

董会军, 董建芳, 王昕洲, 等. pH 值对 HPLC - ICP - MS 测定水体中不同形态砷化合物的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 510 - 517.

DONG Hui - jun, DONG Jian - fang, WANG Xin - zhou, et al. Effect of pH on Determination of Various Arsenic Species in Water by HPLC - ICP - MS[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(5): 510 - 517. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201808230096】

## pH 值对 HPLC - ICP - MS 测定水体中不同形态砷化合物的影响

董会军, 董建芳, 王昕洲\*, 李义, 赵峰

(河北省地质环境监测院, 河北省地质资源环境监测与保护重点实验室, 河北 石家庄 050021)

**摘要:** 在高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱(HPLC - ICP - MS)测定不同形态砷化合物的检测技术中, 流动相的 pH 值是一个关键影响因素。以往较多的研究仅关注了 pH 值对分离度的影响, 通过比较分离度的优劣选择一个适用的 pH 值。本文采用 HPLC - ICP - MS 技术测定不同形态的砷化合物, 以 30mmol/L 碳酸氢铵溶液作为流动相, 研究了当流动相 pH 值在 6.0 ~ 9.7 范围内变化时, 对砷形态化合物保留时间和峰强度产生的影响, 从砷化合物的分离度、灵敏度和分析成本三个方面确定合理的分析方案。结果表明: pH 值在 6.0 ~ 7.5 和 9.5 ~ 9.7 范围内, As(III)、As(V)、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)四种形态的砷化合物的色谱峰分离效果较好; pH 值在 8.0 ~ 9.0 范围时, 随着 pH 值的增加, As(III)和 DMA 出峰顺序发生了交换; pH 为弱酸性时, 砷化合物的灵敏度均较高; pH 为偏碱性时, 分析周期变短, 适用于快速分析。碱性条件下, 部分砷化合物与色谱柱结合能力更强, 被保留在色谱柱内, 使得色谱柱的寿命可能缩短。研究认为: 偏酸性的流动相条件, 适用于超低浓度(如  $\leq 10 \mu\text{g/L}$ ) 的样品分析; 偏碱性的流动相条件, 具有明显的时间成本和运行成本优势, 但要定期对色谱柱定期维护。

**关键词:** 水体; 砷形态; pH 值; 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法; 分离度; 灵敏度; 分析成本  
**要点:**

- (1) 关注了流动相的 pH 不同引起的保留时间和峰强度的变化。
- (2) 在较宽 pH 值范围条件下不同形态的砷化合物均能有效分离。
- (3) 发现了流动相 pH 的变化对砷形态化合物的灵敏度影响显著。

中图分类号: O657.71; O657.63; O613.63 文献标识码: A

砷元素的形态分析被广泛关注, 主要是由于其毒性很大程度上取决于其存在形态<sup>[1]</sup>。目前环境中已知的不同形态的砷化合物超过了 30 种, 尤其海产品中不同形态的砷化合物更为丰富<sup>[2-3]</sup>。最常见的几种砷形态为三价砷 [As(III)]、五价砷 [As(V)]、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA), 有些海产品中还含有砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC), 一般认为无机砷的毒性大于有机砷, 而砷甜菜碱和砷胆碱常被认为是无毒的<sup>[4-8]</sup>。对不同形态的砷化合物分别进行定量分析是讨论砷毒性的基

础。国内外常用的砷形态分析方法为高效液相色谱(HPLC)分离与电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)<sup>[9]</sup>定量检测技术联用, 分离方法主要包括离子对色谱和离子交换色谱。由于水体中常见的砷形态化合物在大多数条件下是以离子型化合物存在, 已报道的砷形态检测技术通常是利用离子交换机理进行分离, 流动相一般选择缓冲盐溶液<sup>[10-15]</sup>。As(III)、As(V)、一甲基砷和二甲基砷的离解常数(pKa)指示这四种形态的砷化合物为弱酸或中强酸<sup>[16]</sup>。流动相的 pH 值不仅影响着流动相缓冲盐

收稿日期: 2018 - 08 - 23; 修回日期: 2019 - 03 - 09; 接受日期: 2019 - 04 - 09

基金项目: 河北省地矿局地质科技发展项目(201610); 河北省“三三三人才工程”(A2017002031)

作者简介: 董会军, 工程师, 主要从事地下水检测工作。E-mail: donghuijun@hegeoenv.com。

通信作者: 王昕洲, 高级工程师, 主要从事地下水监测、地质灾害预警等工作。E-mail: jcywxz@hegeoenv.com。

的组分构成,也影响着不同形态砷化合物的离子形式,在液相分离过程中起着至关重要的作用。

目前关于砷形态分析的研究大多关注样品前处理技术或方法特性指标,部分文献中流动相的 pH 值参数是直接给出的,部分文献仅以分离效果为依据优化流动相的 pH,且采用的 pH 不相同甚至不相近。陈绍占等<sup>[17]</sup>分析大鼠血清中砷形态时以碳酸铵溶液为流动相,没有体现 pH 值的优化过程,直接采用 pH = 9.7;王林裴等<sup>[18]</sup>分析水产动物中 5 种砷形态含量时,考察了酸碱度在 6.57 ~ 8.57 范围内的三个 pH 值,选择了 pH = 8.0 的磷酸二氢铵作为流动相;Slejkovec 等<sup>[19]</sup>采用 pH = 6.1 的磷酸二氢铵溶液进行不同形态砷化合物的分离,在加入甲醇的条件下采用 pH = 5.0 的流动相;Komorowicz 等<sup>[13]</sup>采用 pH = 9.1 条件分离 AsB、二甲基砷、As(Ⅲ)、一甲基砷和 As(V),结果显示 pH = 8.6 的 20mmol/L 碳酸铵能够更好地分离 AsB 和 As(Ⅲ)。

实际上,流动相的 pH 会影响到分离周期、灵敏度及色谱柱寿命等诸多方面。本文以常见的具有毒性的四种砷形态化合物(三价砷、五价砷、一甲基砷、二甲基砷)为研究对象,采用 HPLC - ICP - MS 联用技术进行测定,从砷化合物的分离度、灵敏度和分析成本三个方面,研究了 pH 值在 6.0 ~ 9.7 范围内的流动相对 HPLC - ICP - MS 联用技术测定不同形态砷化合物的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

NexION 300Q 电感耦合等离子体质谱仪(ICP - MS,美国 PerkinElmer 公司)。Agilent 1200 高效液相色谱仪(HPLC,美国 Agilent 公司),配自动进样器。色谱柱与 ICP - MS 雾化器使用 PEEK 管(长度 5cm,内径 0.007 英寸)连接。HPLC 的自动进样器与 ICP - MS 使用触发线进行信号连接。

### 1.2 标准物质和主要试剂

亚砷酸根标准溶液(GBW08666)、砷酸根标准溶液(GBW08667)、一甲基砷标准溶液(GBW08668)、二甲基砷标准溶液(GBW08669);均购自中国计量科学研究院。

亚砷酸根、砷酸根、一甲基砷和二甲基砷溶液:分别取以上标准溶液配制成 1mg/L(以砷计)的混合中间使用液,标准溶液系列分别取定量的中间使用液现用现配,用流动相定容,浓度为 1.0 ~ 200 $\mu$ g/L。

碳酸氢铵(优级纯)、磷酸氢铵(优级纯)、氨水(分析纯):均购自国药集团北京化学试剂有限公司。

### 1.3 实验方法

本研究采集洁净的地下水,用 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后,除去悬浮颗粒物后直接上机进行测定后,未检测出砷元素,作为实验用水。实验用水用于空白对照及加标样品的条件实验。

以<sup>89</sup>Y 作为内标元素,对仪器信号的波动进行校准。所有样品分析条件的实验设置 6 组平行,每个条件下进行单一标准品的定性分析,确定出峰顺序。

HPLC 条件:色谱柱为 IonPac AS19, 5 $\mu$ m, 4.6mm  $\times$  250mm;流动相初始为 30mmol/L 碳酸氢铵溶液,等度洗脱;流速为 1.0mL/min;进样体积为 25 $\mu$ L。

ICP - MS 条件:等离子体射频功率为 1050W;等离子体气流量为 16L/min;辅助气(雾化气)流量为 0.9L/min;采样深度为 -0.5mm;辅助气(冷却气)流量为 1.2L/min。样品由色谱柱直接导入雾化器,不经过 ICP - MS 进样系统的蠕动泵。

数据采集:每次样品分析前均进行仪器调谐,氧化物产率和双电荷产率均小于 3%。砷元素采用<sup>75</sup>As,积分模式为峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相的选择

文献[20 - 23]中一般选用缓冲盐作为流动相来完成不同砷形态化合物的分离,最常用的是磷酸盐和碳酸盐。磷与砷同属第 V 主族,磷酸盐对砷形态的化合物有很好的洗脱作用。但是本研究尝试以 8mmol/L 磷酸二氢铵溶液作为流动相等度洗脱,得到的砷化合物的分离效果见图 1,先出峰的 As(Ⅲ)和二甲基砷无法实现基线分离。碳酸氢盐作为流动相时,不同形态砷化合物的分离效果较好,但是 As(V)的保留时间较长。倪张林等<sup>[22]</sup>采用先碳酸氢盐后磷酸氢盐的梯度洗脱。在联机测试过程中,流动相最终会进入 ICP - MS 仪器中,磷酸属于难挥发性酸,对 ICP - MS 的采样锥有一定的损害,而碳酸盐可以在高温下分解挥发,不会积累在采样锥表面。因此,本研究采用碳酸氢铵溶液作为流动相进行 pH 值影响的研究。

本研究就五种不同浓度(10、20、30、40、50mmol/L)的碳酸氢铵流动相进行了考察,由四种

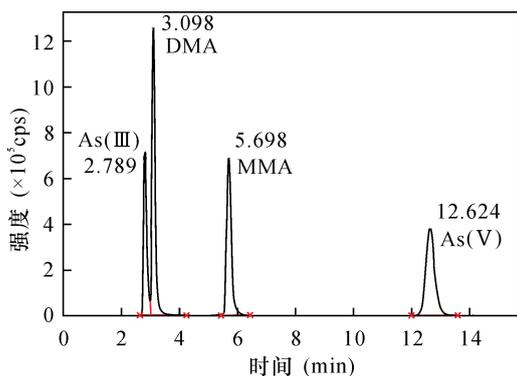


图1 以磷酸盐作流动相时四种砷形态化合物的分离效果  
Fig. 1 Chromatograms of arsenic species on the eluents of phosphate

形态砷化合物的出峰时间(表1)表明,流动相浓度越高出峰越快。另外,随着流动相浓度升高,峰形改善,尤其是As(V)的峰形变化明显,这与韩梅等<sup>[24]</sup>的研究结果一致。在能够实现基线分离的前提下,出峰总时间越短越好。当浓度 $\geq 30\text{mmol/L}$ 时,最后出峰的化合物As(V)的出峰时间随浓度增大变化不再明显。而当溶液离子浓度较大时,ICP-MS存在同量异位素重叠和多原子离子等质谱干扰,还可能产生较强的基体效应<sup>[25-26]</sup>,应尽量选择低浓度流动相溶液,本文选择了 $30\text{mmol/L}$ 作为流动相碳酸氢铵的浓度。

表1 流动相不同浓度下砷化合物的出峰时间  
Table 1 Retention time of four arsenic compounds on different eluents concentration

流动相浓度 (mmol/L)	出峰时间(min)			
	As(III)	As(V)	一甲基砷	二甲基砷
10	3.980	18.071	11.335	3.089
20	3.532	9.866	6.970	2.849
30	3.287	6.676	5.162	2.722
40	3.084	5.620	4.535	2.671
50	3.025	5.247	4.231	2.667

## 2.2 流动相 pH 值的影响

研究的四种形态的砷化合物As(III)、As(V)、一甲基砷和二甲基砷的结构式分别为 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ 。 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$ 仅能发生一级电离,离解常数分别为9.2和6.2; $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ 能够发生二级电离,一级和二级离解常数为3.6和8.2; $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 能够发生三级电离,离解常数分别为2.3、6.8和11.6。

结合不同形态砷化合物的离解常数及文献

[16-18]中所使用的pH值条件(6.0、8.0、9.7),设计了五种pH值(6.0、7.0、8.0、9.2、9.7)的流动相来分离不同形态的砷化合物。流动相初始溶液为 $30\text{mmol/L}$ 碳酸氢铵溶液,四种砷形态化合物的浓度为 $200\mu\text{g/L}$ ,按照实验设计调节流动相的pH值,更换流动相时至少平衡1h再进行联机测试实验,分别记录不同pH值条件下四种形态砷化合物的保留时间和峰强度。

### 2.2.1 pH 值对保留时间的影响

以pH值为横坐标,以四种砷形态化合物的保留时间为纵坐标作图,如图2所示,pH为6.0~7.5和pH>9.5时四种砷形态化合物的保留时间相差较大,色谱峰之间的距离比较大,可以实现分离。在5种pH值(6.0、7.0、8.0、9.2、9.7)的流动相条件下,采用单一形态的砷化合物标准溶液进样分析,根据各种化合物的保留时间判断:随着pH值的升高,且As(III)和二甲基砷的出峰顺序发生了交换。

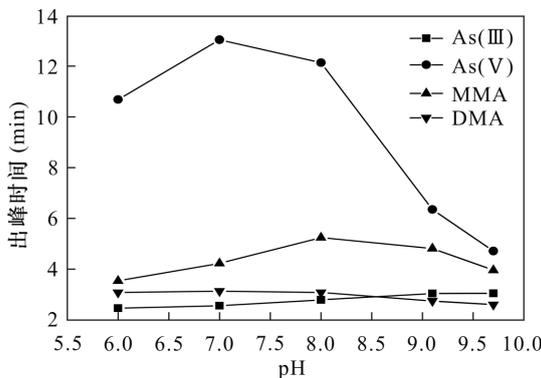


图2 不同pH值条件下四种砷形态化合物的保留时间  
Fig. 2 Retention time of four arsenic compounds in different pH conditions

随着流动相pH值的增大,首先是流动相的成分构成发生了变化,一价的碳酸氢根减少,二价的碳酸根形式增多,流动相的洗脱能力随之增强。

pH=6.0和pH=9.7作为偏酸性和偏碱性的代表,四种化合物的分离程度较好,实现了基线分离(图3)。pH值为6.0时,As(III)没有发生电离,以不带电荷的 $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 形式存在,在色谱柱上无保留,在死时间内流出;二甲基砷的一级电离不完全,分子态和带一个电荷的离子各占一部分,带一个电荷的 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ 在柱子上有一定保留;一甲基砷的一级电离完全,带一个电荷在色谱柱上的保留比二甲基砷强;As(V)的一级电离完全,并发生部分二级电离,在色谱柱上的保留最强。因此,四种形态砷化

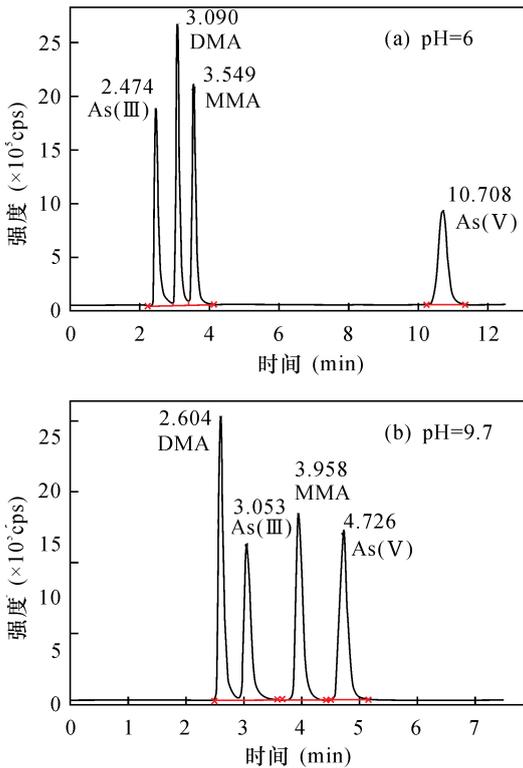


图3 (a) pH = 6.0 和 (b) pH = 9.7 时四种形态砷的分离色谱图

Fig. 3 Chromatograms of four arsenic compounds at (a) pH = 6.0 and (b) pH = 9.7

合物以 As(III)、二甲基砷、一甲基砷、As(V) 的次序流出色谱柱,这与贾娜等<sup>[27]</sup>的研究结果一致。

当流动相的 pH 值为 9.7 时,四种形态砷化合物的电离程度均增加。以二甲基砷、As(III)、一甲基砷、As(V) 的次序流出色谱柱,与文献中在碱性条件下砷化合物的出峰顺序<sup>[17,28]</sup>一致。As(III) 和二甲基砷均发生一级电离,从两者结构来看,羟基中氧电负性强于碳原子,其吸电子效应强于甲基,导致  $H_2AsO_3^-$  电负性比  $(CH_3)_2AsO_2^-$  强,  $H_2AsO_3^-$  与色谱柱的结合能力强于  $(CH_3)_2AsO_2^-$ 。因此,二甲基砷比 As(III) 先流出。一甲基砷在 pH = 9.7 时已经发生了二级电离,与色谱柱的结合力高强于 As(III) 和二甲基砷,As(V) 则发生了二级电离和少部分三级电离,与色谱柱的结合力更强。砷形态化合物的洗脱顺序与其表征电荷值相一致<sup>[29]</sup>。

对比图 3a 和 b 色谱图可知,pH = 6.0 时最后一个峰 As(V) 保留时间为 10.708min,pH = 9.7 时最后一个峰 As(V) 保留时间为 4.726min,在不影响分离度的前提下,保留时间越短,时间成本和 HPLC 和 ICP - MS 分析成本越低,尤其是 ICP - MS 氩气的

消耗成本(50 元/小时)直接与采集时间有关。

### 2.2.2 pH 值对峰强度的影响

以 pH 值为横坐标,以四种砷形态化合物的峰强度为纵坐标作图,对不同 pH 值条件下四种砷形态化合物的灵敏度进行了比较,结果如图 4 所示。首先需要说明,在相同的 pH 值和砷浓度的情况下,二甲基砷的信号强度最高,其次是 As(V) 和一甲基砷,As(III) 的信号强度最低。直接采用 ICP - MS (不联机) 分别测定砷含量相同的四种不同形态的砷化合物,证实信号强度差异与液相色谱联机无关,与 ICP - MS 的硬件及等离子体条件有关,可能是因为不同砷形态化合物的雾化效率、传输效率与离子化效率存在差异。Raimund<sup>[30]</sup> 采用 HPLC - ICP - MS 测定鱼肉组织中的砷甜菜碱,也发现了由 ICP - MS 引起的砷甜菜碱与 As(III) 信号响应的差异。

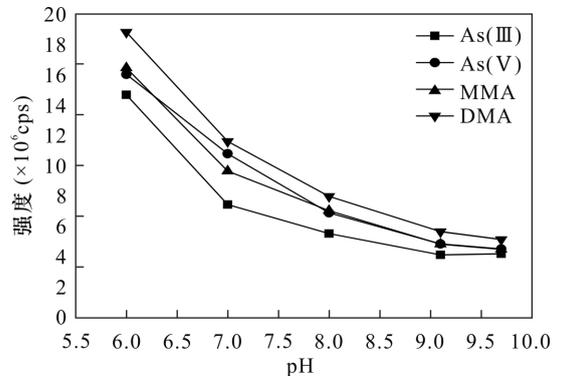


图4 不同 pH 值条件下四种砷形态化合物的信号强度比较  
Fig. 4 Comparison of signal strength for four arsenic compounds under different pH

由图 4 可知,pH 值在 6.0 ~ 9.7 范围内,随着 pH 的增大,四种形态的砷化合物信号强度降低超过 70%,且在实验结束时使用弱酸性流动相冲洗色谱柱时砷背景信号较高,说明用碱性的流动相进行实验后色谱柱上有砷化物的保留。pH 的增大引起了四种形态砷化合物电离程度的增加,甚至发生了三级电离,色谱柱对砷化物的强保留使得部分砷化合物无法洗脱下来。邹昊辰<sup>[31]</sup> 在研究砷吸附的过程中发现,pH 值对砷化物的静电力有明显的影响。

在使用偏碱性的流动相进行实验后,下次样品分析时容易出现干扰峰,且背景信号过高,长期使用会造成色谱柱分离效果变差。实验结束时,可使用强洗脱效果的流动相(如磷酸盐溶液)进行色谱柱冲洗,以免色谱柱失效,再进一针空白,来观察色谱柱的残留情况<sup>[32]</sup>。

### 3 结论

本文从分离度、灵敏度及运行成本三个方面阐述了流动相 pH 值影响 HPLC - ICP - MS 测定不同形态砷化合物的规律。若对超痕量的砷形态化合物进行检测时,选择 pH = 6.0 的流动相,具有较高的灵敏度;若进行快速分析,偏碱性的流动相条件下,各砷形态的化合物出峰较快,分析周期较短,具有明显的时间成本和运行成本优势。偏碱性的流动相使得部分砷化合物保留在色谱柱中,可能造成色谱柱寿命减短。该规律对 HPLC - ICP - MS 形态分析测定过程中提高灵敏度、降低分析成本、消除干扰等具有指导意义。同时该研究成果也能应用于 HPLC - ICP - MS 联机测试方法的开发和优化。

### 4 参考文献

- [1] Hirata S, Toshimitsu H. Determination of arsenic species and arsenosugars in marine samples by HPLC - ICP - MS [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2007, 21: 447 - 454.
- [2] Mcsheehy S, Szpunar J, Morabito R, et al. The speciation of arsenic in biological tissues and the certification of reference materials for quality control [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(4): 191.
- [3] Francesconi K A, Kuehnelt D. Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000—2003 [J]. Analyst, 2004, 129: 373 - 395.
- [4] 张静, 刘晓端, 江林. 土壤中不同形态砷的分析方法 [J]. 岩矿测试, 2008, 37(3): 179 - 183.  
Zhang J, Liu X D, Jiang L. Speciation analysis of arsenic in soil [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 37(3): 179 - 183.
- [5] 袁建, 王亚平, 许春雪, 等. 地下水中砷形态标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 331 - 337.  
Yuan J, Wang Y P, Xu C X, et al. The development of arsenic speciation reference material in ground water [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 331 - 337.
- [6] 严秀平, 倪哲明. 联用技术应用于元素形态分析的新进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5): 945 - 954.  
Yan X P, Ni Z M. New advances in application of combined technology to element species analysis [J]. Spectroscopy and Spectroscopic Analysis, 2003, 23(5): 945 - 954.
- [7] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. Chemical Reviews, 1989, 89(1): 713 - 764.
- [8] 何红蓼, 倪哲明, 李冰, 等. 环境样品中痕量元素的化

学形态分析 II: 砷汞镉锡铅硒铬的形态分析 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 118 - 128.

He H L, Ni Z M, Li B, et al. Trace elemental speciation in environmental samples II: Speciation of As, Hg, Cd, Sn, Pb, Se and Cr [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 118 - 128.

- [9] Chen S, Zhu S, Lu D. Dispersive micro - solid phase extraction coupled with dispersive liquid - liquid microextraction for speciation of antimony in environmental water samples by electrothermal vaporization ICP - MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2018, 39(2): 55 - 61.
- [10] Soleo L, Lovreglio P, Lacvicoli S, et al. Significance of urinary arsenic speciation in assessment of seafood ingestion as the main source of organic and inorganic arsenic in a population resident near a coastal area [J]. Chemosphere, 2008, 73: 291 - 299.
- [11] Karthikeyan S, Hirata S. Ion chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry determination of arsenic species in marine samples [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2004, 18: 323 - 330.
- [12] 杨正标, 陆喜红, 任兰, 等. HPLC - ICP - MS 法测定地表水体中砷的形态 [J]. 化学分析计量, 2015, 24(1): 37 - 39.  
Yang Z B, Lu X H, Ren L, et al. Determination of arsenic species in water by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Mererage, 2015, 24(1): 37 - 39.
- [13] Komorowicz I, Sajnog A, Baralkiewicz D. Total arsenic and arsenic species determination in freshwater fish by ICP - DRC - MS and HPLC/ICP - DRC - MS techniques [J]. Molecules, 2019, 24(3): 607 - 625.
- [14] Son S H, Lee W B, Kim D H, et al. An alternative analytical method for determining arsenic species in rice by using ion chromatography and inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2019, 270(1): 353 - 358.
- [15] 刘崴, 胡俊栋, 杨红霞, 等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定禽类生物样品中 7 种砷形态 [J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(3): 299 - 304.  
Liu W, Hu J D, Yang H X, et al. Determination of seven arsenic species in poultry biological sample by HPLC - ICP - MS [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(3): 299 - 304.
- [16] 白云飞. 土壤底泥中砷形态提取与水样中砷形态保存实验研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2007.  
Bai Y F. An Experimental Research on Preservation of

- Arsenic Species in Water Samples and Extraction of the Speciation from Soils and Sediments [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2007.
- [17] 陈绍占,刘丽萍,杜宏举,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法分析经牛黄解毒片暴露后大鼠血清中砷形态[J]. 质谱学报, 2017, 38(2): 177 - 186.  
Chen S Z, Liu L P, Du H J, et al. Arsenic species in rat serum after oral administration of Niuhuang Jiedu tablet by HPLC - ICP - MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(2): 177 - 186.
- [18] 王林裴,郑亚哲,彭新然. HPLC - ICP - MS 法测定水产动物及其制品中 5 种砷形态的含量[J]. 食品与机械, 2017, 33(11): 61 - 66.  
Wang L P, Zheng Y Z, Peng X R. Determination of five arsenic species in aquatic animals and their products by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food and Machinery, 2017, 33(11): 61 - 66.
- [19] Slejkovec Z, Falnoga I, Goessler W, et al. Analytical artefacts in the speciation of arsenic in clinical samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 607: 83 - 91.
- [20] 侯艳霞,刘丽萍,潘浩,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱分析大米中砷形态化合物[J]. 分析试验室, 2013, 32(10): 103 - 107.  
Hou Y X, Liu L P, Pan H, et al. Determination of arsenic species in rice by HPLC - ICP - MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(10): 103 - 107.
- [21] 方军,舒永红,滕久委,等. HPLC - ICP - MS 测定中药中砷的形态[J]. 分析试验室, 2007, 26(9): 34 - 37.  
Fang J, Shu Y H, Teng J W, et al. Determination of arsenic speciation in traditional Chinese medicine using HPLC - ICP - MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(9): 34 - 37.
- [22] 倪张林,汤富彬,屈明华,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用技术测定花茶中砷形态[J]. 分析科学学报, 2013, 29(4): 506 - 510.  
Ni Z L, Tang F B, Qu M H, et al. Determination of arsenic species in scented tea by HPLC - ICP - MS [J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(4): 506 - 510.
- [23] 黄红霞. 离子色谱分离 - 电感耦合等离子体质谱联用法测定肉类食品中无机砷[J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(10): 1122 - 1124.  
Huang H X. ICP - MS determination of inorganic arsenic in meat food with IC separation [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2010, 46(10): 1122 - 1124.
- [24] 韩梅,赵国兴,李淑珍,等. 毛细管电泳 - 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中不同形态的砷[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1780 - 1781.  
Han M, Zhao G X, Li S Z, et al. Speciation analysis of arsenic in groundwater by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(11): 1780 - 1781.
- [25] 杨林,于珊. 碰撞反应电感耦合等离子体质谱法直接测定卤水中的溴碘[J]. 岩矿测试, 2013, 32(3): 502 - 505.  
Yang L, Yu S. Direct measurement of Br and I in brines by collision response - inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(3): 502 - 505.
- [26] 姜贞贞,刘高令,王祝,等. 电感耦合等离子体质谱法测定高海拔地区地热水中的微量元素[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5): 475 - 480.  
Jiang Z Z, Liu G L, Wang Z, et al. Determination of trace elements in thermomineral waters of a high altitude area by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 475 - 480.
- [27] 贾娜,韩梅,李科,等. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定地下水中 4 种形态砷的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(3): 292 - 295.  
Jia N, Han M, Li K, et al. IC - ICP - MS determination of 4 arsenic species in groundwater [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(3): 292 - 295.
- [28] 吴思霖,王欣美,于建,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用测定肌肉及鸡肝中 10 种砷形态化合物[J]. 分析测试学报, 2018, 37(4): 482 - 486.  
Wu S L, Wang X M, Yu J, et al. Determination of ten arsenic species compounds in chicken and chicken liver by HPLC - ICP - MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(4): 482 - 486.
- [29] Wangkarn S, Spiros A. High - speed separation of arsenic compounds using narrow - bore high - performance liquid chromatography on - line with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(6): 627 - 633.
- [30] Raimund W. HPLC - ICP - MS 快速、准确测定鱼肉组织中的砷甜菜碱(AsB) [J]. 中国环境监测, 2004, 20(6): 67 - 72.  
Raimund W. Rapid and accurate determination of arsenic betaine (AsB) in fish tissue by HPLC - ICP - MS [J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(6): 67 - 72.
- [31] 邹昊辰. 硅藻土负载铁氧化物对砷吸附的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

Zou H C. Study on Adsorption of Arsenic by Diatomite Coated Iron Oxide[D]. Changchun:Jilin University,2013.

[32] 张秀尧,蔡欣欣,张晓艺,等. 离子色谱-三重四极杆质谱联用法测定奶粉中氟乙酸钠[J]. 质谱学报, 2019,40(1):90-96.

Zhang X Y, Cai X X, Zhang X Y, et al. Determination of sodium monofluoroacetate in dairy powders by ion chromatography - triple quadrupole mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019,40(1):90-96.

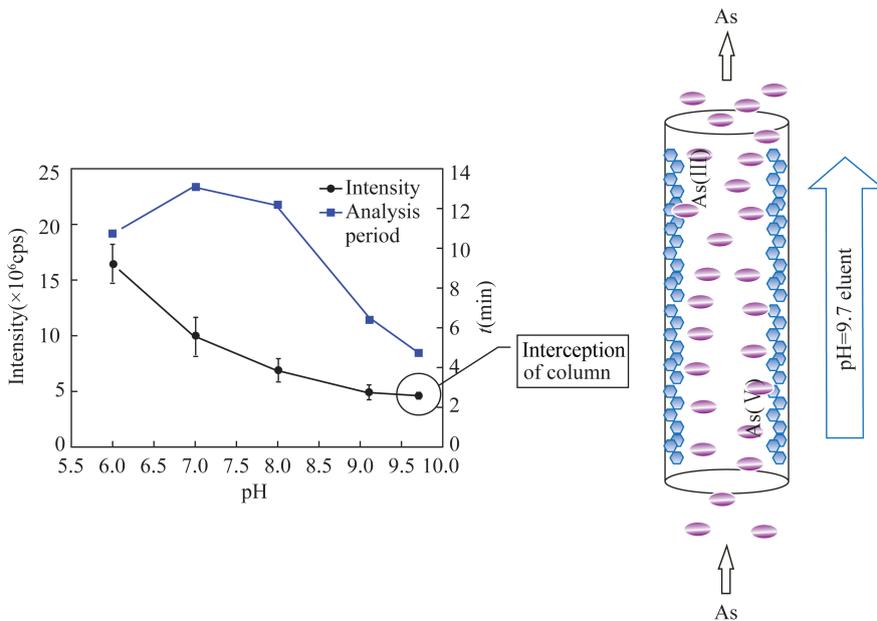
## Effect of pH on Determination of Various Arsenic Species in Water by HPLC - ICP - MS

DONG Hui-jun, DONG Jian-fang, WANG Xin-zhou\*, LI Yi, ZHAO Feng

(Hebei Key Laboratory of Geological Resources and Environment Monitoring and Protection, Hebei Geological Environment Monitoring Institute, Shijiazhuang 050021, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The changes of retention time and peak strength caused by different pH of flow eluent were studied.
- (2) Different arsenic species could be effectively separated within a wide pH range.
- (3) The pH of the eluent had significant effect on the sensitivity of arsenic species.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Previous studies have focused on the effect of pH on separability, choosing an optimal pH by comparing the degree of separation in the determination of different arsenic species by high - performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry (HPLC - ICP - MS).

**OBJECTIVES:** To determine an effective analysis program by comparing the separation, sensitivity and analysis cost at different pH.

**METHODS:** Different species of arsenic compounds were determined by HPLC - ICP - MS, using 30mmol/L ammonium bicarbonate solution as the eluent. The retention time and peak strength of arsenic compounds were monitored when the pH of the eluent changed between 6.0 and 9.7.

**RESULTS:** In the pH ranges of 6.0 - 7.5 and 9.5 - 9.7, the chromatographic peaks of the arsenic compounds were well separated. When the pH value was 8.0 - 9.0, the peak order of As(Ⅲ) and DMA was exchanged as the pH value increased. When the pH was weakly acidic, the sensitivity of arsenic compounds was higher. When pH was alkaline, the analysis period became shorter and suitable for rapid analysis. About 70% of arsenic compounds in the alkaline eluent combined more strongly to the column and were retained in the column, shortening the life of the column. Acidic eluent was suitable for sample analysis at ultra - low concentrations (e. g.  $\leq 10\mu\text{g/L}$ ).

**CONCLUSIONS:** The effect of pH of eluent plays a crucial role in the determination of arsenic species by affecting the binding ability of arsenic compounds to chromatographic column. The acidic eluent has a great advantage in sensitivity. The alkaline eluent has obvious advantages of time and operation cost, but it is necessary to pay attention to the maintenance of the chromatographic column.

**KEY WORDS:** water; arsenic species; pH; high - performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry; separation; sensitivity; analysis cost