



HPLC-AA 联用系统测定金枪鱼肉中的形态砷

摘要

本实验应用在线消解氢化物发生器, 实现了 HPLC-AA 联用在线分离测定元素可挥发性化合物。

以 As^{3+} 为例, 线性范围 $Y=2.596216e-003(x)+1.487372$; $R=0.9936738$; 检出限: 1.7 ppb; 标准偏差 ($n=5$): 508.1; 相对标准偏差: 3.24%。测定了金枪鱼中的形态砷。实验全过程从 HPLC 进样开始到得到测试结果, 仅 10 余分钟。在线消解氢化物发生器将高压液相色谱仪与原子吸收光谱仪共同组建成 HPLC-AA 联用系统, 大大提高了测定元素可挥发性化合物的速度。

1 实验试剂与仪器

1.1 仪器

岛津公司 AA6800 原子吸收光谱仪, 测量波长为 193.7nm, 低压紫外灯(8w), Hamilton PRP-X100 (250mm×4.1mm) 的阴离子色谱柱、Dionex Ionpac CS 10 (4mm×250mm) 的阳离子柱、六通阀定量管 (100 微升); 原子化器的工作温度为 850℃。北京同立在线系统集成公司 LA-510 在线消解氢化物发生器。

1.2 试剂

配制四种形态砷的标准试剂 MMA、DMA、 As^{3+} 、 As^{5+} ,

流动相: 磷酸氢二氨缓冲溶液, 用于阴离子色谱柱。0.7% HNO_3 溶液, 用于阳离子色谱柱。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaOH 混合溶液、 KBH_4 和 NaOH 混合溶液、HCl 溶液。化学试剂均为分析纯。

2 分析过程

2.1 阴离子柱的分析过程

依次启动原子吸收光谱仪、HPLC 和在线消解氢化物发生器。待基线平稳后, 开始工作。

100 微升样品注入 HPLC, 经分离后的馏出液经在线消解氢化物发生器产生氢化物, 由原子吸收光谱仪测量砷化氢的吸收信号。

2.2 阳离子柱的分析过程

依次启动原子吸收光谱仪、HPLC 和在线消解氢化物发生器。待基线平稳后, 开始工作。

100 微升样品注入液相色谱仪, 经分离后, 馏出液经在线消解氢化物发生器, 由原子吸收光谱仪测量砷化氢气体。



3 结果

3.1 阴离子柱的分离度结果

3.1.1 分离度

取浓度为 60ppb 的混合标样溶液。按分析过程 2.1 操作。依据如下公式计算联用系统的分离度: $R = 2(t_2 - t_1) / (w_1 + w_2)$

其中 R 为分离度, t 为色谱峰的保留时间, w 为峰底宽度。

结果见表 1

表 1 阴离子柱分离度 (测量次数: n=5)

形态	As(III)	DMA	MMA	As(V)
T	143.2	189.7	278.0	465.7
R	2.23	3.83	6.92	

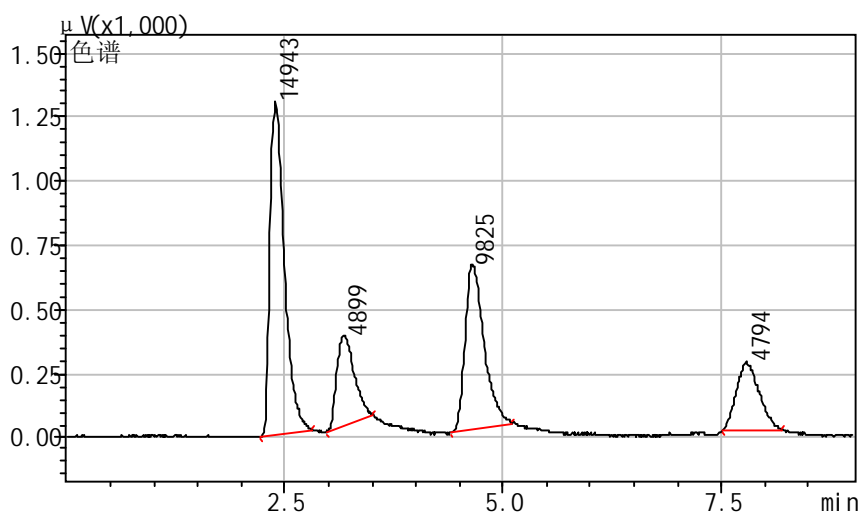


图 1 阴离子柱色谱分离度测试图 (60ppb)

结果表明: 四种形态砷分离良好, 其分离度 R 值均大于 1。

3.1.2 线性范围

分别取浓度为 20ppb, 40ppb, 60ppb 的 As(III), As(V), DMA, MMA 混合标样进样, 按分析过程 2.1 操作。用随机的数据处理系统计算峰面积。结果见表 2、图 2。



表 2 各组分线性范围

$Y = aX + b$				
	a	b	R^2	R
As ³⁺	2.596216e-003	1.487372	0.9873877	0.9936738
DMA	7.754685e-003	8.9017	0.9999431	0.9999716
MMA	5.482422e-003	2.926672	0.9999596	0.9999798
As (V)	1.078845e-002	9.112548	0.9999882	0.9999941

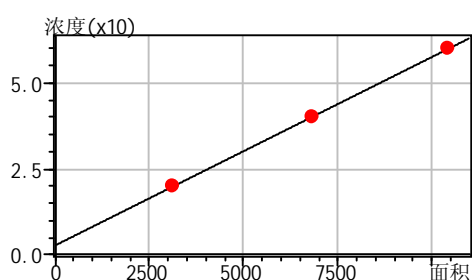


图 2 MMA 20~60 PPb 线性图

$$Y = aX + b$$
$$a = 5.482422e-003$$
$$b = 2.926672$$
$$R^2 = 0.9999596$$
$$R = 0.9999789$$

3.1.3 检出限

测量系统噪声平均值 (空白重复 7 次), 另根据四种形态砷的线性图分别得到了对应形态砷仪器的灵敏度, 按照检出限大于等于三倍的噪声值 (IUPAC), 计算出四种形态砷的检出限。结果见表 3:

表 3 四种形态砷的检出限

砷形态	检出限
As (III)	1.7 ppb
As (V)	5.9 ppb
DMA	3.3 ppb
MMA	8.5ppb

3.1.4 重复性测试

取浓度为 60ppb 的混合标样溶液, 重复进样 5 次。结果见表 4。



表 4 重现性及精密度考察

形态 浓度	As(III)	DMA	MMA	As(V)
60ppb	15860	5429	9544	4560
60ppb	16423	5756	10257	4750
60ppb	15124	5431	10229	5593
60ppb	15586	5696	10136	5394
60ppb	15318	5539	10100	5427
平均值	15662	5570	10053	5145
SD	508.1	150.4	292.1	458.2
RSD(%)	3.24	2.71	2.91	8.91

由表 4 可以看出, 试验的 RSD 均小于 9 %。

3.2 阳离子柱的使用效果

按照上述相应的步骤, 采用阳离子柱, 分别作了分离度、线性范围、标准差、检出限的测试, 结果与阴离子体系相当。

4. 样品测试

HPLC-在线消解氢化物发生器-AA 联用系统测定金枪鱼中的含量。

4.1 实验部分

4.1.1 所用仪器及参数:

岛津公司 AA6800 原子吸收光谱仪。原子吸收灯电流: 12mA; 石英管温度: 850 °C。

Di onex Ionpac CS 10 (4mm×250mm) 的阳离子柱。

同立公司 LA-510 在线消解氢化物发生器。6W 253.7nm 光管

流动相为 0.7%的 HNO₃; 流速 1.2ml/min; 100 微升的采样环进样。

紫外消解: 3%Na₂S₂O₄ 和 2%的 NaOH 混合溶液。

氢化物发生: 1.5%的 NaBH₄ 和 0.5%的 NaOH 混合溶液; 15%的盐酸。



4.1.2 实验方法

配制浓度为 100 ppb, 200ppb 和 400ppb 的 DMA, MMA, AsB, AsC 混合标准溶液。绘制标准曲线。

样品前处理: 首先将金枪鱼肉粉碎, 冻干。称取 0.5g 样品, 加入 1: 1 的甲醇和水浸泡过夜, 用超声波辅助萃取十五分钟, 离心机离心得到上清液。转移清液至烧杯, 重复萃取三次。将上清液在较低温度 (50℃ 以下) 用 N₂ 进行吹扫甲醇。最后将清液转移至 25ml 容量瓶定容。取 100 微升进样分析。

4.1.3 实验结果

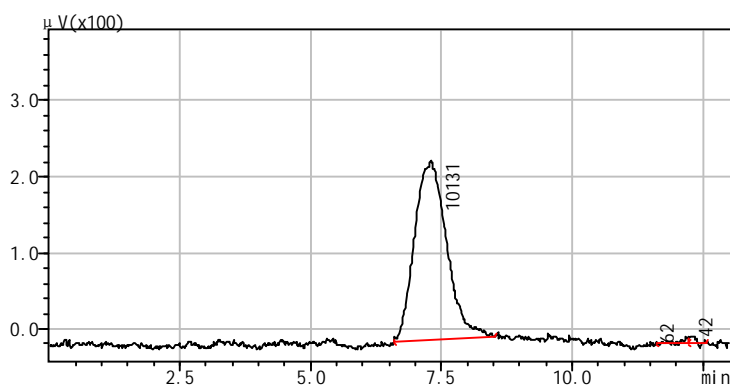


图 5 样品色谱图

(峰面积 10131.2 , 浓度为 227.74ppb)

讨论: 实验全过程从 HPLC 进样开始到得到测试结果, 仅 10 余分钟。若按传统的方法, 依次收集馏分, 逐一浓缩至干。在分别消解、浓缩、氢化物发生…… 至少需要数小时。在线消解氢化物发生器将高压液相色谱仪与原子吸收光谱仪共同组建成 HPLC-AA 联用系统, 大大提高了测定元素可挥发性化合物的速度。

北京同立在线系统集成有限公司

2005. 10. 18.