

HPLC-ICP-MS 法测定地表水中的 5 种形态砷

ICPMS-063

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 联用分离测定地表水中 5 种形态砷的方法。该方法线性相关系数良好， $r>0.9999$ ，加标回收率在 92.8~96% 之间，重现性 $RSD<5\%$ ，检出限低，5 种形态砷的检出限在 0.06~0.18 $\mu\text{g/L}$ 之间，可满足地表水中不同形态砷含量的同时分析需求。

关键词：地表水样 形态砷 HPLC-ICP-MS

砷是自然界中常见的有毒致癌性元素之一，砷的生物毒性不仅与其含量有关，更大程度上还与其存在形态有关。不同形态的砷化合物性质往往不同，毒性差异很大。

常见的砷化合物有：亚砷酸 (As (III))、砷酸 (As (V))、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA) 和砷甜菜碱 (AsB) 等。其中，无机砷的毒性大于有机砷，砷与有机基团结合越多，毒性越小。它们的毒性排序为：As (III) > As (V) > MMA > DMA，而砷甜菜碱普遍认为无毒的。在地表水的分析中，砷元素含量是一项

重要指标，《地表水环境质量标准》明确限定各类水的砷含量，其中最低限值为 50 $\mu\text{g/L}$ ，我国生活饮用水卫生标准的毒理指标砷不得高于 10 $\mu\text{g/L}$ 。但由于砷的化学形态不同，在环境中的毒性、分布、生物效应亦不相同，因而砷的形态分析在环境监测治理中有着不可忽视的重要作用。

本文采用高效液相色谱 LC-20Ai 对 5 种不同形态砷进行分离之后，使用岛津 ICPMS-2030 准确定量分析了各种形态砷的含量。建立的方法为水环境的监控和治理提供有用参考。

实验部分

1.1 仪器

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

1.2 对照品

砷酸、亚砷酸、一甲基砷、二甲基砷和砷甜菜碱购于国家标准物质中心

1.3 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；实验所用乙二胺四乙酸二钠为 ACS 级，碳酸氢铵为 LC-MS 级，磷酸二氢铵为优级纯，实验用水为超纯去离子水。

1.4 样品前处理

地表水样采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶并收集所需体积的滤液于采样瓶中。过滤后水样使用 20 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液稀释两倍后上机测定。

1.5 色谱条件

色谱柱：Hamilton PRP-X100 (250*4.1 mm;
10 μm)

流速：1.5 mL/min

柱温：40°C

流动相：A-30 mmol/L 磷酸二氢铵，2 mmol/L
乙二胺四乙酸二钠 (pH 8.0)

进样量：20 μL

洗脱程序：梯度洗脱 (梯度程序如下表)

B-2 mmol/L 碳酸氢铵 (pH 9.0)

表1 梯度程序

Time	Flow	A.Conc	B.Conc
0.00	1.50	0.0	100.0
1.30	1.50	0.0	100.0
1.70	1.50	100.0	0.0
6.30	1.50	100.0	0.0
7.00	1.50	0.0	100.0
8.00	1.50	0.0	100.0

1.6 质谱条件

等离子体参数:

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

雾化器类型: 同轴

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

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

碰撞气流速: 6.0 mL/min

池电压: -21 V

能量过滤器电压: 7.0 V

结果与讨论

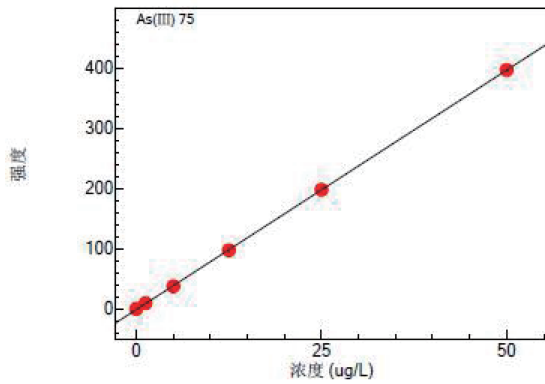
2.1 标准曲线溶液配制

以 5 种形态砷的溶液标准物质为对照品, 配制介质为 2 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠的 5 种形态砷混合系列标准溶液, 系列浓度如表 2 所示。同时配制相同介质的 5 种形态砷单标, 用于定性分析。

表2 形态砷标准溶液浓度

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As(III)	75	0.00	1.25	5.00	12.5	25.0	50.0
As(V)	75	0.00	1.25	5.00	12.5	25.0	50.0
AsB	75	0.00	0.97	3.88	9.76	19.4	38.8
DMA	75	0.00	1.32	5.30	13.25	26.5	53.0
MMA	75	0.00	0.625	2.50	6.25	12.5	25.0

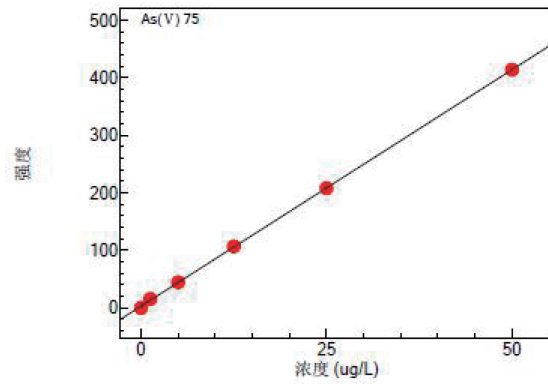
2.2 形态砷标准曲线如下:



$$\text{浓度} = 0.1258279 \cdot I + 0.1388215$$

$$r = 0.99998$$

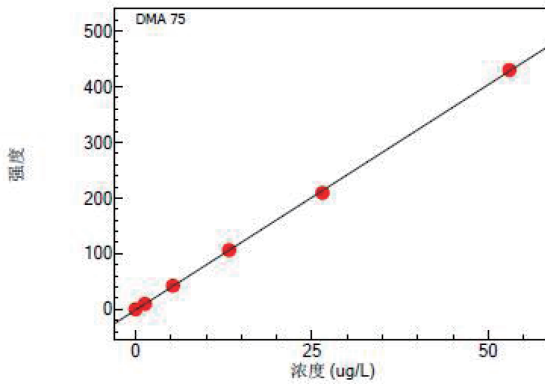
图 1 As(III)的标准曲线



$$\text{浓度} = 0.1215982 \cdot I - 0.3680929$$

$$r = 0.99994$$

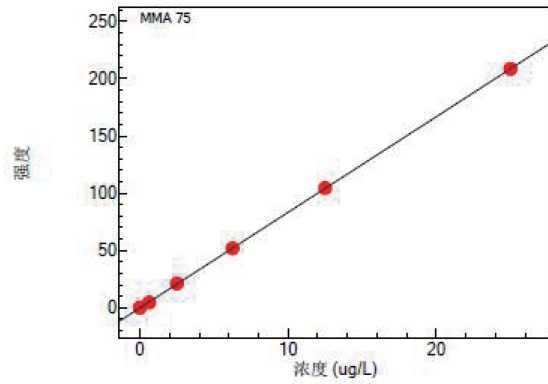
图 2 As(V)的标准曲线



$$\text{浓度} = 0.1234315 \cdot I + 0.1630500$$

$$r = 0.99992$$

图 3 DMA 的标准曲线



$$\text{浓度} = 0.1197728 \cdot I + 0.0235516$$

$$r = 0.99999$$

图 4 MMA 的标准曲线

2.3 形态砷色谱图

选用 Hamilton PRP-X100(250*4.1mm; 10 μm) 色谱柱，在磷酸二氢铵、乙二胺四乙酸二钠和碳酸氢铵的流动相体系下，采用梯度洗脱的方式进行 5 种形态砷的分离，6 min 以内，即可达到完全分离，其保留时间分别为 AsB 1.543 min、As(III) 1.995min、DMA 3.351 min、MMA 4.803 min 和 As(V) 5.631 min。图 5 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 20 μL 时部分样品的 5 种砷形态色谱分离图。

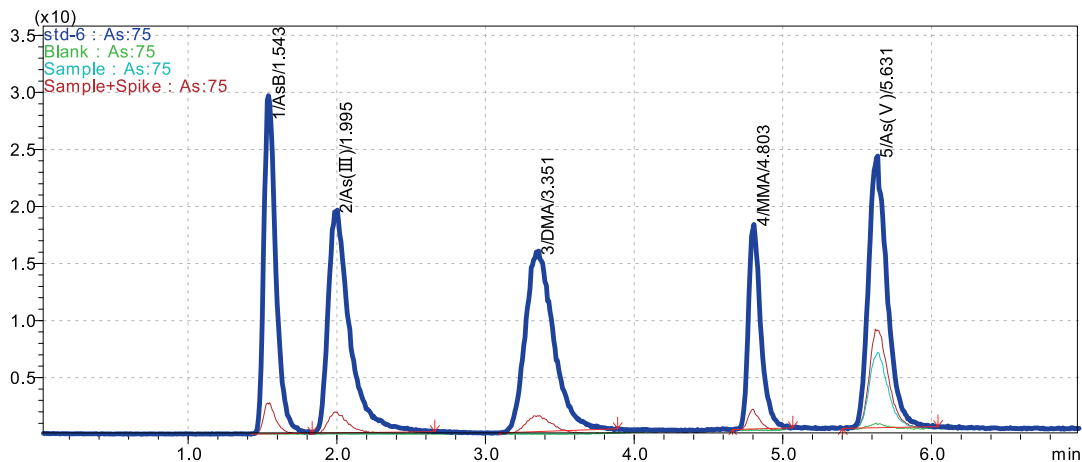


图5 5种形态砷的色谱图

2.4 检出限考察

在进样体积为 20 μL 时，对标准溶液样品 STD2 考察 5 种形态砷的信噪比，折算信噪比 $S/N=3$ 时检出限以及 $S/N=10$ 定量限，结果如下：

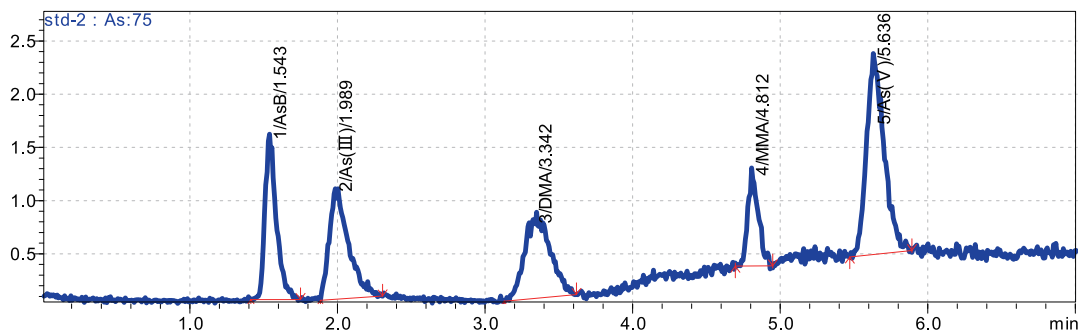


图6 标准溶液STD2的色谱图

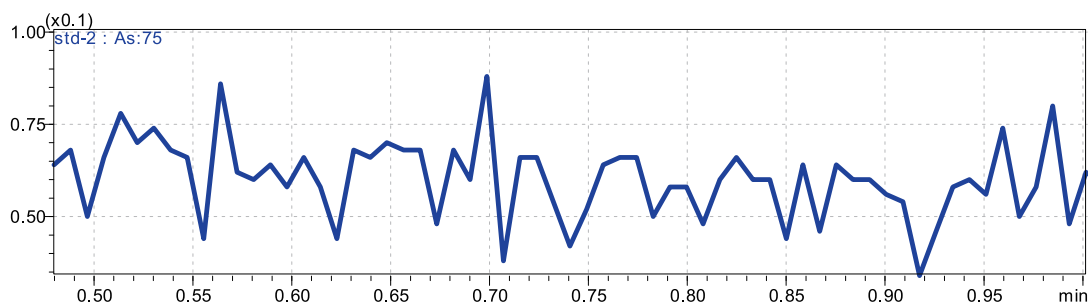


图7 基线考察

表3 灵敏度考察结果

名称	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	仪器定量限 ($\mu\text{g/L}$)
As(III)	0.13	0.43
As(V)	0.06	0.20
AsB	0.07	0.23
DMA	0.18	0.60
MMA	0.06	0.20

2.5 样品分析结果

使用 HPLC 分离 5 种形态砷，ICPMS-2030 测定地表水中各形态砷的含量，并进行加标回收率实验。同一样品重复进样 3 针考察测量重复性。实验结果见表 4。

表4 地表水样品分析结果

砷形态	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
As(III)	N.D.	2.50	2.32	92.8	1.88
As(V)	6.83	2.50	9.23	96	0.71
AsB	N.D.	1.94	1.79	92.3	0.97
DMA	N.D.	2.65	2.54	95.8	2.17
MMA	N.D.	1.25	1.17	93.6	4.20

2.6 精密度考察

地表水样品添加一定浓度的 5 种形态砷混合标准溶液后，重复测定 6 次，进行保留时间以及测定浓度的精密度考察，结果以相对标准偏差表示 (RSD%)。实验结果见表 5。

表5 精密度考察结果

砷形态	保留时间变动范围 (min)	RSD (n=6) (%)	测定浓度变动范围 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=6) (%)
As(III)	1.990~1.999	0.16	4.32~4.53	1.83
As(V)	5.626~5.637	0.09	10.7~11.3	1.87
AsB	1.542~1.544	0.05	3.49~3.64	1.61
DMA	3.347~3.360	0.19	4.77~5.02	2.03
MMA	4.794~4.798	0.03	2.26~2.33	1.22

结论

本文将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用阴离子交换谱分离的机理，建立了快速测定地表水样中 5 种形态砷的分析方法。将所建立方法应用于地表水样中的砷形态分析，分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。该方法不仅可以同时分析不同形态的砷，并且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，为地表水样品中的砷形态分析测定提供了有用的参考。