硒形态包括四价硒(Se IV)、六价硒(Se VI)、硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸等,四价(亚硒酸根)和六价(硒酸根)无机硒毒性较大,有机硒毒性低。

在地表水和生活饮用水中砷、硒主要以无机形态存在,六价铬是环境水质常规控制指标。不同元素形态分析通常使用不同的流动相,且砷、铬、硒形态常见的离子交换方法分离时间较长,单元素形态分析需要多次、长时间才能完成砷、铬、硒形态的测试。本文建立一种 HPLC-ICP-MS 方法短时间内同时测定地表水和饮用水中砷、铬、硒元素的无机形态。

表 1 砷、铬、硒无机形态

编号	元素形态	化学式
1	三价砷(亚砷酸根)	AsO ₃ ³⁻
2	五价砷(砷酸根)	AsO ₄ ³⁻
3	六价铬(重铬酸根、铬酸根)	Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻
4	四价硒(亚硒酸根)	SeO ₃ ²⁻
5	六价硒(硒酸根)	SeO ₄ ²⁻

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai, 电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列。

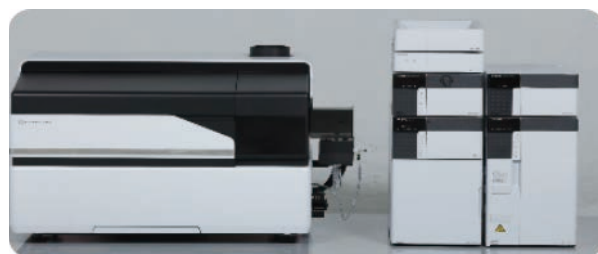


图 1 岛津 LC-20Ai+ICPMS-2030 系列联用系统

1.2 仪器条件

使用岛津惰性液相色谱仪 LC-20Ai，以 C8 色谱柱对砷、铬、硒元素无机形态进行分离，流动相为含 2 mM 四丁基氢氧化铵 (TBAH) 和 0.5 mM 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 的 5% 甲醇水溶液，氨水和硝酸调节 pH 为 7.4，分析条件见表 2、表 3。

表 2 液相色谱 LC-20Ai 条件

参数	设定值
色谱柱	岛津 Shim-pack GIST C8 HP 3 μm , 3.0 mm \times 50 mm
流动相	5% 甲醇水溶液 -2 mM TBAH 和 0.5 mM EDTA-2Na (pH 7.4)
流速	1.0 mL/min
柱温	40 $^{\circ}\text{C}$
进样量	50 μL
洗脱程序	等度洗脱

表 3 ICPMS-2030 系列测试条件

参数	设定值	参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气	9.0 L/min
辅助气	1.10 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度	5 $^{\circ}\text{C}$
采样深度	5.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	7 mL/min
碰撞池电压	-40 V	能量过滤器	6.0 V

■ 样品前处理

取水样用 0.45 μm 滤膜过滤待测。

■ 结果与讨论

3.1 色谱分离图

通过等度洗脱程序考察空白和混合标准溶液中砷、铬、硒的分离度。图 2 所示为三价砷和五价砷、三价铬和六价铬、四价硒和六价硒色谱分离图，在 3 min 内实现砷、铬、硒无机形态的快速分离，分离度良好。

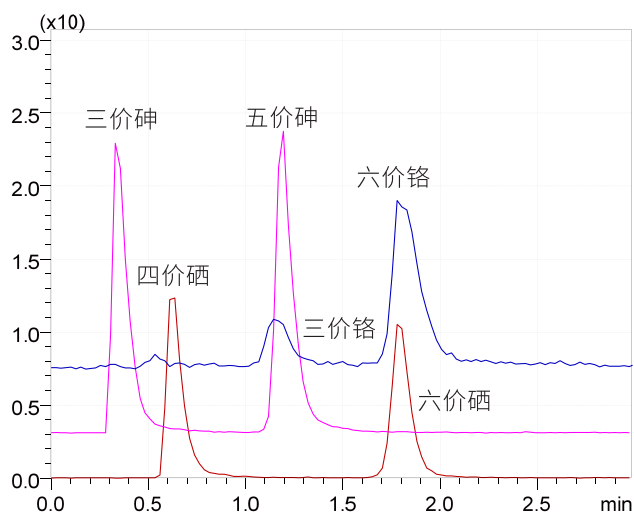


图 2 砷、铬、硒色谱图 (单位 kcps)

3.2 标准曲线和检出限

使用流动相将三价砷、五价砷、六价铬、四价硒、六价硒溶液稀释成 0、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列。

根据色谱及质谱分析条件，依次测定各标准点，以峰面积对浓度做线性回归曲线，标准曲线如图 3~ 图 7 所示，在 1~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内，线性相关系数均大于 0.999。

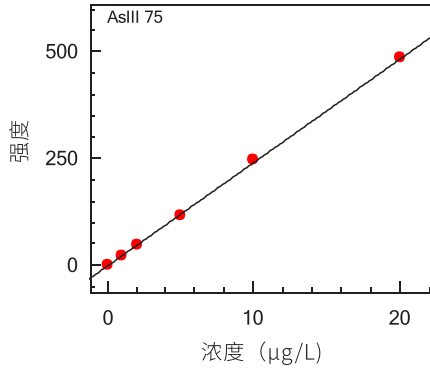


图 3 三价砷标准曲线 ($r=0.9998$)

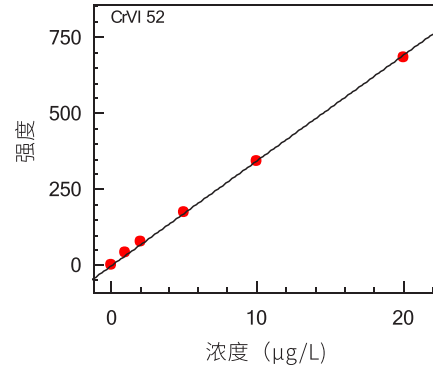


图 5 六价铬标准曲线 ($r=0.9990$)

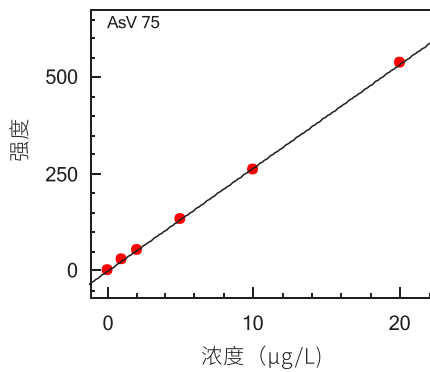


图 4 五价砷标准曲线 ($r=0.9998$)

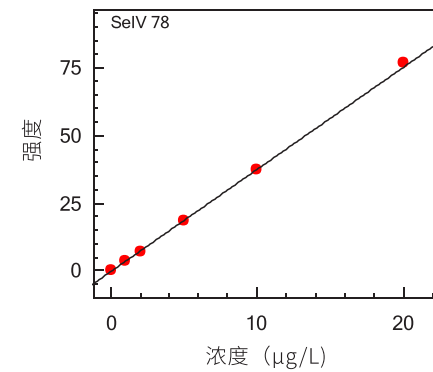


图 6 四价硒标准曲线 ($r=0.9996$)

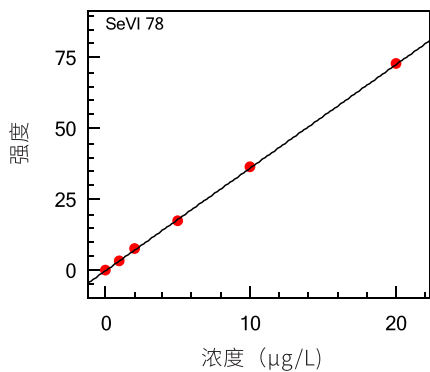


图 7 六价硒标准曲线 ($r=0.9998$)

以砷、铬、硒色谱峰三倍信噪比对应浓度作为检出限，砷、铬、硒形态检出限为 0.03~0.15 $\mu\text{g/L}$ (结果见表 4)。

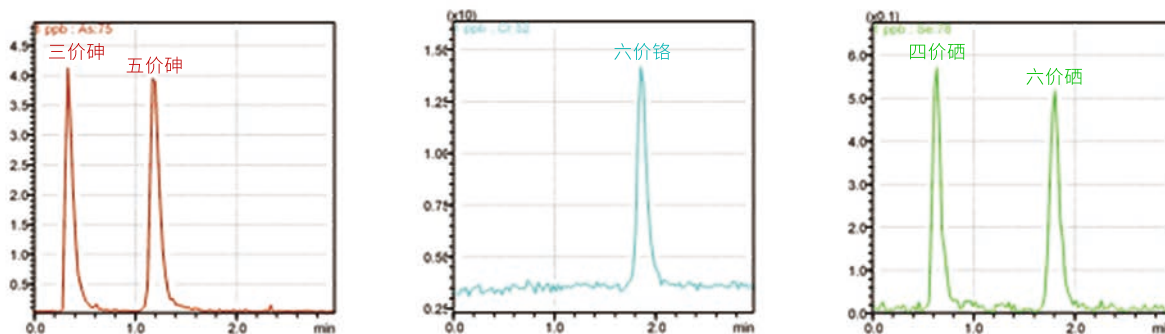


图 8 三价砷和五价砷、六价铬、四价硒和六价硒色谱图 (1 μg/L)

表 4 砷、铬、硒检出限

名称	检出限 (μg/L)
三价砷	0.03
五价砷	0.03
六价铬	0.14
四价硒	0.13
六价硒	0.15

3.3 样品测试结果

取河水和生活饮用水按照前处理步骤处理后使用 HPLC-ICP-MS 进行分析, 并对其进行加标回收试验, 测定结果见表 5。如表中结果所示, 砷、铬、硒形态加标回收率为 91.5%~112%。

表 5 河水和饮用水测试结果

名称	样品结果 (μg/L)			样品结果 (μg/L)	加标量 (μg/L)	回收率 (%)
	河水	饮用水 1	饮用水 2			
三价砷	0.63	0.34	N.D.	1.83	2.00	91.5
五价砷	1.26	N.D.	4.41	6.66	2.00	112
六价铬	N.D.	N.D.	N.D.	2.10	2.00	105
四价硒	N.D.	N.D.	N.D.	2.11	2.00	106
六价硒	N.D.	N.D.	N.D.	1.94	2.00	97.0

备注: N.D.- 未检出

■ 结论

无机砷和六价铬等元素形态具有较强的环境和健康毒性效应, 使用岛津高效液相色谱仪 (LC-20Ai) 和电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030 系列) 联用建立了同时测定地表水和饮用水中砷、铬、硒元素无机形态的 HPLC-ICP-MS 测定方法, 以 C8 色谱柱反相色谱分离、在 3 分钟内实现三种元素无机形态的快速分离测定, 该方法可适用于地表水和生活饮用水中砷、铬、硒元素无机形态的快速分析。

岛津应用云

