

# 高灵敏度原子荧光光谱系统应用于 砷、硒形态分析的研究

张 硕, 弓振斌\*

(厦门大学 环境与生态学院 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 将实验室自制的高灵敏度原子荧光光谱系统与色谱分离、在线紫外光前处理装置联用, 实现了元素形态的液相色谱分离、在线紫外消解、蒸气发生及原子荧光光谱测定, 并以砷、硒两元素为例对系统的分析性能进行研究。样品通过加热混旋提取、离心、过滤, 使用反相色谱柱并以 5.0 mmol/L 磷酸氢二铵缓冲溶液 (pH 5.7) - 0.5 mmol/L 四丁基溴化铵 (TBAB) - 1% 甲醇为流动相进行分离; 三价砷 ( $\text{AsO}_3^{3-}$ )、二甲基砷 (DMA)、一甲基砷 (MMA)、五价砷 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) 可在 7 min 内进行分离和测定, 硒代胱氨酸 (SeCys)、硒代蛋氨酸 (SeMet)、四价硒 ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、六价硒 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) 的测定约需 11 min。在优化实验条件下, 方法检出限 (DLs,  $S/N=3$ ) 为 0.08 ~ 0.74  $\mu\text{g/L}$ ; 相对标准偏差 (RSD,  $n=7$ ) 为 1.4% ~ 7.9%, 实际样品的加标回收率为 82.5% ~ 116.5%; 砷、硒各形态在 0.28 ~ 40.0  $\mu\text{g/L}$  和 0.38 ~ 80.0  $\mu\text{g/L}$  范围内线性良好。建立的联用系统稳定性好、检出限低, 可实现样品中低浓度砷、硒形态的准确测定。

**关键词:** 形态分析; 高灵敏度原子荧光光谱系统; 砷; 硒

中图分类号: O657.3; O613.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2014)09-0979-07

## Study on Arsenic/Selenium Speciation Analysis by a Modified High Sensitive Atomic Fluorescence Spectrometric System

ZHANG Shuo, GONG Zhen-bin\*

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environment & Ecology College, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A self-mode lab's high sensitive atomic fluorescence spectrometric detection system combined with liquid chromatography, online ultraviolet photochemical digesting and vapor generation device was established and evaluated. Arsenic and selenium species in various samples were extracted by heating-shaking and centrifugal filtration. All the analytes were separated on a reversed-phase column using mobile phase of 5.0 mmol/L phosphate buffer (pH 5.7) - 0.5 mmol/L tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) - 1% methanol. The separations of  $\text{AsO}_3^{3-}$ , DMA, MMA,  $\text{AsO}_4^{3-}$  and SeCys, SeMet,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  were achieved within 7 min and 11 min, respectively. Under the optimized operating conditions, the detection limits (DLs,  $S/N=3$ ) were in the range of 0.08 - 0.74  $\mu\text{g/L}$ , and the relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) were 1.4% - 7.9%. The standard spiked recoveries for real samples were in the range of 82.5% - 116.5%. Linearities were obtained in the ranges of 0.28 - 40.0  $\mu\text{g/L}$  for arsenic species and 0.38 - 80.0  $\mu\text{g/L}$  for selenium species. The developed system was successfully applied in the detection of low levels of arsenic and selenium species in matrices.

**Key words:** speciation analysis; high sensitive atomic fluorescence spectrometric system; arsenic; selenium

元素形态分析最常用的手段是将形态分离、含量测定相结合的联用技术, 如液相色谱 (LC) 与电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)<sup>[1-5]</sup>、蒸气发生-原子荧光光谱 (VG-AFS)<sup>[6-11]</sup>、原子吸收光谱

收稿日期: 2014-04-04; 修回日期: 2014-05-10

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项项目 (2011YQ140149)

\* 通讯作者: 弓振斌, 教授, 研究方向: 环境分析化学及环境地球化学, Tel: 0592-2186222, E-mail: zbgong@xmu.edu.cn

(AAS)<sup>[12-15]</sup> 等用于多种元素的形态分离与测定。其中, ICP-MS 与 VG-AFS 因灵敏度高、稳定性好以及联用接口设计简单, 成为最常用的形态分析测定手段。

尽管 ICP-MS 灵敏度高、可进行多元素同时测定, 但基体效应对测定准确度影响严重<sup>[16-18]</sup>, 尤其是与液相色谱联用时对有机流动相的承受能力较差, 限制了 ICP-MS 技术的广泛应用。而 VG-AFS 由于使用了蒸气发生技术, 各待测组分在进入 AFS 检测器之前已与基体分离, 且该技术近 100% 的进样效率, 使得 VG-AFS 在元素形态测定时几乎可达到与 ICP-MS 相近的检测能力<sup>[19-20]</sup>。同时 VG-AFS 仪器结构简单、价格低廉, 已被广泛应用于食品<sup>[8, 21-23]</sup>、环境<sup>[6, 24-26]</sup>、中药<sup>[27-29]</sup>、医疗卫生<sup>[4, 7, 11, 30-31]</sup>、水产品<sup>[9, 32-34]</sup> 等样品中的元素形态分析。如果能改善现有 VG-AFS 仪器的检出限, 使其达到甚至超过 ICP-MS 的检测能力, 无疑将促进元素形态分析技术的普及和发展。

本工作尝试将实验室研制的高灵敏度原子荧光光谱系统与液相色谱分离、新型在线紫外光前处理装置联用, 建立可对元素形态进行分离、在线消解及蒸气发生、高灵敏原子荧光测定的分析系统, 并以常见元素砷、硒的形态分析为例, 对系统的分析性能进行研究, 并将其应用于实际样品中砷、硒的形态测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

高灵敏度原子荧光光谱分析系统(实验室自制)。主要配置: 大电流、微秒脉冲供电的特制空心阴极灯(北京有色金属研究总院)、FN-193N 窄带滤光片(波长 190.6 nm, 半峰宽 22.4 nm, 美国 ACTON 公司)、CR111 & 200 放大整形器(美国 CREMAT 公司)以及实验室研制的门积分电路、数据采集和记录系统。

液相色谱系统主要配置: UC-3281 液相色谱泵(北京优联光电技术有限公司)、7725i 进样阀(100  $\mu$ L 定量环, 美国 Rheodyne 公司)、Chromolith RP-8 反相色谱整体柱(100 mm  $\times$  4.6 mm i. d., 2  $\mu$ m, 德国 Merck 公司)、在线紫外光前处理装置。

实验中建立的可用于元素形态分析的液相色谱分离、在线紫外光消解、蒸气发生、原子荧光分析系统如图 1 所示, 主要由液相色谱系统及高灵敏度的原子荧光光谱系统组成: ①液相色谱系统将高效、低柱压的整体化反相色谱柱与 UC-3281 色谱泵联用, 构成简单的液相色谱分离装置, 该装置在 0.6 mL/min 流速下的柱压力小于 3 MPa, 且有理想的分离效果; 为使分离后的各元素形态能进行在线蒸气发生并实现原子荧光光谱测定, 色谱柱后串接最新研制的灯内照射式在线紫外光前处理装置<sup>[35]</sup>, 其对紫外光的利用效率远高于以往的灯外照射式处理装置<sup>[36]</sup>, 该装置在本系统中可实现砷、硒有机形态的在线消解及快速预还原, 提高各形态的检测灵敏度。②高灵敏度原子荧光光谱系统为实验室自制, 激发光源为工作于安培级峰值电流、供电脉冲宽度为微秒级的空心阴极灯<sup>[37-39]</sup>, 其发射的特征谱线强度较现有商品仪器所使用的毫秒脉冲供电光源有明显增强, 可显著提高激发的原子荧光信号强度; 由于光源的背景发射会产生较强的杂散光, 因而在系统光路中加装窄带滤光片以消除进入光电检测器的杂散光, 从而抑制信号波动、改善系统信噪比; 使用 CR111&200 放大整形器对光电倍增管(PMT)输出的微秒级脉冲信号进行电流/电压转换、放大及整形处理; 自制的门积分电路对放大整形器输出的类高斯峰形电压信号进行累加, 以进一步改善系统信噪比; 积分器输出信号经模/数(A/D)转换、数据采集及软件处理后, 将检测结果显示于计算机窗口。

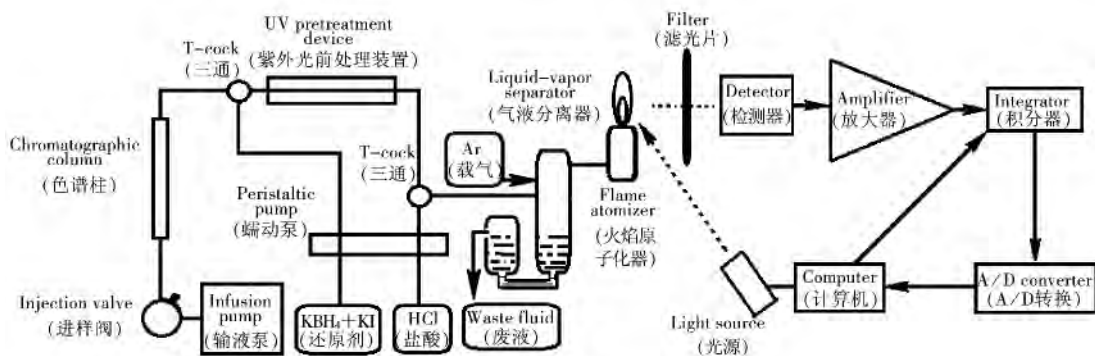


图 1 高灵敏度原子荧光形态分析系统的结构框图

Fig. 1 Schematic diagram of high sensitive AFS speciation analysis system

TTL-30 超纯水发生器(北京同泰联科技发展有限公司), TMS-200 恒温混旋仪(杭州奥盛仪器有限公司), TGL-16G 离心机(上海菲恰尔分析仪器有限公司)。

甲醇(色谱纯), 磷酸氢二铵、四丁基溴化铵(TBAB)、硼氢化钾、碘化钾(分析纯), 甲酸、盐酸、氢氧化钾、高氯酸(优级纯), 以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜树脂微孔滤膜(天津腾实验设备有限公司)。超纯水为实验室自制, 阻抗  $> 18 \text{ M}\Omega$ 。

$\text{AsO}_3^{3-}$ , DMA, MMA,  $\text{AsO}_4^{3-}$  以及 SeMet,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  的单一标准溶液均购自国家标准物质中心; SeCys 固体标准物质(纯度  $> 98\%$ , 比利时 Acros Organics 公司)。将砷、硒形态标准品分别配制成 10.0 mg/L 的单标储备液, 使用时再配制成合适浓度的单标或混标工作液。

砷形态分析样品为随机购买的市售品牌配合饲料、浓缩饲料及预混合饲料, 硒形态分析样品为随机购买的富硒胶囊、维矿全复合营养片剂及富硒碎米芽。样品粉碎后冷藏保存。

## 1.2 样品前处理

称取 0.30 g 样品于 5 mL 塑料离心管, 加入 3 mL 提取剂(砷形态样品提取剂为 1% 高氯酸, 硒形态样品提取剂为超纯水), 于恒温混旋仪上以转速 2 000 r/min 恒温(砷为 80  $^{\circ}\text{C}$ , 硒为 50  $^{\circ}\text{C}$ )混旋提取 20 min, 以 12 000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 过 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜树脂滤膜后再稀释至合适的体积, 即得到样品提取液。避光静置, 待测定。

## 1.3 实验条件

砷、硒的形态分离使用 Chromolith RP-8 色谱柱, 流动相中含 1% 甲醇、0.5 mmol/L 四丁基溴化铵以及 5.0 mmol/L 磷酸氢二铵缓冲液(pH 5.7)。砷形态分离采用恒流模式, 流速 0.6 mL/min; 硒形态分离采用梯度流速模式: 0.0 ~ 6.5 min, 流速 0.6 mL/min; 6.5 ~ 11.0 min, 流速 3.0 mL/min; 11.0 min 后流速 0.6 mL/min, 直至下次测定。进样体积 100  $\mu\text{L}$ 。

在线紫外光前处理装置的工作条件: 220 V, 50 Hz, 功率 20 W, 开机后需预热 30 min。工作时以 8.0 mL/min 的流速将含 20.0 g/L  $\text{KBH}_4$ , 5.0 g/L KOH, 1.0 g/L KI 的溶液与分离后的砷、硒形态进行在线混合、紫外光消解及预还原, 再与 10% 盐酸在线混合进行蒸气发生, 经气液分离器后以 400 mL/min 氩气带入 AFS 检测器进行测定。

高灵敏度原子荧光光谱系统工作参数: 空心阴极灯工作在调制脉冲方式下, 脉冲宽度 9  $\mu\text{s}$ 、频率 100 Hz、峰值电流 2 000 mA, 原子化器高度 8 mm, 屏蔽气 800 mL/min, 荧光信号检出时的门积分宽度为 23  $\mu\text{s}$ , 光电倍增管负高压 360 V, 数据采集、记录系统为实时信号采集模式, 采样频率 1.0 Hz。方法以色谱峰面积( $\text{mV} \cdot \text{s}$ )表示信号强度, 以外标法进行定量分析。

# 2 结果与讨论

## 2.1 元素形态分离条件的选择

使用 Merck Chromolith RP-8 低压反相色谱柱, 配置小型液相色谱输液泵, 即可在实验室快速建立元素形态分析色谱分离系统。根据文献[40]报道, 本实验以添加了 0.5 mmol/L TBAB 及 1% 甲醇的磷酸氢二铵缓冲溶液(5.0 mmol/L, pH 5.7)作为流动相; 对保留时间较长的  $\text{SeO}_4^{2-}$  组分, 采用梯度流速洗脱技术: 0.0 ~ 6.5 min, 流速 0.6 mL/min; 6.5 ~ 11.0 min, 流速 3.0 mL/min; 11.0 min 后流速 0.6 mL/min 至基线稳定, 此法可使  $\text{SeO}_4^{2-}$  的保留时间从 30 min 缩短至约 10 min。在优化色谱分离条件下, 砷、硒各形态的分离效果如图 2。

## 2.2 在线紫外光消解、蒸气发生及原子荧光测定条件的选择

使用紫外光在线消解技术对蒸气发生效率低的砷、硒形态进行消解。实验发现, 紫外灯功率为 20 W 即可将有机砷、有机硒转化为无机形态, 而过高的灯功率并不能提高消解效率、缩短消解时间, 且会延长该装置的预热时间, 甚至缩短其寿命。

根据文献[41]的结论, 在碱性环境中使用 KI 作为在线紫外光消解的预还原剂, 可提高后续蒸气发生效率、改善检测灵敏度。因而本实验使色谱柱流出液先与含有 KI 和 KOH 的  $\text{KBH}_4$  溶液进行在线混合, 再使其通过紫外光消解装置。实验结果表明, KI 的质量浓度为 1.0 g/L 时, 系统的灵敏度最高。

AFS 测定条件为:  $\text{KBH}_4$  浓度 20.0 g/L, 盐酸浓度为 10%; 载气与屏蔽气均为氩气, 流速分别为 400

mL/min 和 800 mL/min; As, Se 空心阴极灯的峰值电流均为 2 000 mA, 频率 100 Hz, 脉冲宽度 9  $\mu$ s; 光电倍增管 (PMT) 负高压分别为砷 360 V、硒 380 V。此时, 系统对砷、硒各形态进行测定时的信噪比最高。

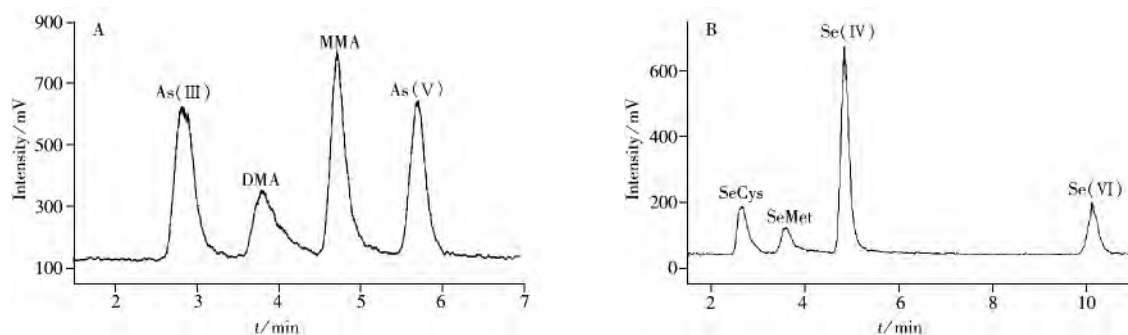


图 2 砷(A)、硒(B)各形态混合标准溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of arsenic(A) and selenium(B) species mixed standard solutions  
concentrations of arsenic and selenium species are 20.0  $\mu$ g/L and 40.0  $\mu$ g/L, respectively

### 2.3 方法的精密度

以相对标准偏差(RSD)表示方法的精密度。配制 7 份含砷、硒各形态的混合标准溶液, 4 种砷形态浓度均为 5.0  $\mu$ g/L, 4 种硒形态浓度均为 20.0  $\mu$ g/L, 按照“1.3”步骤进行分离、测定, 计算各组分的峰面积、标准偏差及相对标准偏差, 结果如表 1 所示。实验结果表明, 方法的 RSD 为 1.4%~7.9%, 可满足对  $\mu$ g/L 量级砷、硒形态分析的需求。

表 1 方法精密度的测试结果( $n=7$ )  
Table 1 Method precision for all species( $n=7$ )

| Analyte                        | Concentration<br>$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | Signal intensity( $10^4$ mV $\cdot$ s) |                    | Relative standard deviation (RSD)<br>$s_r/\%$ |
|--------------------------------|---|--|--------------------|---|
|                                |   | Average                                | Standard deviation |   |
| AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | 5.0   | 4.19                                   | 0.09               | 2.2   |
| DMA                            |   | 2.02                                   | 0.16               | 7.9   |
| MMA                            |   | 4.04                                   | 0.18               | 4.4   |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |   | 3.51                                   | 0.16               | 4.6   |
| SeCys                          | 20.0  | 1.68                                   | 0.04               | 2.4   |
| SeMet                          |   | 1.12                                   | 0.05               | 4.6   |
| SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |   | 7.61                                   | 0.11               | 1.4   |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |   | 1.57                                   | 0.03               | 2.2   |

### 2.4 加标回收实验

图 3A、B 分别为配合饲料及富硒胶囊样品测定的色谱图, 使用标准加入法对实际样品中砷、硒的赋存形态进行确证。实验还对其他各种含砷饲料及富硒样品进行标准加入实验, 结果如表 2 所示。实验结果表明, 在各种样品中添加的砷、硒形态, 均可得到较好的结果, 加标回收率为 82.5%~116.5%, 回收率稳定, 准确度高。

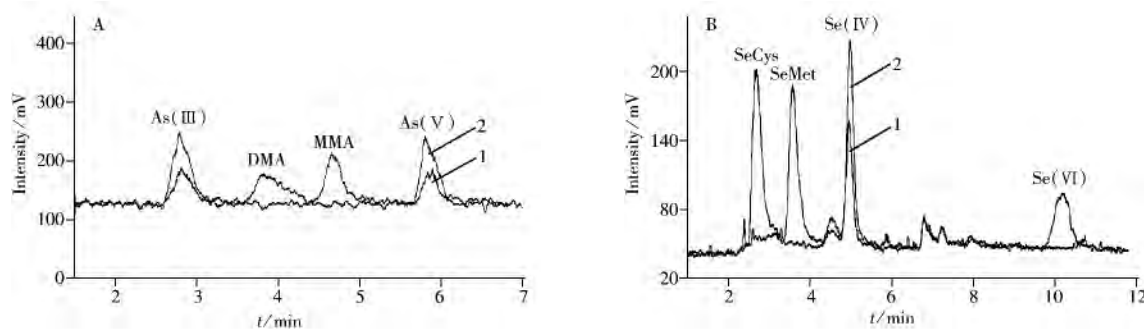


图 3 配合饲料(A)与富硒胶囊(B)样品的液相色谱图

Fig. 3 Chromatograms of compound feed(A) and capsule(B) samples

1: original sample; 2: standard spiked sample; the spiked concentration of species are follows: AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 2.00  $\mu$ g/L, DMA 2.00  $\mu$ g/L, MMA 2.00  $\mu$ g/L, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 1.00  $\mu$ g/L; SeCys 30.0  $\mu$ g/L, SeMet 60.0  $\mu$ g/L, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 4.0  $\mu$ g/L, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 20.0  $\mu$ g/L

表 2 样品加标回收实验结果  
Table 2 Spiked recoveries of the standards solution

| Sample            | Analyte                        | Original                                   | Spiked                                     | Found                                      | Recovery<br>R/% |
|-------------------|--------------------------------|--|--|--|-----------------|
|                   |                                | $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ |                 |
| Compound feed     | AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | 1.94                                       | 2.00                                       | 3.59                                       | 82.5            |
|                   | DMA                            | -*   | 2.00                                       | 2.01                                       | 100.5           |
|                   | MMA                            | -  | 1.00                                       | 0.96                                       | 96.0            |
| Concentrated feed | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 1.89                                       | 1.00                                       | 2.97                                       | 108.0           |
|                   | AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | 1.08                                       | 2.00                                       | 2.78                                       | 85.0            |
|                   | DMA                            | -  | 2.00                                       | 1.94                                       | 97.0            |
| Premixed feed     | MMA                            | -  | 1.00                                       | 0.92                                       | 92.0            |
|                   | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 2.39                                       | 1.00                                       | 3.48                                       | 109.0           |
|                   | AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | -  | 1.00                                       | 0.86                                       | 86.0            |
| Capsule           | DMA                            | -  | 2.00                                       | 1.96                                       | 98.0            |
|                   | MMA                            | -  | 1.00                                       | 0.93                                       | 93.0            |
|                   | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 7.01                                       | 2.00                                       | 9.34                                       | 116.5           |
| Troche            | SeCys                          | -  | 30.0                                       | 34.9                                       | 116.3           |
|                   | SeMet                          | -  | 60.0                                       | 52.7                                       | 87.8            |
|                   | SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 5.47                                       | 4.00                                       | 9.49                                       | 100.5           |
| Cardamine scutata | SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -  | 20.0                                       | 17.1                                       | 85.5            |
|                   | SeCys                          | -  | 20.0                                       | 18.1                                       | 90.5            |
|                   | SeMet                          | -  | 40.0                                       | 36.4                                       | 91.0            |
| Troche            | SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | -  | 4.00                                       | 4.65                                       | 116.3           |
|                   | SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 130.91                                     | 80.0                                       | 207.41                                     | 95.6            |
|                   | SeCys                          | 97.32                                      | 60.0                                       | 160.12                                     | 104.7           |
| Cardamine scutata | SeMet                          | -  | 80.0                                       | 76.9                                       | 96.1            |
|                   | SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 33.23                                      | 30.0                                       | 65.13                                      | 106.3           |
|                   | SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 46.78                                      | 40.0                                       | 86.08                                      | 98.3            |

\* no detected

## 2.5 检出限与线性范围

将检出限(DL)定义为信噪比( $S/N$ )为3时方法可检出的最低浓度<sup>[42]</sup>,其中噪音测量时间为30 min。表3列出了各形态的方法检出限(进样量100  $\mu\text{L}$ ),同时还列出了近年文献报道的液相色谱与AFS<sup>[10-11, 22-24, 27, 29, 33-34, 43-46]</sup>、ICP-MS<sup>[1, 3-5, 47-54]</sup>联用进行元素形态分析的方法检出限( $3\sigma$ )或定量下限( $10\sigma$ )。与文献中AFS结果相比,本文研制的液相色谱分离、在线紫外光消解、蒸气发生及原子荧光光谱系统完全可与商品化形态分析装置相媲美;但由于不同工作使用的装置、条件等存在较大差异,很难准确说明本工作研制的系统在检测能力上具有的优势;但相比于文献报道的ICP-MS检测能力,本系统已达到相同的检出限。

实验结果表明,砷、硒各形态浓度在表3所示范围内,其色谱峰面积( $I$ )与待测组分浓度( $\rho$ )呈良好线性,各组分相关系数均在0.9735以上。

表 3 方法的检出限及线性范围  
Table 3 Results of detection limits and linear range experiments

| Analyte                        | Linear range*<br>$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | Regression equation     | $r^2$  | DL( $S/N=3$ ) of  | DL( $3\sigma$ ) of   | QL( $10\sigma$ ) of                                  |
|--------------------------------|---|-------------------------|--------|---|--|--|
|                                |   |                         |        | this work<br>$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | commercial AFS<br>$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | ICP-MS<br>$\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ |
| AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> | 0.28 ~ 40.0   | $I = 8390\rho + 1069$   | 0.9996 | 0.08  | 0.02 ~ 2.70  | 0.04 ~ 0.99  |
| DMA                            | 0.87 ~ 40.0   | $I = 4243\rho + 1778$   | 0.9993 | 0.26  | 0.40 ~ 3.60  | 0.05 ~ 1.00  |
| MMA                            | 0.31 ~ 40.0   | $I = 8069\rho + 1698$   | 0.9999 | 0.09  | 0.20 ~ 2.10  | 0.06 ~ 1.00  |
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.44 ~ 40.0   | $I = 6399\rho + 1522$   | 0.9996 | 0.13  | 0.39 ~ 8.30  | 0.10 ~ 0.90  |
| SeCys                          | 1.16 ~ 80.0   | $I = 1125\rho - 6249$   | 0.9889 | 0.35  | 0.20 ~ 1.66  | 0.48 ~ 4.33  |
| SeMet                          | 2.45 ~ 80.0   | $I = 595.6\rho - 952.8$ | 0.9735 | 0.74  | 0.91 ~ 2.60  | 0.27 ~ 13.67   |
| SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 0.38 ~ 80.0   | $I = 3856\rho + 1228$   | 0.9998 | 0.12  | 0.32 ~ 1.10  | 0.33 ~ 5.37  |
| SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.27 ~ 80.0   | $I = 1036\rho - 5599$   | 0.9920 | 0.38  | 0.47 ~ 1.10  | 0.40 ~ 2.33  |

\* the lowest concentration of linear range is the quantitative limit(定量下限为线性范围的最低浓度)

## 2.6 实际样品的分析

对市场上随机购买的饲料样品和富硒样品进行砷、硒的形态分析, 结果如表 4 所示。测定结果表明, 3 种饲料中的砷均以无机形式  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  存在, 未检出有机砷 DMA 与 MMA; 富硒胶囊与维矿全营养片剂含无机硒  $\text{SeO}_3^{2-}$  和  $\text{SeO}_4^{2-}$ , 碎米荠样品中则富含有机硒 SeCys。

表 4 实际样品的测定结果  
Table 4 Estimated values of the arsenic and selenium species in the samples  $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

| Sample            | $\text{AsO}_3^{3-}$ | DMA | MMA | $\text{AsO}_4^{3-}$ | Sample            | SeCys | SeMet | $\text{SeO}_3^{2-}$ | $\text{SeO}_4^{2-}$ |
|-------------------|---------------------|-----|-----|---------------------|-------------------|-------|-------|---------------------|---------------------|
| Compound feed     | 0.213 0             | —*  | —   | 0.191 0             | Capsule           | —     | —     | 0.55                | —                   |
| Concentrated feed | 0.126 4             | —   | —   | 0.190 7             | Troche            | —     | —     | —                   | 13.10               |
| Premixed feed     | —                   | —   | —   | 0.670 1             | Cardamine scutata | 9.73  | —     | 3.32                | 4.68                |

\* no detected

## 3 结 论

本文建立了液相色谱分离、在线紫外光消解及蒸气发生、高灵敏度原子荧光光谱元素形态分析联用系统, 并对联用装置的操作条件进行优化以改善元素形态分析的灵敏度。利用该系统对砷、硒形态进行测定, 结果表明, 系统精密度高、准确性好, 检出限与 ICP-MS 基本相当, 为研制简单、实用的高灵敏度元素形态分析仪器奠定了技术基础。

参考文献:

- [1] Chen B B, He M, Mao X, Cui R, Pang D, Hu B. *Talanta*, **2011**, 83(3): 724–731.
- [2] Xu J Y, Wang T, Chen D J, Ye L H, Ni S J. *Chin. J. Anal. Chem.* (徐进勇, 王彤, 陈杜军, 叶隆慧, 倪师军. 分析化学), **2012**, 40(1): 169–172.
- [3] Li L, Li W Q, Shen D X, Cui W G, Chu X G, Zhang F. *J. Instrum. Anal.* (李莉, 李伟青, 申德省, 崔维刚, 储晓刚, 张峰. 分析测试学报), **2013**, 32(8): 941–946.
- [4] Chen S Z, Du Z X, Liu L P, Jiang H. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈绍占, 杜振霞, 刘丽萍, 姜泓. 分析化学), **2014**, 42(3): 349–354.
- [5] Zhang Q H, Yang G P. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1325(1): 83–91.
- [6] Quiroz W, Olivares D, Bravo M, Feldmann J, Raab A. *Talanta*, **2011**, 84(2): 593–598.
- [7] Quiroz W, Aguilar L, Barria M, Veneciano J, Martinez D, Bravo M, Lobos M G, Mercado L. *Talanta*, **2013**, 115(1): 902–910.
- [8] Xiao Y B, Qin D Y, Wang W, Qin H J, Xu H. *J. Instrum. Anal.* (肖亚兵, 秦德元, 王伟, 秦洪建, 许泓. 分析测试学报), **2011**, 30(6): 661–664.
- [9] Garcia-Salgado S, Quijano M A, Bonilla M M. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 714(1): 38–46.
- [10] Sanchez-Rodas D, Mellano F, Morales E, Giraldez I. *Talanta*, **2013**, 106(1): 298–304.
- [11] Cao Y, Duan J A, Guo J M, Li W X, Tao W W. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2014**, 96(1): 213–219.
- [12] Frankowski M, Ziola-Frankowska A, Siepak J. *Talanta*, **2010**, 80(5): 2120–2126.
- [13] Kozak L, Skolasinska K, Niedzielski P. *Chemosphere*, **2012**, 89(3): 257–261.
- [14] Currier J, Saunders R J, Ding L, Bodnar W, Cable P, Matousek T, Creed J T, Styblo M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013**, 28(6): 843–852.
- [15] Bergqvist C, Herbert R, Persson I, Greger M. *Environmental Pollution*, **2014**, (18): 540–546.
- [16] Sun J. *J. Chin. Spectrom. Soc.* (孙靖. 质谱学报), **1999**, 20(3/4): 109–110.
- [17] Cao S Q, Chen H T, Zeng X J, Wang D P. *Chin. J. Anal. Chem.* (曹淑琴, 陈杭亭, 曾宪津, 王东平. 分析化学), **2000**, 28(12): 1476–1480.
- [18] Kang J Z, Duan T C, Guo P R, Wang C, Chen H T, Zeng X J. *Chem. J. Chin. Univ.* (康健珍, 段太成, 郭鹏然, 王畅, 陈杭亭, 曾宪津. 高等学校化学学报), **2004**, 25(2): 252–255.
- [19] Liu M Z. *Atomic Fluorescence Spectrometry Analysis*. Beijing: Chemical Industry Press(刘明钟. 原子荧光光谱分析. 北京: 化学工业出版社), **2008**: 133.
- [20] Gomez-Ariza J, Sanchez-Rodas D, Giraldez I, Morales E. *Talanta*, **2000**, 51(2): 257–268.
- [21] Batista B L, Rodrigues J L, de Souza S S, Oliveira Souza V C, Barbosa F. *Food Chem.*, **2011**, 126(4): 2000–2004.
- [22] Wu S, Yu R P, Song Q J. *J. Anal. Sci.* (武铄, 虞锐鹏, 宋启军. 分析科学学报), **2011**, 27(5): 591–594.
- [23] Wang S F, Chen F, Wang P, Wu L M. *Food Sci.* (王素芬, 陈芳, 王鹏, 吴黎明. 食品科学), **2013**, 34(12): 189–193.

- [24] Huang L X, He Z H, Zeng F, Yao L X, Zhou C M, Guo B. *Chin. J. Anal. Chem.* (黄连喜, 何兆桓, 曾芳, 姚丽贤, 周昌敏, 国彬. 分析化学), **2010**, 38(9): 1321–1324.
- [25] Quiroz W, Cortés M, Astudillo F, Bravo M, Cereceda F, Vidal V, Lobos M G. *Microchem. J.*, **2013**, 110(1): 266–272.
- [26] Keller N S, Stefánsson A, Sigfusson B. *Talanta*, **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.04.035>.
- [27] Zhang Y J, Qiang S P, Sun J, Song M, Hang T J. *J. Chromatogr. B*, **2013**, 917–918(1): 93–99.
- [28] Chen Y, Wang Z Y, Yang L J, Huang Z K. *Chin. Hosp. Pharm. J.* (陈岩, 王智勇, 杨丽杰, 黄智坤. 中国医院药学杂志), **2012**, 32(12): 983–985.
- [29] Tang Y M, Li Q W, Liu H C, Wang J L, He L Z, Yan H M. *Chin. Tradit. Patent Med.* (唐艳梅, 黎其万, 刘宏程, 王继良, 和丽忠, 严红梅. 中成药), **2012**, 34(3): 513–517.
- [30] Shen T C, Hou Y Z, Fan Y C, Zhu Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (申屠超, 侯逸众, 范云场, 朱岩. 分析化学), **2009**, 37(2): 263–266.
- [31] Quiroz W, Arias H, Bravo M, Pinto M, Lobos M G, Cortés M. *Microchem. J.*, **2011**, 97(1): 78–84.
- [32] Liu Q Y, He B, Hu J T, Jiang G B. *Chin. J. Anal. Lab.* (刘庆阳, 何滨, 胡敬田, 江桂斌. 分析实验室), **2009**, 28(5): 41–44.
- [33] Jesus J P, Suarez C A, Ferreira J R, Gine M F. *Talanta*, **2011**, 85(3): 1364–1368.
- [34] Wang Y, Zhang C H, Shen L Y, Wang S, Ge Y. *J. Anal. Sci.* (王亚, 张春华, 申连玉, 王淑, 葛滢. 分析科学学报), **2014**, 30(1): 21–25.
- [35] Liu J X. Europe Patent, WO2012083513 (A1). **2012**. [http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=329E5936C5F31C2BEB923DD2E4CCECA4. espacenet\\_levelx\\_prod\\_1?FT=D&date=20120628&DB=&&CC=WO&NR=2012083513A1&KC=A1&ND=1&locale=en\\_EP](http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=329E5936C5F31C2BEB923DD2E4CCECA4. espacenet_levelx_prod_1?FT=D&date=20120628&DB=&&CC=WO&NR=2012083513A1&KC=A1&ND=1&locale=en_EP).
- [36] Qin D Y, Gao F, Zhang Z H, Zhao L Q, Liu J X, Ye J P, Li J W, Zheng F X. *Spectrochim. Acta B*, **2013**, 88(1): 10–14.
- [37] Huang B L, Yang P Y, Lin Y H, Wang X R, Yuan D X. *Chin. J. Anal. Chem.* (黄本立, 杨芑原, 林跃河, 王小如, 袁东星. 分析化学), **1991**, 19(3): 259–262.
- [38] Gong Z B, Yang P Y, Lin Y H, Wang X R, Huang B L. *Chem. J. Chin. Univ.* (弓振斌, 杨芑原, 林跃河, 王小如, 黄本立. 高等学校化学学报), **1995**, 16(7): 1037–1039.
- [39] Zhang S Y, Huang B L, Gong Z B. *Spectrosc. Spectral Anal.* (张绍雨, 黄本立, 弓振斌. 光谱学与光谱分析), **2001**, 21(5): 632–636.
- [40] Liu B Y, Jiang H, Lu X X, Zhao L Q, Pei X H, Wang D, Zhang Q, Zheng Q M, Sun G F. *Anal. Instrum.* (刘博莹, 姜泓, 卢响响, 赵立谦, 裴晓华, 王达, 张强, 郑全美, 孙贵范. 分析仪器), **2012**, (1): 102–104.
- [41] Simon S, Barats A, Pannier F, Potin–Gautier M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 383(4): 562–569.
- [42] Hewlett–Packard Corporation. *Understanding Your ChemStation*. 5th ed. Germany: Agilent Technologies, **1998**: 249.
- [43] Monasterio R P, Londonio J A, Farias S S, Smichowski P, Wuilloud R G. *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59(8): 3566–3574.
- [44] Huang X H, Li Y F, Lin J, Li B, Zhai L Y, Dong Z Q, Yuan Y L, Gao Y X, Chen C Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (黄笑寒, 李玉峰, 林婧, 李柏, 翟丽雅, 董泽琴, 袁亚莉, 高愈希, 陈春英. 分析实验室), **2012**, 31(1): 11–15.
- [45] Wang Y, Zhang C H, Ge Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (王亚, 张春华, 葛滢. 分析实验室), **2013**, 32(5): 34–38.
- [46] Xie X X, Ye M D, Chen D F, Chen L L. *Chin. J. Anal. Lab.* (谢小雪, 叶明德, 陈丹飞, 陈露露. 分析实验室), **2014**, 33(2): 241–243.
- [47] Lü C, Liu L P, Dong H R, Li X W. *J. Instrum. Anal.* (吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 李筱薇. 分析测试学报), **2010**, 29(5): 465–468.
- [48] Wang B T, Xie L Q, Lin Y K, Yan Z, Wang L M. *Chin. J. Chromatogr.* (王丙涛, 谢丽琪, 林燕奎, 颜治, 王楼明. 色谱), **2011**, 29(3): 223–227.
- [49] Tsoi Y K, Leung K S. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(16): 2160–2164.
- [50] Jin P F, Wu X J, Zou D, Kuang Y M, Hu X, Jiang W Q, Sun C H. *Spectrosc. Spectral Anal.* (金鹏飞, 吴学军, 邹定, 邝咏梅, 胡欣, 姜文清, 孙春华. 光谱学与光谱分析), **2011**, 31(3): 816–819.
- [51] Ni Z L, Tang F B, Qu M H, Mo R H, Shen D Y. *J. Anal. Sci.* (倪张林, 汤富彬, 屈明华, 莫润宏, 沈丹玉. 分析科学学报), **2013**, 29(4): 506–510.
- [52] Wang X, Xing Y N, Chen Z Y, Liang B. *Chin. J. Anal. Chem.* (王欣, 幸苑娜, 陈泽勇, 梁波. 分析化学), **2013**, 41(11): 1669–1674.
- [53] Pell A, Kokkinis G, Malea P, Pergantis S A, Rubio R, Lopez–Sanchez J F. *Chemosphere*, **2013**, 93(9): 2187–2194.
- [54] Zhang J P, Liu X C, Huang C Z, Liu Z C, Xu H C, Xie W. *Tobacco Chem.* (张建平, 刘秀彩, 黄朝章, 刘泽春, 许寒春, 谢卫. 烟草化学), **2013**, 311(6): 53–56.