

# 食品中多元素测定及砷形态分析

李华敏

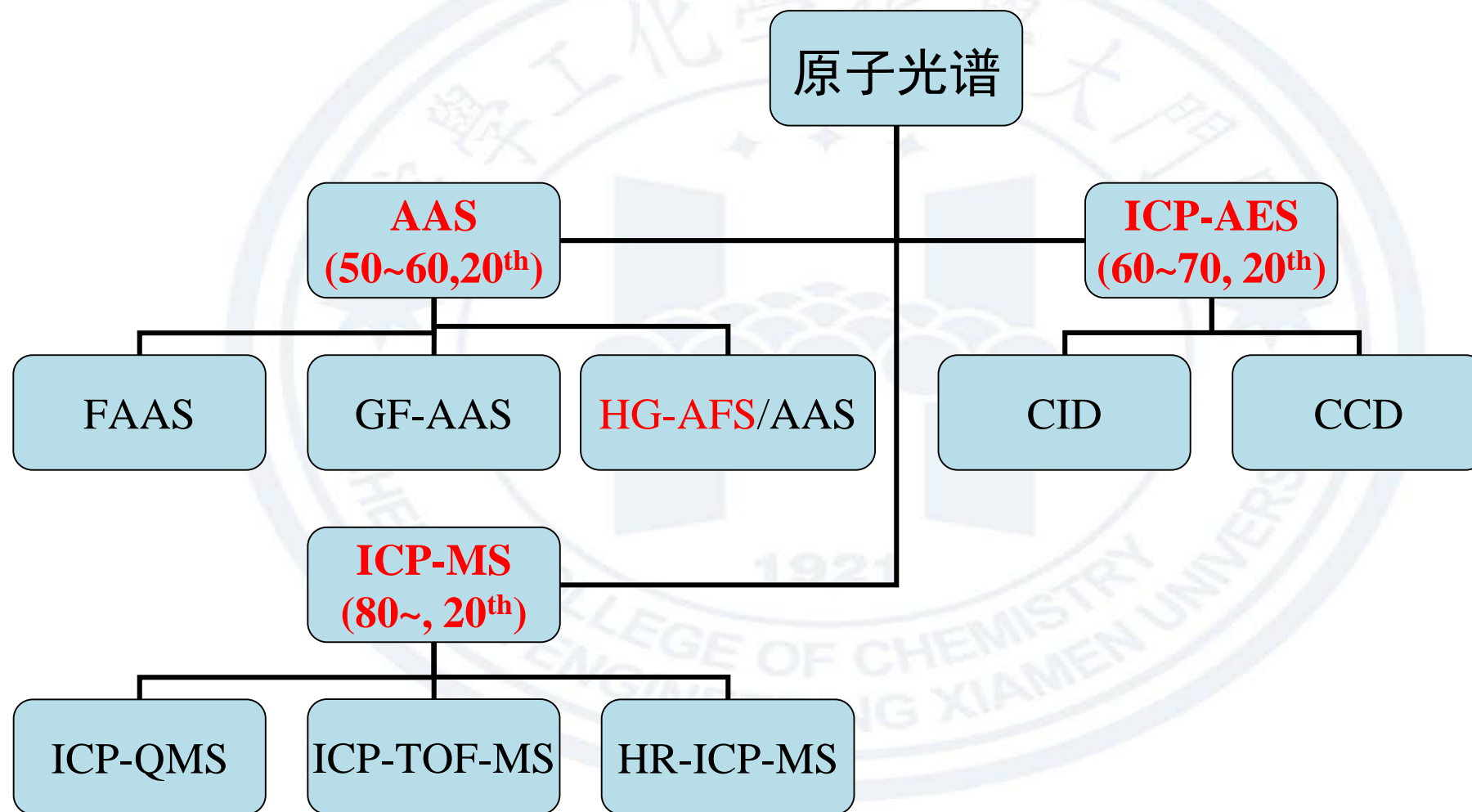
化学实验中心仪分析实验室

# 实验目的

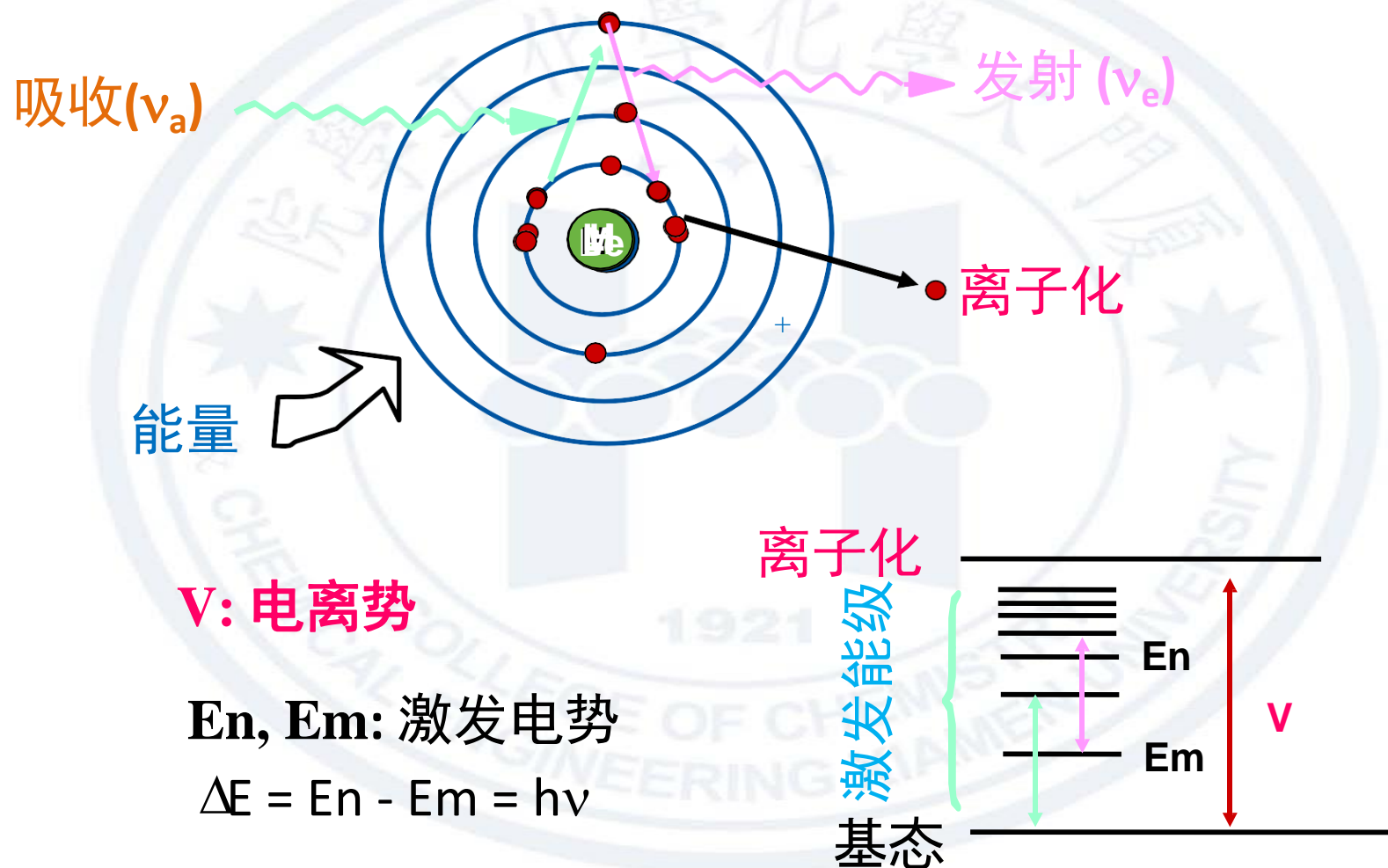
- ◆ 掌握电感耦合等离子体原子发射光谱仪的构造、原理及基本操作
- ◆ 阐述电感耦合等离子体质谱的基本原理
- ◆ 建立完整的元素定量方法，测定食品中的金属含量
- ◆ 掌握液相色谱-氢化物发生原子荧光法联用检测砷形态的分析方法
- ◆ 了解样品前处理方法

# 实验原理

原子光谱分析是分析化学的重要分支学科，物质无机组分分析最有效的方法之一。



# 实验原理



# 实验原理

- ◆ **等离子体**：指电离度超过0.1%被电离了的气体，这种气体不仅含有中性原子和分子，而且含有大量的电子和离子，且电子和正离子的浓度处于平衡状态，从整体来看是处于中性的。
- ◆ **电感耦合等离子体**（Inductively Coupled Plasma, ICP）是一种由高频电磁场激发、以惰性气体（通常为氩气）为工作介质形成的高温电离气体，焰矩温度高达 6000-10000K。



# 实验原理

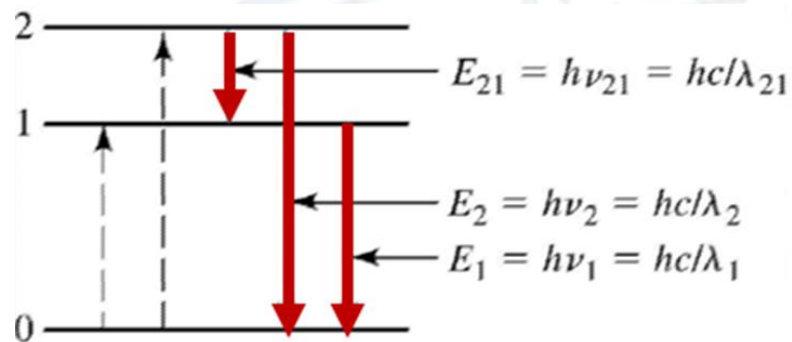
- ◆ 电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-OES）是以**电感耦合等离子体**为激发光源的一类光谱分析方法，能够方便、快速、准确地分析多种**金属元素**和**非金属元素**。





# 实验原理

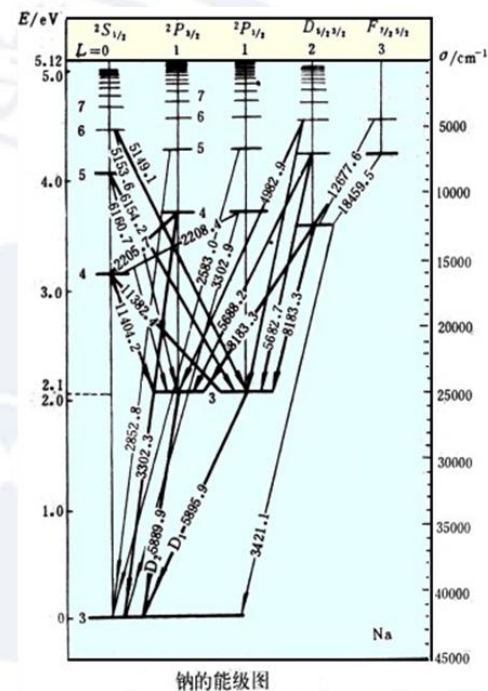
## 原子发射光谱的产生



可用两个光谱项符号表示这种跃迁或跃迁谱线

Na 589.593nm  
( $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ )

Na 588.996 nm  
( $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ )



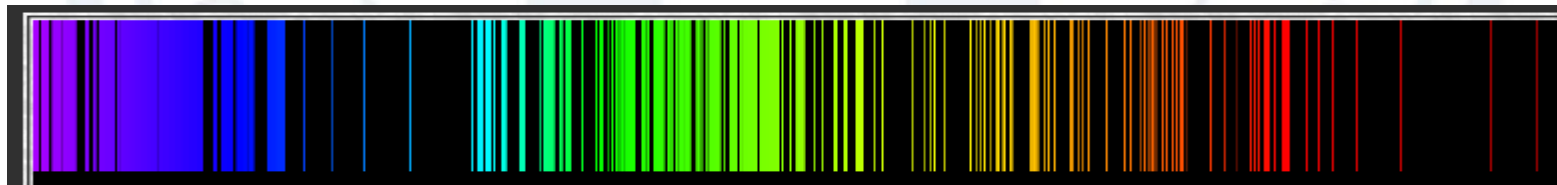
1. 激发电位
2. 共振线、第一共振线
3. 最灵敏线、最后线、分析线

4. 原子线(I):  $M^* \rightarrow M(I)$ ;  
离子线(II,III):  $M^{*+} \rightarrow M^+(II)$   
 $M^{*2+} \rightarrow M^{2+}(III)$

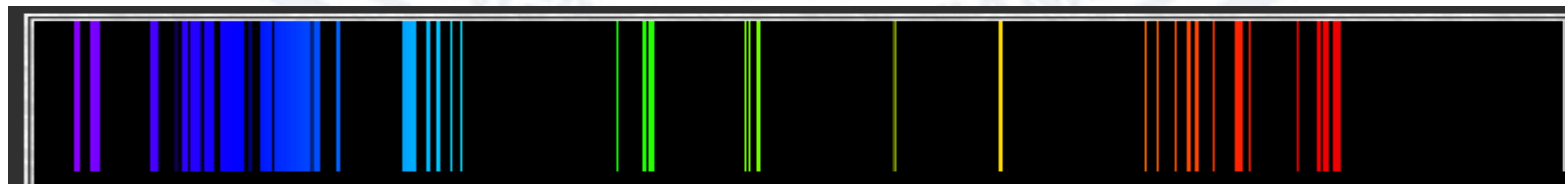
# 实验原理

- ◆ 每种元素都有其特征的原子结构，其核外电子在不同能级间跃迁的能量是一定的，因此可以发射出具有特征波长的谱线。
- ◆ 一般利用2~3根原子线、离子线的第一共振线、最灵敏线、最后线、分析线进行定性分析。
- ◆ 在一定浓度范围内，其特征谱线的强度与元素的浓度成正比，就可以定量分析。

Fe



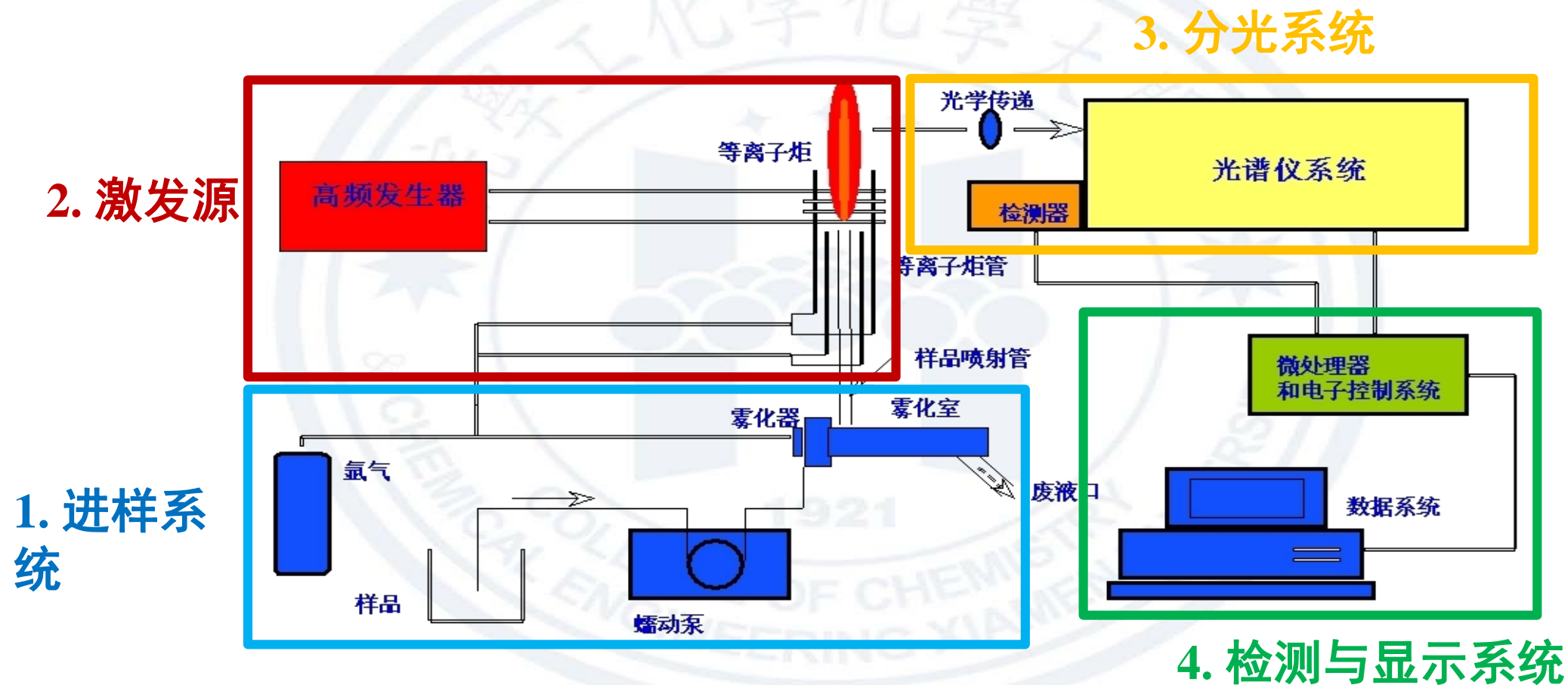
Na





# 实验原理

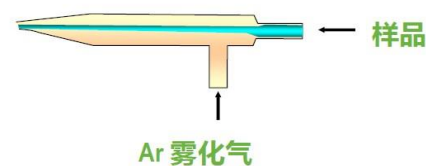
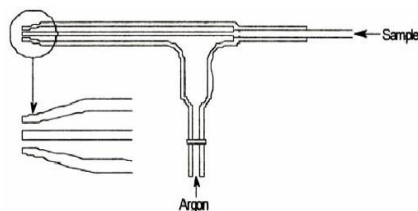
## ICP-OES仪器组成



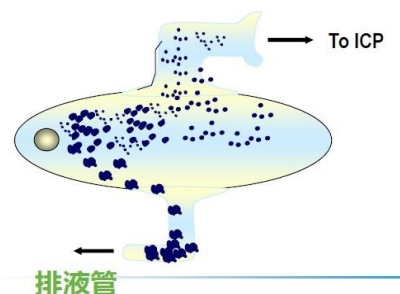
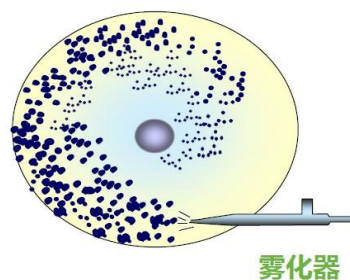
# 实验原理

## 进样系统

同心雾化器



旋流雾室



- ◆ **雾化器**：样品以一定的流速通过蠕动泵泵入雾化器，通过气流1L/min的风力运动将液体破碎成微小的液滴，形成**气溶胶**。
- ◆ **雾室**：由于等离子体中大的雾滴电离效率非常低，通过雾室对雾滴进行选择，选择小颗粒（ $<4\mu\text{m}$ ）的雾滴进入ICP。

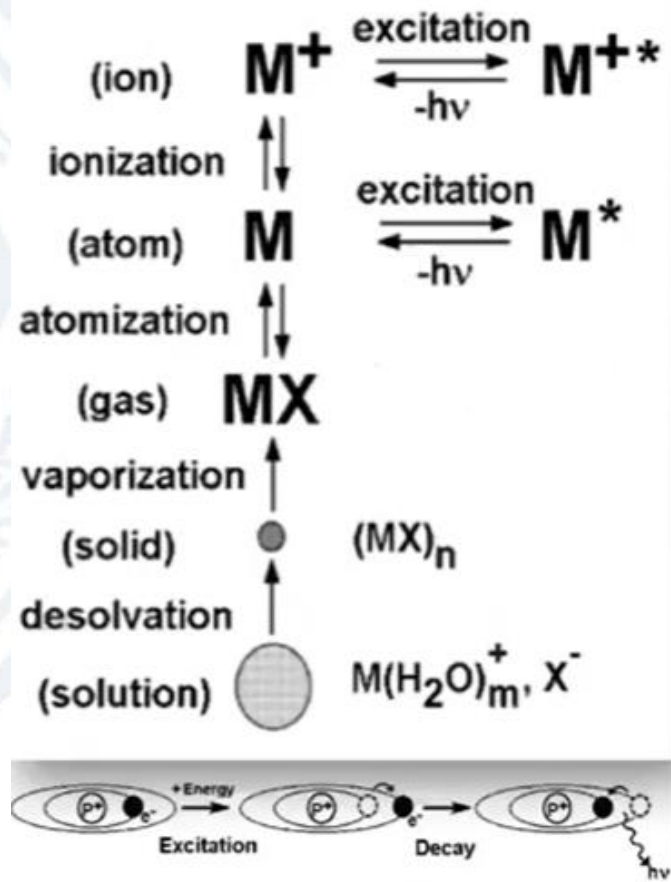
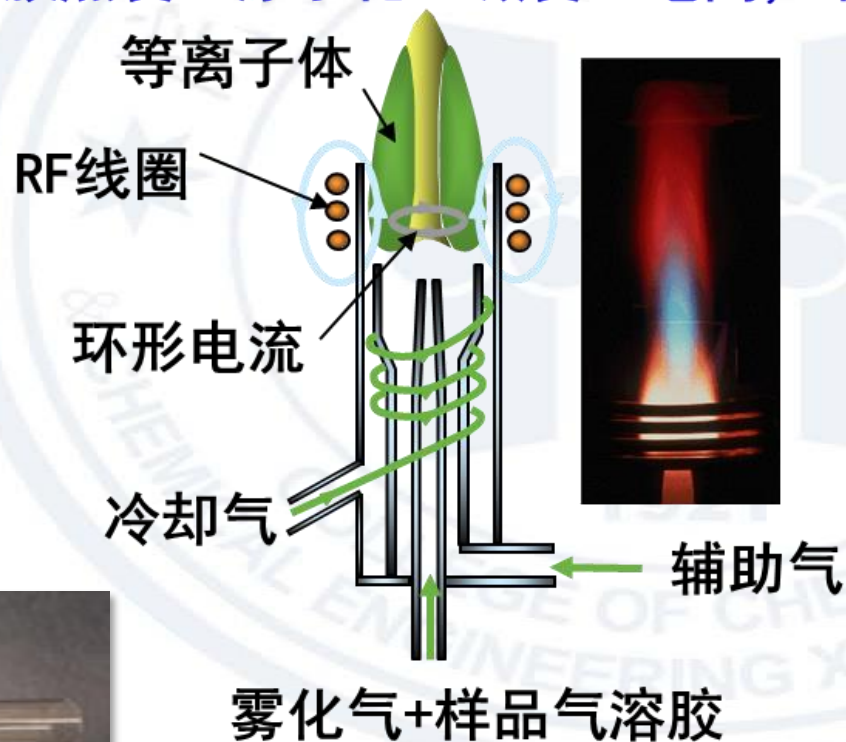
只有1-5%的样品进入到系统

# 实验原理

炬管：形成等离子体离子源（ICP）：气溶胶→离子

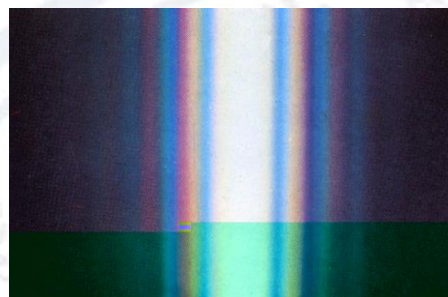
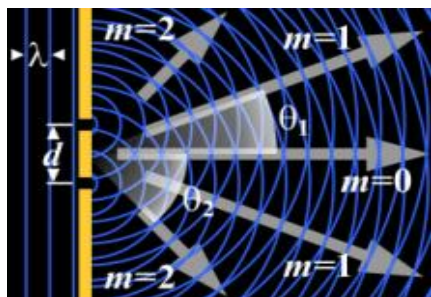
## ICP等离子体

使试样气溶胶蒸发、原子化、激发、电离，最终产生光辐射

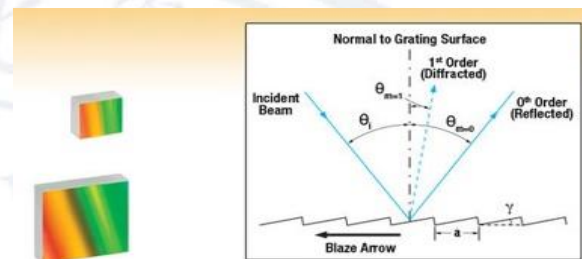


# 实验原理

## 光栅

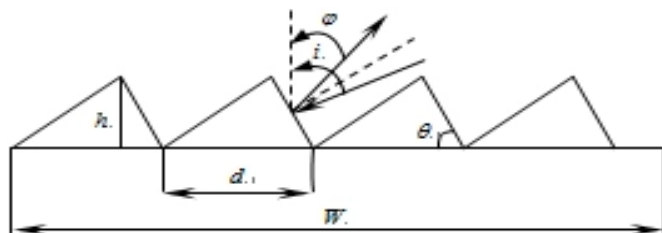


透射光栅



平面反射光栅

$$d(\sin \theta + \sin \varphi) = m\lambda$$



中阶梯光栅

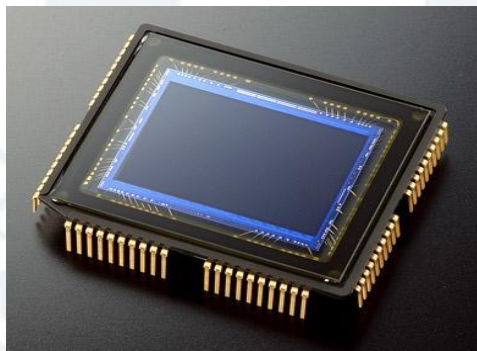
$$2d \sin \theta = m\lambda$$

- 8~80条/mm刻线
- 60° ~70° 闪耀角
- 40~200级高光谱级次时，分辨本领大于106
- 每一级光谱区很窄，只有1~10 nm，近百级光谱组合方能覆盖从紫外光区至近红外光区
- 交叉色散法将上百级次的光谱分开

# 实验原理

## 电荷耦合检测器 (CCD)

- ◆ CCD的基本构造：MOS电容器。
- ◆ MOS单元：金属（M）电极、氧化物（O）层和半导体（S）三层组成。
- ◆ CCD的测量过程：光电荷产生、收集、转移、测量。

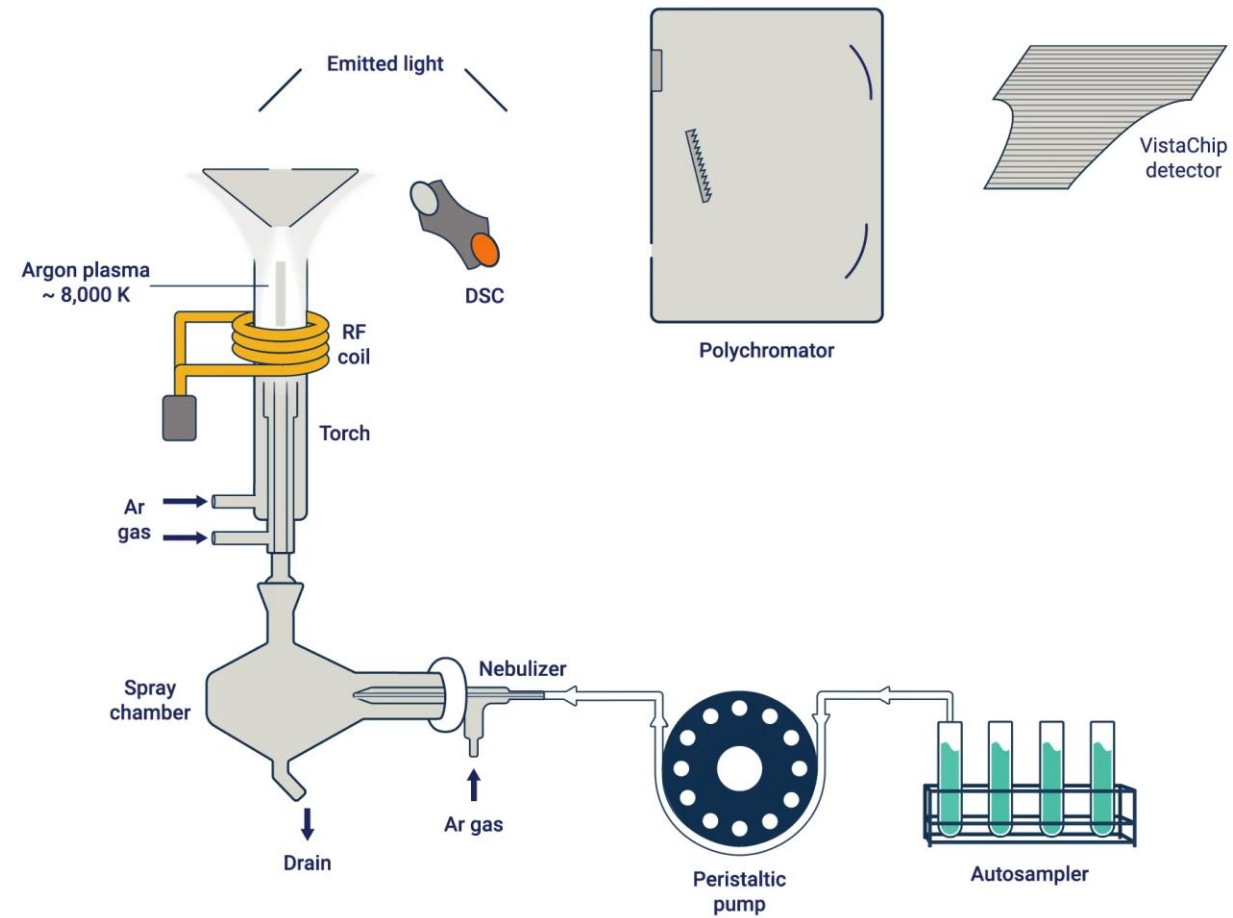


全谱直读



# 实验原理

## ICP-OES的工作流程





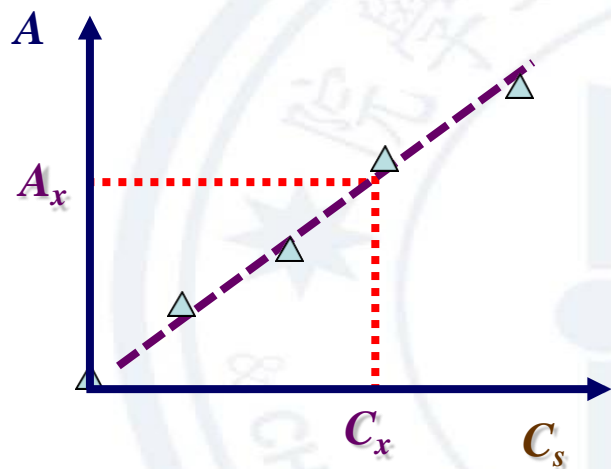
# 实验原理

## ICP-OES 能分析的元素

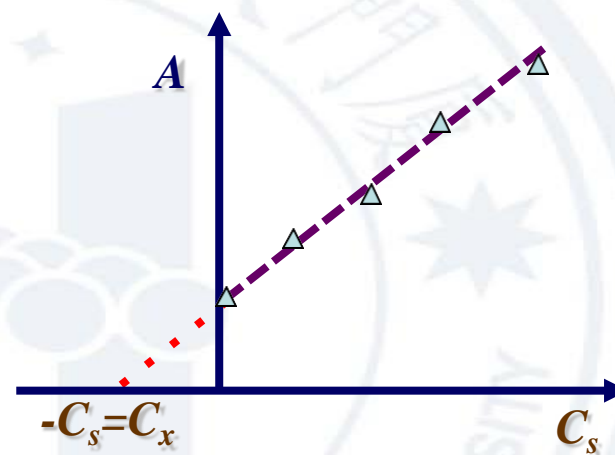
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

# 实验原理

## ICP-OES 定量分析方法



标准工作曲线法



标准加入工作曲线法

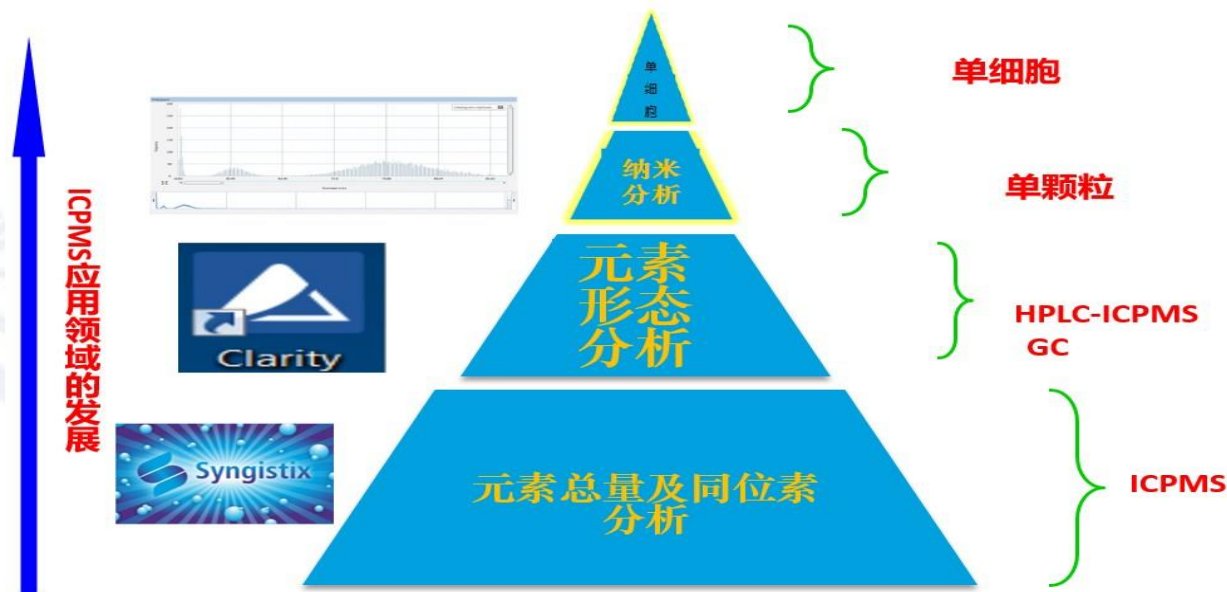
测定浓度、灵敏度、检测限、线性范围

# 实验原理

- ◆ 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是以独特的接口技术将**电感耦合等离子体**（ICP）的**高温电离特性**与**四极杆质量分析器**（MS）的快速灵敏扫描的优点相结合而形成一种元素、同位素分析和纳米尺寸分析技术。

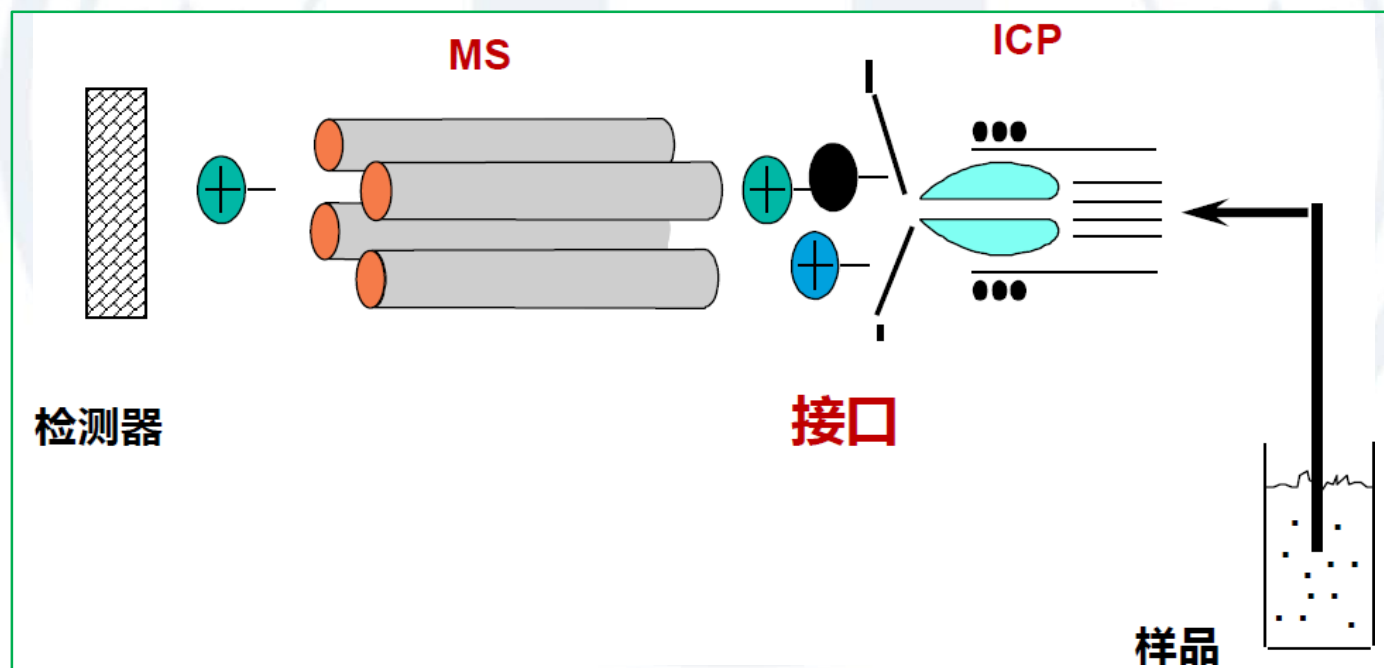
## ICP-MS 优点

- ◆ 多元素同时测定，可测元素达80多个，
- ◆ 极高灵敏度和极好的检出限(大多数元素0.01-10ppt)，
- ◆ 线性范围宽



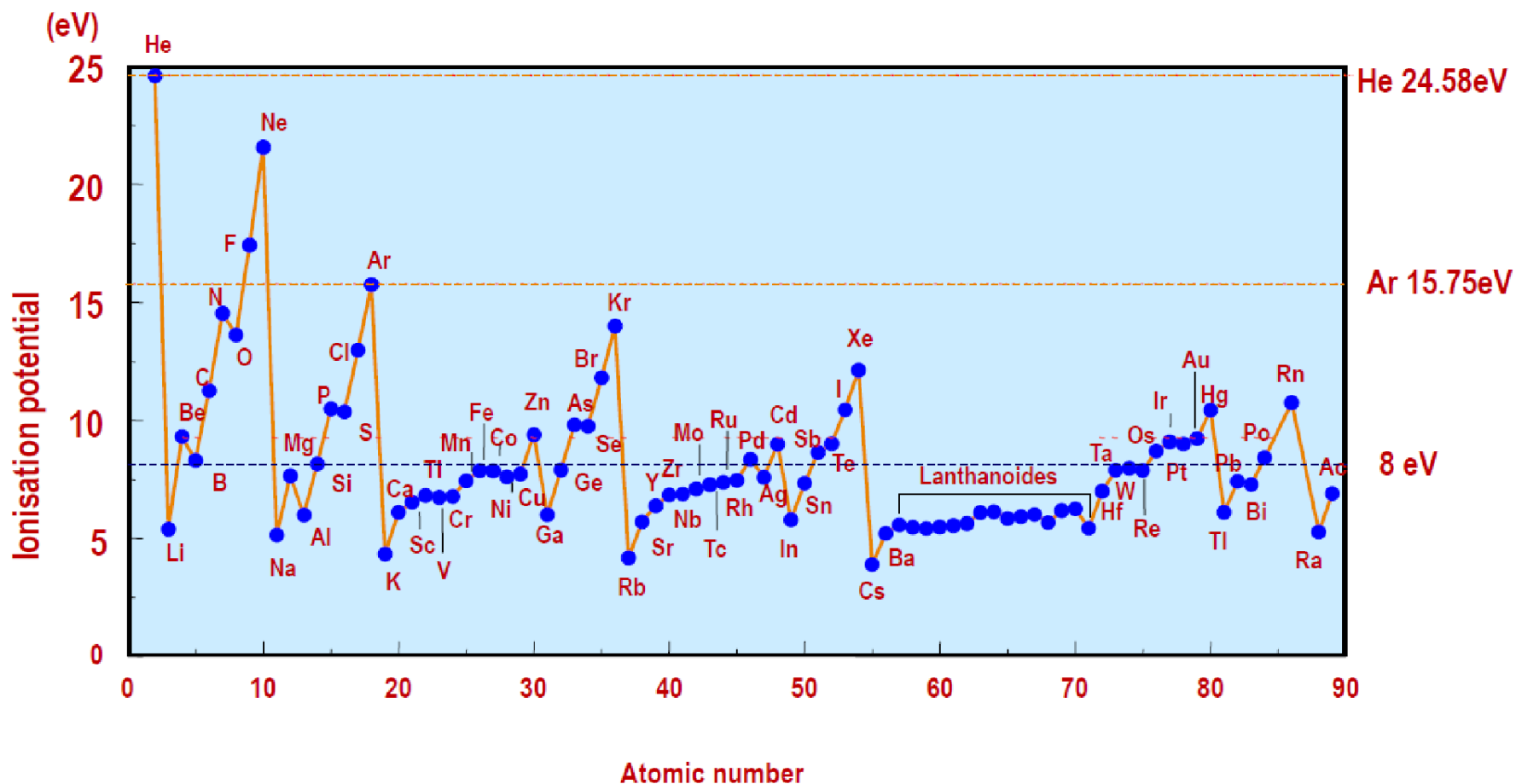
# 实验原理

- ◆ **ICP-MS工作流程**：ICP作为离子源，通过在电感线圈上施加强大功率的高频射频信号在线圈内部形成高温等离子体，被分析样品由蠕动泵送入雾化器形成气溶胶，由载气带入等离子体焰炬中心区，发生蒸发、分解、激发和电离，待测元素形成**一价正离子**，通过ICP-MS的接口有效传输到质谱仪，通过**不同的质核比（ $m/z$ ）**区分不同离子并检测**各种离子的强度**，进而分析计算出各种元素的含量。



# 实验原理

## 元素的第一电离能

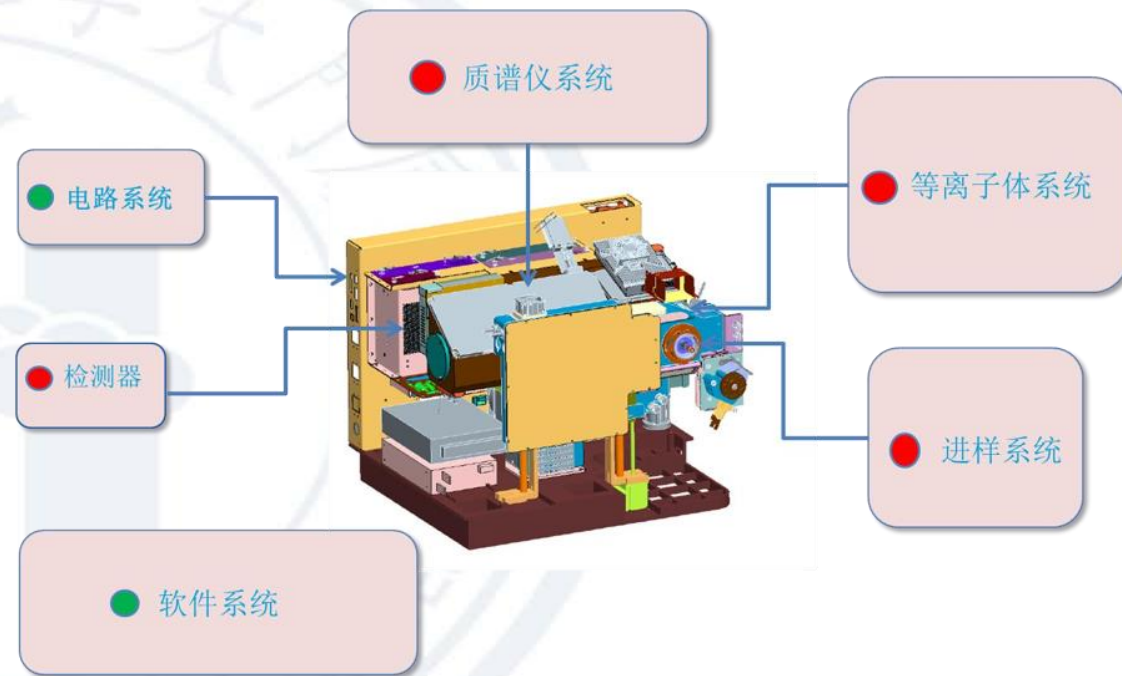


Ar首先电离成 $\text{Ar}^+$ ，**第一电离能低于Ar的元素**，从氩等离子体获取能量电离成正离子可被ICP-MS分析

# 实验原理

## ICP-MS 仪器构造

- ◆ 进样系统：溶液转化为气溶胶
- ◆ ICP离子化系统：将气溶胶依次原子化、离子化
- ◆ 接口区：离子从大气压离子源传输至真空系统
- ◆ 四级杆质量分析器：离子按照质荷比分离
- ◆ 检测器+数据处理：计数各种离子的数目

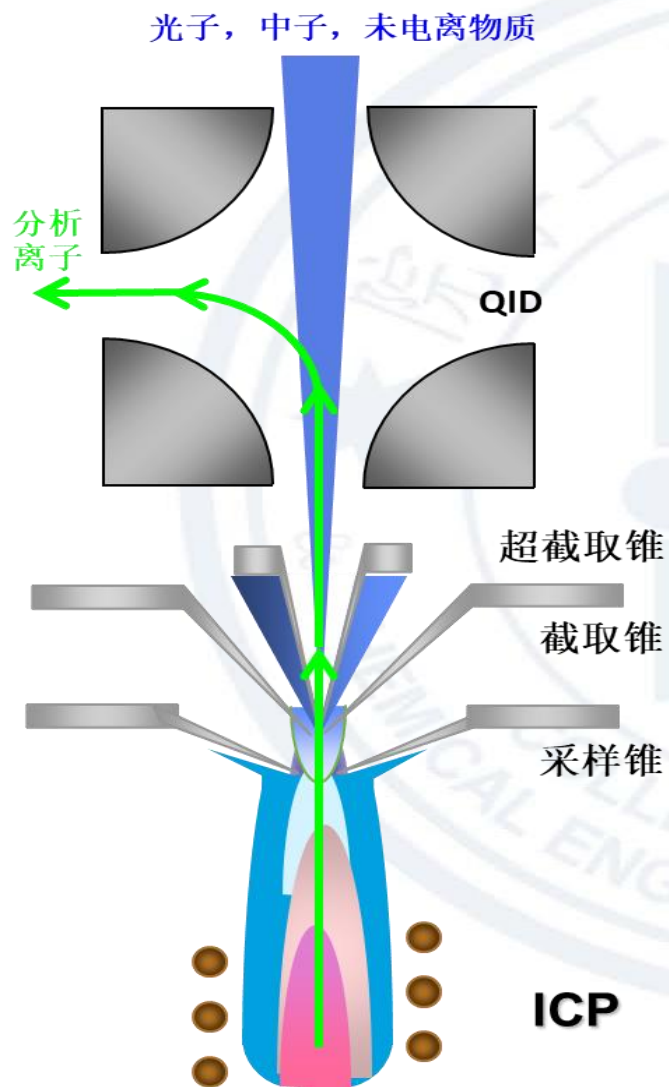


NexION 1000/2000G ICP-MS 系统



# 实验原理

## ICP-MS 离子提取系统



### 三锥设计+四极杆离子偏转器

◆ 离子提取系统：从ICP获得离子输送到质谱仓分离



Sampler cone  
采样锥  
1.1mm



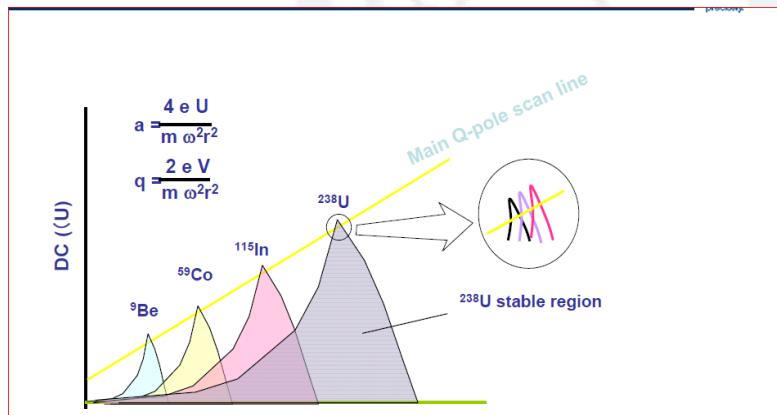
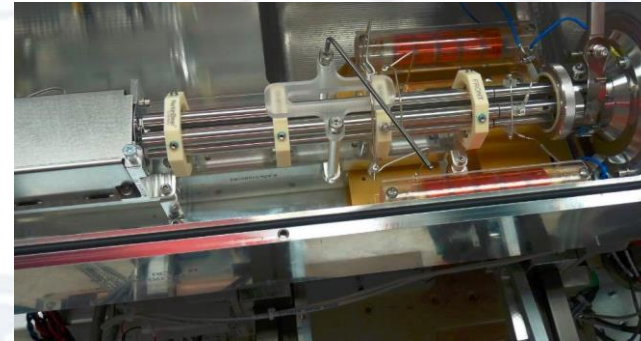
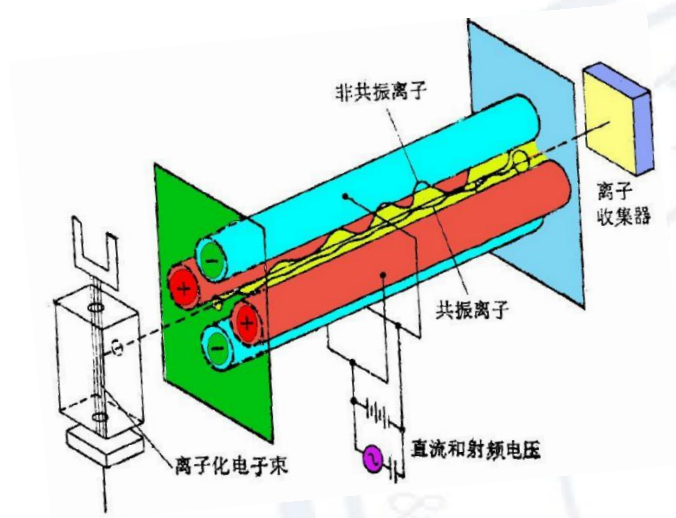
Skimmer cone  
截取锥  
0.9mm



Hyper-skimmer  
cone超级截取锥  
1.0mm

# 实验原理

## 四极杆质量分析器

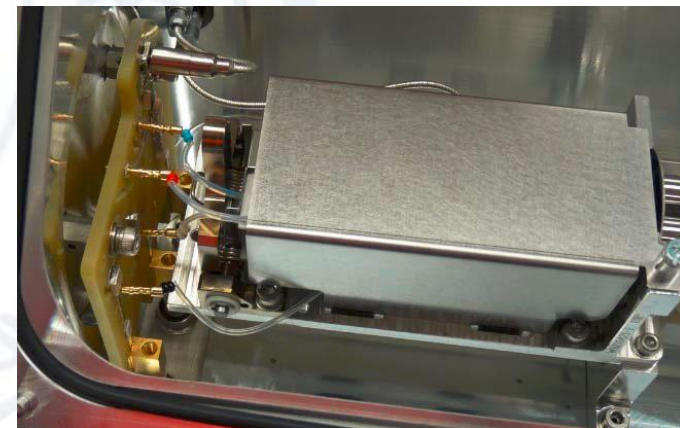
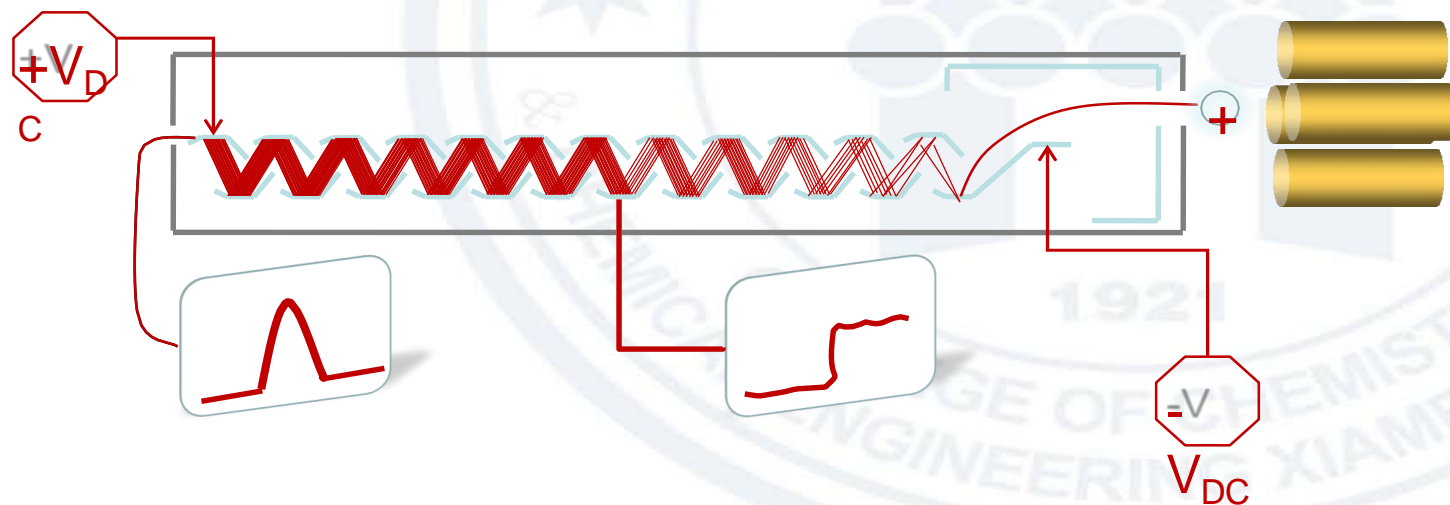


离子筛

# 实验原理

## 检测器

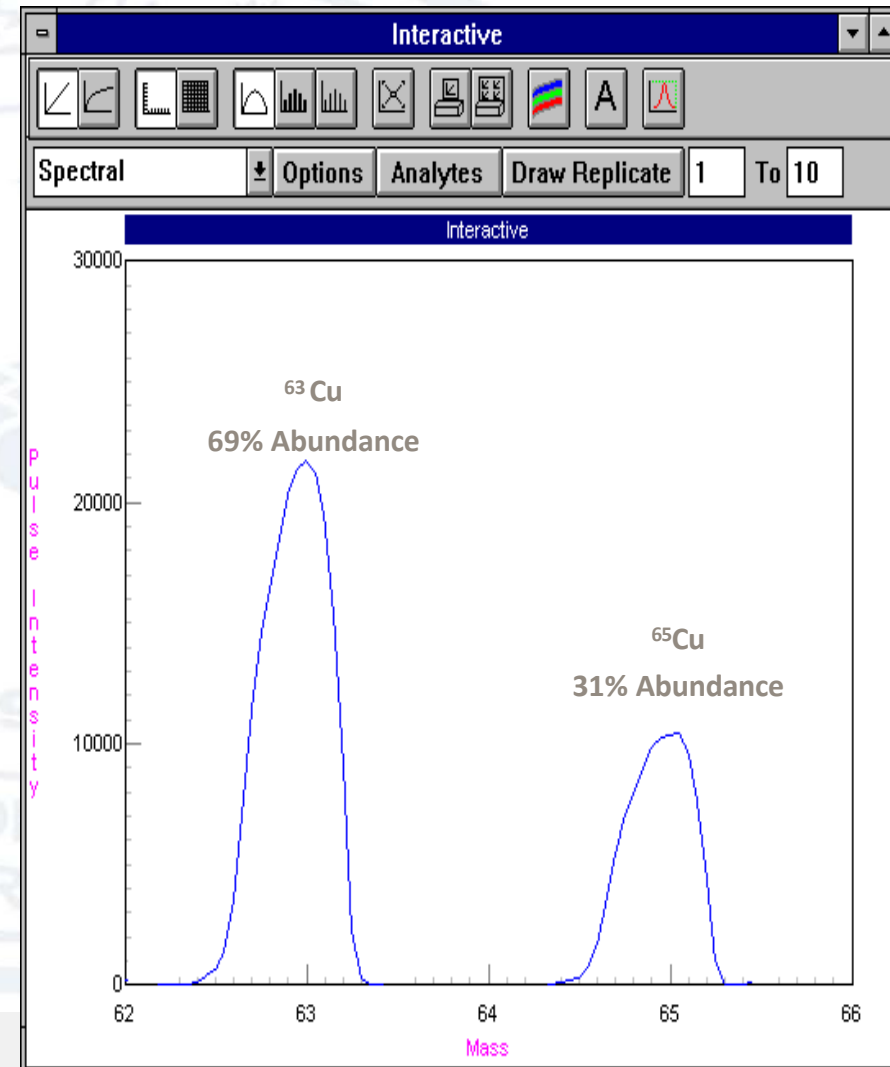
- ◆ 功能：检测从四级杆过滤过来的离子
- ◆ 工作原理：离子撞击打拿级产生倍增电子，建立离子流微观信号和宏观信号之间的联系，从而得到检测信号



# 实验原理

## ICP-MS检测Cu

Cu			
原子序数	29		
平均原子量	63.44		
	<sup>63</sup> Cu (69.1%)		<sup>65</sup> Cu
	(30.9%)		
质子数	29		29
中子数	34		36
质量数	63		65



# 实验原理

## ◆ 同位素和同量异位素

Fe 原子序数= 26  
原子量 = 55.845 g

Ni 原子序数 = 28  
原子量 = 58.6934 g

同位素	丰度(%)	质子数	中子数	电子数
$^{54}\text{Fe}$	5.845	26	28	26
$^{56}\text{Fe}$	91.754	26	30	26
$^{57}\text{Fe}$	2.119	26	31	26
$^{58}\text{Fe}$	0.282	26	32	26
$^{58}\text{Ni}$	68.0769	28	30	28
$^{60}\text{Ni}$	26.2231	28	32	28
$^{61}\text{Ni}$	1.1399	28	33	28
$^{62}\text{Ni}$	3.6345	28	34	28
$^{64}\text{Ni}$	0.9256	28	36	28

同量异位素



## ICP-MS测定元素

选择分析元素质量数的原则：

- ◆ 避开干扰（尽量避开不选存在同量异位素、不受质谱干扰的同位素）
- ◆ 选择丰度较高的一灵敏度较高

一般直接使用仪器推荐的默认质量数！

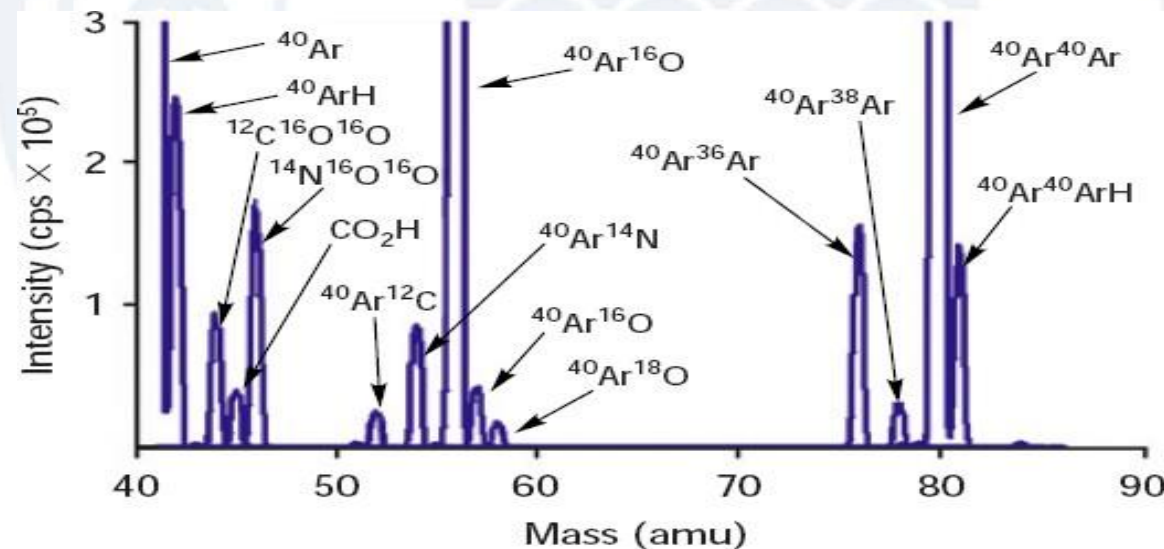


# 实验原理

## 质谱干扰

- ◆ 同量异位素重叠干扰（多）：单原子单价离子，如 $^{40}\text{Ar}^+$ 干扰 $^{40}\text{Ca}^+$
- ◆ 多原子离子干扰（最多）：多原子单价离子，如 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ 干扰 $^{75}\text{As}$
- ◆ 氧化物干扰
- ◆ 双电荷离子干扰（较少）：单原子多价离子，如 $^{150}\text{Sm}^{++}$ 干扰 $^{75}\text{As}^+$ 。

选择分析元素质量数的原则，**尽量不选存在质谱干扰的同位素**



来自于Ar等离子体气或雾化气、溶剂或样品溶液中的基体组分、样品中的其他元素、从环境中引入的氧气和氮气等

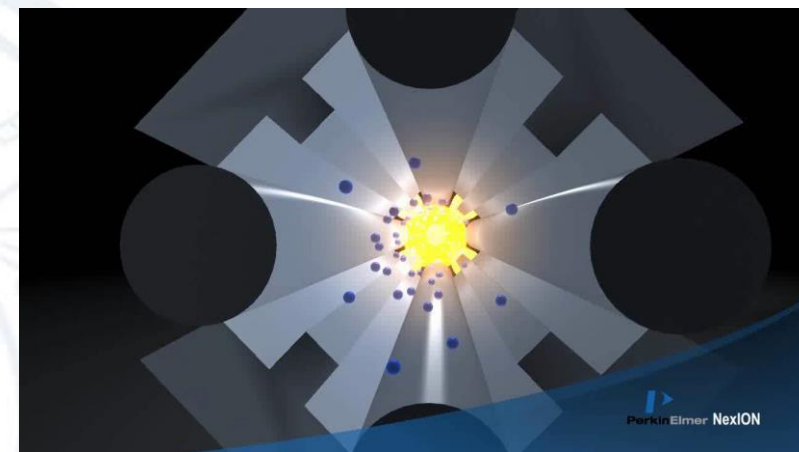
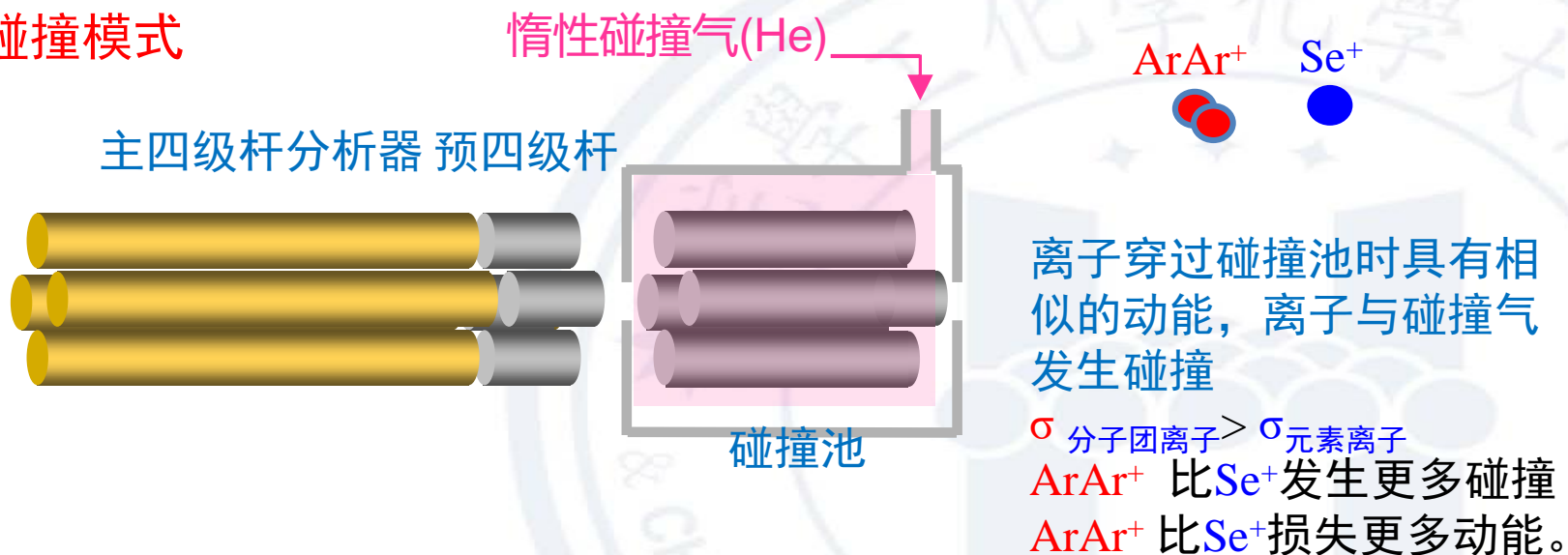
消除多原子离子干扰的方法：

- ◆ 采用高分辨能力的质量分析器
- ◆ 采用碰撞/反应池技术，用气体分子碰撞反应解决干扰离子（与目标离子相对的质荷比）对目标离子测定的影响
- ◆ 采用合适的样品前处理技术，分离去除复杂基质

# 实验原理

## 碰撞/反应池技术：碰撞模式（动能歧视模式，KED）

### 碰撞模式



碰撞/反应池中的一个能量过滤装置可以确保待测离子进入后面的质量分析器而失去动能的干扰离子不能进入。

简单但灵敏度会损失，去除100倍左右干扰

## 非质谱干扰

### ◆ 基体效应，物理干扰

消除基体效应的方法：

### ◆ 内标法

### ◆ 标准加入法

### 内标校正法

用一个元素作为参考点对另一个元素进行**校准或校正**的方法。

内标可用于下述目的：

- ◆ 监测和校正信号的短期漂移。
- ◆ 监测和校正信号的长期漂移。
- ◆ 校正一般的基体效应。

# 实验原理

## ICP-MS能分析的元素

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lanthanoid			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Actinoid			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

D.L. range

< 1 ppt

1 – 100 ppt

0.1 – 1 ppb

## ICP-MS定量分析方法

- ◆ 外标法（简单标准曲线法最常用）
- ◆ 内标法（应用最多，可以与标准曲线法以及标准加入同时使用）
- ◆ 标准加入法
- ◆ 同位素比值法（四级杆质谱使用较少）
- ◆ 同位素稀释法（四级杆质谱使用较少）



# 实验原理

## 内标元素的选择

- ◆ 样品中不存在
- ◆ 不与样品基体或者待分析元素的互相干扰
- ◆ 内标元素不是容易被污染的元素
- ◆ 内标元素与待测元素质量数相近，比如质量数小的内标用于补偿质量数小的待分析元素（在整个分析过程中，不同元素的响应明显不同，很少有一个元素能反映所有元素的行为）
- ◆ 内标与待分析元素第一电离能相近，这样他们在等离子体中有相似的行为表现

常见内标元素： $^{45}\text{Sc}$ ， $^{72}\text{Ge}$ ， $^{103}\text{Rh}$ ， $^{115}\text{In}$ ， $^{185}\text{Re}$ ， $^{209}\text{Bi}$

# 实验原理

## 各种光谱分析技术的比较

Table 2. Comparison of the Various Atomic Spectroscopy Techniques

Criterion	Flame AA	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Detection limits	high ppb	sub ppb	sub ppb-ppm	sub ppt
Analytical capability	single element	single element	multielement	multielement
Sample throughput	~3-10 sec/ element/sample	~2-3 min/ element/sample	~1-5 min/sample	~1-4 min/sample
Dynamic range	mid ppm range	low ppm range	high ppm range	mid ppm range
Precision				
Short-term	0.1-1%	0.5-5%	0.1-2%	~0.5-2%
Long-term	1-2% (double-beam)	1-10%	~1-5%	< 4% (4 hours)
Interferences				
Spectral	few	very few	some	few
Chemical	many	many	very few	some
Physical	some	very few	some	some
Dissolved solids handling	up to 5%	up to 10%	up to 20%	< 0.2%
Elements applicable to	> 60	> 50	> 70	> 80
Sample volume required	4-8 mL/min	~0.2-1 mL	~1-2 mL/min	~0.02-2 mL/min
Semi-quantitative analysis	no	no	yes	yes
Isotopic analysis	no	no	no	yes
Ease-of-use	very easy	more difficult	easy	more difficult
Method development	easy, cookbooks	fairly easy, cookbooks	fairly easy	more difficult
Unattended operation	no, flammable gas	yes	yes	yes
Initial costs	low	med	high	very high
Operating costs	low	high	med	high
Cost per sample (overall)	low	med	low	med

# 实验步骤

## 实验1 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中多元素

**仪器：** PerkinElmer Avio 550 max ICP-OES

**试剂：** 各元素标准储备溶液： Al、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb 和Se浓度为  $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  标准溶液；硝酸（优级纯）；超纯水；氩气（99.999%）

# 实验步骤

## ◆ 样品前处理（实验室提前处理好）

大米、海藻等食品样品经粉碎均匀过筛（100 目）后，称取 0.3~0.4 g 于 50 mL 离心管中，加硝酸2mL，于消解仪上 120°C加热 1h。待冷却后，用超纯水定容至50 mL。

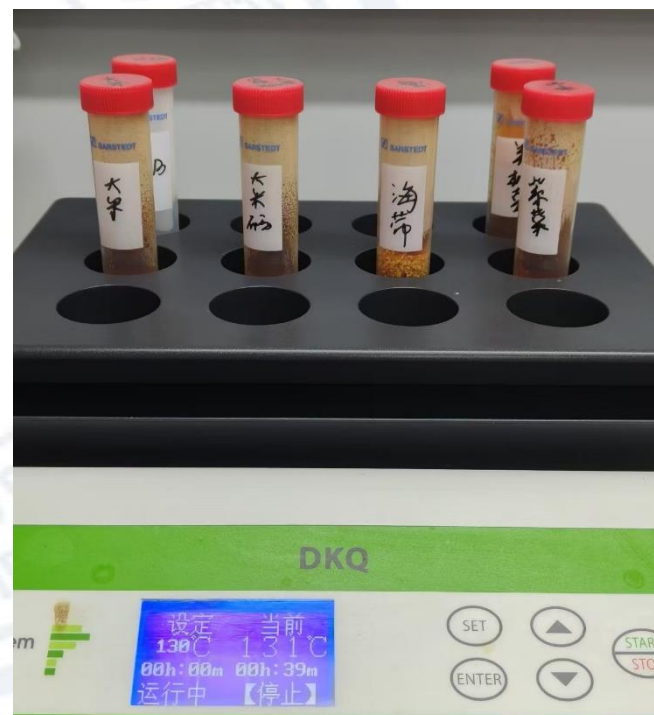
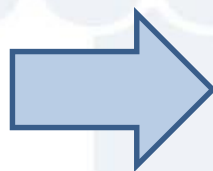
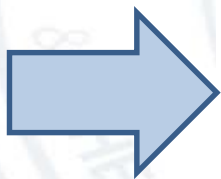
大米



紫菜




羊栖菜



# 实验步骤

## ◆ 开机准备

1. 确认氩气储量 $\geq 1$ 瓶；依次打开氩气开关（实验室壁上的气路开关），空气压缩机（2个开关，一个开关在压缩机后方），压力范围氩气(80~120psi)，空气(80~120psi)。
2. 打开冷却水机，开启排风。
3. 打开仪器电源主开关。
4. 打开电脑，打开ICP软件等待仪器通讯和仪器预热完成（70 min）。

## ◆ 标准溶液的配制（实验室提前配好）

吸取适量体积的各元素标准储备溶液，用5%硝酸稀释配制含Al、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb和Se浓度浓度分别为 $0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $50\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液。



# 实验步骤

## ◆ 仪器开机

按照仪器操作流程开机，编辑方法。

## ◆ 标准系列的测定

测定标准系列，绘制标准曲线，计算回归方程。

## ◆ 样品的处理和测定

1. 样品消解液通过水系微孔**滤膜过滤**，然后直接进样。
2. 在与建立标准曲线**相同的条件下**，测定样品的发射强度。
3. **空白样品**按照与试样测定的相同条件测定。根据发射强度值在标准曲线上计算得到目标元素含量。扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。



# 实验步骤

## ◆ 处理数据

点击“结果”模块下的“校准”可以查看校准曲线，“结果”查看测试结果。导出Excel文件到桌面

2025中心科学实验。存文件名：**20251009第x组-ICP-OES数据**

## ◆ 关机

1. 测试完成后，用5% 硝酸清洗 2 分钟，用去离子水/纯水清洗 1 分钟。
2. 熄灭等离子炬。
3. 松开蠕动泵管。
4. 退出 Syngistix 软件。
5. 关闭空压机（前后2个开关），按放气阀，直到听不到放气声音。
6. 关闭冷却水机。
7. 关上氩气开关。
8. 登记仪器运行记录本。

# 实验步骤

## 实验2 电感耦合等离子体质谱法测定食品中重金属含量

**仪器：**PerkinElmer NexION 1000G ICP-MS 质谱仪

**试剂：**As、Cd、Pb和Se 浓度为  $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  标准溶液。用 2% 硝酸逐级稀释配制成含 As、Cd、Pb和Se ( $1.0\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 的混合标准使用液。质谱

调谐液： $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 混合溶液。

硝酸（优级纯）；超纯水；氩气（99.999%）

# 实验步骤

## ◆ 标准溶液的配制

用2%硝酸稀释配制含As、Cd、Pb和Se浓度分别为 $0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液。

## ◆ 仪器开机

按照仪器操作流程开机，编辑方法。一个是STD模式，一个**KED模式**。

## ◆ 标准系列的测定

测定标准系列，绘制标准曲线，计算回归方程。

## ◆ 样品的处理和测定

1. 样品消解液通过水系微孔**滤膜过滤**，然后上机测试。如果超出曲线，进行稀释。
2. **空白样品**按照与试样测定的相同条件测定。扣除空白值后的元素测定值即为样品中该元素的浓度。

# 实验步骤

**AVio 550max ICP-OES 简易操作规程**



AVio 550max ICP-OES

**NexION 1000G ICP-MS 简易操作规程**



NexION 1000G ICP-MS

# 数据处理

1. 绘制各元素的标准工作曲线（两人一组）；

2. 计算各样品中各元素的含量

$$x = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

x:试样中砷的含量，单位为mg/kg； c:试样被测液中待测元素的浓度，单位为μg/L； V: 试样消化液总体积，单位为mL； m： 试样质量，单位为g。计算结果保留三位有效数字。

样品名称	称重质量(g)
大米	0.3843g
富硒大米	0.3780 g
紫菜	0.3163 g
羊栖菜	0.3207g

# 数据处理

- ◆ 为验证方法的准确度，可对所有样品加标，结果记录于表2-6A-2中，同时计算回收率。  
每种样品的回收率结果应处于80%~120%以内

加标回收实验数据处理

样品	样品实测浓度/ (mg L <sup>-1</sup> )	样品加标浓度/ (mg L <sup>-1</sup> )	样品加标实测浓/ (mg L <sup>-1</sup> )	回收率/%
1				
2				
3				



## 实验3 液相色谱-原子荧光光谱联用检测海藻中砷形态

### ◆ 实验目的

1. 了解形态分析仪的**工作原理及使用方法**。
2. 了解液相色谱-氢化物发生原子荧光法联用检测砷形态的分析方法和样品前处理方法。

# 实验原理

## ◆ 元素形态

不同形态的元素化合物，决定了元素在生态环境中和生物体内的化学行为，表现出不同的化学、生物效应和毒性。

元素	有毒形态	无毒形态	有益形态
Cr	Cr(VI)		Cr <sup>3+</sup>
As	As(III) > As(V) >> MMA > DMA	AsS、AsB等	
Hg	MeHg <sup>+</sup> > EtHg <sup>+</sup> > PhHg <sup>+</sup> >> Hg <sup>2+</sup>		
Se	Se(VI)	Se(IV)	SeCys、SeMet
Cd	Cd <sup>2+</sup>	Cd-MTS	
Pb	R <sub>4</sub> Pb > R <sub>3</sub> Pb <sup>+</sup> > R <sub>2</sub> Pb <sup>2+</sup> >> Pb <sup>2+</sup> (Et > Met)		
Sn	But <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup> > Ph <sub>3</sub> Sn <sup>+</sup>		Sn <sup>2+</sup>

MMA:一甲基砷, DMA:二甲基砷, AsS:砷糖, AsB:砷甜菜碱, MeHg<sup>+</sup>: 一甲基汞, EtHg<sup>+</sup>: 乙基汞, PhHg<sup>+</sup>: 苯基汞, SeCys:硒代胱氨酸, SeMet: 硒代蛋氨酸, Cd-MTS: 镉-金属硫蛋白, R<sub>4</sub>Pb: 四烷基铅, R<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup>: 三烷基铅, R<sub>2</sub>Pb<sup>2+</sup>: 二烷基铅, But<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>: 三丁基锡, Ph<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>: 三苯基锡

# 实验原理

元素形态分析是确定元素在样品中的各种形态以及各形态的分布和含量。

砷的主要形态有亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷（MMA）、二甲基砷（DMA）、砷胆碱、砷甜菜碱和砷糖等，其中的**无机砷的毒性比有机砷**大，As(III)的毒性是As(V)的60倍，而有机砷中仅有MMA、DMA的毒性较小，砷甜菜碱（AsB）、砷胆碱（AsC）和砷糖基本是无毒的。

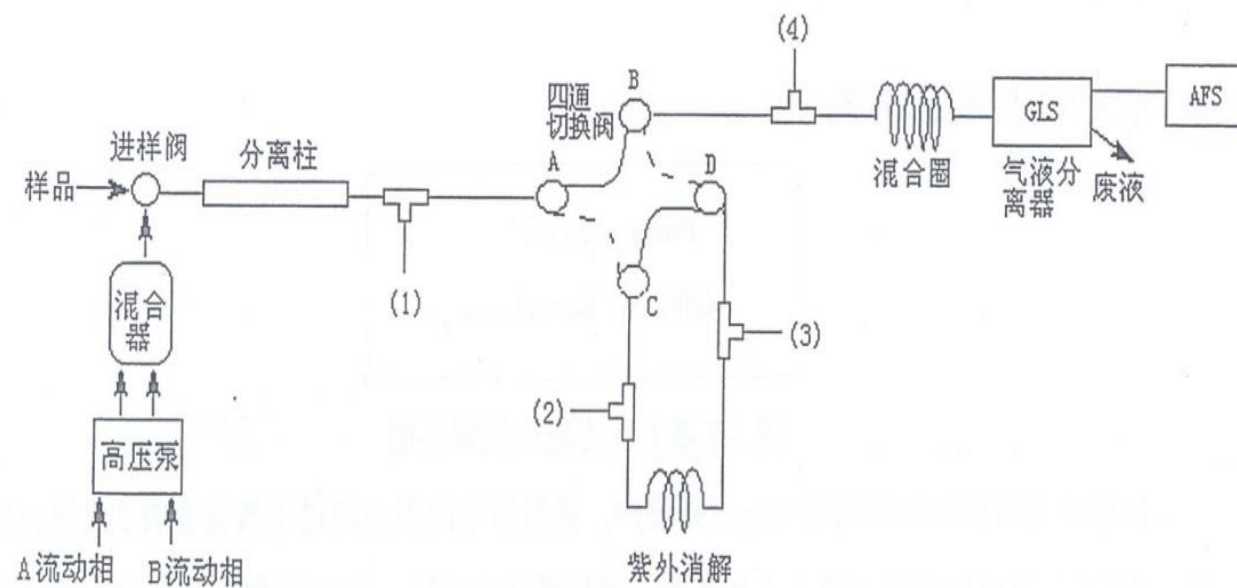
饮用水中砷含量必须小于10 ng/mL，而海藻如紫菜、海带等砷含量往往大于10 ng/mL，为什么我们吃紫菜等就不会中毒了？这就与砷的形态有关了。

所以对于砷这些元素，只了解其在生物体、食品和农产品中的总量是不够的，是了解其在生物体、食品和农产品中的形态组成。

# 实验原理

## 形态分析仪：高效液相色谱-原子荧光光谱（HPLC-AFS）联用

- ◆ 高压液相泵
- ◆ 进样阀或自动进样器
- ◆ 色谱柱
- ◆ 氢化物反应管路
- ◆ 气液分离器
- ◆ 原子荧光光度计



# 实验原理

## ◆ 原子荧光光谱 (Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)

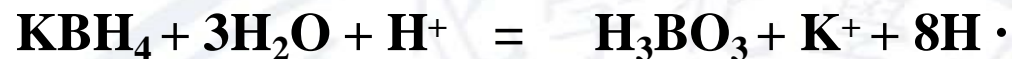
气态自由原子吸收激发光的辐射能量，原子的外层或价电子跃迁至激发态，大约在 $10^{-8}\text{s}$ 内又返回到基态或低能态，同时释放能量，发射出一定频率的辐射光，这种现象称为原子荧光。

当仪器参数和实验条件恒定时，原子荧光强度与待测原子浓度成正比

$$I_{af} = \alpha C$$

# 实验原理

## ◆ 氢化物发生（Hydride Generation, HG）原子化法



在酸性条件下，三价砷与 $\text{KBH}_4$ 或 $\text{NaBH}_4$ 反应生成砷化氢

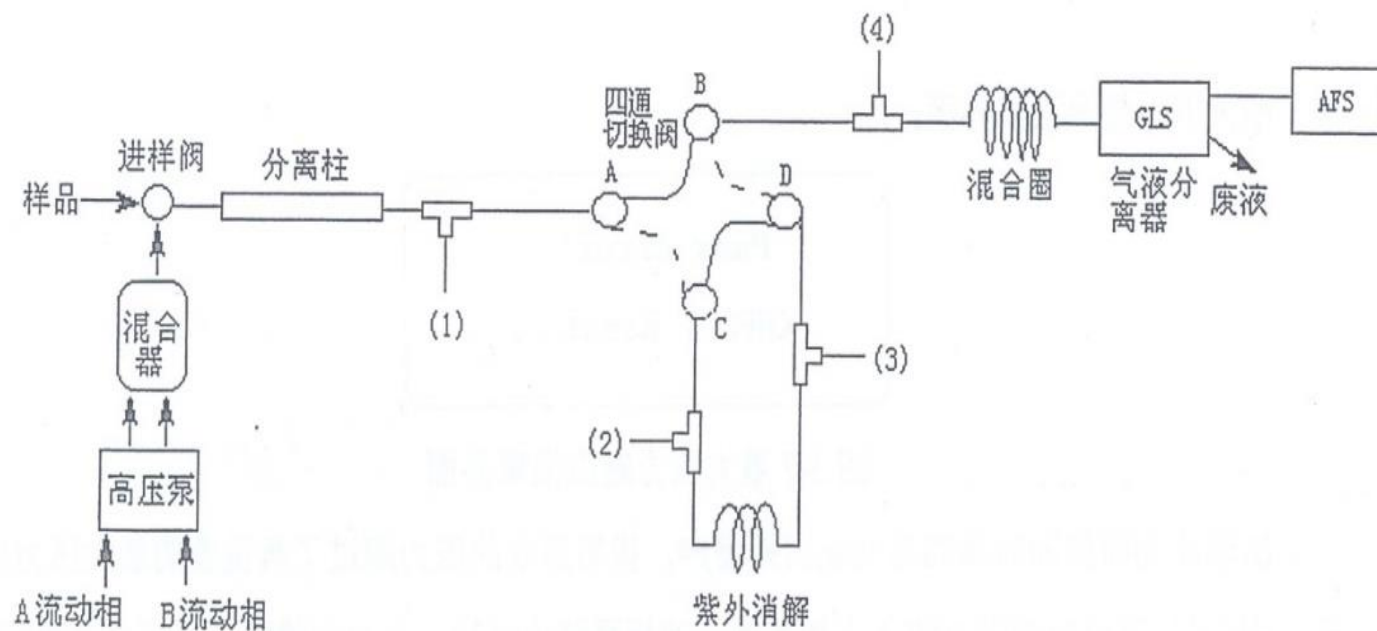
$\text{AsH}_3$ 由载气（氩气）带入电热石英管氢火焰原子化器，受热分解为原子态砷。在特制砷空心阴极灯照射下，基态砷原子被激发至高能态，然后去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，在一定浓度范围内，其荧光强度与砷含量呈正比。与标准系列比较定量



# 实验原理

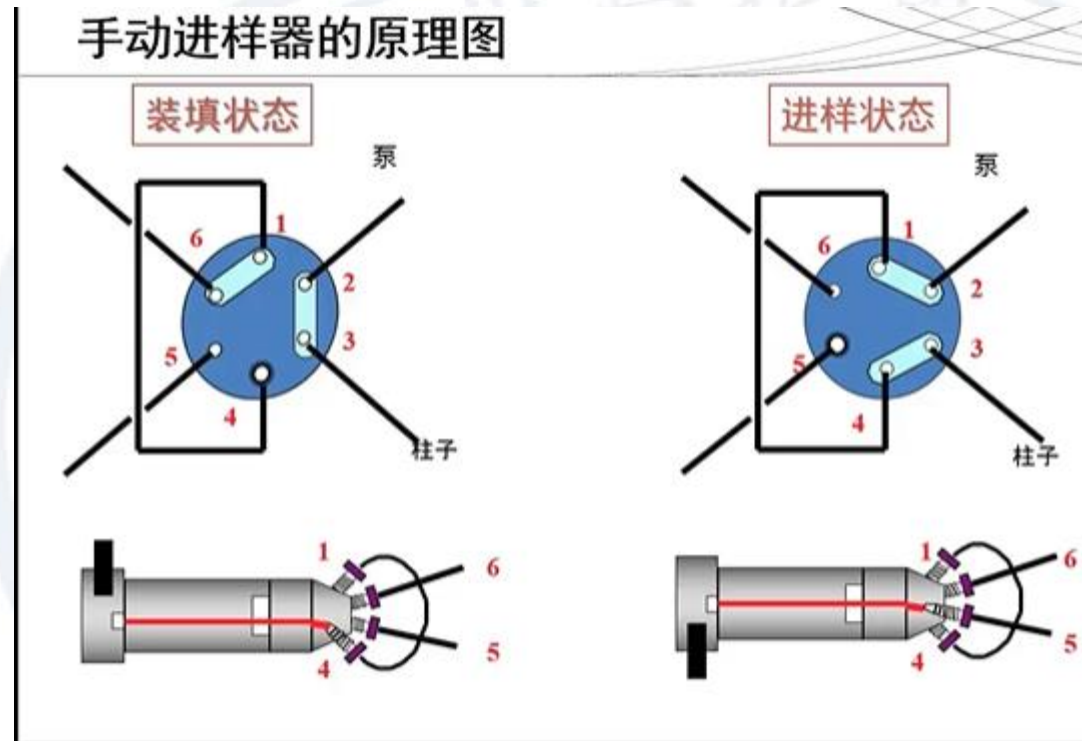
## ◆ HPLC-AFS联用

由于不同的形态组分本身的组成结构不同，所以通过液相色谱的色谱柱对不同组分的保留能力的不同将组分依次分离开，并通过AFS将其检测出来。



# 实验原理

## ◆ 进样器（六通阀）



进样量最少为定量环体积的3-5倍，这样才能完全置换样品定量环内残留的溶液，达到所要求的精确度及重现性。

# 仪器试剂

**仪器：**北京吉天SA10型形态分析仪；高强度砷空心阴极灯；

**试剂：**所用试剂均为AR级或以上。

四种砷形态： $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  As(III)、As(V)、一甲基砷（MMA）和二甲基砷（DMA）标准溶液，  
硼氢化钾，氢氧化钾，盐酸，硝酸，超纯水，99.99%氙气

# 实验原理

## ◆ As 形态分析条件

阴离子交换柱：Hamilton PRP-X100 (250 mm × 4.1 mm i.d., 10 μm)

流动相：15 mmol L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (用10%甲酸调节pH = 6.0)

流速：1.0 mL min<sup>-1</sup>

进样体积：100 μL

氢化物发生参数：还原剂 2.0% KBH<sub>4</sub> (0.35% KOH)，载流 7% HCl

# 实验步骤

## ◆ 试样提取

称取样品0.5 g（精确至0.01 g）于10 mL 离心管中，加8 mL 0.15 mol L<sup>-1</sup>硝酸溶液，漩涡振荡均匀后，于60℃超声萃取 2.0小时，8000 r min<sup>-1</sup> 离心10 min，移取上清液；上清液过0.22 μm滤头后测定。

## ◆ 按照仪器的使用方法启动仪器，平衡色谱系统

设置各实验参数，点燃原子化器炉丝，预热20-30 min。仪器实验参数：灯电流：65 mA；辅助电流：30 mA；负高压：-300 V；原子化器高度：8 mm；载气流量：400 mL min<sup>-1</sup>；屏蔽气流量：800 mL min<sup>-1</sup>；流动相流速：1 mL min<sup>-1</sup>，蠕动泵流速：65 r min<sup>-1</sup>。

# 实验步骤

## ◆ 标准曲线制作

于10 mL容量瓶中，分别加入1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ （以As计）的As(III)、As(V)、一甲基砷（MMA）和二甲基砷（DMA）的标准储备溶液各0.50 mL、1.0 mL和2.0 mL，用0.15 mol L<sup>-1</sup>硝酸定容至10 mL，配制四种砷形态浓度各为50、100和200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 砷形态混合标准液。吸取标准系列溶液300 $\mu\text{L}$ 注入形态分析仪进行分析，得到色谱图。

## ◆ 样品的测定

吸取300  $\mu\text{L}$ 的样品溶液注入形态分析仪进行分析，记录色谱图。

## ◆ 关机

实验结束后，对色谱柱和管路进行清洗，按照仪器操作步骤关机。



# 数据处理

1. 以峰面积对各组分含量绘制标准工作曲线。
2. 根据样品的保留时间和峰面积大小进行定性定量分析（以mg/kg表示）。

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000 \times 1000}$$

x:试样中砷形态的含量，单位为mg/kg； c:试样被测液中该砷形态的测定浓度，单位为ng/mL； V: 试样消化液体积，单位为mL； m： 试样质量，单位为g。计算结果保留两位有效数字。

# 实验讨论

- ◆ 对海藻样品中砷形态进行分析讨论。
- ◆ 4种砷形态色谱出峰顺序原因。
- ◆ ICP-MS和ICP-OES有什么不同

请分析四种砷形态出峰顺序（pH 6.0）

表 1 几种重要的砷形态的 pKa 值				
形态	As(III)	As(V)	MMA	DMA
pKa <sub>1</sub>	9.2	2.3	2.6	6.2
pKa <sub>2</sub>	/	6.8	8.2	/
pKa <sub>3</sub>	/	11.6	/	/

pH6.0时，As(III)主要以不带电荷的亚砷酸 ( $\text{H}_3\text{A}$ )形式存在，在阴离子色谱柱上无保留；DMA以HA和A<sup>-</sup>各占一半的形式存在，因此在阴离子色谱柱上有一定保留，MMA完全以HA<sup>-</sup>的形式存在，因此在阴离子色谱柱上保留强于DMA；而As(V)部分已经以HA<sup>2-</sup>的形式存在，是这几种离子中保留最强的，因此最后流出，从而使这几种砷的形态被相互分离