

硫代砷化物的合成、鉴定和定量分析方法研究

王敏黛 郭清海* 郭伟 彭月娥 赵倩

(中国地质大学(武汉)环境学院 生物地质与环境地质国家重点实验室 武汉 430074)

摘 要 制备了 4 种硫代砷酸盐,采用电喷雾-高分辨质谱(ESI-HR-MS)进行鉴定,确证为一硫代砷酸盐($H_nAsSO_3^{n-3}$)、二硫代砷酸盐($H_nAsS_2O_2^{n-3}$)、三硫代砷酸盐($H_nAsS_3O^{n-3}$)和四硫代砷酸盐($H_nAsS_4^{n-3}$)。以合成的硫代砷酸盐为标准品,建立了基于离子色谱-电感耦合等离子质谱(IC-ICP-MS)同时测定 4 种硫代砷酸盐、亚砷酸盐和砷酸盐的方法。本方法线性范围为 3.3 ~ 833 $\mu\text{g/L}$,线性相关系数 $R^2 > 0.99$,方法检出限为 0.4 ~ 25 $\mu\text{g/L}$ 。本研究合成的硫代砷酸盐标准物质及建立的定量分析方法,对后续富含硫化物的天然水体中不同形态砷的迁移和转化研究具有重要意义。

关键词 硫代砷化物;合成;鉴定;电喷雾-高分辨质谱;离子色谱-电感耦合等离子体质谱;定量分析

1 引言

作为危害性最大的致癌物质之一,环境介质(水、土壤、农作物等)中砷经富集并被人体长期摄入可导致不同症状的慢性砷中毒。天然高含量砷的水的广泛存在是环境砷异常的重要表现之一,已使全球数亿人受到威胁。目前,天然水中砷的地球化学和环境归宿研究通常将砷酸盐、亚砷酸盐、甲基砷和二甲基砷等作为砷的主要形态。然而,近年来对富硫化物天然水的研究发现,具备岩浆热源的高温水热系统在岩浆脱气过程的影响下,所排泄的地热水(热泉或地热井流体)常同时富集硫化物和砷,硫代砷化物已被证明是冰岛 Geysir 等地热区的高温地热水中砷的主要存在形式,此类富砷/富硫地热水中的砷有相当比例以硫代砷化物的形式存在^[1-3]。在以水热形式存在的地热资源的开发利用过程中,地热流体中高含量砷对地表水的污染^[4]也受到了研究者的密切关注,但硫代砷化物作为流体中砷的主要形态,却长期被研究者忽视。硫代砷化物种类繁多,包括多种硫代砷酸盐和硫代亚砷酸盐,以及不同类型的甲基硫代砷化物。与砷的常见形态不同,各类硫代砷化物的毒性和生物毒理作用大不相同^[5,6]。Planer-Friedrich 等^[6]在进行硫代砷化物对费氏弧菌的毒理效应研究中发现,硫代砷化物的毒性与其中 SH 官能团的数量呈正相关;一硫代砷化物和二硫代砷化物的毒性远小于三硫代砷化物,而三硫代砷化物的毒性则与亚砷酸盐相当。曹煊等^[7]发现人体肝细胞在砷代谢的过程中可产生一甲基硫代砷酸,而人体代谢砷的过程可认为是砷的毒性降低的过程,这显示甲基硫代砷化物的毒性相对较低。硫代亚砷酸盐仅在极其严苛的条件下才能稳定存在。即便在厌氧条件下,如水环境偏碱性(水中 SH^- 含量小于 OH^-),硫代亚砷酸盐也不能长时间稳定存在,会转化为亚砷酸盐;而在有氧条件下,硫代亚砷酸盐则迅速转化为硫代砷酸盐^[8]。综上所述,硫代亚砷酸盐主要存在于强还原/高硫化物/非强碱性地下水环境中,一旦地下水升流至近地表偏氧化环境或泉口,即转化为硫代砷酸盐。因此,针对天然水中的砷在地表的环境地球化学过程研究,无需考虑硫代亚砷酸盐形态。

天然水样品中硫代砷化物检测技术是开展其环境地球化学研究的必要前提。Schwedt 等^[9]通过毛细管电泳和离子色谱分离检测不同形态的硫代砷化物,分离时间长达 5 h。其后,加拿大、德国和冰岛的研究团队优化了测试方法^[10-12],采用离子色谱分离不同形态硫代砷化物并利用原子荧光在线检测,但该技术仅用于内部研究,尚未向外界开放。国内尚未见关于天然水环境中硫代砷化物研究的文献报道。因此,建立水体中不同形态硫代砷化物的同时检测方法具有重要意义。此外,硫代砷化物的存在也对砷的环境地球化学行为有重要影响,很多科学问题亟待解决。例如,热泉排泄后其中硫代砷化物将进一步

2016-03-18 收稿;2016-08-30 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 41572335、21305130)、“生物地质与环境地质”国家重点实验室自主研究课题(No. GBL11505)资助项目

* E-mail: qhguo2006@gmail.com

在富氧大气环境下发生形态转化,氧化还原条件的变化、含硫/铁矿物的沉淀、光催化效应等将对砷的不同存在形态的稳定性产生重要影响,而当前缺乏针对上述过程影响下热泉环境中硫代砷化物形态转化的系统研究。目前,已开展了一些针对天然水系统中砷、硫、铁地球化学过程的研究^[13~18],但对于热泉环境中硫代砷化物在砷、硫、铁地球化学耦合过程(控制砷的环境地球化学迁移的主要过程)中的作用却所知甚少。

本研究建立了水中不同形态硫代砷酸盐的同时定量分析方法。目前,尚无商品化的硫代砷酸盐,因此本研究通过改进一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐^[11]和三硫代砷酸盐^[19]合成方法,合成了高纯度的4种硫代砷酸盐,并采用电喷雾高分辨质谱进行了确证。以合成的4种硫代砷酸盐以及商品化的砷酸盐和亚砷酸盐为标准样品,建立了基于离子色谱-电感耦合等离子体质谱同时定量测定4种硫代砷化物及砷酸盐和亚砷酸盐的方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ICS900型离子色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);7700x型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 美国 Agilent 公司);Dionex IonPac AS19 阴离子交换柱(250 mm × 4 mm,10 μm)和保护柱 AG19 (50 mm × 4 mm,10 μm)(美国 Thermo Fisher 公司);KQ5200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

升华硫(化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);Na₃AsO₃(分析纯,西亚试剂);Na₂S、As₂O₃(分析纯,上海统亚化工科技发展有限公司);NaOH(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);As₂S₅(优级纯,德国 Sigma Aldrich 公司);As(III)(GBW08666,纯度≥98.5%,中国计量科学研究院);As(V)(GBW08667,纯度≥98.1%,中国计量科学研究院)。

2.2 硫代砷化物制备

一硫代砷酸盐 将 5.00 g As₂O₃ 和 6.00 g NaOH 溶于 20 mL 脱气水,加入 1.44 g 单质硫,在回流装置中加热至 100℃,保持 2 h。过滤溶液中多余的单质硫,滤液在 4℃ 下冷却,真空干燥。将晶体溶解于脱气水中,加乙醇使其重结晶,过滤、干燥得到一硫代砷酸钠(晶体化学结构式:Na₃AsSO₃·7H₂O,溶液中存在形式 H_nAsSO₃ⁿ⁻³)。

二硫代砷酸盐 上述步骤中单质硫的加入量更换为 5.76 g,可得二硫代砷酸钠晶体(晶体化学结构式:Na₃AsO₂S₂·7H₂O;溶液中存在形式 H_nAsS₂O₂ⁿ⁻³)。

三硫代砷酸盐 将 0.2 g Na₃As₄·8H₂O 溶于 20 mL 0.1 mol/L NaOH,完全溶解后,加入 0.244 g BaCl₂ 晶体(BaCl₂·8H₂O)过滤,滤液真空蒸干,得到 Na₃AsS₃O·8H₂O 晶体,溶液中存在形式 H_nAsSO₃ⁿ⁻³。

四硫代砷酸盐 将 2.68 g Na₂S 和 1.35 g NaOH 溶于 100 mL 脱气水,加入 3.48 g As₂S₅,加入乙醇使其沉淀。沉淀经过滤、干燥并溶解于 0.2 mol/L NaOH 溶液,再加入乙醇再沉淀,再经过滤、干燥即得到四硫代砷酸钠晶体(晶体化学结构式:Na₃AsS₄·8H₂O;溶液中存在形式 H_nAsS₄ⁿ⁻³)。

上述4种晶体溶于经脱气处理的0.1 mol/L NaOH 溶液中,配制各种硫代砷酸盐标准溶液,现配现用。

实验全过程在无氧氮气环境中完成,采用即时制备的超纯水,并超声脱气 15 min。

2.3 仪器分析条件

电喷雾-高分辨质谱(ESI-HR-MS)条件:流动相为甲醇-0.2%乙酸(3:7,V/V),流速为 0.3 mL/min,进样体积 5 μL,采用负离子全扫描模式,荷质比范围 *m/z* 120~210,分辨率为 70000。

离子色谱-电感耦合等离子体质谱(IC-ICP-MS)条件:IC淋洗液为 80 mmol/L KOH(pH 12.9),流速 1.3 mL/min,进样体积 200 μL;ICP-MS 功率 1450 W,载气流量 1.10 L/min,辅助气流量 0.9 L/min,监测离子 *m/z* 75,总采集时间 20 min。

3 结果与讨论

3.1 ESI-HR-MS 鉴定制备的硫代砷酸盐

水中无机硫代砷化物单体及其脱质子产物种类繁多,详见表 1。如引言中所述,针对天然水中的砷

在地表的环境地球化学过程研究 无需考虑硫代亚砷酸盐形态 在本研究中仅合成各类硫代砷酸盐 (包括一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐和四硫代砷酸盐) 的标准样品 采用 ESI-MS 进行鉴定。

表 1 无机硫代砷化物单体及其脱质子产物

Table 1 Monomeric and deprotonated forms of inorganic thioarsenic species

硫代砷酸盐 Thioarsenate	硫代亚砷酸盐 Thioarsenite
一硫代砷酸盐 Mono-thioarsenate AsSO_3^{3-} , HAsSO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{AsSO}_3^-$, H_3AsSO_3	一硫代亚砷酸盐 Mono-thioarsenite AsSO_2^{3-} , HAsSO_2^{2-} , $\text{H}_2\text{AsSO}_2^-$, H_3AsSO_2
二硫代砷酸盐 Di-thioarsenate $\text{AsS}_2\text{O}_3^{3-}$, $\text{HAsS}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_3^-$, $\text{H}_3\text{AsS}_2\text{O}_3$	二硫代亚砷酸盐 Di-thioarsenite $\text{AsS}_2\text{O}_2^{3-}$, $\text{HAsS}_2\text{O}_2^{2-}$, $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$, $\text{H}_3\text{AsS}_2\text{O}_2$
三硫代砷酸盐 Tri-thioarsenate $\text{AsS}_3\text{O}_3^{3-}$, $\text{HAsS}_3\text{O}_3^{2-}$, $\text{H}_2\text{AsS}_3\text{O}_3^-$, $\text{H}_3\text{AsS}_3\text{O}_3$	三硫代亚砷酸盐 Tri-thioarsenite AsS_3^{3-} , HAsS_3^{2-} , H_2AsS_3^- , H_3AsS_3
四硫代砷酸盐 Tetra-thioarsenate AsS_4^{3-} , HAsS_4^{2-} , H_2AsS_4^- , H_3AsS_4	

所制备的一硫代砷酸盐为无色透明的短柱状晶体 二硫代砷酸盐为淡黄色薄片状晶体 三硫代砷酸盐为白色粒状晶体 四硫代砷酸盐为有油脂光泽白色薄片状晶体。采用 Nikon UFX-41 生物显微镜及照相系统获得的晶体照片如图 1 所示。

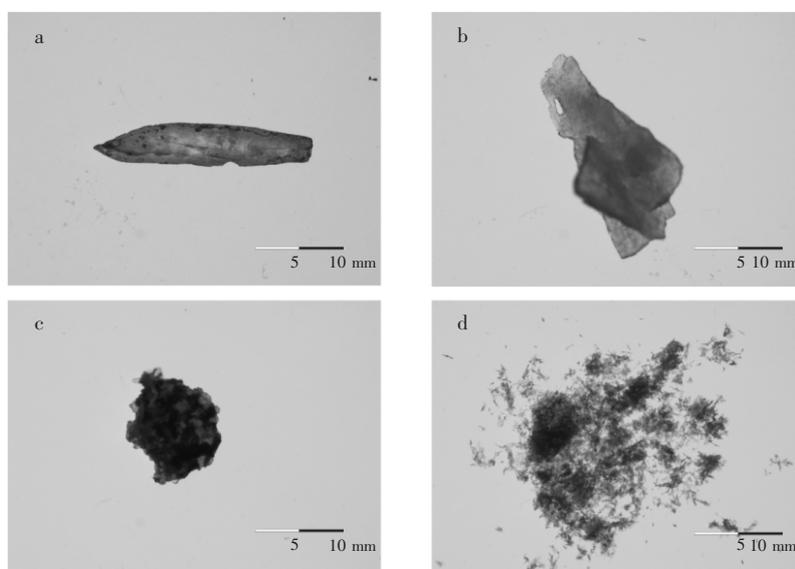


图 1 合成的一硫代砷酸盐 (a)、二硫代砷酸盐 (b)、三硫代砷酸盐 (c)、四硫代砷酸盐 (d) 晶体的生物显微镜照片

Fig. 1 Biomicroscopic photographs of synthesized mono-thioarsenate (a), di-thioarsenate (b), tri-thioarsenate (c), and tetra-thioarsenate (d) crystals

采用电喷雾高分辨质谱对合成的四种硫代砷酸盐进行鉴定 结果如图 2 所示。一硫代砷酸盐质谱图 (图 2a) 在 m/z 156.8931 处出现唯一峰 且与 $\text{H}_2\text{AsSO}_3^-$ 理论质荷比 m/z 156.8935 相匹配 (表 2) 确定所合成化合物即为一硫代砷酸盐。图 2b 为二硫代砷酸盐的谱图 最主要质谱峰出现在 m/z 172.87065 处 与 $\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$ 理论质荷比 m/z 172.8707 一致。同理 图 2c 和图 2d 表明 所合成的化合物分别为三硫代砷酸盐和四硫代砷酸盐。图 2 中各谱图表征的化合物离子均出现了 ^{34}S 的同位素峰 两个含有不同硫同位素 (^{32}S 和 ^{34}S) 的化合物的离子质谱峰的比值与硫同位素天然丰度 ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) 几乎完全一致 进一步表明合成的化合物为硫代砷酸盐。

3.2 IC-ICP-MS 分析

用 IC-ICP-MS 分析了一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐、亚砷酸盐和砷酸

盐的单一形态溶液 (As 浓度 50 $\mu\text{g/L}$)。单一形态砷的谱图表明:亚砷酸盐 (125 s)、砷酸盐 (134 s)、一硫代砷酸盐 (154 s)和四硫代砷酸盐 (392 s)均可得到单一峰;二硫代砷酸盐和三硫代砷酸盐的主峰分别在 183 和 268 s 处,但二硫代砷酸盐谱图同时出现 3 个小峰,分别为亚砷酸盐、砷酸盐和一硫代砷酸盐;三硫代砷酸盐谱图则出现由少量砷酸盐和一硫代、二硫代和四硫代砷酸盐形成的杂峰。

上述实验结果与文献[12]的研究结果非常相似:一硫代砷酸盐标准纯度高,但其它标准均为混合物,多次结晶仍然难以进一步纯化二硫代和三硫代砷酸盐。图 3 为 6 种形态砷化合物的混合标准物的 IC-ICP-MS 谱图,所合成的 4 种硫代砷酸盐可以完全分离。下一步工作有望采用梯度洗脱分离 IC 系统同时分离亚砷酸盐、砷酸盐和硫代砷酸盐。

表 2 不同形态砷化合物的一级电离产物的分子量

Table 2 Molecular weights of primary ionization products of various arsenic species

三价砷 As(III)	理论分子量 Theoretical molecular weight (Da)	五价砷 As(V)	理论分子量 Theoretical molecular weight (Da)
H_2AsO_3^-	124.9214	H_2AsO_4^-	140.9164
$\text{H}_2\text{AsSO}_2^-$	140.991	$\text{H}_2\text{AsSO}_3^-$	156.8935
$\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}^-$	157.051	$\text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^-$	172.8707
H_2AsS_3^-	173.111	$\text{H}_2\text{AsS}_3\text{O}^-$	188.8478
		H_2AsS_4^-	204.8250

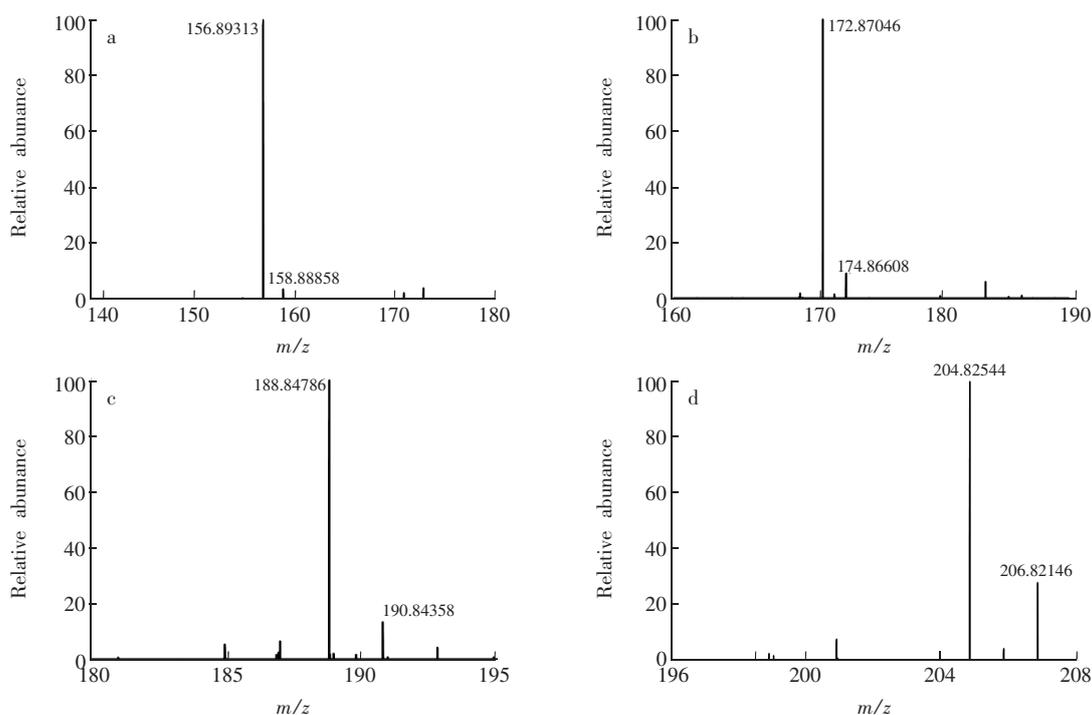


图 2 合成的一硫代砷酸盐 (a)、二硫代砷酸盐 (b)、三硫代砷酸盐 (c)、四硫代砷酸盐 (d) 标准化合物溶液的质谱图

Fig. 2 Electrospray ionization-high resolution mass spectra (ESI-HR-MS) of synthesized standard solutions of mono-thioarsenate (a), di-thioarsenate (b), tri-thioarsenate (c), and tetra-thioarsenate (d)

3.3 方法分析性能和实际样品检测

用 IC-ICP-MS 测定了含有一定比例的亚砷酸盐、砷酸盐以及一硫代、二硫代、三硫代和四硫代砷酸盐的系列浓度的混合标准溶液,除亚砷酸盐的浓度依次为 337.3, 67.5, 33.7, 13.5, 6.75 和 3.37 $\mu\text{g/L}$ 外,其它标准物的浓度分别为 833, 166.7, 83.3, 33.3, 16.7 和 8.33 $\mu\text{g/L}$ 。结果表明(表 3)总砷浓度在 45.15 ~ 4515.43 $\mu\text{g/L}$ 范围内,除砷酸盐由于只有一个样品显示出峰而无法计算相关系数外,其它标准物的相关系数 $R^2 > 0.99$ 。检出限依次分别为 0.4, 25.0, 3.3, 1.0 和 1.3 $\mu\text{g/L}$ 。表 4 为利用上述工作曲线测定的 7 个不同浓度系列的 6 种形态砷含量的总和与理论总砷含量的对比。所有浓度系列的浓度测定值与理论值比值在 83.99% ~ 113.60% 之间,表明本方法可用于检测总砷含量 > 18 $\mu\text{g/L}$ 的水样。对于硫代砷化合物的主要天然载体——富硫化物地热水而言,其砷含量一般在 0.1 ~

50 mg/L 范围内^[3]。

将含有 6 种不同形态砷的混合样品逐级稀释，根据所测峰高或手动积分峰面积的最小浓度，以 3 倍标准偏差计算检出限 (表 3)。

考察了所建立方法的影响因素和实际应用性能。富集硫代砷化物的天然水多见于高温热泉，因此，本研究选择采自滇藏地热带的热泉水样，对其中砷的各种形态进行了测定，该热泉样品总砷含量为 1760.1 μg/L，总硫化物含量为 0.21 mg/L，总溶解固体为 2626 mg/L，水化学类型为 HCO₃-Cl-Na 型，主要阴阳离子分别为 HCO₃⁻、Cl⁻ 和 Na⁺ (含量分别为 1241、715.9 和 893.4 mg/L)。此外，用超纯水配制了总砷含量及总硫化物含量与该热泉样品完全相同的水溶液，除少量 Na⁺ 外，此溶液不含热泉中的其它所有化学组分。检测结果表明，天然热泉样品中砷的各种形态分别为：砷酸盐 1093.7 μg/L；一硫代砷酸盐 608.2 μg/L；二硫代砷酸盐 9.7 μg/L；三硫代砷

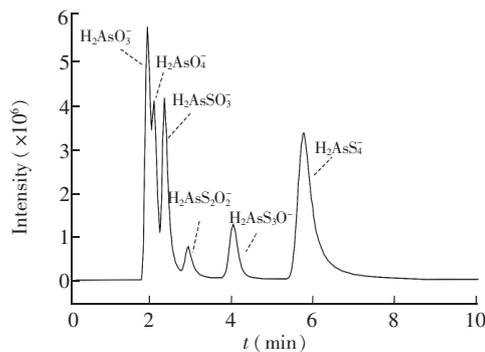


图 3 一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐及亚砷酸盐、砷酸盐混合标准溶液的离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 图

Fig. 3 Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) chromatograms of mixed standard solutions of mono-thioarsenate, di-thioarsenate, tri-thioarsenate, and tetra-thioarsenate as well as arsenite and arsenate

表 3 6 种不同形态砷的线性范围、检出限和保留时间

Table 3 Liner range, detection limit and retention time of 6 kinds of arsenic species

砷形态 Arsenic species	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time (s)	线性方程 Linear equation	线性范围 Linear range (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient (R ²)	检出限 Detection limit (μg/L)
亚砷酸盐 Arsenite	H _n AsO ₃ ⁿ⁻³	125	y = 1208.7x - 28187	3.37 ~ 337.29	0.9996	0.4
砷酸盐 Arsenate	H _n AsO ₄ ⁿ⁻³	134	-	-	-	-
一硫代砷酸盐 Mono-thioarsenate	H _n AsSO ₃ ⁿ⁻³	154	y = 929.57x - 85190	8.33 ~ 833.33	0.9947	25.0
二硫代砷酸盐 Di-thioarsenate	H _n AsS ₂ O ₂ ⁿ⁻³	183	y = 158.78x - 16018	8.33 ~ 833.33	0.9956	3.3
三硫代砷酸盐 Tri-thioarsenate	H _n AsS ₃ O ⁿ⁻³	268	y = 4524.8x + 93743	8.33 ~ 833.33	0.9999	1.0
四硫代砷酸盐 Tetra-thioarsenate	H _n AsS ₄ ⁿ⁻³	392	y = 20690x - 462991	8.33 ~ 833.33	0.9998	1.3

盐 48.5 μg/L。配制水溶液中砷的各种形态分别为：砷酸盐 1210.4 μg/L；一硫代砷酸盐 505.8 μg/L；二硫代砷酸盐 8.6 μg/L；三硫代砷酸盐 35.3 μg/L。上述结果表明，实际天然水样品中砷和硫化物之外的其它化学组分对硫代砷化物分析结果有一定干扰，但影响不大，可以忽略，因此，本方法具有较好的实用性。

4 结论

本研究制备了 4 种硫代砷化物，ESI-HR-MS 鉴定结果表明所合成物质纯度较

高，作为砷定量分析的标准物质。初步建立了基于 IC-ICP-MS 联用系统同时测定一硫代砷酸盐、二硫代砷酸盐、三硫代砷酸盐、四硫代砷酸盐、亚砷酸盐和砷酸盐的方法。本研究所合成的硫代砷酸盐标准物质及其分析方法对于研究富硫化物天然水体中砷的形态及其在环境中的迁移、转化具有一定实用意义。

表 4 总砷浓度测试值与理论值对比

Table 4 Comparison of the measured arsenic concentrations with theoretical values

编号 No.	测试值 Measured concentration (μg/L)	理论值 Theoretical value (μg/L)	测试值/理论值 Measured concentration/theoretical value (%)
1	3960.19	4515.43	87.70
2	882.48	903.09	97.72
3	434.68	451.54	96.27
4	161.06	180.62	89.17
5	75.85	90.31	83.99
6	42.53	45.15	94.19
7	20.52	18.06	113.60

References

- 1 Helz G R , Tossell J A. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2008** , 72 (18) : 4457–4468
- 2 Bostick B C , Fendorf S , Brown G E. *Mineral. Magaz.* , **2005** , 69 (5) : 781–795
- 3 Keller N S , Stefánsson A , Sigfússon B. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2014** , 142 : 15–26
- 4 Ilgen A G , Rychagov S N , Trainor T P. *Chem. Geol.* , **2011** , 288 (3–4) : 115–132
- 5 Rader K J , M. Dombrowski P , Farley K J , Mahony J D , Toro D M D. *Environ. Toxic. Chem.* , **2004** , 23 (7) : 1649–1654
- 6 Planer-Friedrich B , Franke D , Merkel B , Wallschläger D. *Environ. Toxic. Chem.* , **2008** , 27 (10) : 2027–2035
- 7 CAO Xuan , YU Jing-Jing , GAO Yang , SUN Ji-Chang , LIU Yan , XU Yuan-Yuan , SUN Gui-Fan , WANG Xiao-Ru. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2012** , 40 (1) : 83–88
曹 焯 , 余晶晶 , 高 杨 , 孙继昌 , 刘 岩 , 徐苑苑 , 孙贵范 , 王小如. *分析化学* , **2012** , 40 (1) : 83–88
- 8 Planer-Friedrich B , Suess E , Scheinost A C , Wallschläger D. *Anal. Chem.* , **2010** , 82 (24) : 10228–10235
- 9 Schwedt G , Rieckhoff M. *J. Chromatogr.* , **1996** , A (736) : 341–350
- 10 Planer-Friedrich B , London J , McCleskey R B , Nordstrom D K , Wallschläger D. *Environ. Sci. Technol.* , **2007** , 41 : 5245–5251
- 11 Keller N S , Stefánsson A , Sigfússon B. *Talanta* , **2014** , 128 : 466–472
- 12 Wallschläger D , Stadey C J. *Anal. Chem.* , **2007** , 79 (10) : 3873–3880
- 13 Burton E D , Bush R T , Sullivan L A , Johnston S G , Hocking R K. *Chem. Geol.* , **2008** , 253 (1–2) : 64–73
- 14 La Force M J , Hansel C M , Fendorf S. *Environ. Sci. Technol.* , **2000** , 34 (18) : 3937–3943
- 15 Root R A , Vlassopoulos D , Rivera N A , Rafferty M T , Andrews C , O' Day P A. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2009** , 73 (19) : 5528–5553
- 16 Couture R-M , Gobeil C , Tessier A. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2010** , 74 (4) : 1238–1255
- 17 Guo H , Liu C , Lu H , Wang R B , Wang J , Zhou Y. *Geochim. Cosmochim. Acta* , **2013** , 112 : 130–145
- 18 Suess E , Planer-Friedrich B. *Chemosphere* , **2012** , 89 (11) : 1390–1398
- 19 Stauder S , Raue B , Sacher F. *Environ. Sci. Technol.* , **2005** , 39 : 5933–5939

Synthesis , Identification and Quantitative Analysis of Aqueous Thioarsenates

WANG Min-Dai , GUO Qing-Hai* , GUO Wei , PENG Yue-E , ZHAO Qian

(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology & School of Environmental Studies ,
China University of Geosciences , Wuhan 430074 , China)

Abstract Four kinds of thioarsenates , $H_nAsSO_3^{n-3}$, $H_nAsS_2O_2^{n-3}$, $H_nAsS_3O^{n-3}$ and $H_nAsS_4^{n-3}$, were synthesized and identified by electrospray ionization-high resolution mass spectrometry (ESI-HR-MS). With the synthetic thioarsenates as standards , a quantitative analytical method based on ion chromatograph-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) was set up to simultaneously determine the concentrations of arsenite , arsenate , mono-thioarsenate , di-thioarsenate , tri-thioarsenate , and tetra-thioarsenate in water. The linear range of the method was from 3.3 $\mu\text{g/L}$ to 833 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficients higher than 0.99 , and the detection limits were between 0.4 $\mu\text{g/L}$ and 25 $\mu\text{g/L}$. The synthetic standard materials of thioarsenates and the quantitative analysis method established in this study are of great significance for future investigations on the environmental transportation and transformation of various arsenic species derived from natural sulfidic waters.

Keywords Thioarsenate ; Synthesis ; Identification ; Electrospray ionization-high resolution mass spectrometry ; Ion chromatograph-inductively coupled plasma mass spectrometry ; Quantitative analysis

(Received 18 March 2016 ; accepted 30 August 2016)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41572335 , 21305130) and the Research Program of State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of China (No. GBL11505).