

文章编号: 1000-4734(2004)04-0325-04

离子色谱-六极碰撞等离子质谱法同时测定水样的砷形态

张国平^{1,2}, 刘丛强¹, 黄荣生¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:经阴离子色谱柱分离, 3 mmol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ (含 3% CH_3OH 改进剂) 的淋洗液等梯度淋洗, 用六极碰撞等离子质谱仪在线测定了三种砷形态。检出限分别为: As(V) 0.49 $\mu\text{g/L}$, As(III) 0.39 $\mu\text{g/L}$, DMA 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。重复性优于 6.0%, 三日复现性优于 6.1%。为了检验该方法的实际应用性, 测定了贵阳市饮用水源阿哈湖的湖水及入湖河水中的砷形态, 结果比较理想。

关键词:砷形态; 色谱; 等离子质谱

中图分类号: P599 **文献标识码:** A

作者简介: 张国平, 男, 1966 年生, 副研究员, 环境地球化学。

环境中的砷可以分为自然来源和人为来源。自然来源主要由岩石和矿物的风化作用造成, 人为来源主要由工业排放和农药施用等引起^[1]。水环境中的砷形态主要有五价砷 As(V) , 三价砷 As(III) , 一甲基砷酸 MMA, 二甲基砷酸 DMA^[2]。不同形态的砷毒性不同^[3]。 As(III) 毒性最大, As(V) 次之, 而 MMA 和 DMA 毒性较低^[4]。因此, 环境中的砷形态是个重要研究课题。

色谱被广泛应用于砷形态的分离^[5]。分离之后, 可以用许多仪器充当检测器, 如 HG(氢化物发生)-AAS^[6-8], HG-AFS^[9], ICP-AES^[10] 和 ICP-MS^[4, 11]。在这些联用方法中, ICP-MS 的检出限最低^[11], 是很有发展前景的方法。许多与 ICP-MS 的联用技术, 比如 IC(离子色谱)-ICP-MS, HPLC-ICP-MS 和 CE(毛细管电泳)-ICP-MS 被用于砷形态的测定^[5, 12, 13]。通常, 用传统的 ICP-MS 测砷会受到水样中 Cl 的干扰。但是使用六极碰撞技术, 这一干扰可以被抑制^[14]。本研究利用离子色谱与六极碰撞等离子质谱仪联用装置同时测定水样中 As(V) 、 As(III) 和 DMA 三种形态(由于未得到 MMA 标样, 故未测定 MMA), 获得了令人满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器装置

离子色谱系统包括一个平流泵(中国科学院上海科学仪器厂)和一个进样阀(进样体积 100 μL)。分离柱是 YSA-8 型阴离子交换柱(250 \times 4.0 mm, 5 μm , 北京化工冶金研究院制造)。色谱柱通过聚四氟乙烯管与 ICP-MS 的雾化器连接。检测器为六极碰撞等离子质谱仪(型号: Platform ICP; 英国 GV Instruments)。峰的检测及面积积分采用 Masslynx 3.4 软件。IC 和 ICP-MS 的操作参数列于表 1。

表 1 离子色谱和 ICP-MS 的操作条件

Table 1. Operational conditions of IC and ICP-MS

离子色谱柱	YSA-8 阴离子交换柱	
淋洗液流速	1 mL/min	
柱温	20 $^{\circ}\text{C}$	
进样体积	100 μL	
仪器	Platform ICP (英国 GV 公司)	
射频发生器功率	1350 W	
雾化器气体(Ar)	0.70 L/min	
燃烧气(Ar)	1.20 L/min	
冷却气	13.50 L/min	
碰撞气	H_2	2 mL/min
	He	2 mL/min
样品锥电压	80 V	
六极碰撞室出口电压	300 V	
电子倍增	490	
扫描时间	0.2 s	

收稿日期: 2004-04-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40273039); 中国科学院创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-140 和 KZCX2-105)

1.2 试剂

砷酸钠、亚砷酸钠、二甲基砷酸钠为 Fluka 公司产品。磷酸二氢钾和磷酸氢二钾为德国 Merck 公司产品。HPLC 级 CH_3OH 为美国 Dima 公司产品。溶液的配制与稀释均采用去离子水(18.2 Ω , Millipore)。淋洗液为 3 mmol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ (含 3% CH_3OH)。砷溶液的浓度均以元素砷的含量表示。配制浓度为 1000 mg/L 的单形态砷储备液,用于测定的混合稀溶液在使用前临时配制。所有的标准溶液、淋洗液均在 4 $^\circ\text{C}$ 保存。

1.3 天然水样分析

为了检验方法对实际样品分析的可靠性,作者采集了贵阳市阿哈湖(贵阳市的饮用水源)及其入湖河流的水样。样品采集以后先过 0.22 μm 孔径的纤维滤膜,随即进行测定。水样的采集、预处理及分析在 1 天内完成。

2 结果及讨论

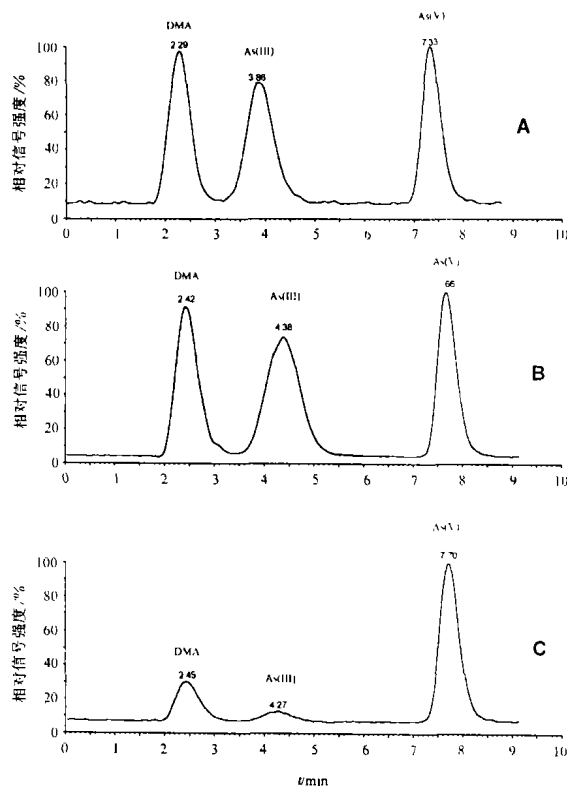
砷形态的分离采用等度模式。图 1A 和 1B 分别为去离子水和天然水为基质的 10 $\mu\text{g/L}$ 砷形态混合标准的色谱图。3 种形态在 9 min 内成功地分离。测定该法的检出限、重复性、三日复现性,结果见表 2。3 种砷形态的检出限分别为: As(V) , 0.49 $\mu\text{g/L}$; As(III) , 0.39 $\mu\text{g/L}$; DMA, 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。重复性优于 6.0%。三日复现性好于 6.1%。

表 2 方法的检出限、重复性、三日复现性、线性和回收率

Table 2. Detection limits, repeatability, reproducibility, linearity, and recovery

形态	DMA	As(III)	As(V)	
检出限 ^① /($\mu\text{g/L}$)	0.16	0.39	0.49	
重复性 ^② /%	6.0	1.4	1.5	
三日复现性 ^③ /%	5.6	6.1	5.8	
线性 ^④ (R^2)	去离子水配制	0.9999	0.9999	0.9997
	天然水配制	0.9996	0.9779	0.9991
	2.5 $\mu\text{g/L}$	97	101	134
回收率 ^⑤ /%	5 $\mu\text{g/L}$	96	97	128
	10 $\mu\text{g/L}$	90	109	106
	20 $\mu\text{g/L}$	85	99	96

注:①空白(去离子水)的标准偏差(6次测定)的三倍所对应的浓度;②10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的相对标准偏差(6次测定);③3日内 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的相对标准偏差(连续3日,每日测3次);④分别根据去离子水和天然水配制的 2.5, 5, 10, 20, 50 $\mu\text{g/L}$ 砷形态混合溶液的测定结果计算而得;⑤根据天然水配制的 2.5, 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 砷形态混合溶液的测定结果计算而得。



A. 10 $\mu\text{g/L}$ 混合溶液(去离子水配制) B. 10 $\mu\text{g/L}$ 混合溶液(过滤的河水配制) C. 过滤的阿哈湖水

图 1 使用 YSA-8 阴离子交换柱得出的 DMA, As(III) 和 As(V) 的 IC-ICP-MS 谱图

Fig. 1. IC-ICP-MS chromatograms of DMA, As(III) and As(V) using a YSA-8 anion exchange column.

实际样品的色谱图见图 1C, 色谱峰根据出峰时间定性确定, 并根据峰面积定量, 结果见表 3。在所测 4 个样品中, As(V) 为主要形态, As(III) 及 DMA 很少。另外, 湖水的 DMA 含量明显高于河水。

表 3 天然水样测定结果($\mu\text{g/L}$)

Table 3. Results of the determination of real water samples ($\mu\text{g/L}$)

砷形态	DMA	As(III)	As(V)
阿哈湖水	1.8	0.6	6.1
河水 1	0.6	0.3	3.9
河水 2	0.6	0.4	2.6
河水 3	0.3	0.2	2.1

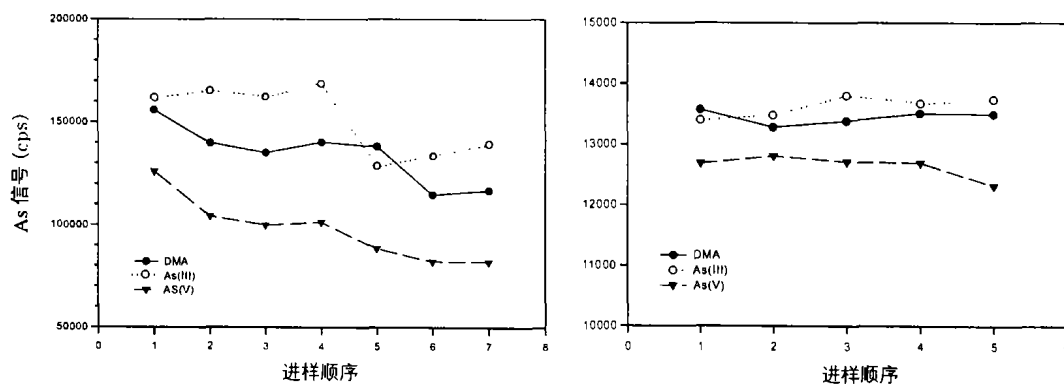
将砷形态混合标准分别加入去离子水和天然水(过滤后的河水)中, 配成浓度为 2.5, 5, 10, 20, 50 $\mu\text{g/L}$ 的溶液, 以测定方法的线性和回收率, 测得去离子水系列的相关系数(R^2)为 0.9997~0.9999, 天然水系列的相关系数(R^2)为 0.9991~0.9996(表 2)。回收率根据天然水系列的 2.5, 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ 溶液的测定结果进行计算, 所得不同

形态砷的回收率分别为:DMA 85% ~ 97%, As(III) 97% ~ 101%, As(V) 96% ~ 134%(表 2)。

对于传统的 ICP-MS,样品和色谱柱淋洗液中的 Cl 会干扰砷的测定,因为 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 与砷有着相同的质荷比 (m/z)。对于带六极碰撞室的 ICP-MS,碰撞气体 (H_2 和 He) 进入碰撞室后与 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 发生反应从而消除 Cl 的干扰。在本实验中,曾在样品和淋洗液中加入 $100\ \mu\text{g/L}$ 的 Cl,结果表明在本方法中 Cl 对 As 的测定结果没有影响。

本方法的稳定性受到多种因素的影响,比如色谱部分的淋洗液和质谱部分的样品锥、截取锥及锥架等。淋洗液可能导致色谱峰的漂移。在淋洗液中加入 3% CH_3OH 后,峰的漂移问题得到了解决。此外,当使用干净的(或者新的)样品锥、截

取锥和锥架时,信号随时间衰减明显。干净的锥及锥架带来高的灵敏度,但是同时带来不稳定的信号强度。锥及锥架使用一段时间后灵敏度明显降低,但是信号强度稳定。使用干净的锥及锥架,在连续 7 次进样(约 70 min)中, $10\ \mu\text{g/L}$ 的 DMA、As(III) 和 As(V) 的信号强度分别降低 25%, 14% 和 35%(图 2A)。信号强度的降低是由于淋洗液中溶质不断沉淀在锥及锥架上的缘故。但是随着时间的推移,信号强度趋向于稳定。在新锥使用约 12 h 后的连续 5 次进样中, $10\ \mu\text{g/L}$ 不同形态砷的信号强度变化低于 3%(图 2B)。因此本文建议,为了得到稳定的结果,最好在锥及锥架使用一段时间(即让淋洗液中的溶质在锥及锥架上沉淀一段时间)后才开始样品分析。



A. 连续 7 次进样,干净的锥及锥架

B. 连续 5 次进样,已使用一段时间的锥及锥架

图 2 砷信号强度的稳定性

Fig. 2. Arsenic signal intensity stability (A. during a series of 7 injections using new cones and cartridge; B. during a series of 5 injections using aged cones and cartridge).

3 结论

本文建立了用阴离子交换柱与六极碰撞 ICP-MS 联用同时测定水样中砷形态的方法。使用 $3\ \text{mmol/L}\ \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ 为淋洗液,9 min 分离砷的

三种形态:As(V)、As(III) 和 DMA。使用六极碰撞 ICP-MS 作为检测器,Cl 的干扰被有效抑制。本文还研究了分析过程中砷信号强度的稳定性,结果发现锥及锥架在使用一段时间后有助于获得稳定的信号。

参 考 文 献:

- [1] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review[J]. *Talanta*, 2002, 58: 201 ~ 235.
- [2] Kuhn A, Sigg L. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Swtzerland; Influence of seasonal redox processes[J]. *Limnol Oceanogr*, 1993, 38: 1052 ~ 1059.
- [3] Ferguson J F, Gavis J. A review of the arsenic cycle in natural waters[J]. *Wat Res*, 1972, 6: 1259 ~ 1274.
- [4] Roig-Navarro A F, Martinez-Bravo Y, Lopez F J, Hernandez F. Simultaneous determination of arsenic species and chromium (VI) by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 912: 319 ~ 327.
- [5] Gong Z, Lu X, Ma M, Watt C, Le X C. Arsenic speciation analysis[J]. *Talanta*, 2002, 58: 77 ~ 96.
- [6] 陈甫华, 郁建柱, 戴树桂. 离子色谱/氢化物发生/原子吸收法测定天然淡水中的 4 种砷形态[J]. *中国环境科学*, 1996, 16(1): 77 ~ 80.

- [7] Marin A, Lopez-Gonzalez A, Barbas C. Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic separation in soils using focused ultrasound application to heavy metal study in mud and soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 442: 305 ~ 318.
- [8] Tsalev D L, Sperling M, Welz B. Flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometric study of the automated on-line pre-reduction of arsenate, methylarsonate and dimethylarsinate and high-performance liquid chromatographic separation of their L-cystein complexes[J]. *Talanta*, 2000, 51:1059 ~ 1068.
- [9] Gallardo M V, Bohari Y, Astruc A, Potin-Gautier M, Astruc M. Speciation analysis of arsenic in environmental solids reference materials by high-performance fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 441: 257 ~ 268.
- [10] Chausseau M, Roussel C, Gilson N, Mermet J M. Optimization of HPLC-ICP-AES for the determination of arsenic species[J]. *Fresenius, J Anal Chem*, 2000, 366:476 ~ 480.
- [11] Pardo-Martinez M, Vinas P, Fisher A, Hill S J. Comparison of enzymatic extraction procedures for use with directly coupled high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of arsenic in baby foods[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 441: 29 ~ 36.
- [12] Francesconi K A, Kuehnelt D. Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003[J]. *Analyst*, 2004, 129: 373 ~ 395.
- [13] Burguera M, Burguera J L. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples[J]. *Talanta*, 1997, 44:1581 ~ 1604.
- [14] Xie Q, Kerrich R, Irving E, Liber K, Abou-Shakra F. Determination of five arsenic species in aqueous samples by HPLC coupled with a hexapole collision cell ICP-MS[J]. *J Anal Spectr*, 2002, 17: 1037 ~ 1041.

DETERMINATION OF ARSENIC SPECIATIONS IN AQUEOUS SAMPLES BY IC-ICP-MS

ZHANG Guo-ping^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, HUANG Rong-sheng¹

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Three arsenic speciations (As(V), As(III) and DMA) were separated on an anion exchange column and then on-line determined by a hexapole collision inductively coupled plasma mass spectrometer. The eluent was composed of 0.003 mmol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ (with 3% CH_3OH modifier). Using an isocratic elution, three arsenic speciations were separated in 9 min. The detection limits were 0.49 $\mu\text{g/L}$ for As(V), 0.39 $\mu\text{g/L}$ for As(III) and 0.16 $\mu\text{g/L}$ for DMA, respectively. Repeatability was below 6%, and three-day reproducibility was below 6.1% for the three arsenic speciations. This method was applied to the analysis of stream water and lake water that are used as drinking water supply in Guiyang city, China.

Key words: As speciation; chromatography; ICP-MS