

LC-ICP-MS 联用测定 As 元素形态分析

引言

砷作为一种具有毒性的类金属元素大量存在于环境和生物体系中，国家及相关行业对该元素造成污染的检测工作持续被大众所重视并写入相关标准中。砷的化学和生物毒性与其存在的形式有很大关系，天然形态的无机砷具有较高的毒性，而以有机形式存在的砷则毒性较小。

然而砷的化合物作为一种贵重药物的使用可追溯到中国古代的中药研究中，如雄黄(As₂S₃)和雌黄(As₂S₃)常见药物。近年来大量研究表明，不同砷化合物在一定浓度下对肿瘤具有良性作用，因而不少研究中建议将砷制剂作为癌症的预防药和抗癌药，砷元素“双刃剑”的特性可见一斑。

本文尝试了两种不同的砷元素形态分析方法并进行对比，试图找到更好的样品分离效果，以实现砷形态进行充分全面的研究。

仪器

- iCAP Q ICPMS (Thermo Scientific)
- 超纯水机 (Thermo Scientific)
- U3000 液相色谱
- 电子天平 (Metler-toledo)
- 20~100 μ L、200~1000 μ L 微量移液器 (Fisher Scientific)

仪器配置及方法

仪器配置

ICPMS 产品采用 ThermoFisher 公司的 iCAP Q ICPMS，液相色谱采用 ThermoFisher 公司的 U3000 HPLC。利用 U3000 液相色谱与 iCAP Q ICPMS 进行联用，通过色谱柱配合流动相和洗脱条件进行多种有机砷形态和无机砷的分离，并利用 ICPMS 进行信号的采集和数据处理。检测过程中，通过 He 气碰撞模式 (KED Mode) 有效去

除 75amu As 元素受到 ArCl + 及 CaCl + 等多原子离子的干扰；选择使用 IonPac AS-7 和 IonPac AS-19 两种不同的离子色谱柱配合相应流动相进行六种形态砷 (AsB、AsIII、DMA、AsC、MMA、AsV) 的分离工作。

样品处理方法

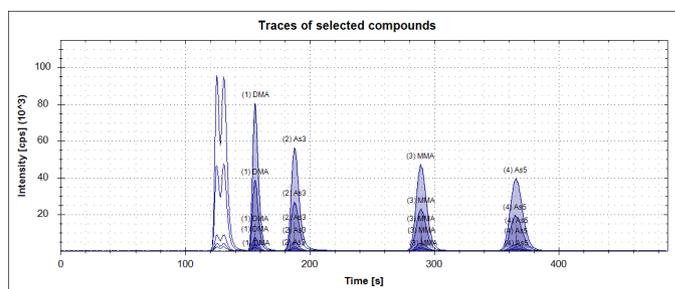
取 1.0 g 样品于 50 ml 离心管，并加入 20 ml 0.15 mol/L 硝酸溶液放置过夜；90 $^{\circ}$ C 恒温水浴浸提 2.5 h，每 0.5 h 振荡 1 min；冷却至室温，8000 r/min 离心 15 min；取上清液，过 0.45 μ m 有机滤膜后进样。

结果与讨论

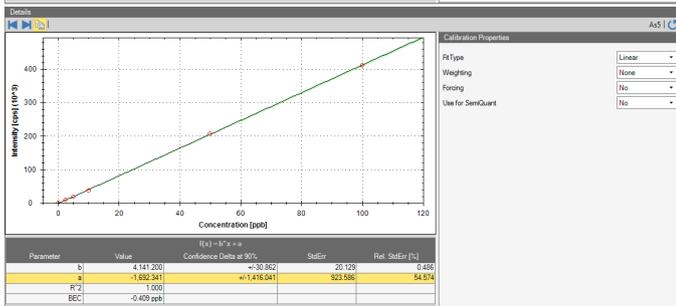
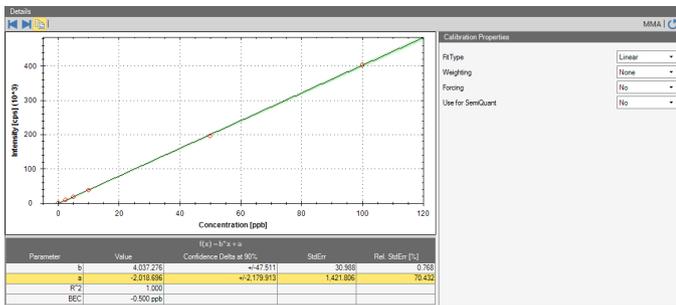
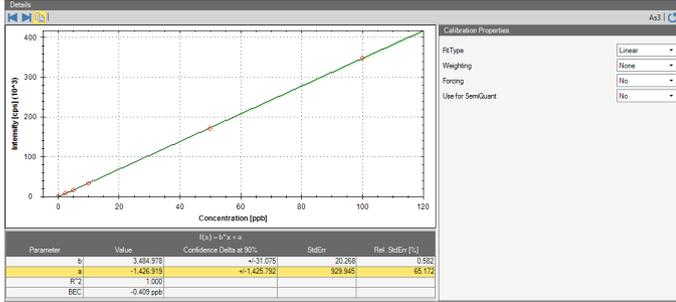
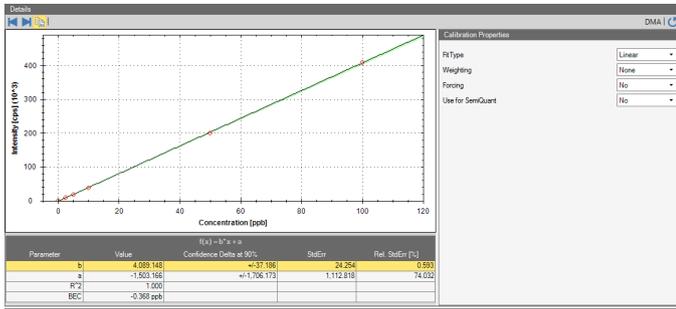
1、分离效果结果

AS-19:

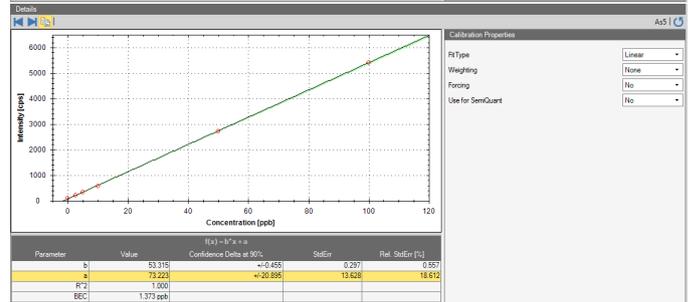
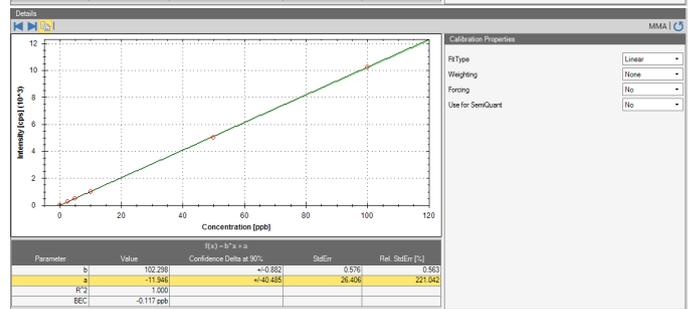
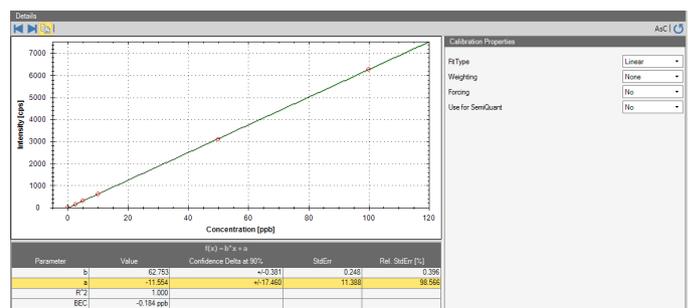
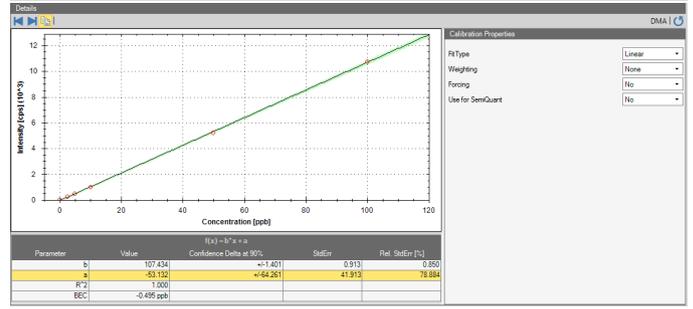
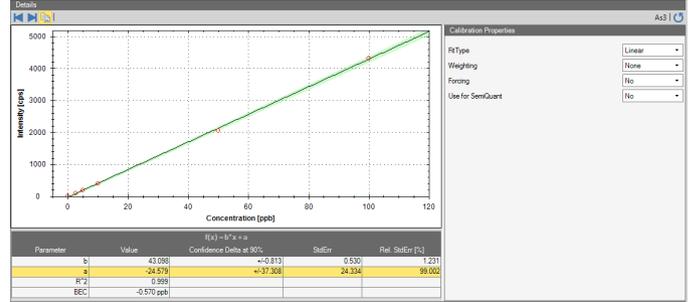
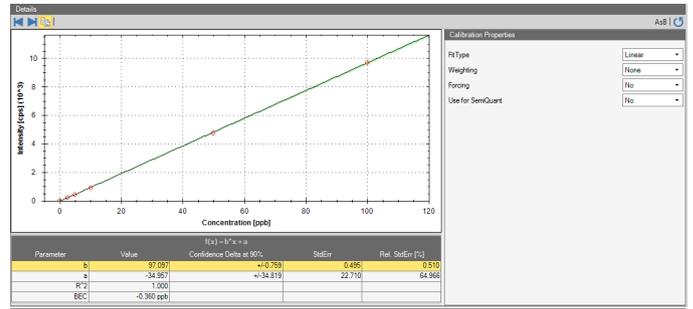
分离谱图:



标准工作曲线:

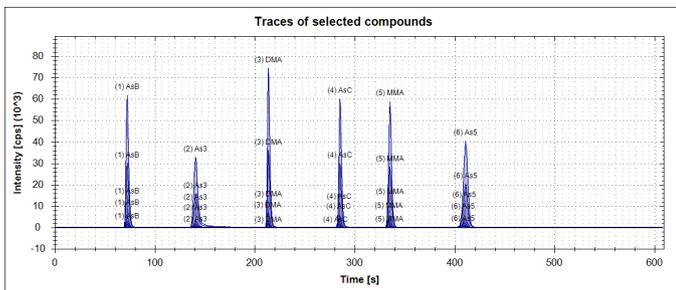


校准曲线:



AS-7:

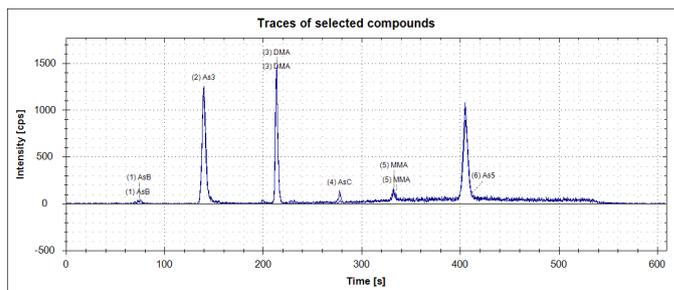
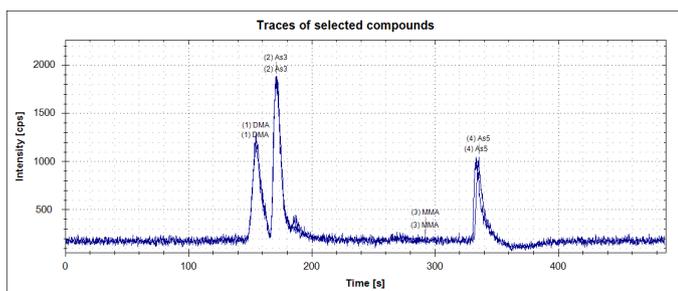
分离谱图:



对比两种不同色谱柱和流动相分离六种形态砷元素的情况可以发现：采用 AS-19 色谱柱的方式仅能实现 DMA, AsIII, MMA 和 AsV 的分离，而 AsB 及 AsC 这两种有机砷出现叠加而无法区分；采用 AS-7 色谱柱的方式可以实现 AsB, AsIII, DMA, AsC, MMA 和 AsV 这六种形态砷的全部分离。两种分离方式均可将 AsIII 和 AsV 这两种无机砷与其他有机砷进行区分，但从分离效果来看，利用 AS-7 所得到的保留时间间隔更长，能够更好的保证分析过程中无机砷不受到有机砷含量很高样品（海产品）的拖尾影响。

2、样品分析结果

AS-19:



实际测定大米样品时，由于样品的基体导致部分形态砷的谱峰漂移，对比上述两种方法的色谱图可以发现：采用 AS-19 色谱柱的方法会出现 DMA 和 AsIII 的部分叠加，且 AsIII 和 AsV 的谱峰发生了变形；而利用 AS-7 色谱柱方法测试的结果可以明显看出峰型几乎无任何变化，且由于前面提到的分离效果好，在测定 AsIII 时不会受到任何 DMA 的影响。

3、加标回收情况

下表中的四组数据显示了本方法分析的两份大米平行样品及其加标情况：

	AsB		As3		DMA		AsC		MMA		MMA	
	AS-7	AS-19	AS-7	AS-19	AS-7	AS-19	AS-7	AS-19	AS-7	AS-19	AS-7	AS-19
米 1	0.053	NA	2.7765	2.616	1.8205	1.727	0.1405	NA	0.0605	-0.011	0.7385	0.732
米 1+	0.089	NA	8.0355	7.731	1.8075	1.604	0.4265	NA	0.2995	0.011	5.8245	5.705
recovery	0.036	NA	5.259	5.115	-0.013	-0.123	0.286	NA	0.239	0.022	5.086	4.973
			105.2%	102.3%							101.7%	99.5%
米 2	0.005	NA	2.5075	2.681	1.9115	2.058	-0.0375	NA	-0.0365	0.012	0.4625	0.711
米 2+	0.05	NA	8.4785	7.836	1.7525	1.565	0.2995	NA	0.0695	0.014	5.4775	5.572
recovery	0.045	NA	5.971	5.155	-0.159	-0.493	0.337	NA	0.106	0.002	5.015	4.861
			119.4%	103.1%							100.3%	97.2%

分别对两份大米样品中进行 5ppb 的 AsIII 和 AsV 加标，并测定回收情况。采用 AS-19 和 AS-7 两种方法均可获得满意的加标回收情况。

结论

通过对比测定大米样品中的无机砷及其加标回收数据可知，此两种方法均可获得较好的无机砷测定结果，且样品分析时间较短，能够胜任日常批量样品的高效率检测。但考虑到样品基体的复杂性以及某些特殊样品中有机砷含量较高的情况，利用 AS-7 离子色谱柱的方法能够获得更好的砷形态分离度以及尖锐的峰型，该方法能够更好的应对诸如带鱼，紫菜等海产品样品的无机砷检测工作。