

高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用技术测定 饮用水中四种形态砷

宋冠仪, 梅勇, 商律, 姬晓宇, 刘佩佩, 宋世震

摘要:

[目的] 建立高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术测定生活饮用水中四种形态砷的方法。

[方法] 通过高效液相色谱实现水中形态砷的分离, 原子荧光进行定性及定量。对硼氢化钾质量分数、盐酸体积分数、氢氧化钠质量分数、缓冲液质量浓度和溶液pH值等实验条件进行优化, 再运用到实际样本检测中。

[结果] 三价砷[As(III)]、一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)和五价砷[As(V)]的检出限分别为0.36、0.69、0.39和2.34 μg/L, 四种形态砷的标准曲线相关系数均大于0.999, 平均加标回收率为95.7%~107.9%, 相对标准偏差为0.23%~9.31%。

[结论] 采用HPLC-HG-AFS技术测定饮用水中不同形态砷, 检出限低, 精密度好, 结果准确可靠。

关键词: 高效液相色谱; 原子荧光; 砷; 形态; 饮用水

引用: 宋冠仪, 梅勇, 商律, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光联用技术测定饮用水中四种形态砷[J]. 环境与职业医学, 2017, 34(4): 350-353. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16615

Determination of four arsenic species in drinking water by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry SONG Guan-yi, MEI Yong, SHANG Lü, JI Xiao-yu, LIU Pei-pei, SONG Shi-zhen (Key Laboratory of Occupational Hazards Identification and Control in Hubei Province, School of Public Health, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430065, China). Address correspondence to SONG Shi-zhen, E-mail: songshizhen@wust.edu.cn · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract:

[Objective] To establish a method for determination of four arsenic species in drinking water by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS).

[Methods] Arsenic speciation in water was separated by high performance liquid chromatography, and qualitatively and quantitatively determined by atomic fluorescence spectrometry. Experimental conditions were optimized including potassium borohydride mass fraction, hydrochloric acid volume fraction, sodium hydroxide mass fraction, buffer concentration, and solution pH. Then the method was applied to actual water samples.

[Results] The detection limits of arsenic (III), monomethylarsenic acid (MMA), dimethylarsenic acid (DMA), and arsenic (V) were 0.36, 0.69, 0.39, and 2.34 μg/L, respectively. All correlation coefficients were greater than 0.999. The standard recovery rates were 95.7%-107.9%. The relative standard deviations were 0.23%-9.31%.

[Conclusion] HPLC-HG-AFS is featured by low detection limit and high precision with accurate and reliable testing results for determination of arsenic speciation in drinking water.

Keywords: high performance liquid chromatography; atomic fluorescence; arsenic; speciation; drinking water

Citation: SONG Guan-yi, MEI Yong, SHANG Lü, et al. Determination of four arsenic species in drinking water by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2017, 34(4): 350-353. DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2017.16615

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

[作者简介] 宋冠仪(1991—), 女, 硕士生; 研究方向: 卫生检验与检疫; E-mail: 492630602@qq.com

[通信作者] 宋世震, E-mail: songshizhen@wust.edu.cn

[作者单位] 武汉科技大学公共卫生学院职业危害识别与控制湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430065

砷(As)是一种具有准金属特性的非金属元素,最早以砒霜为人们所熟知,在环境中普遍存在^[1]。自然水域的砷污染是一个世界性问题^[2]。水中砷污染的来源主要有:自然源,包括矿物及岩石的风化、火山的喷发和温泉上溢;人工源,主要是砷化物的开采和冶炼^[3]。上述因素对地下水及饮用水都会造成污染^[4]。砷不仅可致人皮肤癌,而且可引起肝、肺、肾和膀胱癌^[5]。砷化合物在饮用水中主要存在形式主要为三价砷[As(Ⅲ)]、一甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)和五价砷[As(V)]^[6-7]。不同化学形态的砷化合物具有不同的代谢和致毒机制,毒性差异也很大^[8-9]。以半数致死量(LD₅₀)计,其毒性依次为As(Ⅲ)>As(V)>MMA>DMA^[10]。目前,国内对生活饮用水中砷的测定主要是测定总砷浓度,关注砷形态较少。而以测定总砷的形式进行卫生学评价,不能准确反映砷的暴露水平及砷对环境、生态和人体的影响。因此,对砷的各种形态分别进行分析测定具有重要意义^[11-12]。本法中,样品在磷酸氢二铵溶液的带动下,进入液相色谱的阴离子交换柱;不同形态的砷在色谱柱中被分离,然后在砷化氢发生器中被氢氧化钠-硼氢化钾混合溶液在盐酸溶液中产生的新生态氢还原成气态砷化氢;再以氩气作载气,将砷化氢从母液中分离,导入石英原子化器中进行原子化分析。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

仪器:PF5原子荧光光度计、SA5液相色谱价态分析仪(北京普析通用仪器有限责任公司,中国),PRP-X100阴离子交换柱(4.1 mm×250 mm, 10 μm)、PRP-X100保护柱(2.3 mm×25 mm, 12~20 μm)(Hamilton, 瑞士),pH仪(上海盛磁有限公司,中国),电子天平(Ohaus, 美国)。

试剂:分析纯磷酸氢二铵、硼氢化钾、氢氧化钠、盐酸、甲酸(国药集团化学试剂有限公司,中国),孔径0.45 μm水系醋酸纤维素微孔滤膜(河北省冀州市医疗器材有限责任公司,中国),(1.011±0.016) μmol/L As(Ⅲ)、(0.335±0.011) μmol/L MMA、(0.706±0.024) μmol/L DMA、(0.233±0.005) μmol/L As(V)标准溶液(GBW08666, GBW08668, GBW08669, GBW08667;中国计量科学研究院,中国)。

1.2 水样采集

40名大学二年级学生于2016年2月从北京、湖

北、湖南、四川、甘肃、新疆不同地区,用统一发放的聚乙烯塑料瓶分别采集家中的自来水或井水0.5 L,样品在室温下运回实验室,4℃冰箱保存,从采样到完成测定最短2 d,最长7 d。

1.3 样品前处理

将水样分别经孔径0.45 μm水系醋酸纤维素微孔滤膜抽滤后,再经0.45 μm一次性水系针式滤膜过滤器过滤进样。

1.4 测定条件

1.4.1 液相色谱条件 流动相:磷酸氢二铵溶液;流路:常态流路;流动相流量:1.0 mL/min;进样量:100 μL。

1.4.2 原子荧光测定条件 原子化方式:氩氢火焰原子化;原子化器温度:200℃;原子化器高度:8 cm;光电倍增管负高压:330 V;灯电流50 mA;载气(高纯氩气)流量:300 mL/min;读数时间:15 min。

1.5 定性定量方法

以保留时间定性,以峰面积定量。

1.6 砷工作曲线的配制

分别取0.5 mL As(Ⅲ)、2.0 mL As(V)、1.0 mL MMA、0.5 mL DMA标准溶液于100 mL容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,作为标准储备溶液,置4℃冰箱保存备用,临用时置室温。取5个10 mL酸泡洗净干燥的比色管,依次加入0.0、2.0、4.0、8.0和10.0 mL标准储备液,再分别加入10.0、8.0、6.0、2.0和0.0 mL蒸馏水,混匀,配制成系列标准溶液:0.00、22.37、44.75、89.50和111.87 μg/L的As(Ⅲ)溶液;0.00、23.33、46.66、93.31和116.64 μg/L的As(V)溶液;0.00、16.63、33.26、66.53和83.16 μg/L的MMA溶液;0.00、17.53、35.06、70.13和87.66 μg/L的DMA溶液。

2 结果

2.1 实验条件优化

2.1.1 缓冲液质量浓度与酸度的选择 用纯水分别配制成1.5、2.0、2.5和3.0 g/L质量浓度的磷酸氢二铵缓冲溶液,采用标准溶液最高质量浓度[As(Ⅲ)为111.87 μg/L;As(V)为116.64 μg/L;MMA为83.16 μg/L;DMA为87.66 μg/L]进样,观察不同质量浓度缓冲液对四种形态砷荧光响应值的影响。结果如图1所示,磷酸氢二铵质量浓度为2.0 g/L时,四种形态砷的荧光响应值最高。因此,本实验缓冲液选用2.0 g/L。保持其他条件不变,用体积分数10%的甲酸溶液将2.0 g/L磷酸氢二铵缓冲溶液调至pH分别为5.0、6.0、7.0、8.0

时,观察四种形态砷荧光响应值的变化。结果如图2所示,在pH为6.0时,四种形态砷响应值最大。故本实验选取pH为6.0、质量浓度为2.0 g/L的磷酸氢二铵缓冲溶液。

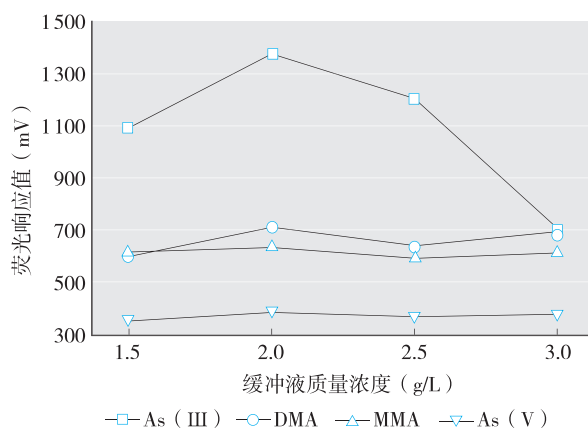


图1 不同质量浓度缓冲液对四种形态砷荧光响应值的影响

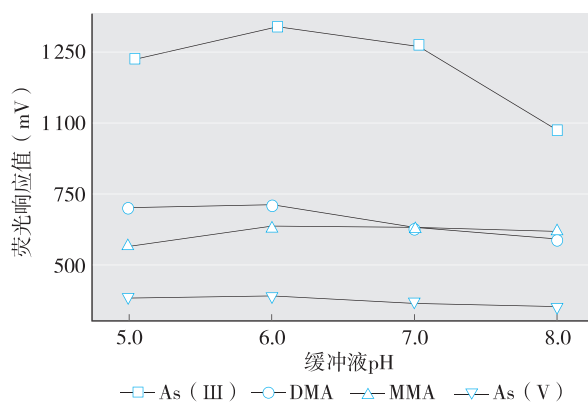


图2 不同pH值对四种形态砷荧光响应值的影响

2.1.2 盐酸体积分数的选择 配制体积分数为5.0%、6.0%、7.0%、8.0%的盐酸溶液,用上述标准溶液的最高质量浓度进样,观察不同体积分数的盐酸对四种形态砷的荧光响应值的影响。结果如图3所示,盐酸体积分数为7.0%时,荧光响应值最高。

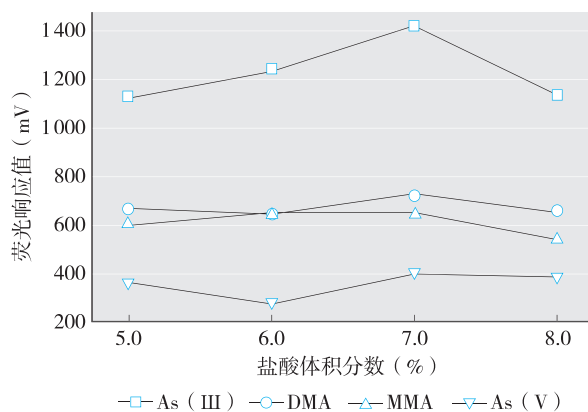


图3 不同体积分数盐酸对四种形态砷荧光响应值的影响

2.1.3 硼氢化钾质量分数的影响 配制质量分数分别为1.0%、1.5%、2.0%、2.5%的硼氢化钾溶液,采用上述标准溶液的最高质量分数进样,比较不同质量分数的硼氢化钾对各组分荧光响应值的影响,实验结果表明,当硼氢化钾质量分数为2.0%时,荧光响应值最高。

2.1.4 氢氧化钠质量分数的影响 配制质量分数分别为0.25%、0.50%、0.75%、1.00%的氢氧化钠溶液,采用上述标准溶液的最高质量分数进样,观察荧光响应值的变化,实验结果表明当氢氧化钠质量分数为0.50%时,荧光响应值最高。

2.2 测定范围与最低检出质量浓度

制备标准系列并测定其峰面积,5个质量浓度的标准溶液每个平行测定3次取平均值,得标准曲线方程式为: As(III), $\hat{y}=339.87x+270.16$, $R=0.9995$, 检出范围0.36~111.87 $\mu\text{g/L}$; MMA, $\hat{y}=175.99x+38.534$, $R=0.9999$, 检出范围0.69~83.16 $\mu\text{g/L}$; DMA, $\hat{y}=158.87x+78.891$, $R=0.9997$, 检出范围0.39~87.66 $\mu\text{g/L}$; As(V), $\hat{y}=94.483x+99.209$, $R=0.9991$, 检出范围2.34~116.64 $\mu\text{g/L}$ 。在仪器运行状态最佳时,以基线3倍噪声值在标准曲线查得结果计算,得到As(III)、MMA、DMA和As(V)的检出限分别为0.36、0.69、0.39和2.34 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法的回收率和精密度

分别取1.0、5.0和9.0 mL的混合标准溶液[As(III)为111.87 $\mu\text{g/L}$; As(V)为116.64 $\mu\text{g/L}$; MMA为83.16 $\mu\text{g/L}$; DMA为87.66 $\mu\text{g/L}$],依次加入9.0、5.0和1.0 mL超纯水,分别在第1、3、6天平行进样,每个质量浓度重复测定6次,结果显示样品加标回收率为95.7%~107.9%,相对标准偏差(RSD)为0.23%~9.31%(见表1)。

表1 方法回收率及精密度($n=6$)

测定物质	加标值($\mu\text{g/L}$)	平均回收率(%)	日内RSD(%)	日间RSD(%)
As(III)	11.19	102.9	0.88~2.25	0.23
	55.94	105.2	0.64~4.98	8.78
	100.68	95.7	1.29~4.49	3.18
MMA	8.32	101.9	1.08~5.18	0.92
	41.58	99.3	0.67~6.95	4.58
	74.84	103.4	0.34~6.12	6.10
DMA	8.77	103.1	0.57~7.73	7.13
	43.83	99.4	2.34~7.45	5.19
	78.89	105.7	1.61~1.99	2.03
As(V)	11.67	107.9	3.25~9.31	4.67
	58.32	103.1	0.95~2.52	2.30
	104.98	100.1	1.13~3.51	3.19

2.4 标准曲线色谱图

参照上述优化实验条件,四种形态砷标准溶液[As(Ⅲ)为111.87 μg/L; As(V)为116.64 μg/L; MMA为83.16 μg/L; DMA为87.66 μg/L]色谱图见图4。

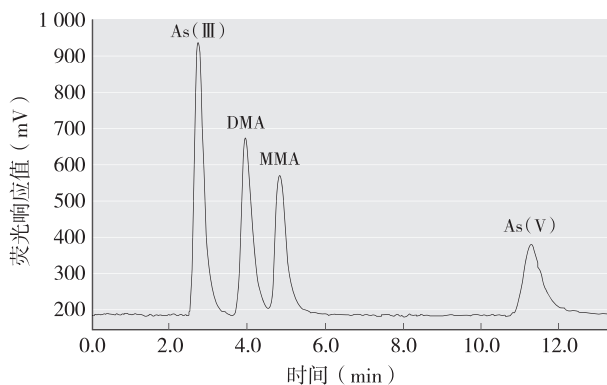


图4 四种形态砷混合标准溶液色谱图

2.5 实际应用

检测40份来自全国各地的生活饮用水样,包括30份自来水和10份井水,其中1份井水水样中检出As(V)(见图5),其余均未检出形态砷。在上述未检出形态砷的水样中随机选5份自来水、5份井水,共10份样品中分别加入上述混标溶液,每个水样测定3次,取平均值,测定的平均样品加标回收率为94.4%~107.8%,说明该方法准确可靠。

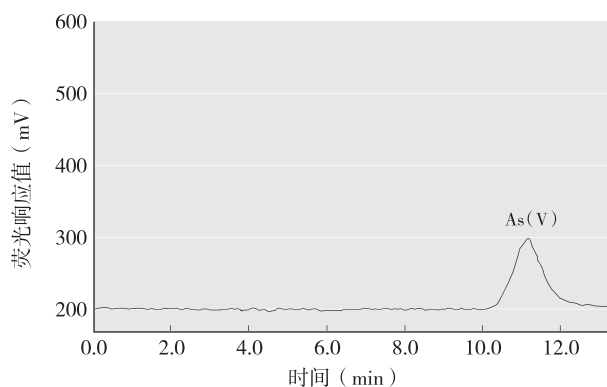


图5 井水样品的色谱图

3 讨论

本研究建立了高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术测定生活饮用水中四种形态砷的检测方法,通过对硼氢化钾质量分数、盐酸体积分数、氢氧化钠质量分数、缓冲液质量浓度和pH条件的研究,优化水中形态砷HPLC-HG-AFS联用测定方法,使得各种形态砷均得到较好的分离。该方

法样品前处理简单,生活饮用水无需消化,经孔径0.45 μm水系醋酸纤维素微孔滤膜直接过滤即可测定,灵敏度高、精密度好、结果准确可靠,适用于生活饮用水中不同形态砷的测定,可为有效进行生活饮用水水质风险评估提供技术支撑。

参考文献

- [1]金玥.砒霜中毒及其检验[J].微量元素与健康研究,2013,30(3): 61-62.
- [2]商博东,吴颖虹,张明月,等.水中砷及其化学形态分析方法的研究进展[J].环境与健康杂志,2012,29(6): 570-572.
- [3]Gibbon-Walsh K, Salaün P, van den Berg C M. Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry[J]. *Analyt Chim Acta*, 2010, 662(1): 1-8.
- [4]Bailey K A, Smith A H, Tokar E J, et al. Mechanisms underlying latent disease risk associated with early-life arsenic exposure: current research trends and scientific gaps[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2016, 124(2): 170.
- [5]Ohno K, Yanase T, Matsuo Y, et al. Arsenic intake via water and food by a population living in an arsenic-affected area of Bangladesh[J]. *Sci Total Environ*, 2007, 381(1/2/3): 68-76.
- [6]Terlecka E. Arsenic speciation analysis in water samples: a review of the hyphenated techniques[J]. *Environ Monit Assess*, 2005, 107(1/2/3): 259-284.
- [7]张金玲,钟耀广,孙晓红,等.砷及砷的形态检测方法的研究现状[J].食品工业科技,2012,33(23): 408-413.
- [8]Komorowicz I, Barańkiewicz D. Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry-Last decade review[J]. *Talanta*, 2011, 84(2): 247-261.
- [9]吴军,杨晓燕,姜平,等.不同价态无机砷染毒大鼠肝脏砷形态分析[J].中国公共卫生,2011,27(7): 893-895.
- [10]林琳,沈敏,马栋.生物样本中的砷形态分析研究进展[J].中国司法鉴定,2016,86(3): 72-78.
- [11]李昌平,李月娥,陈邵鹏,等.高效液相色谱-原子荧光光谱联用测定水中形态砷[J].环境监测管理与技术,2011,23(6): 61-64.
- [12]曹军,于伯华,沈山江,等.高效液相色谱-原子荧光光谱联用技术测定水产品产地底泥中4种砷的形态残留[J].检验检疫学刊,2013,23(5): 53-56.

(收稿日期:2016-09-18;录用日期:2016-11-16)

(英文编辑:汪源;编辑:陶黎纳;校对:洪琪)