

干宁, 李榕生, 李天华, 等. 2009 HPLC分离-氢化物发生-动态反应池-ICP-MS联用分析废水中砷形态 [J]. 环境科学学报, 29(11): 2378- 2384
Gan N, Li R S, Li T H, *et al*. 2009 Fractionation of arsenic in wastewater samples by HPLC-hydride generation-dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(11): 2378- 2384

HPLC分离-氢化物发生-动态反应池-ICP-MS联用分析废水中砷形态

干宁^{*}, 李榕生, 李天华, 王峰, 徐伟民

宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211

收稿日期: 2009-01-09 修回日期: 2009-04-21 录用日期: 2009-07-28

摘要: 采用高效液相色谱 (HPLC) 分离水中不同的砷物种, 将串联进入氢化物发生 (HG)-动态反应池 (DRC)-电感耦合等离子体质谱仪 (HPLC-HG-ICP-DRG-MS) 系统进行检测, 由此建立了废水中砷形态的分析方法, 并探讨了最佳测试条件, 最后对宁波部分地区废水中砷形态分布规律进行了初步探讨. 结果表明, 以 0.04 mol L^{-1} L-半胱氨酸 (L-cys)、 0.132 mol L^{-1} NaBH_4 和体积分数 2% 的 HCl 作为氢化物发生器载液, 以 H_2 作为 DRG-ICP-MS 反应气, 控制流速为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 4 种 As 物种都有最佳的氢化物发生效率, 且其它金属离子对分析干扰可忽略不计, 求得 As(III) 、 As(V) 、单甲基砷 (MMA)、双甲基砷 (DMA) 的检测下限 (3 倍噪音) 分别为 0.003 、 0.001 、 0.002 、 $0.004 \mu\text{g L}^{-1}$. 此系统可成功测定废水中砷的形态.

关键词: 氢化物发生系统; 动态反应池 - 电感耦合等离子体质谱仪; 废水; 砷形态

文章编号: 0253-2468 (2009) 11-2378-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Fractionation of arsenic in waste water samples by HPLC-hydride generation-dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry

GAN Ning^{*}, Li Rongsheng, Li Tianhua, WANG Feng, XU Weimin

Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211

Received 9 January 2009; received in revised form 21 April 2009; accepted 28 July 2009

Abstract A new method for determination of different species of arsenic in wastewater samples was established by HPLC separation followed by hydride generation-dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry. Four species of As have the best hydrogen generation efficiency and the interference with 0.04 mol L^{-1} L-cys- 0.132 mol L^{-1} NaBH_4 -2% HCl as hydrogen generating agent. And H_2 was employed as reaction gas and its flow rate was controlled of $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Under the optimum experimental conditions, the detection limit of As(III) 、 As(V) 、MMA and DMA were 0.003 、 0.001 、 0.002 and $0.004 \mu\text{g L}^{-1}$ (3 σ) respectively. The method was successfully employed to determine different species of As in wastewaters from the Ningbo area and their distribution.

Keywords flow injection- hydride generation- dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry; wastewater; arsenic species

1 引言 (Introduction)

研究表明, 不同形态的砷毒性有较大差异 (Zhang *et al*, 2001). 水中砷大都以 As(III) 、 As(V) 、单甲基砷 (MMA) 和双甲基砷 (DMA) 的形式存在, 其毒性大小为 $\text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{MMA} > \text{DMA}$ (Yao *et al*, 2008), 因此, 砷的形态分析愈来愈

受到重视 (Simpson *et al*, 2001; Jiang *et al*, 2009). 为了对 4 种 As 物种分别进行检测, 一般采用 HPLC 或者微柱系统将上述 4 种砷分离后再连接到紫外光谱 (UV)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)、石墨炉原子吸收 (GF-AAS)、原子荧光 (AFS) 等检测器进行分析 (Chen *et al*, 2009; Ma *et al*, 2007; Huang *et al*, 2006). 然而由于 UV 灵敏度不高, 且和 GF-

基金项目: 浙江省自然科学基金 (No. 2008F70043); 浙江省新苗人才计划项目; 宁波市自然科学基金 (No. 2008C50014, 2009A610169)

Supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang (No. 2008F70043), the Talents Scheme of Ximmiao of Zhejiang and the Natural Science Foundation of Ningbo (No. 2008C50014, 2009A610169)

作者简介: 干宁 (1974-), 男, 副教授; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: GAN Ning (1974-), male, associate professor * Corresponding author

AAS检测时均需要加入反应试剂,造成前处理步骤繁琐耗时;AFS虽然是常见的As检测方法,但检测灵敏度不及ICP-MS,因此,ICP-MS是报道较多的砷形态分析技术(Simpson *et al.*, 2001; Schmeisser *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2002; Gan *et al.*, 2007). 在文献中发现,已有一些以HPLC-ICP-MS来分析生物及环境样品的研究,包括沉积物和大气颗粒物中As物种的测定等(Lukasz *et al.*, 2009; Mustafa *et al.*, 2009; Irene *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009). 然而砷是一种高电离能元素,其在ICP的电离效率不佳,且有机砷在天然水体中的含量往往较低,因此,一种较为实用的方法是使用氢化物生成技术(HG)来提升分析物信号,以增加灵敏度.然而由于氢化物生成技术所使用的试剂,如HCl在电流中 ^{35}Cl 与 ^{40}Ar 形成 $^{75}\text{ArCl}^+$,会对砷在自然界唯一同位素 $^{75}\text{As}^+$ 的检测造成严重的光谱性干扰(Shinichi *et al.*, 2009),因此,如何有效消除光谱干扰是ICP-MS测定As形态的关键技术之一.动态反应池(DRC)是内含1个四极杆系统的反应池,它可以显著地消除ICP-MS的同位素光谱干扰,方法简单、快速、无需预处理,近年来已开始用于As含量测定(Ki *et al.*, 2009).因此,在本研究利用动力反应室,将干扰物在进入质量分析器前除掉,以降低光谱性干扰,得到较低的检测极限.同时,通过探讨以氢化物生成技术作为ICP-MS中样品输入技术,并结合动力反应室(DRC)来去除光谱干扰(Nair *et al.*, 2003),结合HPLC分离建立同时检测电子企业废水中4种As物种方法,以期获得宁波地区部分电子废弃物污染水体中砷形态分布规律.

2 实验部分 (Experimental)

2.1 主要仪器及工作参数

ELAN DRC-II型动态反应池电感耦合等离子体质谱仪(DRC-ICP-MS)(美国PE公司),仪器可在一般模式和DRC模式下运行;Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司);Agilent 1120 HPLC(美国Agilent公司),分离柱为ODS柱,颗粒大小 $5\mu\text{m}$,内径 4.6mm ,长 250mm .

HPLC结合氢化物发生-动态反应池-ICP-MS系统(HPLC-HG-ICP-DRC-MS)中包括分离管柱、蠕动泵、样品注入阀、传输管及流动注射装置.流动注射氢化物生成系统,载液为 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-半胱氨酸- $0.132\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 -2% HCl(体积分数),并控制

流速为 $1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品回路体积为 $200\mu\text{L}$ 系统装置如图1所示.DRC-ICP-MS工作参数部分参考文献(Gan *et al.*, 2007).

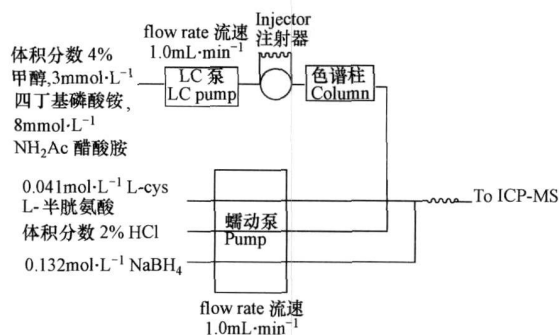


图1 HPLC结合氢化物发生-动态反应池-ICP-MS系统

Fig. 1 HPLC-HG-ICP-DRC-MS System

2.2 溶液的配制

2.2.1 4种砷物种标准溶液的配制 浓度分别为 $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的As(III)、As(V)、MMA、DMA标准溶液配制方法如下:分别称取 0.1734g 的亚砷酸钠(NaAsO_2)、 0.2015g NaAsO_3 、 0.2453g MMA、 0.1840g DMA加少量超纯水将其溶解后,再以超纯水稀释至 100mL 即可.取出 0.5mL 的各个砷物种的 $1000\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液置入容量瓶中,加水稀释至 50mL ,配制成 $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液,并存放于PE瓶中.实验时,依所需浓度而取用.As(III)、As(V)、MMA、DMA、 NaBH_4 所用试剂纯度 $>99.9\%$ (国家标准物质中心).

2.2.2 氢化物发生系统载液 分别称取 0.5g NaBH_4 和 1g L-cys置于 100mL 的容量瓶中,加入少量纯水,待其完全溶解,加入 2mL 盐酸,稀释至刻度,配制成 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ L-cys- $0.132\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 -2% HCl(体积分数)溶液.

2.2.3 HPLC流动相的配制 取 5mL 的甲醇(色谱纯,Fluka公司)、 0.6mL $500\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基磷酸铵(TBAP)溶液及 1.6mL 的 NH_4Ac 储备溶液,加纯水稀释至 100mL ,并使用稀释的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸调整其pH值至 6.0 最后得到约 100mL 的流动相溶液,其组成为体积分数4%甲醇、 $3\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP及 $8\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac , pH值为 6.0 .

2.2.4 实际水样采集 采用标准的水样采集器收集宁波大学附近地区的10个地表废水,并采用本法进行4个砷物种(As(III)、As(V)、MMA、DMA)的形态分析,初步探讨其分布规律.

2.3 实验方法

2.3.1 校正曲线、重现性与检测下限 配制 As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 标准溶液, 浓度范围从 $0.1 \sim 10.0 \mu\text{g L}^{-1}$, 分别注入到 HPLC-HG-ICP-DRG-MS 系统, 用作校正曲线并估计检测下限 (3 σ 法). 使用 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 标准溶液, 连续注入系统 7 次, 用以测试系统重现性, 所有信号的处理以峰高来定量.

2.3.2 真实样品分析 为了确认此 HPLC-HG-ICP-DRG-MS 系统的实用性, 配置部分标准水样及真实样品进行分析. 将水样直接用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后以针筒注入 HPLC-HG-ICP-DRG-MS 系统中分离检测, 以校正曲线法定量样品中的不同砷物种的浓度. 定量方式以所得波峰面积算出各样品中 As 含量, 用 5 次样品注射所得平均值表示.

3 结果 (Results)

3.1 HPLC 分离条件优化

由于分析的砷物种均以阴离子形式存在, 会和加入的离子对试剂形成非极性的离子对, 在 C18 的管柱中有不同程度的吸附而无法达到分离的效果, 故采用四丁基铵盐 (Bu_4N^+) 作为离子对试剂. 而与 Bu_4N^+ 离子结合的阴离子会影响砷物种的保留时间, 比较使用溴离子、硫酸根以及磷酸根离子的结果发现, 使用磷酸根离子的四丁基铵盐有较佳的分离效果, 因此, 最后选用四丁基磷酸铵 (TBAP) 作为离子对试剂. 比较 4 个砷物种的酸解离常数 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值 (Jiang *et al.*, 2009) 和表面电荷发现, As(III) 的表面电荷绝对值最小, 保留时间最短, 其次为 DMA, MMA 与 As(V) 一级酸解离常数的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 接近, 但是 MMA 的表面电荷绝对值较小, 保留时间比 As(V) 要短. 为得到最佳分离效果, 对流动相中甲醇、四丁基磷酸铵、醋酸铵含量以及 pH 进行了条件优化.

3.1.1 甲醇含量 增加流动相中甲醇含量可以降低流动相的极性, 使得离子对在管柱的保留时间减少, 但过量的甲醇会使电流不稳定, 甚至熄火. 在 $\text{pH} = 6.0$ 的 3 mmol L^{-1} TBAP- 8 mmol L^{-1} NH_4Ac 缓冲液中, 改变流动相中甲醇比例, 检测 HPLC 对 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 的分离情况 (图 2). 由图 2 可知, 流动相中甲醇体积分数的增加, 会使分析物保留时间减少, 当甲醇体积分数为 4% 时, 分析物保留时间最小, 故选择甲醇体积分数为 4%.

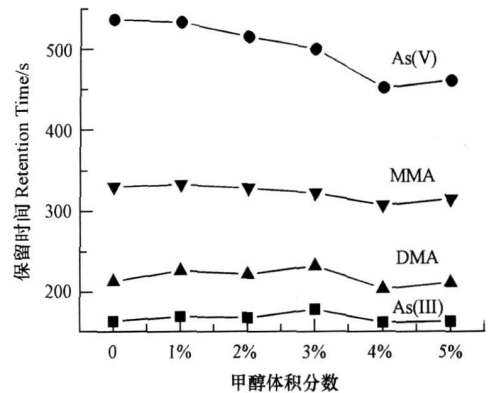


图 2 流动相中所含甲醇对 As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 保留时间的影响

Fig 2 The influence of the concentration of methanol in mobile phase to the retention time of As(III), DMA, MMA and As(V)

3.1.2 离子对试剂浓度 增加 TBAP 的浓度会增加 TBAP 和离子对竞争吸附在固定相的机会, 使得离子对对吸附在固定相的比率减少, 保留时间减短. 但同时也会增加砷物种和 TBA^+ 结合成离子对的机会, 增加保留时间, 此两者为竞争性反应. 图 3 结果表明, 流动相中的 TBAP 浓度在 3 mmol L^{-1} 以上, 保留时间改变不明显, 因此, 最后选择 TBAP 浓度为 3 mmol L^{-1} .

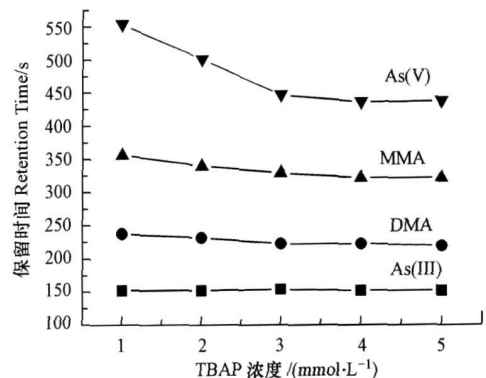


图 3 流动相中所含 TBAP 对 As(III)、DMA、MMA 和 As(V) 保留时间的影响

Fig 3 The influence of the concentration of methanol in mobile phase to the retention time of As(III), DMA, MMA and As(V)

3.1.3 醋酸铵浓度对分离的影响 在流动相中添加醋酸铵能增加流动相的离子强度, 并增强与砷物种竞争和固定相的作用力, 使砷物种的保留时间减少. 但过多的醋酸铵又会使砷物种的分离程度变差. 图 4 结果表明, 4 个砷物种的保留时间随流动相中醋酸铵浓度的增加而减少, 为了能在最短时间内

将砷物种有效分离, 醋酸铵浓度选择为 8 mmol L^{-1} .

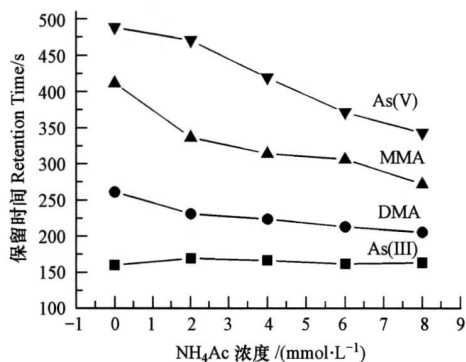


图 4 流动相中所含 NH_4Ac 对 $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 保留时间的影响

Fig. 4 The influence of the concentration of NH_4Ac in the mobile phase on the retention time of $\text{As}(\text{III})$, DMA, MMA and $\text{As}(\text{V})$

3.1.4 pH 值对分离的影响 流动相 pH 值的改变对砷物种保留时间影响差别很大 (图 5)。图 5 结果表明, pH 值增加时, DMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 的保留时间减少, 到 $\text{pH} = 6.0$ 后不再变化, 而 $\text{As}(\text{III})$ 和 MMA 的保留时间受 pH 值改变的影响不明显。因此, 流动相中的 pH 值选择为 6.0

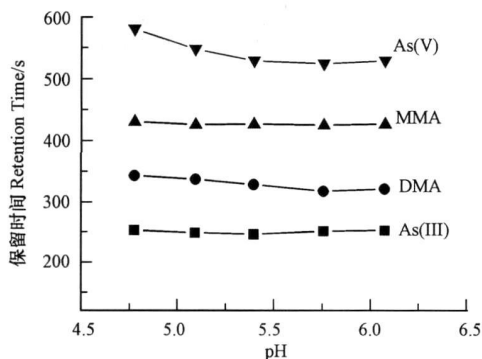


图 5 流动相中 pH 对 $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 保留时间的影响

Fig. 5 The influence of the mobile phase pH on the retention times of $\text{As}(\text{III})$, DMA, MMA and $\text{As}(\text{V})$

3.2 氢化物生成系统条件最佳化

3.2.1 还原剂浓度 改变载液中 L-cys 浓度, 检测其对 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 信号的影响, 载液中其它物质浓度为 0.132 mol L^{-1} NaBH_4 + 体积分数为 2% 的 HCl 所有数据均相对于 0.015 mol L^{-1} L-半胱氨酸 (L-cys) 溶液所得信号。L-cys 浓度增加有利于分析物还原, 分析物信号也随

之上升 (图 6)。但 L-cys 浓度太高时, 过量的 L-cys 会累积在取样器中造成阻塞, 同时, 还可能因为导入基质而造成空间电荷效应。图 6 结果表明, L-cys 浓度增加, 分析物信号也随之增加, 但当 L-cys 浓度增加到 0.04 mol L^{-1} 以上时, 4 种 As 形态信号有下降的趋势。因此, 选择氢化物生成系统的还原剂浓度为 0.04 mol L^{-1} 。

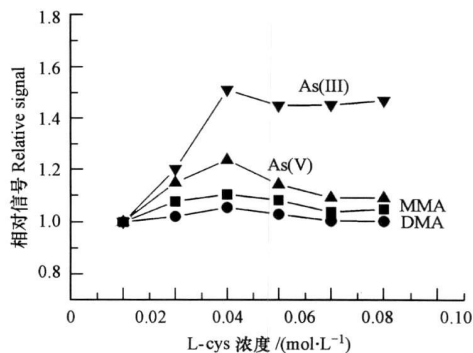


图 6 L-cys 浓度对 $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 相对信号的影响

Fig. 6 The influence of the concentration of L-cys on the relative signal of $\text{As}(\text{III})$, DMA, MMA and $\text{As}(\text{V})$

3.2.2 NaBH_4 浓度 当 NaBH_4 浓度增加时, 氢化物生成的效率也会增加, 分析物信号也随之上升, 但 NaBH_4 浓度太高时, 会产生大量的 H_2 从而造成电离电流不稳定, 使还原效率降低, 分析物信号也随之下降 (图 7)。改变载液中 NaBH_4 浓度, 检测对 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 信号的影响, 载液中其它物质浓度为 0.04 mol L^{-1} L-cys + 2% HCl 所有数据均相对于体积分数为 0.5% 的 HCl 溶液所得信号。图 7 结果表明, 当 NaBH_4 浓度增加到

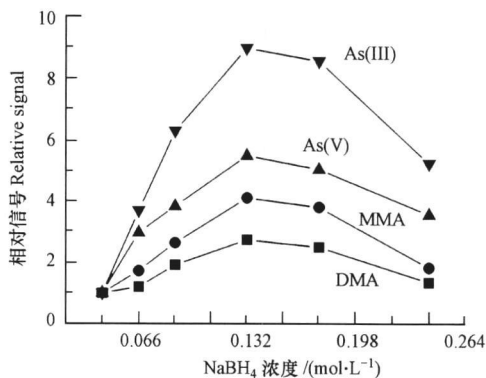


图 7 NaBH_4 浓度对 $\text{As}(\text{III})$ 、DMA、MMA 和 $\text{As}(\text{V})$ 信号的影响

Fig. 7 The influence of pH in mobile phase to relative signal of $\text{As}(\text{III})$, DMA, MMA and $\text{As}(\text{V})$

0.132 mol L⁻¹以上时, 4个 As物种信号的增加趋于平缓而且有下降的趋势. 最后选择氢化物生成系统底 NaBH₄浓度为 0.132 mol L⁻¹.

3.2.3 HCl体积分数 当 HCl体积分数增加时, 形成氢化物的效率会增加, 分析物信号也随之上升. 但 HCl含量太高时, HCl中部分 Cl⁻会进到电流中, 和 Ar反应形成 ArCl₂使得分析物背景值上升(图 8). 改变载液中 HCl体积分数, 检测其对 10 μg L⁻¹ As(III)、DMA、MMA 和 As(V)信号的影响, 载液中其它物质浓度为 0.132 mol L⁻¹ NaBH₄ + 0.04 mol L⁻¹ L-cys. 所有数据均相对于体积分数为 0.5%的 HCl溶液所得信号. 图 8结果表明, 在 HCl 体积分数为 2%时所有砷物种有最大的信号, 故选择 HCl的体积分数为 2%, 而其所造成的 ArCl₂干扰则由 DRC系统来消除.

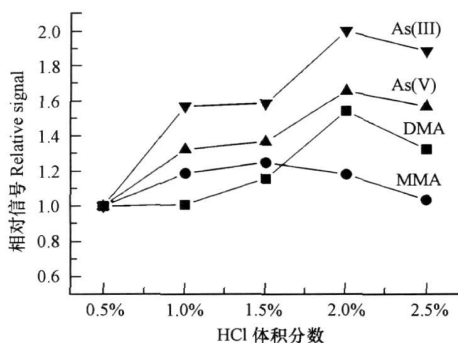


图 8 HCl体积分数对 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)信号的影响

Fig. 8 The influence of pH in mobile phase to relative signal of As(III), DMA, MMA and As(V)

3.3 校正曲线、再现性与检测极限的估计

图 9 为使用 HPLC-ICP-DRC-MS 系统分离 5 μg L⁻¹ 4个 As物种所得色谱图. 从图 9可以看出, 4个 As物种均实现完全分离, 信号也较强. 配制 0.1 ~ 10 mg mL⁻¹的砷物种标准溶液, 在分析系统中所得到的 As(III)、As(V)、MMA、MA校正曲线(式(1)~

式(4))的 R²均大于 0.99. 线性范围均在 0.001~4000 μg L⁻¹. 而以 10 μg L⁻¹的砷物种连续注入分离检测系统 7次, 各物种的波峰高度再现性分别为 As(III) 1.4%、DMA 2.5%、MMA 2.8% 及 As(V) 5.7%, 检测下限(3倍噪音)分别为 0.003、0.001、0.002、0.004 μg L⁻¹.

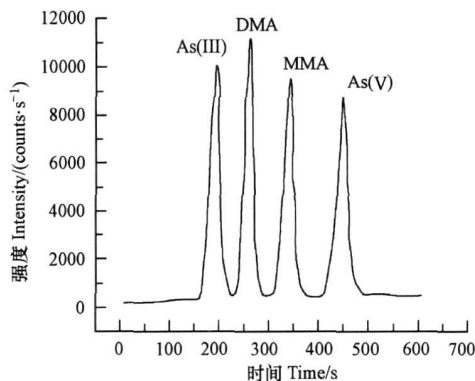


图 9 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)在 HPLC-HG-ICP-DRC-MS系统检测图

Fig. 9 The determination of As(III), DMA, MMA and As(V) by HPLC-HG-ICP-DRC-MS system

$$[As(III)]_{\text{本法}} = 0.9709[As(III)]_{\text{标准值}} + 0.2849, R^2 = 0.9909 \text{ (单位: } \mu\text{g L}^{-1}\text{)}$$

$$[DMA]_{\text{本法}} = 0.9307[DMA]_{\text{标准值}} + 0.2963, R^2 = 0.9919 \text{ (单位: } \mu\text{g L}^{-1}\text{)}$$

$$[MMA]_{\text{本法}} = 0.9091[MMA]_{\text{标准值}} + 0.3071, R^2 = 0.9938 \text{ (单位: } \mu\text{g L}^{-1}\text{)}$$

$$[As(V)]_{\text{本法}} = 1.0142[As(V)]_{\text{标准值}} - 0.0354, R^2 = 0.9839 \text{ (单位: } \mu\text{g L}^{-1}\text{)}$$

分别在二次水中添加不同浓度的 4个砷物种, 获得 5个标准水样并采用本法测定, 并将 4个砷物种测定值和总砷含量与标准值进行了比较, 结果见表 1. 由表 1可知, 本法测得的不同态 As和标准值基本一致.

表 1 标准水样的定量结果 (n = 3)

Table 1 Determination results for certified reference waters (n = 3)

标准水样编号	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	标准值
1	1.22	1.10	0.200	0.180	0.130	0.120	5.20	5.00
2	1.18	1.20	1.120	1.000	0.980	1.000	1.05	1.00
3	0.04	0.04	0.005	0.005	0.004	0.005	0.02	0.02
4	1.42	1.50	3.130	3.000	0.570	0.500	0.21	0.20
5	4.82	5.00	4.300	4.000	0.120	0.100	0.03	0.05

4 讨论 (Discussion)

本研究测定了 10 个宁波大学附近地区废水, 其回收率在 88% ~ 117% 之间, 结果较为满意 (表 2), 表明本方法适合于废水中各种主要形态 As 的直接测定. Chen 等 (2007) 研究表明, 在 O₂ 存在下, AsO₂⁻ 会氧化形成 AsO₃⁻, 因此, 在自然界的富氧环境中, 天然水体和土溶液中 5 价砷更丰富, 而缺氧时以 3

价砷形态存在. 宁波大学附近地处丘陵地区, 由于缺水等原因而多处于氧化条件下, 近来所辖企业经过环境部门整治, pH 值都高于 7, 本实验测定的水样结果也证明了该地区企业废水中砷以 5 价砷为主. 而对宁波大学和宁波工程学院附近的水体分析结果表明, 5 价和 3 价砷含量均显著低于企业废水, 含量接近且基本无有机砷存在, 这可能是由于学校附近主要为居民区, 有机砷排废量较少缘故.

表 2 实际废水中 4 种 As 形态的定量结果 (n = 3)

Table 2 Determination results of four As species in real water samples (n = 3)

μg L⁻¹

实际水样	As(III)		DMA		MMA		As(V)	
	本法	回收率	本法	回收率	本法	回收率	本法	回收率
宁波第二无线电厂水	0.226	86.4%	0.132	101.0%	0.222	99.3%	0.842	97.4%
宁波庄市电子仪器厂	0.971	97.5%	0.292	117.0%	0.226	101.3%	7.230	103.0%
镇海电缆厂	0.132	90.3%	0.122	89.3%	0.122	94.9%	0.230	98.2%
李村电器厂	0.118	93.3%	0.080	96.7%	0.02	94.3%	0.109	97.4%
镇海金腾电器	0.126	95.9%	0.132	94.6%	0.13	113.0%	0.180	91.1%
镇海金海电子	0.219	92.1%	0.092	93.5%	0.01	88.6%	1.200	91.7%
宁波海华电子	0.132	92.8%	0.120	94.4%	0.01	109.0%	0.220	100.4%
宁波杰杰工具	0.108	91.3%	0.011	96.5%	0.02	104.0%	0.190	93.4%
宁波大学	0.017	102.4%	0.001	93.4%	0	0	0.010	96.2%
宁波工程学院	0.018	91.6%	0.002	102.0%	0	0	0.010	105.1%
宁波海曙电器	0.032	93.4%	0.202	98.7%	0.122	101.0%	0.150	92.2%

5 结论 (Conclusions)

1) 本实验使用的 HPLC-HG-ICP-DRC-MS 系统, 可利用氢化物生成系统提升分析物信号, 所形成的 AuCl⁺ 能由 DRC 来去除, 降低了光谱性干扰, 可获得较低的检测下限. 在进行真实样品分析时, 可以定量检测水样中各种主要砷物种形态.

2) HPLC-HG-ICP-DRC-MS 系统具有良好的准确度和精密度, 灵敏度高, 克服了氢化物发生-ICP-MS 法中同质量同位素的干扰, 在环境水体中各种致毒元素形态分析中有良好应用前景.

责任作者简介: 干宁 (1974—), 男, 副教授, 主要从事环境水体中有害元素形态分析联用技术和生物传感器研究.

参考文献 (References):

- Chen M L, Huo Y M, Wang J H, *et al*. 2009. Speciation of inorganic arsenic in a sequential injection dual in-line column system coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *Talanta* 78(1): 88-93
- Chen S Z, Zhan X L, Lu D B, *et al*. 2009. Speciation analysis of inorganic arsenic in natural water by carbon nanofibers separation

and inductively coupled plasma mass spectrometry determination [J]. *Anal Chim Acta* 634(2): 192-196

Jiang H M, Hu B, Chen B B, *et al*. 2009. Hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of arsenic (III) and arsenic (V) in fresh waters and human hair extracts [J]. *Anal Chim Acta* 634(1): 15-21

干宁, 李天华, 王鲁雁, 等. 2007. 流动注射氢化物发生与动态反应池-电感耦合等离子体质谱法分析镍基超合金中锗砷硒 [J]. *冶金分析*, 27(11): 7-11

Gan N, Li T H, Wang L Y, *et al*. 2007. Determination of germanium, arsenic, selenium in nickel-base superalloy by flow injection hydride generation and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis* 27(11): 7-11 (in Chinese)

黄志勇, 吴熙鸿, 胡广林, 等. 2002. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术用于元素形态分析的研究进展 [J]. *分析化学*, 30(11): 1387-1393

Huang Z Y, Wu X H, Hu G L, *et al*. 2002. Speciation Analysis with hyphenated technique of high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J of Anal Chem*, 30(11): 1387-1393 (in Chinese)

Huang R Q, Gao S F, Wang W L, *et al*. 2006. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China [J]. *Science of the Total Environment*

- 368 531—541
- Ki S J, Kang N, Lee J B. 2009 Direct determination of arsenic in gases by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry [J]. *Talanta* 78(1): 321—325
- Irene B, Rodriguez Georg R, *et al*. 2009 Arsenic speciation in fish sauce samples determined by HPLC coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Chemistry* 112(4): 1084—1087
- Lukasz J, Joanna K, Joanna H, *et al*. 2009. Speciation analysis of arsenic in terrestrial plants from arsenic contaminated area [J]. *Science of the Total Environment* 407(2): 945—952
- 马志玮, 黄清辉, 李建华, 等. 2007 水体沉积物中有效砷的测试新方法研究 [J]. *环境科学学报*, 27(11): 1845—1850
- Ma Z W, Huang Q H, Li J H, *et al*. 2007 An innovative method to determine available arsenic in aquatic sediment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 27(11): 1845—1850 (in Chinese)
- Mustafa T Z, Demihan Ç, Durali M, *et al*. 2009 Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination [J]. *Talanta* 78(1): 52—56
- Nair A G C, Acharya R, Sudarshan K, *et al*. 2003 Development of an internal monostandard instrumental neutron activation analysis method based on in situ detection efficiency for analysis of large and electronic components samples [J]. *Anal Chem*, 75(18): 4868—4874
- Schmeisser E, Goessler W, Kienzl N, *et al*. 2004 Volatile analytes formed from arsenosugars Determination by HPLC-HG-ICP-MS and implications for arsenic speciation analyses [J]. *Anal Chem*, 76(2): 418—423
- Simpson L, Thomsen M, Alloway B. 2001 A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals [J]. *J Anal At Spectrom*, 16(12): 1375—1380
- Shinichi M, Masahito S, Yoshiaki K. 2009 Rapid determination of arsenic species in freshwater organisms from the arsenic-rich Hayakawa River in Japan using HPLC-ICP-MS [J]. *Chemosphere* 75(8): 1065—1073
- Yang G D, Xu J H, Zheng J P, *et al*. 2009 Speciation analysis of arsenic in *Mya arenaria* Linnaeus and Shrimp with capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta* 78(2): 471—476
- 姚春霞, 尹雪斌, 宋静, 等. 2008 某电子废弃物拆卸区土壤、水和农作物中砷含量状况研究 [J]. *环境科学*, 29(6): 1713—1718
- Yao C X, Yin X B, Song J, *et al*. 2008 Arsenic contents in soil, water and crops in an e-waste disposal area [J]. *Environmental Science* 29(6): 1713—1718 (in Chinese)
- 张普敦, 许国旺, 魏复盛, 等. 2001 砷形态分析方法进展 [J]. *分析化学*, 29(8): 971—977
- Zhang P D, Xu G W, Wei F S. 2001. Recent advances of the analytical methods in arsenic speciation [J]. *Chin J of Anal Chem*, 29(8): 971—977 (in Chinese)