

利用 HPLC/ICP-MS 一次性分析环境水样中的各种砷和铬化学形态

简介

许多元素均可以各种氧化态存在，这些氧化态对健康和环境会产生不同的影响。因此，需要利用样本量化这些元素的各种氧化态（而非只是得出元素总含量而已），以对它们产生的影响进行精确的评估。

此类别的两种元素是铬和砷。三价铬 (Cr III) 是一种必需的营养素，而六价铬 (Cr VI) 则有毒，在自然环境中无法形成，只能由人为活动产生。砷以各种形态存在，其中三价态砷 (As III) 的毒性最强，其次是五价态的砷 (As V)。砷的其它常见形态包括有机一甲基砷 (MMA)、二甲基砷 (DMA) 和内铵砷 (AsB)。

完成铬和砷形态分析及量化的最佳方法是：使用 HPLC 分离出各种形态，使用 ICP-MS 对它们进行检测。不过，HPLC 分离每种元素可能需要十分钟时间，并且需要使用不同的流动相来分离不同的元素。由于受到上述限制，必须对每个样本分析两次，以确定铬和砷化学形态都存在。

尝试在环境水域中测量低水平铬和砷时会遇到的一种严重问题是基体干扰。在这些类型的样本中通常会发现碳、氯化物和钙这些常见元素。碳 (ArC^+) 会对各种铬同位素产生干扰，而氯化物 (ArCl^+ 、 CaCl^+) 会对唯一的砷同位素产生干扰。因此，需要去除这些具有干扰性的基

体成分，使对铬和砷的低水平检测得以进行。

此项工作的目标是研究一种方法，可以在五分钟之内在环境水域样本中同时进行铬和砷化学形态分析。如果采用此方法，只需对每个样本分析一次。我们选择配有 Dynamic Reaction Cell™ (DRC™) 的 ICP-MS 作为检测器，这是因为它可以通过消除常见干扰的影响来提供可实现的最低检测限制。

应注意的是，目前在化学形态分析上令人担心的是对样本中各种化学形态的预分析保存。大家知道，有几种化学形态容易在各种氧化态间互变，因此所分析的各种化学形态的浓度所代表的不一定便是环境中所存在的。这是有待继续研究和讨论的另一个领域，不在此项工作范围之内。

实验部分

HPLC 条件

使用 PerkinElmer® 200 系列二元泵、自动进样器和真空脱气机完成分离。分离所使用的是 3cm 长的 $3\mu\text{m}$ C8 填料的 Pecosphere 色谱柱（部件号：02580191；制造商：PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, CT USA）。表 1 中提供了 HPLC 条件的其它详细信息。流动相由 1mM 四丁基氢氧化铵 (TBAH) 和 0.5 mM 乙二醇四

作者

Kenneth R. Neubauer,
Wilhad M. Reuter,
Pamela A. Perrone,
Zoe A. Grosser

PerkinElmer Life and
Analytical Sciences
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484 USA

乙酸 (EDTA) (生产商: Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI USA) 及 5% 甲醇组成 (生产商: Fisher Scientific, Pittsburgh, PA USA)。使用稀硝酸和氢氧化铵 (生产商: Fisher Scientific) 将 pH 值调节到 7.2。所有溶液均使用 18 MΩ 去离子蒸馏水制备。选择这些条件是因为, 对于所有被研究的各种铬和砷化学形态, 它们均能够在峰形与保留时间上获得最佳折衷效果。

分析前, 用流速为 1.5 mL/min 的流动相处理色谱柱 30 分钟, 这是使色谱柱完全平衡所必需进行的工作。每天完成分析后, 用 5/95 的甲醇/水的混合液清洗色谱柱 15 分钟, 以清除色谱柱中的缓冲液/盐分, 接着再用 70/30 的甲醇/水的混合液清洗 15 分钟, 以防色谱柱干燥。如要隔夜存放, 应保持色谱柱与 HPLC 系统的连接; 如要长期存放, 应为色谱柱两端加盖。

ICP-MS 条件

用 ELAN® DRC II (PerkinElmer SCIEX, Concord, ON Canada) 完成对铬和砷各种化学形态的检测, 表 2 中提供了详细的仪器条件。选择氧气作为反应气体是因为它可以减少 m/z 为 52 时 ArC⁺ 对 Cr⁺ 的干扰, 并易与 As⁺ 反应生成 AsO⁺(m/z 91), 这种新的物质在 m/z 为 75 时不会受到 ArCl⁺ 和 CaCl⁺ 的干扰。

铬和砷总浓度也是在不分离各种化学形态的情况下, 使用通常的雾化方式将样品导入 ICP-MS 进行测量的。对于这些分析, 除反应室条件外, 所有仪器参数都与分离式分析的相同, 如表 3 中所示。两种分析的反应室条件不同的原因在于所使用的基体不同: 对于分离式分析, 基体为流动相; 对于总量分析, 基体为水样。

标样与样品制备

所有标准样及样本都在与流动相 (1 mM TBAH + 0.5 mM EDTA; pH = 7.2) 类似的溶剂混合物中制备, 且分析前至少静置了 30 分钟。对样本使用的稀释倍数应至少为二。对某些分析物含量水平高的样本, 需使用更高的稀释倍数, 以使最终浓度在校正曲线范围内。有必要让稀释过的样本在流动相中静置至少 30 分钟, 以使所有化学形态与流动相达到平衡。

所有标准样均使用下列 1000 mg/L 储备液稀释制备: 铬 (III) 和砷 (V)

(PE Pure, PerkinElmer Life and Analytical Sciences) 及铬 (VI) 和砷 (III) (SpexCertiprep, Metuchen, NJ USA)。

样本从各种来源获得 (见表 4 和表 5), 使用塑料 (聚乙烯或聚丙烯) 瓶收集, 不采用酸防腐。分析前, 使用 Whatman 40 滤纸对湖水和河水进行自流式过滤, 去除颗粒性物质。瓶装水从当地食杂店购得, 并使其在室温下脱气。居民用水直接从私家的水龙头收集。

表 1 HPLC 条件

HPLC 系统	PerkinElmer 200 系列二元泵、自动进样器和真空脱气机
色谱柱	Pecosphere C8; 3 μm 粒径; 3 cm
流动相	1 mM TBAH + 0.5 mM EDTA (钾盐) + 5% 甲醇
pH	7.2
pH 调节剂	稀 HNO ₃ , NH ₄ OH
进样体积	50 μL
流量	1.5 mL/min
自动进样器冲洗溶剂	5% 甲醇

表 2 ICP-MS 条件

仪器	ELAN DRC II (PerkinElmer SCIEX)
喷雾器	Quartz Concentric
雾化室	Quartz Cyclonic
RF 功率	1500 W
被分析物	Cr ⁺ (m/z 52); AsO ⁺ (m/z 91)
反应气体	O ₂ @ 0.6 mL/min
RPq	0.55
停留时间	500 毫秒 (每个分析物)
分析时间	150 秒

表 3 As 和 Cr 总量测定的反应室条件

分析物	m/z	反应气体	流量(mL/min)	RPq
Cr	52	NH ₃	0.6	0.75
AsO	91	O ₂	0.5	0.60

结果和讨论

图 1 所示为 1 µg/L 铬和砷标准样的色谱图。这些选定的离子色谱图是通过在 ICP-MS 上监测以下两种不同质量而同时采集的: Cr⁺ 为 m/z 52, AsO⁺ 为 m/z 91。此图清楚地表明, 只需进行一次分析即可在三分钟内同时检测出所有四种化学形态。

进行这些研究时, 选择氧气作为去除 ArC⁺ 的反应气体。尽管氧气易与 ArC⁺ 发生反应, 但大家知道, 氨在消除这种干扰上的效率更高。不过, 进行此项研究时并未使用氨, 因为它还会与 As⁺ 发生强烈反应, 从而会从离子流中将其清除。因此, 在图 1 中可以观察到铬基线升高, 这是因为没有完全清除 ArC⁺, 且流动相中存在铬污物。尽管基线升高看似可能存在问题, 但它不会影响色谱峰的信噪比 (S/N)。随后的数据显示仍可检测到 100 ng/L 的 Cr。

校正曲线使用 0.5、1.0 和 5.0 µg/L 的标准样建立, 每种化学形态得到校正曲线的 R² > 0.999, 因此表明分析技术具有线性。所有定量测量均使用峰面积。

样本色谱图显示在图 2 到图 4 中, 分别代表被分析的样本。图 2 所示为市政供水样本, 铬含量高, 砷含量低; 图 3 所示为居民井水样本, 砷含量高, 铬含量低; 图 4 所示为另一市政供水样本, 铬和砷含量均低。

表 4 和表 5 对研究的各种水样的结果进行了总结, 这些水样包括: 两种环境水样、两种市政供水水样、一种居民井水水样和三种不同的市购瓶装水水样。这些数据显示, 分离式分析的结果 (由 HPLC/ICP-MS 测定) 和元素总量分析结果 (由 ICP-MS 测定, 不使用 HPLC) 之间即便是在低水平上的一致度也很理想, 这就证明了分析方法的整体效力。

图 5 和图 6 所示为从同一城市的 3 个居民水井采集到的水样的铬和砷色谱图 (Danbury, CT USA)。图 5 表明, 铬的含量和化学形态随住处而变化; 而图 6 表明, 每种水源都只含 As (V), 含量均大致相同。这些结果表明了铬和砷的含量和化学形态在一个居民区内仍可能发生变化。

图 6 有一点引人关注, 即 As (V) 峰未在同一保留时间出现, 存在重现性问题。对这些样本进行金属总量分析时, 可以注意到它们的矿质 (如钠、镁、钾、钙、铁) 含量不同: 1 号水样的矿质含量最高, 3 号水样矿质含量最低。随后对这一现象进行了研究, 以确定盐浓度对铬和砷化学形态保留时间的影响。在 25、100 和 500 mg/L 的氯化钠溶液中制备铬和砷的标准样 (浓度为 1 µg/L) 并进行分析。图 7 和图 8 中显示了分析结果, 它表明样本的

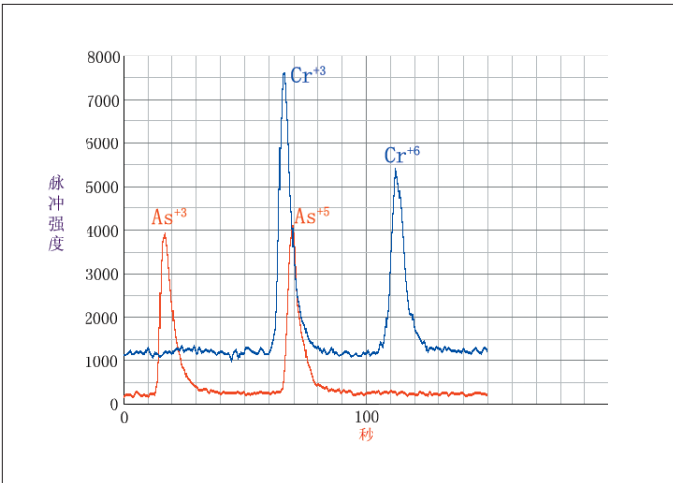


图 1 一次分析分离和定量的四种铬和砷化学形态色谱图。每种化学形态均以 1 µg/L 浓度存在。

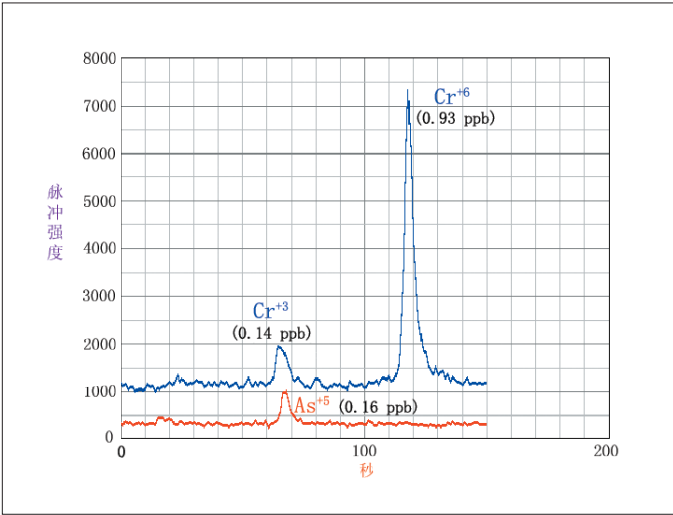


图 2 Glendale (CA) 市政供水水样色谱图。所示浓度为仪器读取的浓度, 未经稀释校正。

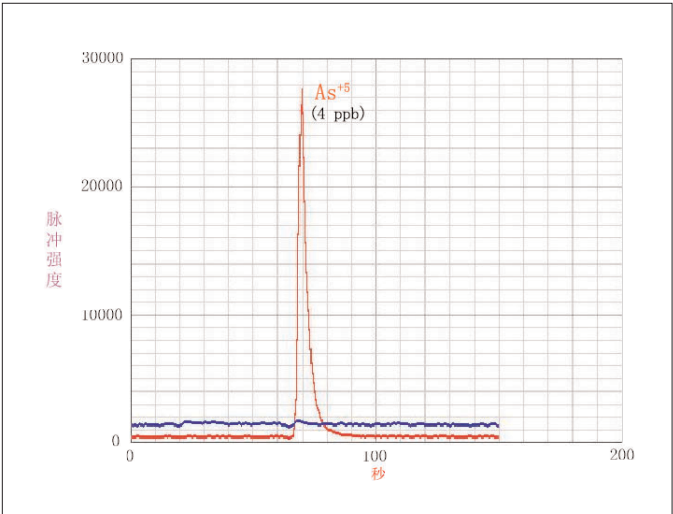


图 3 居民井水水样色谱图。所示浓度为仪器读取的浓度, 未经稀释校正。

盐浓度对 Cr (III) 和 As (V) 的保留时间有影响。随着盐浓度升高, Cr (III) 和 As (V) 的保留时间增加, 而 Cr (VI) 和 As (III) 的保留时间不受影响。这一趋势为图 6 中所观察到的现象做了说明。盐浓度的影响很可能可以通过增加对流动相的离子浓度 (即添加缓冲液) 得以减轻。这将是今后研究的重点。

通常与 As (III) 和 As (V) 一起研究的其它两种常见砷化学形态为一甲基砷 (MMA) 和二甲基砷 (DMA)。使用将这四种砷化学形态分离的色谱方法后发现, 在分析的任何水样中均不存在 MMA 和 DMA。因此, 此项工作的重点便只包含所观察到的以下两种化学形态的砷: As (III) 和 As (V)。

结论

此项研究证明了使用 HPLC/ICP-MS 对环境水域中的铬和砷化学形态同时进行快速分析的可行性。通过精心选择色谱条件, 只需一次分析即可在三分钟内分离出 Cr (III)、Cr (VI)、As (III) 和 As (V)。使用 DRC ICP-MS 进行了低水平检测, 以消除对铬和砷的干扰。随后对取自河流、湖泊、市政供水和居民井水以及瓶装水的各种环境水样也应用了该方法。测定的铬和砷浓度低于 100 ng/L, 如水样色谱图所示。据在这些色谱图中观察到的信噪比判断, 很可能能够检测到更低水平的物质。此项研究的结果表明, 本方法可作为快速筛选工具, 用来确定这些化学形态在多种水源中的含量。

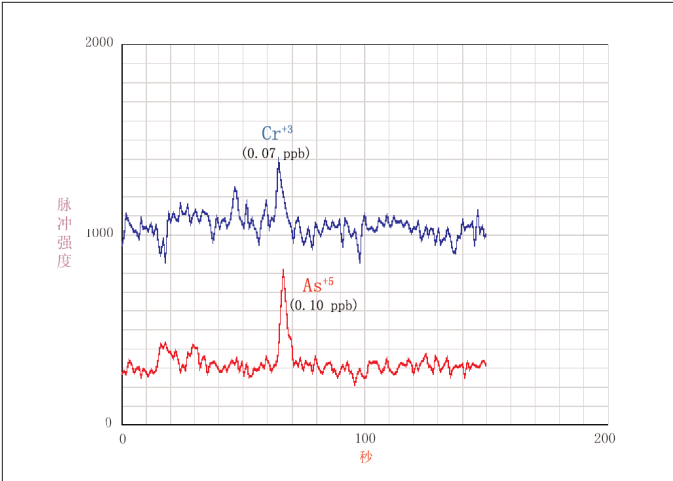


图 4 Shelton (CT) 市政供水水样色谱图。所示浓度为仪器读取的浓度, 未经稀释校正。

表 4 铬分析结果			
样本	Cr (III) (µg/L)	Cr (VI) (µg/L)	Cr 总量 (µg/L)
康涅狄格河	—	—	0.07
Mohegan 湖	0.08	—	0.09
Shelton (CT) 水样	0.14	—	0.38
Glendale (CA) 水样	0.56	3.7	3.2
Oxford (CT) 水样	—	—	0.003
瓶装水 – A	0.12	—	0.38
瓶装水 – B	0.31	—	0.58
瓶装水 – C	0.25	—	0.34

— = 均未检测到

表 5 砷分析结果			
样本	As (III) (µg/L)	As (V) (µg/L)	Total As (µg/L)
康涅狄格河	—	0.15	0.13
Mohegan 湖	—	0.17	0.26
Shelton (CT) 水样	—	0.19	0.21
Glendale (CA) 水样	—	0.65	0.57
Oxford (CT) 水样	—	40	42
瓶装水 – A	—	0.45	0.45
瓶装水 – B	0.23	1.5	1.8
瓶装水 – C	—	1.9	1.6

— = 均未检测到

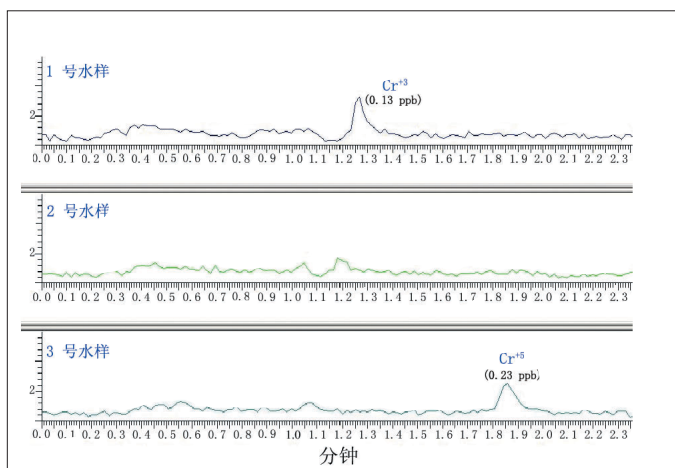


图5 Danbury (CT) 内三处居民井水的铬色谱图。

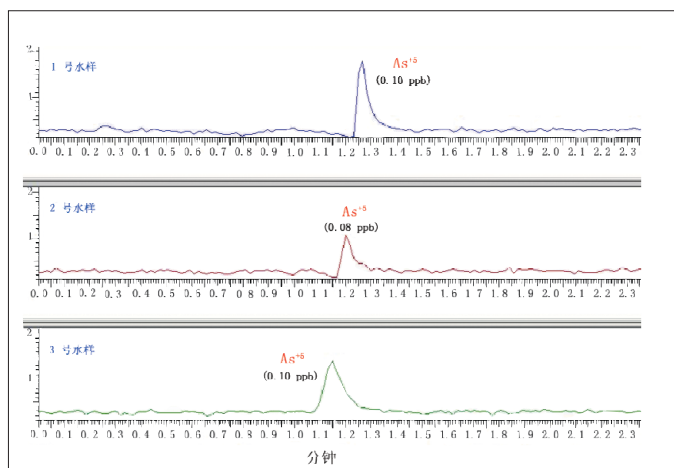


图6 Danbury (CT) 内三处居民井水的砷色谱图。

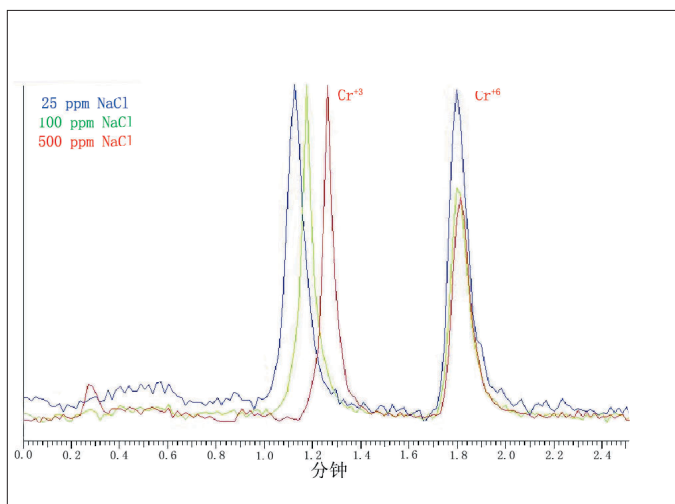


图7 盐浓度对铬化学形态的影响。每种铬标准样均以1 µg/L 浓度存在。

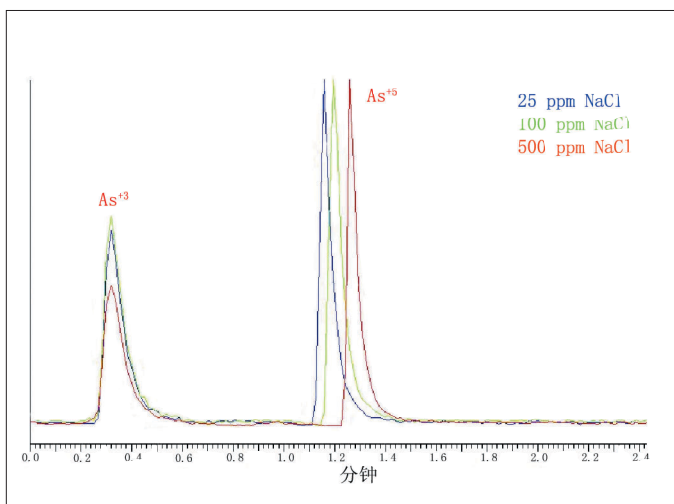


图8 盐浓度对砷化学形态的影响。每种砷标准样均以1 µg/L 浓度存在。

**PerkinElmer Life and
Analytical Sciences**
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484-4794 USA
电话: (800) 762-4000 或
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com / www.perkinelmer.com.cn



要查看我公司世界各地机构的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/lasoffices

©2004 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer 标志和图案是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。Dynamic Reaction Cell 和 DRC 是商标名称。PerkinElmer 是 PerkinElmer, Inc. 或其子公司在美国和其它国家的注册商标。ELAN 是 MDS, Inc. 的分支机构 MDS Sciex 的注册商标。文中提及的所有非 PerkinElmer, Inc. 或其子公司所有的其它商标均归属其各自所有者。PerkinElmer 保留在不事先通知的情况下随时对本文档进行修改的权利，并对编辑、图表或印刷错误概不负责。

007050_CHN_01