

钟跃汉, 王利华, 孙友宝, 等. 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 [J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2943-2946.

ZHONG Yuehan, WANG Lihua, SUN Youbao, et al. Simultaneous separation and determination of 6 forms of arsenic and 3 forms of mercury in environmental water by HPLC-ICP-MS based on the principle of reversed phase chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2943-2946.

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

钟跃汉¹ 王利华¹ 孙友宝² 钟启升¹ 黄涛宏²

(1. 岛津企业管理(中国)有限公司广州分析中心, 广州, 510010;

2. 岛津企业管理(中国)有限公司上海分析中心, 上海, 200052)

摘要 本文建立了使用 HPLC-ICPMS 联用同时分离测定环境水中的亚砷酸 [As(III)]、砷酸 [As(V)]、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷甜菜碱 (AsB)、砷胆碱 (AsC) 和无机汞 (iHg)、甲基汞 (MeHg)、乙基汞 (EtHg) 的方法. 该方法结果显示, 6 种形态砷和 3 种形态汞的线性相关系数大于 0.999, 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 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 3 种形态汞的检出限在 0.04—0.07 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 方法适用于环境水中 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.

Simultaneous separation and determination of 6 forms of arsenic and 3 forms of mercury in environmental water by HPLC-ICP-MS based on the principle of reversed phase chromatography

ZHONG Yuehan¹ WANG Lihua¹ SUN Youbao² ZHONG Qisheng¹
HUANG Taohong²

(1. Guangzhou Analytical Center Shimadzu (China) Co., LTD. Guangzhou, 510010, China; 2. Shanghai Analytical Center Shimadzu (China) Co., LTD. Shanghai, 200052, China)

Abstract A HPLC-ICPMS method was established for the simultaneous separation and determination of arsenite [As (III)], arsenate [As (V)], monomethyl arsenate (MMA), dimethyl arsenate (DMA), arsenic betaine (ASB), arsenic choline (ASC), inorganic mercury (IHG), methyl mercury (MeHg) and ethyl mercury (EtHg) in environmental water. The results showed that the linear correlation coefficient of 6 forms of arsenic and 3 forms of mercury was greater than 0.999, the recovery was 85.8% — 97.5%, the reproducibility was less than 5.38%, and the detection limit of 6 forms of arsenic was 0.05 — 0.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the detection limits of three forms of mercury are 0.04 — 0.07 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the method is suitable for the simultaneous quantitative analysis of 6 forms of arsenic and 3 forms of mercury in environmental water.

Keywords HPLC-ICP-MS, environmental surface water, arsenic species, mercury species.

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^[1].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。

应对砷形态和汞形态的分析,高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用是常用的技术手段。其中形态砷的分析,多数文献选用离子交换色谱原理使用离子交换色谱柱进行分离,也有少部分选用反相色谱原理进行分离,如林混^[2]就基于反相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术的原理研究了饲料中砷形态。而对形态汞的分析,基本使用反相色谱原理进行分离。形态砷和形态汞分别独立测试方法已较为成熟,但是分别独立测试需要较长的分析时间与较高的氦气成本消耗。本文探索了采用 HPLC-ICPMS 联用对 6 种不同形态砷和 3 种形态汞同时进行分离,并准确定量各种元素形态含量的方法,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。

1 实验部分

1.1 仪器和标准溶液

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。

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;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)。

1.2 分析方法

地表水样品经 0.45 μm 的滤膜过滤后直接上机测定。色谱条件参见表 1, ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 1 HPLC 分析条件

Table 1 HPLC analysis conditions

| 参数 | 参数设定 |
|------|---|
| 色谱柱 | Shim-pack GIST C8 (250 mm \times 4.6 mm; 3 μm) |
| 流动相 | 甲醇-0.01 mol \cdot L ⁻¹ 四丁基氢氧化铵溶液(含0.05% L-半胱氨酸,丙二酸调节pH值至6.0)(5 : 95) |
| 流速 | 0.90 mL \cdot min ⁻¹ |
| 进样量 | 50 μL |
| 柱温 | 40 $^{\circ}\text{C}$ |
| 洗脱程序 | 等度洗脱 |

表 2 ICP-MS 分析条件

Table 2 ICP-MS analysis conditions

| 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 \cdot min ⁻¹ |
| 辅助气流速 | 1.10 L \cdot min ⁻¹ | 载气流速 | 0.70 L \cdot min ⁻¹ |
| 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 $^{\circ}\text{C}$ |
| 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 \cdot min ⁻¹ |
| 池电压 | -21 V | 能量过滤器电压 | 7.0 V |

2 结果与讨论

2.1 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 6 种形态砷和 3 种形态汞的分离度,以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出。所选色谱体系下,6 种砷形态的色谱分离图及同时进样时 3 种汞形态的色谱分离图中,亚砷酸 [As(III)] 的保留时间为 3.452 min、砷酸 [As(V)] 的保留时间为 8.851 min、一甲基砷酸 (MMA) 的保留时间为 6.704 min、二甲基砷酸 (DMA) 的保留时间为 6.453 min、砷甜菜碱 (AsB) 的保留时间为 3.143 min、砷胆碱 (AsC) 的保留时间为 2.460 min、无机汞 (iHg) 的保留时间为 4.094 min、甲基汞 (MeHg) 的保留时间为 4.856 min、乙基汞 (EtHg) 的保留时间为 8.468 min。由于砷元素监测的质量数为 75,汞元素监测的质量数为 202,砷元素形态与汞元素形态在时间上的重合不会影响各自的定量分析。在该色谱分离条件下,9 种元素形态可以实现 10 min 内完全分离,有效的节省了分析的时间。

2.2 线性关系考察

配制 6 种形态砷和 3 种形态汞系列浓度标准溶液,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,各元素形态的线性方程及相关系数见表 3。

表 3 线性关系结果

Table 3 Linear relationship results

| 名称 | 线性方程($y=ax+b$) | 相关系数 r |
|------|---------------------------------------|----------|
| 一甲基砷 | Conc.=0.7359626 $\times I$ -0.0000547 | 0.99991 |
| 二甲基砷 | Conc.=0.6908158 $\times I$ -0.0000686 | 0.99982 |
| 砷甜菜碱 | Conc.=8.642405 $\times I$ -0.7723754 | 0.99952 |
| 砷胆碱 | Conc.=11.04739 $\times I$ -0.3776212 | 0.99987 |
| 亚砷酸 | Conc.=5.654409 $\times I$ -0.2385836 | 0.99995 |
| 砷酸 | Conc.=0.4118296 $\times I$ -0.0000028 | 0.99992 |
| 无机汞 | Conc.=0.0256538 $\times I$ -0.0420272 | 0.99988 |
| 甲基汞 | Conc.=0.0266438 $\times I$ -0.0430716 | 0.99997 |
| 乙基汞 | Conc.=0.0270241 $\times I$ -0.0302183 | 0.99991 |

2.3 检出限考察

在进样体积为 50 μL 时, 对砷元素浓度为 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 汞元素浓度为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 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, 结果见表 4.

表 4 检出限考察结果

Table 4 Inspection results of detection limit

| 元素形态 | As(III) | As(V) | MMA | DMA | AsB | AsC | iHg | MeHg | EtHg |
|--|---------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 方法检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.06 | 0.08 | 0.10 | 0.07 | 0.04 | 0.06 |
| 定量下限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.19 | 0.16 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.35 | 0.24 | 0.14 | 0.19 |

2.4 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(表 5), 加标回收率在 85.8%—97.5% 之间, 重现性 $<5.38\%$, 验证了本方法定量分析结果准确可靠.

表 5 环境地表水样品分析结果

Table 5 Analysis results of environmental surface water samples

| 名称 | 测定结果/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标后测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 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.

2.5 实验条件的优化

在本实验中,流动相条件是各形态分离至关重要的影响因素,通过查阅文献^[2-3]和试验研究,分别对离子对试剂的类型、浓度以及流动相溶液的 pH 等方面做了优化.实验对比了四丁基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵和戊烷磺酸钠体系下各元素形态的分离情况,在四甲基氢氧化铵体系中 AsB 与 As(Ⅲ)出峰重叠,MDA 与 MMA 无法完全分离,戊烷磺酸钠体系中 AsB 与 As(Ⅲ)出峰重叠且 iHg 与 MeHg 无法分离,四丁基氢氧化铵体系取得了最佳的 9 种形态分离效果.实验对比了四丁基氢氧化铵流动相体系下,在四丁基氢氧化铵浓度分别为 0.005、0.01、0.015、0.02 mol·L⁻¹ 的分离结果,随着四丁基氢氧化铵浓度增加,砷元素各形态出峰往前,保留时间缩短.浓度为 0.015 mol·L⁻¹ 和 0.02 mol·L⁻¹ 时,AsB 与 As(Ⅲ)色谱峰出现重叠,而浓度为 0.005 mol·L⁻¹ 时,As(V)保留时间延长明显,且出现峰展宽,故选择四丁基氢氧化铵浓度分别为 0.01 mol·L⁻¹ 作为最终实验条件.pH 值在该实验中对峰形和分离度影响同样较大,经过比较 pH 值 5.0、5.5、6.0、6.5、7.0,结果显示 pH<6.0 时,值为 6.0 时,峰形和分离度均较好,选择 pH 6.0 为最终实验条件.

3 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.

参考文献 (References)

- [1] 潘雨齐,李时卉,彭亮,等.环境中砷元素的分布、化学形态、生物毒性及其污染治理[J].农业环境与发展,2012,29(3): 64-67.
- [2] 林滢.基于反相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术快速测定饲料中砷形态的研究[J].检测技术,2019(4): 80-83.
- [3] 张普敦,许国旺,魏复盛.砷形态分析方法进展[J].分析化学,2001,29(8): 109-113.