

磷酸超声提取大气颗粒物中砷的多种形态

贺婷婷^{1,2} 李柏² 徐殿斗^{* 2} 杨孝智^{1,2} 马玲玲² 王华建² 王延飞^{* 1}

¹(南华大学化学化工学院, 衡阳 421001)

²(中国科学院高能物理研究所, 核分析技术院重点实验室, 北京 100049)

摘要 以 H_3PO_4 为提取剂, 利用高效液相色谱与氢化物发生原子荧光光谱联用(HPLC-HG-AFS)实现了大气颗粒物中砷形态的温和提取测定, 并通过标准样品的形态加标实验确定了最佳提取方法。在优化的色谱及光谱条件下, As III, As V, MMA(甲基胂酸)和 DMA(二甲基胂酸)均可达基线分离, 其方法检出限分别为 1.40, 1.26, 1.97 和 1.16 ng/L, RSDs < 2% ($n=5$)。形态加标后的西藏土壤成分分析标准物质(GBW 08302)经 1.0 mol/L H_3PO_4 超声提取 40 min, 各形态的提取效率均达到或接近 90%, 且无明显的形态转化。利用本方法对北京某地区大气颗粒物中砷的形态进行测定, 确定砷的主要存在形式为无机砷 As III 和 As V。

关键词 氢化物发生原子荧光光谱; 高效液相色谱; 大气颗粒物; 砷; 形态分析

1 引言

砷是一种在环境中分布较广的毒性元素, 长期接触砷会引发细胞中毒和毛细管中毒, 还有可能导致肺癌、皮肤癌等^[1]。吸入式暴露为日常环境中人体砷暴露的主要途径^[2]。砷的生物毒性还与其形态有关。无机砷的毒性大于有机砷, As II 的毒性大于 As V^[3]。为正确评价环境质量特别是空气中砷对人体健康可能造成的危害, 大气颗粒物中砷的形态分析至关重要^[4]。

元素多形态测定的关键在于保持各形态的稳定性和定量提取^[5,6]。因此, 强酸氧化至最高价态的测定方式难以确定样品中各形态(尤其是有机形态)的原始含量。目前可用于砷形态提取的方法包括有机溶剂萃取^[7,8]、超声振荡提取^[9,10]和微波辅助提取^[11]等。提取剂包括乙醇水混合物^[8], 磷酸盐^[9], H_3PO_4 或 HCl ^[10]等。随着 HPLC-ICP-MS 和 HPLC-HG-AFS 等联用技术的广泛应用, 具有操作简便、干扰性少、不易引入污染等优点的在线分离检测技术已成为目前元素形态分析方法的主流发展方向^[12~15]。

目前, 文献报道的方法的操作步骤^[7~9]或所用溶剂的制备^[10]较为复杂。为实现大气颗粒物中砷形态的快速提取测定, 本实验以 H_3PO_4 为提取剂超声提取, 并用 HPLC-HG-AFS 进行测定。 H_3PO_4 为温和提取剂, 通过 PO_4^{3-} 的配体交换使砷形态从固体颗粒物表面解吸^[7]。在此过程中, 未发生氧化还原反应, 从而保证了砷形态的稳定提取。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

总悬浮颗粒物(TSP)大流量采样器(青岛金仕达电子科技有限公司); 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 带保护柱的阴离子交换柱(Hamilton PRP-X100, 100 mm × 4.1 mm, 10 nm); AFS-9800 双道原子荧光度计及砷特种空心阴极灯(北京科创海光仪器有限公司); KQ-500B 型超声波清洗器(昆山舒美公司); Millipore 超纯水系统(美国 Millipore 公司); H-1650 高速台式离心机(湖南湘仪公司)。

$NaOH$ 、硫脲、 HNO_3 、抗坏血酸、 KBH_4 、 H_3PO_4 、 $NH_4H_2PO_4$ 等均为分析纯, HCl 为 MOS 级, 均购自北京化学试剂公司。砷形态的标准溶液包括亚砷酸根(GBW 08666)、砷酸根(GBW 08667)、一甲基砷(GBW 08668)、二甲基砷(GBW 08669)等及标准参照物西藏土壤成分分析标准物质(GBW 08302)均购自中国计量科学研究院标准物质中心。

2010-09-13 收稿; 2010-10-17 接受

本文系国家自然科学基金项目(No. 10505023), 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(No. KJCX3.SYW.N3)及国家科技支撑计划重点项目(No. 2007BAC27B00)资助

* E-mail: wangyanfei01@yahoo.com.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 样品采集

在北京市石景山区某科研所楼顶(距地面约10 m),用TSP大流量采样器同时采集气态和颗粒态大气样品,每隔10 d采1次样,采样流量 $1.05 \text{ m}^3/\text{min}$,采样时间为24 h,采样体积为 $1409\sim 1490 \text{ m}^3$ 。用玻璃纤维膜和聚氨酯泡沫(PUF)分别采集颗粒物样品与气态样品。采样之前,将玻璃纤维膜($25 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$)置于 600°C 马弗炉中烘焙6 h,以除去膜中的有机成分,密封备用。采样前后滤膜放入干燥器中干燥24 h,然后在室温下放置24 h后称重。采集的样品置于洁净的玻璃瓶中, -20°C 密封保存。

2.3 实验方法

为提高砷检测灵敏度,降低流动相中元素的荧光干扰,流动相选用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。砷的各形态标准溶液由 $10 \text{ mmol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 稀释成5, 10, 20, 50和 100 ng/L 的混合标准溶液。优化流动相的梯度洗脱时间及原子荧光光谱仪的条件以确定最佳分离检测条件,并在联用条件下计算砷元素各形态的方法检出限。

鉴于目前固体样品,尤其是大气颗粒物样品中砷形态标准参考物的缺乏,本实验对西藏土壤成分分析标准物质(GBW 08302)中砷的形态进行测定,根据各形态含量之和与标准值的比例确定方法的总提取效率。随后采用总提取效率最高的方法对该标准物质做砷元素各形态的加标测定实验,根据加标回收率确定提取过程中各形态的稳定性及提取效率,以确定最佳提取方法。

将采集到的大气总悬浮颗粒物样品恒温干燥24 h以去除样品中的水分;采样后玻璃纤维滤膜重量减去采样前玻璃纤维滤膜重量即为采集到的大气总悬浮颗粒物的重量;将周围的空白玻纤剪掉后,即算得大气颗粒物在玻纤上的质量浓度。称取含约50 mg大气颗粒物的玻璃纤维滤膜,在优化的提取条件下加 $10 \text{ mL H}_3\text{PO}_4$ 提取样品中各形态砷,将样品以 7000 r/min 超速离心30 min后取上清液2 mL,用 $10 \text{ mmol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 定容至5 mL。在优化的HPLC-HG-AFS条件下进行分离测定,每次进样体积为100 μL 。

3 结果与讨论

3.1 原子荧光仪器条件的选择

光电倍增管负高压的变化直接影响元素荧光强度的变化,进而影响信噪比。灯电流同样会影响元素的荧光强度,灯电流较低时,荧光强度低且不稳定;灯电流过高,则影响灯的寿命。载气流量对元素测定时的灵敏度及稳定性有较大影响。流量过大,会稀释测定元素的原始浓度,使荧光强度减弱,而过小则易造成氢-氩焰不稳定^[16]。经过条件优化后得到的氢化物原子荧光仪参数设置见表1,仪器原理图见图1。未连接HPLC, As直接进样时仪器检出限为0.025 ng/L 。

表1 氢化物原子荧光光谱仪优化后的参数

Table 1 Optimized parameters of hydride generation atomic fluorescence spectrometer(HG-AFS)

仪器参数 Instrumental parameters	
光电倍增管负高压 PMT voltage(V)	320
原子化器高度 Atomizer height(mm)	8
总灯电流 Primary current(mA)	80
辅助灯电流 Assistant current(mA)	40
载气流量 Carrier gas(mL/min)	400
屏蔽气流量 Shielding gas(mL/min)	1000

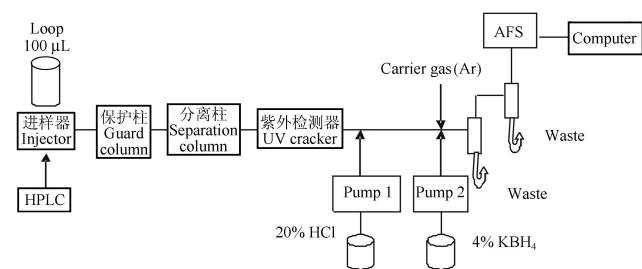


图1 HPLC-HG-AFS 原理图

Fig. 1 Schematic diagram of HPLC-HG-AFS

3.2 高效液相色谱条件的选择

流动相 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的pH值由适当浓度的 NH_4OH 和 H_3PO_4 调节至6.0。为实现砷形态的基线分离,对不同梯度洗脱模式下的分离效果进行对比分析以确定最佳洗脱条件(表2)。1.1~3.0 min内,60%流动相A($10 \text{ mmol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH 6)洗脱为实验中获得的最佳分离条件,砷的各形态可以达到基线分离,并具有较好的对称性及较短的分离时间,图2为50 ng/L 砷形态的混合标准溶液经HPLC分离后,AFS检测到的谱图。若在此期间增大流动相A的比例,As II和DMA的响应值随之增高,但分离效果逐渐变差;反之,As II和DMA的分离效果得到改善,但分离时间延长且响应值变低。而流动相A的比例变化对MMA和As V流出时间及响应值的影响不大。

表2 优化后的梯度洗脱条件

Table 2 Optimized gradient elution conditions

洗脱时间 Elution time (min)	流动相 Mobile phase A		流动相 Mobile phase B	
	10 mmol/L NH ₄ H ₂ PO ₄ , pH 6	800 mmol/L NH ₄ H ₂ PO ₄ , pH 6	100%	0
0~1.0	100%			0
1.1~3.0	60%			40%
3.1~6.0	0			100%
6.1~10	100%			

3.3 方法检出限与精密度

在优化的仪器及色谱条件下, 测定浓度分别为 5, 10, 20, 50 和 100 mg/L 的混合标准溶液, 作为砷形态测定的外标标准曲线, 4 种砷含量与峰高呈良好的线性关系, 线性相关系数均 > 0.990。按照信噪比 $S/N = 3$ 求得 As III, As V, MMA 及 DMA 的方法检出限分别为 1.45, 1.26, 1.97 和 1.16 ng/L; 定量检出限 LOQ 分别为 4.85, 4.19, 6.57 和 3.88 mg/L。取 50 ng/L 混合标准溶液测定 ($n=5$), As III, As V, MMA 及 DMA 的 RSD 分别为 1.39%, 1.68%, 1.47% 和 1.46%。表明本方法在分离测定过程中砷形态未发生转化, 且具有较好的精密度, 较低的检出限和较短的分析时间, 适合于痕量砷形态的分析测定。

3.4 提取条件的优化

提取剂 H₃PO₄ 的浓度及超声时间是砷形态提取率的主要影响因素。将约 200 mg 西藏土壤成分分析标准物质(GBW 08302)在不同 H₃PO₄ 浓度(0, 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 mol/L)及超声时间(0, 20, 40, 60 和 120 min)下进行提取, 以确定最佳提取条件。从表 3 可见, 该标准物质中砷的形态主要为 As II 和 As V 等无机砷, DMA 与 MMA 等有机砷的形态含量低于检出限。样品经 1 mol/L 或更高浓度的 H₃PO₄ 超声提取 40 min 后, 砷的各形态提取量之和与标准值最接近, 提取效率约为 91.8%。提取效率不能达到 100% 的原因估计是由于 H₃PO₄ 在提取过程中不能将固体颗粒物溶解, 而大颗粒内部的砷不能被有效提取。以同等浓度的 H₃PO₄ 提取时, 砷各形态的提取率随超声时间的延长而增大, 超声时间 > 40 min 条件下的总砷提取量反而逐渐降低。这可能是由于超声时间过长导致标准物质中部分砷挥发。综上所述, 在保证总砷提取率的前提下, 本实验选用 1 mol/L H₃PO₄ 对样品超声提取 40 min。

表3 不同 H₃PO₄ 浓度及超声时间下, 标准物质中砷各形态及总砷的提取效果Table 3 Extractions of arsenic species and total arsenic in standard material with different phosphoric acid concentrations and ultrasonic times ($n=3$)

提取条件 Extraction conditions		As III (ng/g)	As V (ng/g)	MMA (ng/g)	DMA (ng/g)	Total As (ng/g)	标准值 Certified values (ng/g)
C _{H₃PO₄} (mol/L)	提取时间 Extraction time (min)						
0		1.01±0.05	1.22±0.06	ND	ND	2.23±0.10	
0.5		1.27±0.04	1.32±0.05	ND	ND	2.59±0.09	
1.0	40	1.65±0.06	1.84±0.07	ND	ND	3.49±0.13	
1.5		1.68±0.10	1.76±0.04	ND	ND	3.44±0.14	
2		1.61±0.08	1.80±0.09	ND	ND	3.41±0.17	
	0	1.35±0.04	1.66±0.05	ND	ND	3.01±0.09	3.8±0.7
	20	1.46±0.05	1.68±0.12	ND	ND	3.14±0.16	
1.0	40	1.65±0.06	1.84±0.07	ND	ND	3.49±0.13	
	60	1.63±0.07	1.70±0.08	ND	ND	3.33±0.15	
	120	1.38±0.06	1.60±0.09	ND	ND	2.98±0.14	

ND: 表示未检测到(Not detected)

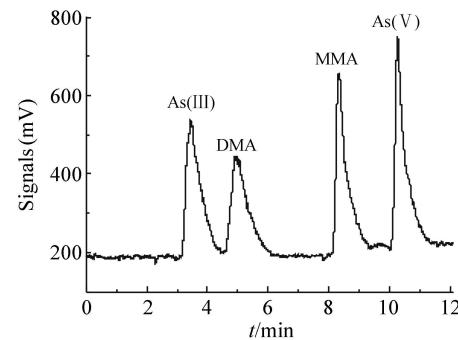


图2 As III, As V, DMA 和 MMA 的分离谱图

Fig. 2 Typical chromatogram of the separation of As III, As V, dimethylarsinic acid (DMA) and monomethylarsonic acid (MMA)

本实验进一步对该标准物质做砷形态的加标测定实验来验证提取过程中砷元素各形态的提取稳定性及提取效率。在约 200 mg 标准物质中加入 1 mL 1 mg/L 砷形态的混合标准溶液, 混合均匀后干燥处理并研成粉末。用 10 mL 1 mol/L H₃PO₄ 超声提取 40 min, 从上清液中取 2 mL 定容至 5 mL 后进行测定。从

表4 可见, 加标后的标准参考物中砷各形态的提取率均达到或接近90%, 总砷提取率>90%。由此确定固体颗粒物中的砷经H₃PO₄超声后可以很好地实现砷形态的定量提取, 且无明显形态转化的发生。

表4 标准参考物的加标测定结果(*n*=5)Table 4 Detection results of spiked standard materials(*n*=5)

	初始测定值 Original experimental values (mg/g)	加标值 Spiked values (ng/g)	加标后测定值 Experimental values after spiking (ng/g)	提取率 Extraction efficiency (%)
As III	1.65±0.06	5.00	6.04±0.22	90.8±3.3
As V	1.84±0.07	5.00	5.93±0.28	86.7±4.1
MMA	ND	5.00	4.58±0.15	91.6±3.0
DMA	ND	5.00	4.63±0.19	92.6±3.8
Total As	3.49±0.13	20.00	21.18±0.84	90.2±3.6

ND: 表示未检测到(Not detected)

3.5 样品中砷形态的测定及回收率

在以上优化的提取及分离测定条件下, 对北京市石景山区某地区的大气颗粒物中的砷进行形态分析, 并做各形态的加标测定(表5)。从测定结果可见, 本方法可以很好地应用于大气颗粒物样品中砷的形态分析。该地区大气颗粒物中的砷主要以As III和As V等无机形式存在。换算成大気体积含量, As III和As V含量分别为1.26和0.43 ng/m³, 总砷含量为1.69 ng/m³, 低于欧盟2004/107号准则中对环境空气中砷含量的限制标准(6 ng/m³)^[17]。

表5 大气颗粒物中砷形态测量值及加标回收率(*n*=3)

Table 5 Determination results of arsenic species in atmospheric particles

	本底测定值 Background values (ng/m ³)	加标值 Spiking values (ng/m ³)	加标测定值 Experimental values after spiking (ng/m ³)	加标回收率 Spiked recovery (%)
As III	1.26±0.02	2.50	3.48±0.06	92.6±1.6
As V	0.43±0.01	2.50	2.79±0.07	95.2±2.4
DMA	ND	2.50	2.45±0.05	97.7±2.1
MMA	ND	2.50	2.25±0.04	89.9±1.8

ND: 表示未检测到(Not detected)

综上所述, 本实验建立了以H₃PO₄快速提取大气颗粒物中砷形态的方法。实验条件较温和, 在形态提取及分离测定时均未发生砷形态的转化。本方法适用于环境样品中砷形态的分析测定。

References

- 1 Tamaki S, Jr Frankenberger W T. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 124: 79~110
- 2 Cullen W R, Kenneth J. Reimer, *Chem. Rev.*, 1989, 89(4): 713~764
- 3 Rodríguez V M, Jiménez Capdeville M E, Giordano M. *Toxicology Letters*, 2003, 145(1): 1~18
- 4 Wang S, Mulligan C N. *Science of The Total Environment*, 2006, 366(2-3): 701~721
- 5 Pizarro I, Gómez M, Cámaras C, Palacios M A. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 495(1-2): 85~98
- 6 Gong Z L, Lu X F, Ma M S, Watt C, Le X C. *Talanta*, 2002, 58(1): 77~96
- 7 SONG Chuhua (宋楚华). *Journal of Wuhan University of Technology* (武汉理工大学学报), 2010, 32(13): 45~47
- 8 Machado A, Slejkovec Z, van Elteren J T, Freitas C M, Baptista M S. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006, 53(3): 237~249
- 9 Georgiadis M, Helena Y C. *Environmental Pollution*, 2006, 141(1): 22~29
- 10 Tsopelas F, Tsakanika L A, Ochsenkührer Petropoulou M. *Microchemical Journal*, 2008, 89(2): 165~170
- 11 Karthikeyan S, Hirata S, Iyer C S P. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2004, 84(8): 573~582
- 12 WANG Huajian, LI Yanyong, FENG Weiyue, WANG Meng, JIA Guang, WANG Bing, ZHU Tao, WANG Yun, CHAI Zhifang (王华建, 黎艳红, 丰伟悦, 王萌, 贾光, 汪冰, 朱墨桃, 王云, 柴之芳). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2009, 37(3): 433~436

- 13 Farinha M M, Slekovec Z, Van Elteren J T, Wolterbeek H T, Freitas M C. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **2004**, 49(1-3) : 343~353
- 14 SHENTU Chao, HOU Yizhong, FAN Yun Chang, ZHU Yan(申屠超, 侯逸众, 范云场, 朱岩). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2009**, 37 (2): 263~266
- 15 Chen Y W, Belzile N. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 671(1-2): 9~26
- 16 WEI Chang Jin, LIU Qin Xin, PEI Xiaof Hua (韦昌金, 刘霖欣, 裴晓华). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2008**, 36(8): 1061~1065
- 17 Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004, Relating to Arsenic, Cadmium, Mercury, Nickel and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air. Official Journal of the European Union

Ultrasonic Extraction of Arsenic Speciation in Atmospheric Particles with Phosphoric Acid

HE Ting Ting^{1,2}, LI Bai², XU Diarr Dou^{* 2}, YANG Xiaozhi^{1,2},
MA Ling Ling², WANG Huaxian², WANG Yanfei^{* 1}

¹(University of South China, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hengyang 421001)

²(Key Laboratory of Nuclear Analysis of Chinese Academy of Sciences, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract With phosphoric acid as the extractant, arsenic species in atmospheric particles, including As III, As V, monomethylarsonic acid (MMA) and dimethylarsinic acid (DMA), were gently extracted and detected by high performance liquid chromatography conjugated hydride generation atomic fluorescence technique (HPLC-HG-AFS). The original arsenic species contents and the spiking species of the standard material (GBW 08302) were determined to seek the best extraction method. Under the optimized chromatographic and spectrographic conditions, the arsenic species were baseline separated, with the RSDs < 2% ($n=5$). The method detection limits of As III, As V, MMA and DMA were 1.45, 1.26, 1.97 and 1.16 ng/L, respectively. After ultrasonic extraction 40 min with 1 mol/L phosphoric acid, the extraction efficiency of arsenic species in the spiked standard material achieved 90% without speciation transformation. The developed method was applied to the determination of arsenic species concentration in the atmospheric particles. The results showed that the main arsenic species in one place of Beijing were As III and As V.

Keywords Hydride generation atomic fluorescence spectrometry; High performance liquid chromatography; Atmospheric particles; Arsenic; Speciation analysis

(Received 13 September 2010; accepted 17 October 2010)

《英汉·汉英分析检测词汇》

该词典为适应分析检测发展和市场的需要,在《英汉·汉英分析化学词汇》所收词汇的基础上,收入了物性检测、生物医药、司法刑侦和商品检验等方面的词汇近20000余条,增补了近年来新出现的词汇约2500条,共收录英汉词汇50000余条,汉英词汇50000余条,词汇涵盖分析检测技术涉及的物质名词、性能、方法、原理、技术、设备、过程等多方面。收词专业、全面、新颖,具有很强的实用性,并且编排更具人性化,便于读者查找使用。

该词典可供分析检测领域从业者、相关领域的科研人员、贸易人员、企业管理人员及相关专业的大专院校师生参考使用。

该词典由周同惠主编,化学工业出版社于2010年1月出版,定价148.00元。