

离子色谱-等离子体质谱联用测定热泉水样的砷形态

张国平*, 刘虹, 刘丛强, 金志升

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要:利用阴离子色谱与六极碰撞等离子体质谱联用的方法, 在线同时测定水样的 4 种砷形态(As(V), As(III), MMA, DMA), 并用于实际样品-热泉水中砷形态的测定。使用 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 为淋洗液等度淋洗, 用 Hamilton PRP-X100 阴离子色谱柱分离, 4 种砷形态在 7 min 之内完全分离。调节淋洗液中 K_2HPO_4 与 KH_2PO_4 的比例可以优化峰的分离。地下水(含热泉水)基质、样品及淋洗液中的 Cl^- 对砷形态的分离测定没有影响, 淋洗液中的盐份在样品锥和截取锥上的积累对测定的影响很小。检出限分别为 As(V) 0.23 $\mu g/L$, As(III) 0.30 $\mu g/L$, MMA 0.26 $\mu g/L$, DMA 0.54 $\mu g/L$ 。

关键词:砷形态; 色谱; ICP-MS; 热泉

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2007)09-017-04

在水环境中, 砷主要以 4 种形态(砷酸盐-As(V), 亚砷酸盐-As(III), 甲基胂酸-MMA 和二甲基胂酸-DMA)存在^[1]。4 种形态毒性相差大, 其中 As(III)最毒, As(V)次之, 而 MMA 和 DMA 的毒性弱得多^[2,3]。环境中的 As 有自然来源和人为来源, 而热泉是自然来源中很重要的一种。由于在地下处于还原状态, 热泉常含有大量毒性很强的 As(III), 所以热泉中 As 形态的测定具有重要意义。由于热泉常具有高盐度、高 Cl^- 含量的特点, 这在 As 形态的准确测定中是必须考虑的因素。

色谱已经广泛地应用于 As 形态的分离^[4]。经色谱分离后, 可以用多种仪器作为检测器对砷形态进行在线测定, 比如 HG(氢化物发生)-AAS^[5,6], HG-AFS^[7], ICP-AES^[8] 和 ICP-MS^[3,9,10]。在这些方法中, ICP-MS 的检出限低^[10], 被认为是最有前景的检测方法。与之有关的联用方法, 如 IC-ICP-MS 和 CE(毛细管电泳)-ICP-MS 都可以用于分离测定 As 形态^[4,11,12]。通常, 传统的 ICP-MS 测 As 时会受到样品中 Cl^- 的干扰, 但是 20 世纪 90 年代发展起来的六极碰撞技术可以抑制 Cl^- 的干扰^[13]。本文报

道了将离子色谱与六极碰撞等离子体质谱联用测定水样中 As 形态的方法, 并用于测定热泉水中的砷形态。

1 实验与样品部分

色谱部分包括两个色谱泵(LabAlliance, 美国科学系统公司)、一个进样阀(Rheodyne 7725i, 进样环体积为 100 μL)和阴离子色谱柱(Hamilton PRP-X100, 250 mm \times 4.1 mm i. d., 10 μm)。两个色谱泵将两种不同溶液按所需比例混合后经过进样阀输送到色谱柱, 色谱柱出口通过聚四氟乙烯管与 ICP-MS 的雾化器相连。样品中的砷形态经色谱分离后在带六极碰撞室的 ICP-MS(型号 Platform ICP, 英国 Micromass 公司)上检测。色谱图的记录及积分软件为 Masslynx 3.4。仪器的操作条件列于表 1。

砷酸钠、亚砷酸钠、二甲基胂酸钠购于德国 Fluka 公司, 甲基胂酸钠购于美国 Supelco 公司。 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 购于德国 Merck 公司。去离子水(18.2 $M\Omega \cdot cm$, Millipore)。淋洗液: 40 mmol/L K_2HPO_4 和 40 mmol/L KH_2PO_4 溶液通过色谱泵按比

收稿日期: 2006-08-17; 修订日期: 2006-10-23

基金项目: 中国科学院重要方向(KZCX3-SW-140)和国家自然科学基金(40273039)项目资助

作者简介: 张国平(1966-), 男, 研究员

例混合而成。砷形态溶液的浓度以元素 As 表示。

表 1 IC-ICP-MS 联用装置的操作条件

Tab.1 Operational condition of IC-ICP-MS

色谱柱	Hamilton PRP-X100
淋洗液	$V(40 \text{ mmol/L K}_2\text{HPO}_4) : V(40 \text{ mmol/L KH}_2\text{PO}_4) = 12:88$
流速	1 mL/min
进样环体积	100 μL
质谱仪	Platform ICP (Micromass 公司)
射频发生器功率	1350 W
雾化器气体流量	0.70 L/min
燃烧气流量	1.20 L/min
冷却气流量	13.50 L/min
碰撞气流量	H ₂ 2 mL/min He 2 mL/min

热泉水样采自云南腾冲县的热海热田和瑞滇热田。水样采集后用孔径 0.22 μm 乙酸纤维滤膜 (购自 Millipore 公司) 过滤, 然后装于已用去离子水洗净的暗色聚乙烯瓶中。水样采集后尽快运回实验室, 并立即在 -18°C 冷冻成冰、避光保存, 以尽可能避免 As 形态发生变化^[14]。水样在上机测定前临时自然解冻, 直接上机测定。水样的 Cl^- 含量用离子色谱 (ICS-90 型, 美国 Dionex 公司) 测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

用阴离子色谱柱分离 As 形态时最常用的淋洗液是磷酸盐^[15-17], 因而本研究用 40 mmol K_2HPO_4 和 40 mmol KH_2PO_4 按比例混合进行等度淋洗。实验发现淋洗液中 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 的比例是影响分离的关键因素, 该比例对 4 种砷形态保留时间的影响见图 1。当淋洗液中有很少的 K_2HPO_4 (10%) 时, DMA 的峰比较靠前, 与 As(III) 峰分离不好。当淋洗液中 K_2HPO_4 的比例增加至 15% 时, DMA 与 As(III) 分离完全, 但同时 MMA 与 As(V) 的保留时间提前, 特别是 MMA 与 DMA 的峰会拥挤在一起。因此需要确定 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 的最优比例, 既能使 DMA 与 As(III) 完全分离, 又不会使 MMA 与 DMA 的峰拥挤在一起。结果发现, 当 $V(\text{K}_2\text{HPO}_4) : V(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 12:88$ 时分离效果最好, 且 4 种 As 形态在 7 min 内良好分离 (见图 2), 故采

用这一比例的淋洗液。

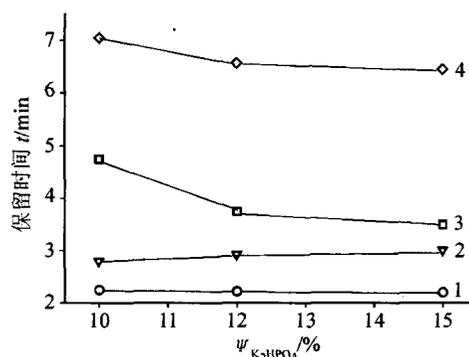


图 1 40 mmol K_2HPO_4 - 40 mmol KH_2PO_4 的混合比例对砷形态保留时间的影响

Fig. 1 Effect of the ratio of K_2HPO_4 to KH_2PO_4 on retention time of arsenic species

1 - As(III); 2 - DMA; 3 - MMA; 4 - As(V)

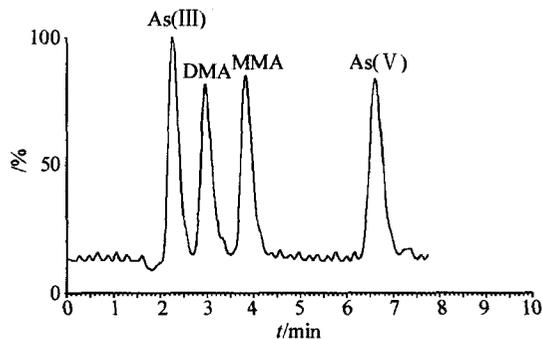


图 2 4 种砷形态 (各为 5 $\mu\text{g/L}$) 的色谱分离

Fig. 2 Chromatograms of four arsenic species

淋洗液: $V(40 \text{ mmol K}_2\text{HPO}_4) : V(40 \text{ mmol KH}_2\text{PO}_4) = 12:88$

2.2 测定的影响因素

基质效应对样品的分析很重要, 样品的基质会改变色谱峰的保留时间, 使样品与标准溶液的出峰位置不同^[18], 从而发生峰的误判。由于地下水通常盐度高, 为了检验基质效应, 采集了贵阳市一个地下水样品 (水样中原来的 As 可以忽略不计), 经孔径 0.22 μm 乙酸纤维滤膜过滤后, 把 As 形态标准溶液加入到该地下水中使 As 形态均为 5 $\mu\text{g/L}$, 色谱分离图与图 2 几乎没有差别, 说明地下水的基质不会影响分离测定。这一点在对云南热泉水样 (盐度比普通地下水更高) 的测定中得到了证实。

对于传统的 ICP-MS, Cl^- 的存在会干扰 As 的测定, 因为 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 与 $^{75}\text{As}^+$ 有着相同的质荷比。

对于六极碰撞 ICP-MS, 碰撞气 (H_2 和 He) 与 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 发生反应可以消除 Cl^- 的干扰^[13]。为了检验 Cl^- 的影响, 向空白、标准溶液和淋洗液中加 Cl^- 使其达到 $100 \mu g/L$, 然后分离检测。结果表明, 空白中没有出现 Cl^- 引起的峰 ($^{40}Ar^{35}Cl^+$), 标准溶液中砷形态的分离没有发生变化, 证明 Cl^- 对测定没有干扰。在对热泉水样品 (含 Cl^- 平均高达 $386 mg/L$) 的测定中得到了证实。

另外, 色谱淋洗液中的缓冲盐会在 ICP-MS 的样品锥和截取锥上积累, 导致质谱信号衰减, 影响测定的灵敏度和方法的稳定性。本文使用的 $40 mmol K_2HPO_4$ 和 $40 mmol KH_2PO_4$ 的混合淋洗液使 $10 \mu g/L$ 砷形态混合标准溶液的信号在 10 h 后仅降低 3.0%, 说明影响并不大。

2.3 方法的基本特征

方法的基本参数列于表 2。表中检出限指的是空白样 (去离子水) 信号的 3 倍标准偏差 (6 次连续分析) 所对应的 As 形态含量。采用 $5 \mu g/L$ 的标准溶液来评价精确度和重现性。精确度表示为 6 次连续测定的相对标准偏差, 重现性为连续三日、每日 3 次测定的相对标准偏差。在选定的条件下, 4 种砷形态在 $1 \sim 5000 \mu g/L$ 的范围内呈线性关系。特别在低范围 ($1, 2, 5, 10, 20, 50 \mu g/L$) 有良好的线性关系。回收率的计算是将 As 形态标准加入到过滤后的地下水样品 (原来的 As 含量可以忽略不计) 中, 形成 $5, 10, 20 \mu g/L$ 的溶液, 测定后取平均值。

表 2 方法的特征参数

	As(III)	DMA	MMA	As(V)
检出限 $\rho/(\mu g/L)$	0.30	0.45	0.26	0.23
RSD/%	4.5	5.4	4.4	3.9
三日重现性				
RSD/%	4.9	6.1	5.2	5.0
相关系数 R^2	0.9991	0.9995	0.9999	0.9992
回收率/%	103	95	102	95

2.4 热泉水样的分析

对云南腾冲热泉水样进行测定, 热泉水通常具有高盐分、高 Cl^- 的特征, 但色谱分离时 As 形态的保留时间与标准溶液以及地下水样品完全一致 (图 3)。而且色谱图中也没有出现 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 杂

峰。热泉中的主要砷形态为 As(V) 和 As(III), 而 MMA 和 DMA 未检出 (表 3)。在 10 个热泉水样中, 8 个总 As 含量高, 其中 4 个含 As(III) 高。As(III) 的存在会使泉水毒性剧增。其中的洁明热泉位于居民区中心 (瑞滇乡腊幸村), 且出水量大, 热泉可能影响居民的饮水井和附近的农作物, 对居民的健康形成威胁。

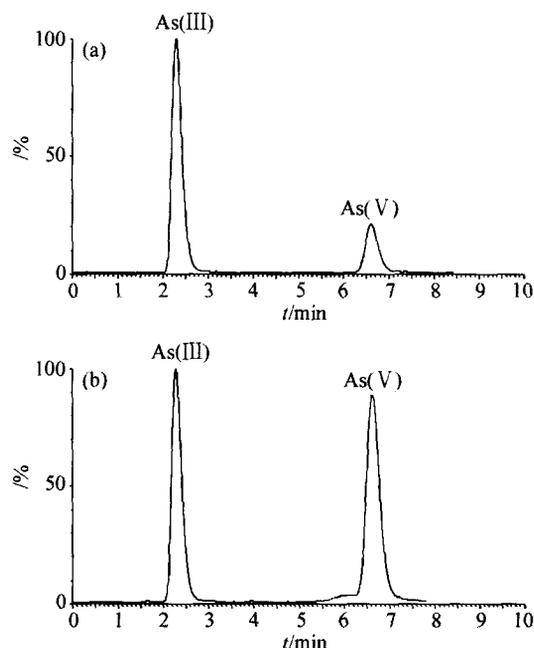


图 3 热泉水样中砷形态的分离

Fig. 3 Separation of arsenic species in hot spring water samples

(a) 大滚锅泉; (b) 洁明泉

表 3 热泉水样测定结果

泉点	水温 $t/^\circ C$	Cl^- $\rho/(mg/L)$	As(III) $\rho/(\mu g/L)$	As(V) $\rho/(\mu g/L)$
鼓鸣泉	95.7	552	3.3	84.4
眼镜泉	94.3	582	71.6	26.7
珍珠泉	95.8	38.1	4.0	3.2
怀胎井 1	81.2	331	45.5	4.5
怀胎井 2	89.7	585	8.9	91.6
大滚锅	96.6	759	78.9	20.7
老滚锅	91.6	325	7.4	24.7
蛤蟆嘴	97.1	303	5.9	8.0
洁明	79.3	181	72.3	40.2
供销社	74.9	200	0.7	114

参考文献

- [1] Kuhn A, Sigg L. *Limnol Oceanogr*, 1993, 38(5): 1052
- [2] Ferguson J F, Gavis J. *Water Research*, 1972, 6: 1259
- [3] Roig-Navarro A F, Martinez-Bravo Y, Lopez F J *et al.* *J Chromatogr A*, 2001, 912: 319
- [4] Gong Z, Lu X, Ma M *et al.* *Talanta*, 2002, 58: 77
- [5] Marin A, Lopez-Gonzalvez A, Barbas C. *Anal Chim Acta*, 2001, 442: 305
- [6] Tsalev D L, Sperling M, Welz B. *Talanta*, 2000, 51: 1059
- [7] Gallardo M V, Bohari Y, Astruc A *et al.* *Anal Chim Acta*, 2001, 441: 257
- [8] Chausseau M, Roussel C, Gilson N *et al.* *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 366(5): 476
- [9] Day J A, Montes-Bayon M, Vonderheide A P *et al.* *Anal Bioanal Chem*, 2002, 373: 664
- [10] Pardo-Martinez M, Vinas P, Fisher A *et al.* *Anal Chim Acta*, 2001, 441: 29
- [11] Francesconi K A, Kuehnelt D. *Analyst*, 2004, 129: 373
- [12] Burguera M, Burguera J L. *Talanta*, 1997, 44: 1581
- [13] Xie Q, Kerrich R, Irving E *et al.* *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 1037
- [14] Crecelius E A, Bloom N S, Cowan C E *et al.* Volume 2: Arsenic speciation; Research project 2020 - 2, Report EA - 4641; Electric Power Research Institute: 1986
- [15] Saverwyns S, Zhang X, Vanhaecke F *et al.* *J Anal At Spectrom*, 1997, 12: 1047
- [16] Vilano M, Pardo A, Rubio R. *Anal Chim Acta*, 2000, 411: 71
- [17] He B, Jiang G, Xu X B. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 368: 803
- [18] Londesborough S, Mattusch J, Wennrich R. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 363: 577

Simultaneous determination of arsenic species in hot spring water using IC-ICP-MS

ZHANG Guo-ping*, LIU Hong, LIU Cong-qiang and JIN Zhi-sheng (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002), *Fenxi Shiyanshi*, 2007, 26(9): 17 ~ 20

Abstract: The simultaneous determination of four arsenic species (As(V) , As(III) , MMA and DMA) was carried out by coupling an anion exchange column to a hexapole collision inductively coupled plasma mass spectrometer. This method was successfully applied to the determination of arsenic species in hot spring water in Yunnan province, China. Using an isocratic elution (eluant $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$), the four arsenic species were separated on a Hamilton PRP-X100 anion exchange column in 7 min. The separation of the peaks of arsenic species could be optimized through adjusting the $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ ratio of the eluant. The analysis was not interfered by ground water (including hot spring water) matrix as well as Cl^- in both samples and eluant. The effect of the precipitation of salt on the cones of the ICP-MS on the stability of this method can be neglected. The detection limits were $0.23 \mu\text{g/L}$ for As(V) , $0.30 \mu\text{g/L}$ for As(III) , $0.26 \mu\text{g/L}$ for MMA and $0.45 \mu\text{g/L}$ for DMA respectively.

Keywords: Arsenic species; Chromatography; ICP-MS; Hot spring