

高效液相色谱及联用技术在砷形态分析中的应用

张 华¹, 王英锋¹, 施燕支^{1*}, 陈玉红²

1. 首都师范大学分析测试中心, 北京 100037

2. 安捷伦科技有限公司(中国), 北京 100022

摘 要 砷与人类的生活息息相关, 是环境中存在的一种极为重要的非金属元素。由于不同形态的砷其毒性各不同, 因此无论对环境样品、食品、药物还是对人体的体液进行砷的形态分析都是至关重要的。高效液相色谱因具有较高的分离能力而被广泛地应用于砷形态的分离研究中。随着对分析灵敏度与准确度要求的不断提高, 作为砷形态分析的检测器不断发展, 不同的联用技术也日益完善。其中, 电感耦合等离子体质谱法以其极高的灵敏度、多元素同时检测能力、极宽的动态范围以及同位素比检测能力而被成功地作为高效液相色谱的检测器, 广泛地应用于砷的形态分析中。

关键词 高效液相色谱; 联用技术; As; 形态分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0386-05

引 言

砷与人类的生活息息相关, 是环境中一种重要的非金属元素。砷在自然界中的丰度排第20位, 它存在于沉积岩和熔岩中, 自然界中主要与硫形成矿物形式^[1]。在空气、土壤、沉积物和水中的主要砷化物有三氧化二砷或亚砷酸 $\text{As}(\text{III})$ 、砷酸盐 $\text{As}(\text{V})$ 、单甲基砷酸 (MM-AA) 和二甲基砷酸 (DMAA)^[2], 在海产品中则主要以砷甜菜碱 (AsB, arsenobetaine) 和砷胆碱 (AsC, arsenocholine) 形式存在^[3-5]。不同形态砷化物的毒性不同, 主要砷化物的半致死量 LD_{50} ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 分别为: As_2O_3 34.5, 亚砷酸盐 $\text{As}(\text{III})$ 14, 砷酸盐 $\text{As}(\text{V})$ 20, MMAA 700~1 800, DMAA 700~2 600, AsB > 10000, AsC 6 500^[6, 7]。毒性大小顺序依次为 $\text{As}(\text{III}) > \text{As}(\text{V}) > \text{As}_2\text{O}_3 > \text{MMAA} > \text{DMAA} > \text{AsC} > \text{AsB}$ 。很显然无机砷的毒性较大, 有机砷的毒性较小, 其中 AsC 和 AsB 常被认为是无毒的。由于毒性不同, 不同形态的砷在人体内的转变决定了其致毒和去毒的机理。此外, 不同形态的砷化物对农作物生长及产量都有显著的影响^[8, 9]。因此, 无论是对食品、环境样品、还是对人体的体液进行砷的形态分析都是有必要的。

传统的化学分析方法基本上都是测定样品中待测元素的总量, 但是随着科学技术不断发展和人体身体健康的要求, 仅测量体系中元素的总量已远不能满足研究该元素在体系中

生理、毒理作用的需要。元素的行为效应不仅仅取决于该元素的总量, 特定的元素只有在特定浓度范围内或者一定的存在形态下才能对生命系统和生物体发挥作用^[10, 11]。形态是指某一元素以特定的分子、电子和原子核结构存在的形式, 包括同位素、不同价态、无机化合物、有机络合物、有机金属化合物、大分子络合物等^[12]。通常, 不同形态的同一元素具有不同的生理活性和行为效应, 因而形态分析已成为分析化学研究领域的一个热点。

形态分析通常是测定环境或生物样品中与生命有关的元素, 它不同于传统的元素分析。由于样品基体复杂、含量低, 使得分析形态比仅仅测定元素的总量要困难得多。这往往需要采取较好的分离技术进行样品预处理, 然后用高灵敏度的检测器进行专一性测定, 因此要求形态分析方法选择性好、分离度高、灵敏度高。仅用单一仪器或技术很难达到该分析要求, 因此联用技术已成为现代分析科学的重要分析手段。自1980年由 Hirschfeld^[13]首次提出联用技术以来, 各种联用手段迅速发展, 其中作为形态分离分析的高效液相色谱 (HPLC) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 结合是发展较为完善的联用技术之一。

1 用于砷形态分离的高效液相色谱法

在环境、材料及生命样品中, 基体复杂且元素各形态的含量极低, 因此需要对样品进行分离和富集, 且处理过程中

收稿日期: 2005-07-05, 修订日期: 2005-09-09

基金项目: 北京市教委基金 (KG095) 资助

作者简介: 张 华, 女, 1982年生, 首都师范大学分析测试中心硕士研究生 *通讯联系人

不能使各形态发生变化。很显然,经典的干法灰化、湿法酸消解以及密闭微波消解等前处理方法都不适宜于形态分析^[14]。近年来高效液相色谱分离技术在样品前处理中得以广泛应用。该技术有以下优点: HPLC 具有较高分离能力; 可通过改变固定相和流动相来获得不同化合物的最佳分离; 不同砷形态的分离可在室温下进行, 避免了化合物的分解损失而造成测定结果不准确; 可分离低挥发性或非挥发性的砷化合物。高效液相色谱分离技术并通过对流动相、柱类型、分离模式等进行优化, 以保证分离过程中的待测组分有效溶出且不遭破坏而在元素形态分析方面展现了良好的应用前景^[11]。

各砷化物的性质决定着色谱条件的选择, 如柱类型、流动相组成、pH 以及分离模式等。其中各砷化物的离解常数 (pK_a) 最为重要。常见砷化物的 pK_a 如下: 亚砷酸 $As(III)$ 为 9.2; 砷酸 $As(V)$ 为 2.3, 6.8, 11.6; 单甲基砷酸 (MMAA) 为 2.6, 8.2; 二甲基砷酸 (DMAA) 为 6.2 等^[1]。说明这些砷化物在一定 pH 下均可电离, 因此使用高效液相色谱法时, 离子交换色谱和离子对色谱是常用的分离模式, 根据需要也常选用其他的液相色谱分离模式作为砷形态的分离技术。

1.1 反相高效液相色谱 (RP-HPLC)

反相色谱^[15]是指利用极性流动相和非极性固定相进行的分离。反相键合相柱的柱效高, 理论塔板数可达每米五万以上, 使得其具有较高的分辨率; 而且可以通过改变流动相的组成来控制溶质的保留时间, 使种类繁多、性能差异很大的物质得到分离; 样品经提取、浓缩、定容后不需要进一步的纯化, 适用于生物样品的测定; 该法特别适用于疏水性物质或者基团的分离; 该方法的另一优点是重现性好。

Shibata 等^[16]用反相高效色谱法, 以含有 4 mmol $\cdot L^{-1}$ 四甲基氢氧化铵和 4 mmol $\cdot L^{-1}$ 丙二酸的水溶液和甲醇 (95.95 : 0.05 v/v) 为流动相, 调整 pH 到 3.0 分离尿样中的 15 种砷的不同形态化合物。

1.2 离子交换色谱法 (IEC)

离子交换色谱分离过程基于带电溶质离子与固定相的相反电荷表面的交换平衡, 离子的保留依赖于流动相的 pH 值、离子强度和离子交换剂的性质^[17]。由于 $As(III)$, $As(V)$, MMAA, DMAA 等砷的化合物随 pH 的改变化合物形态可呈现电中性、带正电或者带负电, 可见离子交换色谱分离模式比较适合砷形态的分离。阴离子交换适合于分离 $As(III)$, $As(V)$, MMAA, DMAA 及少量 AsC , AsB , 阳离子交换主要适合于分离 AsC , AsB , TMAO, Me_4As^+ ^[18]。离子交换色谱较多地应用于有机砷分离^[19-22]和以共价键结合的砷化合物的分离^[21, 23, 24]。其优点是会导致在分析过程中形态不发生变化, 因为其流动相为水的缓冲溶液, 所有的检测在柱后完成^[25]。

韦超等^[26]用阴离子交换柱和阳离子交换柱, 分别以 pH 2.4 的吡啶-甲酸溶液和 pH 10.2 的 $NH_4HCO_3-NH_4OH$ 为流动相成功地分离了 30 种中国食用海洋食物中的砷形态。何小青^[27]等用 10 mmol $\cdot L^{-1}$ 的 TBAH 溶液作为流动相, 并用丙二酸调节 pH 为 6.6, 无梯度洗脱的离子交换色谱法成

功地分离了 $As(III)$, $As(V)$, MMAA, DMAA 4 种砷化合物。Tersahde^[28]采用阴离子色谱柱与阳离子色谱柱串联, 用碳酸钠与碳酸氢钠缓冲溶液 (pH 9.3), 用硝酸进行梯度洗脱, 在 12 min 内同时分离了 $As(III)$, $As(V)$, MMAA, DMAA, 砷甜菜碱和砷胆碱 6 种离子。Londeborough^[29]等用高容量的阴离子交换柱分离 8 种阴阳离子和中性分子 $As(III)$, $As(V)$, MMAA, DMAA, AsC , AsB , 三甲基氧化砷 (TMAO) 和四甲基砷酸离子 ($(CH_3)_4As^{2+}$)。

1.3 离子色谱 (IC)

经典的离子色谱是在离子交换色谱的基础上发展起来的, 采用低交换容量的新型离子交换分离柱, 其后串接 1 根高交换容量的抑制柱。离子排斥色谱属于离子色谱, 其分离机理利用 Donnan 排斥效应产生离子排斥而进行分离^[30]。砷酸和亚砷酸是弱酸, 可用离子排斥色谱分离。离子对色谱的优点是可以单一的色谱系统区别阳离子、阴离子及中性粒子的形态; 特别是对阴离子的形态分析的突出优点, 而且在有机物质分离分析中存在巨大潜力; 该方法所需费用低。

Butler^[31]用离子排斥色谱法, 在 Bio-Rad 有机酸分析柱上, 以 0.01 mol $\cdot L^{-1}$ 的正磷酸为洗脱液, 分离了 $As(III)$, $As(V)$ 。

1.4 离子对色谱法 (IPC)

强极性电离型化合物直接用 RP-HPLC 分离困难, 而离子交换色谱和离子色谱又不能同时分离离子型和非离子型样品, 将离子对萃取原理引入高效液相色谱所形成的离子对色谱解决了这一问题^[30]。用作元素形态分离的离子对色谱通常为反相离子对色谱 (IP-RPLC)。用反相键合相离子对色谱法可分离其中各种无机砷和有机砷的形态, 如砷在生化和环境物质中的形态现已发现有 20 多种^[11]。反相离子对色谱主要广泛用于极性元素的形态分离中, 该方法操作简便、柱效高。

Thomas^[32]用含有 0.5 mmol $\cdot L^{-1}$ 四丁基磷酸铵的 4 mmol $\cdot L^{-1}$ $Na_2HPO_4-NaH_2PO_4$ 缓冲溶液为流动相, 用氨水调 pH 为 9.0 可分离矿泉水水样中的砷酸盐 $As(III)$, 亚砷酸盐 $As(V)$, DMAA, MMAA, AsB , AsC 6 种砷形态。Le 等^[33]用离子对色谱分离了亚砷酸, 砷酸, DMAA, MMAA, AsB , AsC , $(CH_3)_4As^+$ 等 7 种砷化物。

2 联用技术在砷形态分析中的应用

近年来, 随着用于砷形态分离分析的高效液相色谱技术的不断完善, 作为其形态分析的检测器也逐步发展和成熟, 目前高效液相色谱可与多种检测器联用, 比较常见的如石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)、氢化物发生-原子荧光光谱 (HGAFS)^[34]、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 等可测定环境样品和生物样品或人体中砷的化合物。ICP-MS 以其较宽的线性范围和极低的检出限成为目前形态分析很有前景的手段之一, 被广泛地应用于砷的形态分析。

2.1 HPLC 与 GFAAS 联用

原子吸收光谱 (AAS) 是许多金属化合物的 HPLC 形态

分析的检测器。由于火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 的灵敏度不够高, 因此高效液相色谱与石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 联用常用来检测砷的形态分析, 该法具有光谱干扰少、特效性好、适用性广、操作简便等优点, 成为近年来形态分析中广泛应用的技术之一。

Ricci 等^[35]采用阴离子色谱, 碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液分离了 As()、As()、甲基砷酸、二甲基砷酸、对氨基苯砷酸盐, 经石墨炉原子吸收检测, 对 5 种砷化物的检出限为 $6 \sim 9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

欧阳津等^[36]用阳离子交换色谱, 以 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ - $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠溶液为流动相 (pH 1.6 左右), 10 min 内分离了血清中的甲基砷酸 (MMAA)、二甲基砷酸 (DMAA)、砷甜菜碱 (AsB)、砷胆碱 (AsC)、三甲基氧化砷 (TMAO) 和四甲基砷 (TMA⁺) 6 种砷的形态, 以氢化物原子吸收光谱测定了 6 种有机砷化合物, 其检出限分别为 MMAA (1.0); DMAA (1.3); AsB (1.5); AsC (1.2); TMAO (2.0) 和 TMA⁺ (1.6), 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 HPLC 与 HGAFS 联用

由于氢化物发生进样是改善分析方法灵敏度的最简易、最方便的方法之一, 所以常用氢化物发生原子荧光光谱法 (HGAFS) 作为砷形态分析的检测器。原子荧光光谱具有灵敏度高、干扰少、简便、快捷、需要样品量少等优点, 因而在微量元素分析中占有重要的地位^[37]。近年来, 该联用技术也广泛用于砷的形态分离分析中。杨惠芬等^[38]首先将原子荧光光谱法引入食品中砷的检测, 并将其作为分析有机砷、三价砷、五价砷、总砷的首选方法。

胡斌等^[39]用离子对色谱快速分离人尿中的 As(), As(), (MMAA) 和 (DMAA) 后以灵敏的氢化物发生-原子荧光光谱法检测, 短短 4 min 即可完成四种不同砷形态的分析, 检出限在 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Fodor 等^[40]用 HPLC 超声雾化 AFS 分析了自来水和淡水鲤等生物样品, 砷甜菜碱检出限达 6.7 ng , 砷胆碱为 8.2 ng 。

2.3 HPLC 与 ICP-AES 联用

高效液相色谱-电感耦合等离子体原子发射光谱联用技术已成为近年来较为重要的化学形态分析技术。电感耦合等离子体发射光谱以其进样方便、多元素同时选择性检测能力等优点而引人注目。其优良特性主要来源于激发光源 ICP。HPLC 与 ICP-AES 的结合不仅能够解决元素的化学形态分析问题, 而且有效地减少 ICP-AES 的光谱干扰, 也是 1 种常用的形态分析方法。

贾崇荣等^[41]用阴离子交换色谱法, 选择碳酸铵水溶液作为洗脱液, 梯度洗脱程序为 15 min 内从纯水变到 $99\% 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵, 四种砷形态得到了良好分离, 并用 ICP-AES 检测, 砷各形态的检出限分别为 As() $0.41 \mu\text{g}$, MMAA $0.12 \mu\text{g}$, DMAA $0.10 \mu\text{g}$, As() $0.17 \mu\text{g}$ (以 As 计, $S/N=2$)。Spall 等^[42]将 HPLC 与 ICP-AES 联用分析生物样品中的各种砷形态, 采用梯度洗脱 (从水到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸铵), 分离了 As(), As(), MMAA, DMAA 四种化合物后, 在波长为 197.19 nm 处以 ICP-AES 测定, 检测限达到 60 ng 。

2.4 HPLC 与 ICP-MS 联用

随着分析灵敏度和准确度要求的不断提高, HPLC 与 ICP-MS 联用进行元素形态分析具有诸多优点, 这是由于 ICP-MS 具有极高的灵敏度、干扰少、可进行连续测定、多元素同时检测能力、极宽的动态范围以及同位素比检测能力。HPLC-ICP-MS 在砷形态分析中的广泛应用已经证明了该技术的实用性。在元素形态分析中 ICP-MS 是一种极佳的检测系统, 其检出限比 ICP-AES 还低 $2 \sim 3$ 个数量级。在砷的形态分析中, 作为检测器应用最多, 而且最有效的当属电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)。

Jens 等^[43]以 pH 2.7 的吡啶乙醇溶液作流动相, 采用梯度洗脱、阳离子交换法成功地分离了 AsB, DMAA, TMA⁺, AsC 等 23 种有机砷形态, ICP-MS 作为检测器, 各种形态的砷检出限在 $0.002 \sim 0.005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内 (以 As 计)。白晶等^[44]应用液相色谱-等离子质谱联用的方法分析了食品样品中的主要有机砷 (MMAA, DMAA) 和无机砷 (As(), As())。用 50% (体积分数) 甲醇水溶液作为萃取剂, 再以 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁氢铵, $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丙二酸和 5% (体积分数) 甲醇水溶液作为流动相 (pH 5.9), C₁₈ 色谱柱将样品萃取液进行液相色谱分离, 最后进入等离子质谱仪分析。经测定发现, 新鲜蔬菜和水果样品中主要含有的无机砷为三价砷和五价砷, 有机砷为二甲基砷酸。其检出限分别为: As() $0.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, As() $0.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, DMAA $0.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Marijn 等^[45]以 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ (pH 7) 及 3% 甲醇作为 HPLC 的流动相, 分离了人体摄入海藻类食物后的尿液和血液中的 As(), As(), DMAA, MMAA, DMAE, AsB, AsC, TMAO 等各种砷形态, 并以 ICP-MS 检测了各种形态的砷的含量。Raimund Wahlen 等^[46]采用阴离子交换, 以 $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4 \text{HCO}_3$ - $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸混合液 (pH 8.2) 为流动相进行等度洗脱, 在短短 10 min 内有效地分离了鱼肉组织中的 AsB, As(), DMAA 及 MMAA, 用 ICP-MS 测定, AsB 的检测限为 $0.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (以砷计), 工作曲线范围从 $0 \sim 700 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 相关系数可达 $0.999 \sim 1.000$ 。刘桂华等^[47]用阳离子交换法, 以含 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 的 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐为流动相, 对紫菜中的亚砷酸, 砷酸, 甲基砷酸, 二甲基砷酸, 三甲基砷氧, 四甲基砷, 砷胆碱, 砷甜菜碱各形态进行了良好的分离, 并以 ICP-MS 检测, 结果满意。有报道^[48]用 Shim Pack SCR102H 型离子排斥色谱柱, 以 pH 2.1 的三氟乙酸为淋洗液, 在 18 min 内分离了 As(), As(), MMAA, 以 ICP-MS 测定了砷各形态, 检出限分别为 $0.5, 1.1, 0.5 \text{ pg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3 总结与展望

砷为有毒元素, 但 As 毒性和生物重要性都依赖于其化学形态。不同形态的砷, 其毒性差别很大, 无机砷毒性最大, 而砷甜菜碱和砷胆碱相对来说是无毒的。许多海洋生物如蜗牛、贻贝、珠蚌能将大部分有毒的无机砷经砷糖转化为无毒的砷甜菜碱 (AsB), 由于砷糖和砷甜菜碱存在于可供人体食用的海洋动植物中, 上述化合物毒性研究有利于对危险性作

准确的评估。由于砷元素的特殊性和对人体的特殊作用以及随着环境科学的不断发展,砷近年来越来越受到人们的广泛关注,对其在各种样品中形态的分析有待于进一步的研究。

高效液相色谱是元素形态分离的有效途径,高效液相色谱在分离和测定方面的特点使其在砷的形态分离中已经得到了广泛的应用,为了提高分离能力,分离机理、发展色谱柱技术、探求科学有效的流动相组成、洗脱方式的选择以及不同色谱柱之间的联用都将成 HPLC 后的探讨内容。

作为 HPLC 的检测器,石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)作为 HPLC 的检测器来测定砷元素,然而将 HPLC 直接与石墨炉连接极为困难^[38];原子荧光光谱法(AFS)在实际样品

分析时存在着干扰效应,同时样品基体产生的光散射和背景也是不可忽视的;ICP-AES 灵敏度不够高,不能满足极低检出限的要求;ICP-MS 则解决了以上各种检测器的不足,将其与 HPLC 联用成为元素形态分析最为有效的途径。融合了 HPLC 高效分离的特点及 ICP-MS 具有的极低检测限、极宽动态线性范围及能跟踪多元素同位素信号变化等优点,近年来,砷的形态分析已经受到人们的重视,但系统的理论研究还有限,实际应用方面也不够,今后选择简便快速有效的分离富集技术和选择高灵敏度、高选择性的检测方法仍是十分具有吸引力的课题。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Pur-dun, XU Guo-wang, WEI Fu-sheng(张普敦, 许国旺, 魏复盛). Chinese J. of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(8): 971.
- [2] Benramdane L, Bressolle F, Vallon J J. J. Chromatogr. Sci., 1999, 37: 330.
- [3] Jack C Ng, Johnson D, Imray P, et al. Analyst, 1998, 123: 929.
- [4] Lopez Gonzalez M, Gomez M M, Palacios M A, et al. Chromatographia, 1996, 43: 507.
- [5] Shibata Y, Morita M. Anal. Sci., 1989, 5: 507.
- [6] Poison C J, Tattersall R N. Clinical Toxicology. London: Pitman, 1969. 181.
- [7] Zhang X, Vanderbiesen V, Cubber A D, et al. Clin. Chem., 1996, 42: 1231.
- [8] Burlo F, Guijarro I, Carbonell-Barrachina A A, et al. J. Agric. Food Chem., 1999, 47: 1247.
- [9] Carbonell-Barrachina A A, Burlo F, Valer D, et al. J. Agric. Food Chem., 1999, 47: 2288.
- [10] WANG Xiao-ru, SUN Da-hai, ZHUANG Zhi-xia(王小如, 孙大海, 庄峙厦). Research on Major Problems in the Complex System of Traditional Chinese Medicine(中药复杂体系中重大科学问题探讨). Xiamen: Xiamen University Press(厦门: 厦门大学出版社), 1998. 60.
- [11] HUANG Zhi-yong, WU Xi-hong, HU Guang-lin, et al(黄志勇, 吴熙鸿, 胡广林, 等). Chinese J. of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(11): 1387.
- [12] Joanna Szpunar, Pyszard Lobinski. Fresenius. J. Anal. Chem., 1999, 363: 550.
- [13] Hirschfeld T. Anal. Chem., 1980, 52: 297.
- [14] Mickalke B. Trends Anal. Chem., 2002, 21: 142.
- [15] Van Beek H, Baars A J, Andersen J L. J. Chromatogr. B, 1998, 442: 345.
- [16] Shibata Y, Morita M. Anal. Sci., 1989, 5(1): 107.
- [17] Mikes O. High Performance Liquid Chromatography of Biopolymer and Biooligomers. Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [18] Hymer C B, Caruso J A. Journal of Chromatography A, 2004, 1045: 1.
- [19] YAN Xiu-ping, NI Zhi-ming(严秀平, 倪哲明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 129.
- [20] Pan A H, Tie F, Ru B G, et al. Biomed. Chromatogr., 1992, 6: 205.
- [21] Lehm L D, Klaassen C D. Anal. Biochem., 1986, 153: 305.
- [22] A B Solado Cabezuelo, M Montes Bayon, E Blanco Gonzalez, et al. Medel. Analyst, 1998, 123: 865.
- [23] Larsen E H, Pritzl G, Hansen S H. J. Anal. At. Spectrom., 1993, 8: 1075.
- [24] Zheng J, Kosmus W. J. Liq. Chromatogr., Rel. Technol., 1998, 21: 2831.
- [25] Smith F C, Chang R C. Critical Review in Analytical Chemistry(CRC), 1980, 9: 219.
- [26] WEI Chao, LI Wei-hua, ZHANG Chao, et al(韦超, 李卫华, 张超, 等). Environmental Chemistry(环境化学), 2003, 22(3): 215.
- [27] HE Xiao-qing, LIU Xiang-sheng, PAN Yuan-hai, et al(何小青, 刘湘生, 潘元海, 等). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2004, (4): 33.
- [28] Tersahde P, Panssar Kallio M, Manninen P K G. J. Chromatogr. A, 1996, 750: 83.
- [29] Londesborough S, Mattusch J, Wennrich R. Fresenius J. Anal. Chem., 1999, 363: 577.
- [30] ZHOU Chun-shan, DING Chang-xing, YAN Ji-liang(周春山, 丁长兴, 严纪良). Chemical Separation-Concentration and Their Application(化学分离富集方法其应用). Changsha: Central South University Press(长沙: 中南大学出版社), 2001. 413.
- [31] Butler E C V. J. Chromatogr. A, 1988, 450: 353.
- [32] Thomas P, Sniatecki K. J. Anal. At. Spectrom., 1995, 10: 615.
- [33] Le X C, Ma M, Wong N A. Anal. Chem., 1996, 68: 4501.

- [34] LIU Xi-guang, YU Hua-hua, ZHAO Zeng-qin, et al (刘希光, 于华华, 赵增芹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 964.
- [35] Ricci C R, Shepard L S, Colobos G, et al. Anal. Chem., 1981, 53: 610.
- [36] OU YANG Jin, SHI Yan, ZHANG Xin-rong (欧阳津, 时彦, 张新荣). Chinese J. of Analytical Chemistry(分析化学), 1999, 27(10): 1151.
- [37] XUE Meng, LIN Qin-ru, MA Wan-yun, et al (薛猛, 林琴如, 马万云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1996, 16(3): 83.
- [38] YANG Hui-fen, LIANG Chun-sui, et al (杨惠芬, 梁春穗, 等). J. of Hygiene Research(卫生研究), 2002, 31(6): 431.
- [39] Mingsheng Ma, X Chris Le, HU Bin, et al (Ma M S, Le X G, 胡斌, 等). J. of Analytical Science(分析科学学报), 2000, 16(2): 89.
- [40] Mester Z, Fodor P. J. Anal. At. Spectrom., 1997, 12(3): 363.
- [41] JIA Chong-rong, DAI Shu-gui, MA Jin-qiu, et al (贾崇荣, 戴树桂, 马锦秋, 等). Chinese J. of Analytical Chemistry(分析化学), 1994, 22(9): 865.
- [42] Spall W D, Lynn J G, Andersen J L, et al. Anal. Chem., 1986, 58(7): 1340.
- [43] Jens J Sloth, Erik H Larsen, Kare Julshmn. J. Anal. At. Spectrom., 2003, 18: 452.
- [44] BAI Jing, LU Xiufen, LE Xiao-chun, et al (白晶, 卢秀芬, 乐晓春, 等). Chinese J. of Chromatography(色谱), 2003, 21(6): 545.
- [45] Van Hulle Marijn, Zhang Chao, Schotte Bart, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19: 58.
- [46] Raimund Wahlen. Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2004, 20(6): 67.
- [47] LIU Gui-hua, WANG Li (刘桂华, 汪丽). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2002, 21(4): 88.
- [48] Taniguchi T, Tao H, et al. J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14: 651.

Application of High Performance Liquid Chromatography and Hyphenated Techniques in Analysis of Arsenic Species

ZHANG Hua¹, WANG Ying-feng¹, SHI Yan-zhi^{1*}, CHEN Yu-hong²

1. Analysis and Testing Center, Capital Normal University, Beijing 100037, China

2. Agilent Technologies (China), Beijing 100022, China

Abstract Arsenic is a very important nonmetal element in the environment and is vitally related to human lives. It is well known that the biological availability and toxicological effects of arsenic compounds depend upon their chemical forms, so it is necessary to detect the species of arsenic in some environmental samples, food, medicine, and body fluids. High performance liquid chromatography (HPLC) is widely used in the research on arsenic species because of its high separation capability. The detection techniques used for arsenic species analysis have been improved rapidly with the gradually increasing demand for sensitivity and accuracy. Various hyphenated techniques have also been developed. Inductively coupled plasma mass spectrometry has many advantages, such as high sensitivity, simultaneous multi-element detection, wide linear range and so on. Therefore, high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry is widely used in the analysis of arsenic species.

Keywords High performance liquid chromatography; Hyphenated Techniques; As; Species analysis

(Received Jul. 5, 2005; accepted Sep. 9, 2005)

* Corresponding author