刘崴, 胡俊栋, 杨红霞,等. 电感耦合等离子体质谱联用技术在元素形态分析中的应用进展[J]. 岩矿测试,2021,40(3):327 – 339.
LIU Wei, HU Jun – dong, YANG Hong – xia, et al. Research Progress on Elemental Speciation Analysis by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry Hyphenated Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(3):327 – 339.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.202006110089】

电感耦合等离子体质谱联用技术在元素形态分析中的应用进展

刘崴[1], 胡俊栋[1], 杨红霞[2], 陈俊良[3]
(1. 国家地质实验测试中心, 中国地质调查局元素微区形态分析重点实验室, 北京 100037;
2. 中国地质调查局, 北京 100037;
3. 中国原子能科学研究院核安全研究所, 北京 102413)

摘要: 电感耦合等离子体质谱(ICP – MS)作为一种高灵敏度的分析技术在痕量超痕量无机元素分析方面已被广泛应用,其与色谱分离技术相结合为元素形态分析提供了强有力的检测工具。本文阐述了近年来利用不同 ICP – MS 联用技术进行元素形态分析的研究进展,主要包括:①气相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(GC – ICP – MS);②毛细管电泳 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(CE – ICP – MS);③离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(IC – ICP – MS);④高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC – ICP – MS)。在此基础上归纳总结了中国元素形态分析领域的主要研究情况,对元素形态分析发展前景作了展望。这些联用技术中,GC – ICP – MS 的灵敏度高,样品传输率接近 100%,但其适用于易挥发或中等挥发性样品的分离,应用范围相对较窄;CE – ICP – MS 的分离效率高,样品和试剂消耗量少,但受到其进样量限制使得最低检出浓度较大;IC – ICP – MS 主要分析阴离子和阳离子及小分子极性化合物,是液相色谱的有益补充,具有分离效果好和快速方便等优点,但离子色谱流动相中的盐类会造成 ICP – MS 进样管和采样锥的堵塞,使得基体效应严重;HPLC – ICP – MS 以其广泛的应用范围、简单的接口技术,成为元素形态分析研究中应用最广泛的联用技术。本文认为,元素形态分析研究中开展复杂基体样品前处理方法研究,研制系列元素形态分析标准物质,建立多元素形态同时分析方法是元素形态分析领域的发展方向。

关键词: 气相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法; 毛细管电泳 – 电感耦合等离子体质谱法; 离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱法; 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法; 联用技术; 元素形态

要点:

(1) 总结了不同电感耦合等离子体质谱联用技术的优缺点。
(2) 归纳了中国元素形态分析技术在生物医学、食品药品安全、生态环境地球化学中的应用情况。
(3) 元素形态分析技术有待进一步完善,标准方法体系和标准物质急需制定。

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A

形态分析是分析化学的一个分支,包括物理形态和化学形态分析[1]。国际纯粹应用化学联合会(IUPAC)于 2000 年统一规定了元素形态分析的定义。即一种元素的形态是指该元素在一个体系中特定化学形式的分布。形态分析是指识别和(或)测定某一样品中的一种或多种化学物质的分析过程[2]。元素的行为效应并不仅仅取决于该元素的总浓度,元素形态的不同决定其在环境中的生物有

收稿日期: 2020 – 06 – 11; **修回日期:** 2020 – 12 – 21; **接受日期:** 2021 – 03 – 29
基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190589); 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ202014); 国家地质实验测试中心大型科研仪器开放共享后补助资金项目(GXBZ – 2021 – 01)
作者简介: 刘崴,硕士,副研究员,主要研究方向为痕量超痕量元素形态分析方法及其应用。E – mail: hattieliu@126.com。

效性和毒性的不同,如六价铬 Cr(Ⅵ)毒性比三价铬 Cr(Ⅲ)毒性大 100 倍[3];有机汞毒性远超过无机汞,烷基汞毒性又比芳香基汞毒性大;元素硒毒性很小,而亚硒酸钠、硒酸钠毒性很大。因此,仅知道样品中元素的总浓度已无法可靠地评价元素对环境和生态体系的影响,特定的元素只有在特定的浓度范围和一定的存在形态下才能对生命系统和生物体发挥作用。元素形态分析对于了解环境元素的毒性及其对生态系统的影响极为重要,已成为越来越活跃的研究领域,在生命科学、环境科学、临床医学以及营养学等学科中具有重要的研究价值。

与传统元素总量分析相比,元素形态分析进入了一个更深的层次,但由于样品基体复杂且待测组分含量低,元素形态分析比常规元素的总量分析要困难得多[4]。高选择性的分离技术与高灵敏的检测技术相结合的各种联用技术在形态分析中发挥了重要作用,该技术所具备的复杂基体不同形态化合物鉴别与分析能力使其成为元素形态分析的主要研究工具。目前,以电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为检测器与各分离技术联用成为元素形态分析的发展趋势,其在元素形态分析及应用的研究领域主要集中在以下三方面:①生物医学研究中的应用[5-8];②食品药品安全研究中的应用[9-12];③生态环境地球化学研究中的应用[13-17]。随着人们对元素形态分析重要性认识的不断加深,元素形态分析方法体系的建立和完善是开展其相关应用领域工作的重要前提和基础。

尽管现代检测技术具有很高的灵敏度和精密度,但由于元素形态本身的复杂性,样品的萃取、衍生、分离和检测过程对结果的重现性和准确性影响很大。其次,由于环境体系内的不稳定性,样品易受到条件改变的影响而发生变化。各实验室在样品采集、储存和预处理分离及检测过程中的差异,也会导致文献报道中一些相互矛盾的结果。另外,缺少元素形态分析相关的标准物质,许多有机金属化合物的结构未知,使得某些未知元素形态分析的定性定量研究还存在很大困难。本文主要阐述了与不同分离技术联用的 ICP-MS 元素形态分析技术研究进展,评述了各联用方法的优缺点及适用领域,旨在推动元素形态分析技术在生物医学、食品药品安全、生态环境地球化学等应用领域的技术支撑作用,从而促进元素形态分析技术由研究实验室向应用实验室转化。

1　电感耦合等离子体质谱联用技术

ICP-MS 以独特的接口技术将 ICP 的高温电离特性与质谱仪的灵敏快速扫描的优点相结合,从而形成了一种新型的元素分析技术,该技术几乎可以分析地球上的所有元素[18]。ICP-MS 的特点主要有:可实现多种元素的同时分析;灵敏度高;检出限低;分析速度快;检测模式灵活多样,可进行定量、半定量、定性分析;操作自动化程度高;与不同进样技术与分离技术联用简便[19-20]。目前 ICP-MS 与气相色谱(GC)、毛细管电泳(CE)、离子色谱(IC)、高效液相色谱(HPLC)等联用应用于元素形态分析已渐趋成熟,成为元素形态分析中的主要检测手段。

1.1　气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术

气相色谱-电感耦合等离子体质谱(GC-ICP-MS)联用技术具有灵敏度高、选择性高和可靠性高的特点。GC-ICP-MS 联用技术不会增加等离子体的本底信号,不需要使用雾化器,可将气态样品直接导入 ICP-MS 中,样品传输率接近 100%。采用 GC-ICP-MS 联用技术进行元素形态分析研究中报道较多的是有关汞、溴元素的形态分析。Castro 等[21]采用 GC-ICP-MS 分析了生物组织牡蛎和金枪鱼中的汞形态,其绝对检出限可达到 fg 水平(1kg=10^{18}fg)。海水样品由于其基体盐度高,成分复杂,MeHg 含量低,使得海水中 MeHg 的准确测定仍为当前 Hg 形态分析的一个巨大挑战。基于 ICP-MS 的同位素分析能力,采用 GC-ICP-MS 进行测定成为痕量 Hg 形态分析的有效手段。冷金慧等[22]建立了全自动蒸馏前处理-ID/GC-ICP-MS 测定海水中痕量甲基汞的方法,采用同位素稀释法(ID)基本可忽略样品前处理过程中的回收率问题,方法检出限可达 0.009ng/L。此外,Bergant 等[23]采用 GC-ICP-MS 联用技术建立了一种测定人尿样品中六种多溴代二苯基醚同系物的方法,该方法简单、灵敏、可靠性强,检出限为 0.0016 ~ 0.0039ng/mL。Zhang 等[24]同样采用 GC-ICP-MS 联用技术对多溴联苯醚化合物进行分析测定,并结合化合物结构无关校正曲线法(CIC)对 11 种多溴联苯醚化合物同分异构体的含量进行了定量分析研究。

虽然 GC-ICP-MS 在元素形态分析中有很强的优势,但是 GC 适用于易挥发或中等挥发性样品的分离,难挥发性物质则需要经过衍生化处理,所以与其他联用技术相比,GC-ICP-MS 的应用范围相对较窄。

1.2　毛细管电泳 - 电感耦合等离子体质谱联用技术

毛细管电泳(CE)是 20 世纪 80 年代发展起来的一种基于待分离物组分间淌度和分配行为差异而实现分离的电泳新技术。CE 分离技术具有分离效率高、分析速度快、样品适应面宽、试剂和样品消耗量少、重复性好、分离模式多等特点。将 CE 与 ICP - MS 联用,具有通用性好、分析时间短、分离效率高且分析成本低的特点[25]。该技术最先由 Olesik 等[26]在 1995 年公开发表,很快得到迅速发展。CE - ICP - MS可应用于研究食品、藻类、鱼类等所提取的样品中 As、Hg、Sb、Pb 等元素的形态分析。韩梅等[27]采用 CE - ICP - MS 联用技术对地下水中 As(Ⅲ)、二甲基砷(DMA)、一甲基砷(MMA)、As(Ⅴ)四种砷形态进行了分析测定,1min 之内可完成四种砷形态的分离检测,检出限(以砷计)分别为 0.2、0.4、0.5、0.4μg/L,大大缩短了样品分析时间。Shuai 等[28]开发了一种简单高效的界面,该界面通过微流聚氟烷氧基雾化器和四重离子偏转器将 CE 与 ICP - MS 联用。在优化条件下,11min 内可完成 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、DMA、MMA、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)六种砷形态的分离与检测。六种砷化合物的仪器检出限为 0.02 ~ 0.06ng/mL,该方法已成功应用于中国安徽白茄中砷形态的分析研究,研究发现 AsB 是白茄中砷的主要存在形态。王淑霞等[29]采用 CE - ICP - MS 联用技术测定了藻类三种不同形态的铅化合物。在最佳条件下 20min 可有效分离 Pb(Ⅱ)、氯化三甲基铅(TML)、氯化三乙基铅(TEL),三种铅化合物检出限(以铅计)为 0.025 ~ 0.092ng/L。该方法简单、高效、样品消耗量少,为海产品的质量控制提供了科学的技术支撑。Willberger 等[30]采用 CE - ICP - MS 联用技术研究了盐酸羟胺对 Np(Ⅴ)的还原作用,该研究成果对核燃料处理过程的设计及相关元素形态生物地球化学信息的获取非常重要。Legat 等[31]采用 CE - ICP - MS 联用技术开展了细胞内金纳米粒子与Au(Ⅲ)的形态分析方法研究,其 Au 检出限为 1μg/L,金纳米粒子检出限为 1.4μg/L(5nm)到 4.2μg/L(50nm)。该研究为金属纳米药物细胞学研究提供了重要的技术支持。

CE - ICP - MS 联用技术对于多数元素的分离测定已经达到了 ng/mL 的检测能力,但受到进样量限制使得最低检出浓度较大,此外还受接口问题及样品的损失、化学基体效应和分离过程中可能引起的元素形态变化等因素的限制,使得分析方法仍有许多缺点和有待完善之处。

1.3　离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用技术

离子色谱(IC)是高效液相色谱的一种形式,是分析阴离子和阳离子及小分子极性化合物的一种液相色谱方法,是对广泛使用的液相色谱的有益补充,具有分离效果高和快速方便等优点。IC - ICP - MS 已成为解决复杂基体中离子形态分析的有效手段。

采用 IC - ICP - MS 联用技术研究较多的元素为 As、Hg、Pb 等。如 Wang 等[32]研究了 CeO_2 和 ZnO 纳米颗粒对两种无机砷形态在水稻水培系统中籽粒摄取和富集砷的相互作用,其中砷形态采用 IC - ICP - MS 联用技术进行分析测定。Shakoor 等[33]对巴基斯坦旁遮普含水层中的砷污染潜力、形态及水文地球化学行为进行了评价研究,该研究采用 IC - ICP - MS 联用技术对水样品中的砷形态进行分析测定,结果显示 75% 地下水样品超过了 WHO 的限量标准。在形态分析研究中,有关 Sb 元素形态的分析研究相对较少,刘德晔等[34]为提高 IC - ICP - MS 检测三价锑的灵敏度,采用固相萃取柱富集的方法,将水中痕量三价锑富集于弱阳离子交换 SPE 柱,然后依次使用甲醇、水净化,后使用 1% H_2O_2 + 1% 氨水混合溶液洗脱,洗脱液中三价锑可全部转化为五价锑,IC - ICP - MS 测定五价锑浓度,然后间接测得饮用水中痕量的三价锑。该方法富集倍率为 10,方法检出限为 0.003 ~ 0.004μg/L,方法稳定可靠,极低的检出限可满足饮用水中痕量甚至超痕量三价锑的测定需要。林立等[35]采用 IC - ICP - MS 联用技术建立了乳粉中三种汞形态(二价汞、甲基汞、乙基汞)的分析方法,保证了样品处理过程中各形态的稳定,三种汞形态的检出限分别为 0.5μg/g、0.6μg/g、0.9μg/g。

IC 与 ICP - MS 联用,可实现远高于电导或 UV/Vis检测器的灵敏度。但 IC 流动相中的盐类会造成 ICP - MS 锥口的盐类堆积,导致 ICP - MS 进样管和采样锥堵塞,基体效应严重。利用离子色谱的抑制器可实现在线除盐,减少盐在锥口的堆积[36]。

1.4　高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用技术

与 GC 相比,HPLC 不局限于分析物的挥发性、热稳定性[37],使得 HPLC - ICP - MS 比 GC - ICP - MS 具有更广泛的应用范围。此外,接口技术简单是 HPLC - ICP - MS 联用技术的优势之一,因为 HPLC 中流动相的流量和 ICP - MS 样品导入流量是相匹

配的,且 HPLC 的柱后流出液与 ICP – MS 的样品导入系统均在常压下进行。因此,HPLC – ICP – MS 是元素形态分析研究中应用最广泛的联用技术,在 As、I、Se、Sn 等元素的形态分析研究中均有报道。

元素形态分析研究中有关 As 元素形态分析的研究工作开展较多,除 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA、AsB、AsC 等几种常见砷形态,还有多作为动物抗病原微生物和促生长类饲料添加剂的阿散酸(ASA)、硝苯砷酸(NPAA)、洛克沙胂(ROX)等有机砷类,以及多存在于海产品中的大分子砷糖类。侯艳霞等[38]建立了 HPLC – ICP – MS 法分析大米中砷形态化合物的方法,采用 Hamilton PRP – X100 阴离子交换柱为分离柱,可实现大米粉中四种砷形态的分离检测,方法检出限在 0.06 ~ 0.08μg/L 之间。刘崴等[39]建立了 HPLC – ICP – MS 法测定禽类生物样品中 7 种砷形态的分析方法,该方法可实现 AsB、DMA、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、阿散酸(ASA)和硝苯砷酸(NPAA)七种砷形态的分离检测,并可保证样品前处理过程中各砷形态的稳定,方法简便快速。秦冲等[40]采用 HPLC – ICP – MS 联用技术测定了土壤中无机硒形态,通过对不同提取剂对比研究确定 0.1mol/L 氢氧化钠溶液为提取剂,方法简单快速,具有良好精密度和准确度。此外,Liu 等[41]还采用 HPLC – ICP – MS 对土壤样品碘形态分析中 IO_3^-、I^- 的稳定性进行了研究。元素形态分析过程中如何保证各元素形态的稳定是保证元素形态分析方法准确的关键。该研究采用碱溶液提取土壤中碘形态,并通过添加 EDTA 保证了样品处理过程中无机碘形态的稳定。土壤样品由于基体复杂,对其进行元素形态分析时一直有很多难点,该工作对开展土壤样品中元素形态分析研究提供了重要的技术支持。王欣等[42]建立了 HPLC – ICP – MS 测定富硒食品中 6 种硒形态的方法,实验中以 ^{78}Se 的积分面积作为定量依据,并采用 He 碰撞池模式,该模式下诸如 $^{40}Ar^{38}Ar^+$、$^{38}Ar^{40}Ca^+$ 等多原子离子的干扰可基本消除,所建立的方法简便、快速、灵敏度高。

HPLC – ICP – MS 联用技术是目前元素形态分析研究中最常用的方法,但其在实际应用中还存在着一些不足之处。如 HPLC 多采用有机溶剂和无机盐为流动相,会造成 ICP – MS 进样管和采样锥的堵塞、基体效应严重、仪器运行成本高等问题。通常在实际应用中可冲入 5%(体积分数)以下的氧气来解决碳沉积导致的锥孔堵塞问题,但这会造成采样锥使用寿命的缩短。有研究采用冷却雾化室温度,减少进入等离子体炬的有机溶剂总量,可保证等离子体的稳定性。因此,在实际应用过程中还需要根据不同实验条件和实验目的来选取不同的方法,弥补联用技术存在的缺陷。

2　中国元素形态分析主要应用领域

近十年来中国元素形态分析研究主要集中在生物医学、食品药品安全监测、生态环境地球化学等领域。

2.1　生物医学研究中的应用

元素的毒性或生物有效性与元素形态有关已是不争的事实。获取元素及其存在形态信息可更好地了解其生理活性和进行毒理分析,对开展元素形态在人体中代谢、迁移转化规律研究及其相关疾病的治疗、营养素的利用和药品的研发等具有重要意义。

杨程等[43]建立了 LC – ICP – MS 联用技术定量分析人体血浆中锶元素形态方法,方法检出限为 0.3ng/mL,该研究填补了生物体锶元素形态分析技术空白。该研究表明全血中绝大部分锶存在于血浆中,且摄入体内的锶主要以有机锶的形式发挥生理作用。了解人血中锶元素的分布和形态,对于研究锶元素的代谢及含锶药物在体内的药代动力学有直接的意义。

王媛等[44]建立了应用 IC – ICP – MS 和体积排阻色谱诱导 – 电感耦合等离子体质谱法(SEC – ICP – MS)分析人体尿液和血浆中碘形态分析方法。IC – ICP – MS 可对尿液中 IO_3^- 和 I^- 定量测定,检出限均为 0.3ng/mL(均以碘计);SEC – ICP – MS 可定量测定血浆中游离 I^-,方法检出限为 0.6ng/mL。碘是人体必需的微量元素,该研究表明人体尿液中碘主要以 I^- 形态存在,血浆中碘主要吸附于血浆中蛋白或大分子物质上,同时存在部分游离 I^-。血浆和尿中碘形态分析对了解碘在人体内的代谢过程及其功能,从而了解碘在人体内发挥的生理作用具有重要意义。陈绍占等[45]采用 HPLC – ICP – MS 联用技术建立了大鼠脏器中 5 种砷形态分析方法,方法检出限为 0.3 ~ 0.5μg/L。该研究表明经雄黄染毒后大鼠肝脏中的砷形态主要为 DMA、As(Ⅲ)和未知物 2;肾脏中的砷形态主要为 DMA、MMA、As(Ⅲ)、未知物 1、未知物 2 和未知物 3。该分析方法的建立为研究雄黄在大鼠体内的代谢提供了支持,同时为进一步研究雄黄的药代动力学提供了合适的方法。

目前,在生理病理和疾病的早期诊断等研究中,对单细胞痕量元素及元素形态分析十分关注。单细胞分析可以获取细胞在微环境中准确的个体信息,在单细胞水平上研究不同细胞个体之间新陈代谢的区别与联系有助于人们更好地理解生命过程[46]。但由于细胞的极小体积、极多的物质种类、极少的物质含量以及不同物质间显著的浓度差异,使得单细胞中痕量元素及元素形态分析一度受阻[47]。有研究采用新型纳米材料作为固相萃取材料,开展痕量元素及其形态分析领域的应用研究[48]。如 Chen 等[49]采用由磁性金属 - 有机骨架复合材料(MFC)和巯基功能化 MFC 纳米颗粒(MFC - SH)为填料组成的双柱对 SCC - 7 细胞中痕量砷形态进行微萃取,结合 ICP - MS 检测技术,实现细胞中痕量砷形态的分析检测,其中 As(Ⅴ)、DMA、MMA 和 As(Ⅲ)检出限分别为 4.8、6.3、3.8、7.1ng/L。

2.2　食品药品安全研究中的应用

近年来,食品药品安全问题已成为人们关注的热点问题。人体所含有的各种元素主要来源于食物,通过食物链进入人体,继而对人体造成有益或有害的影响。食品中元素的赋存形态不同对人体健康及毒副作用不同,人们现已广泛认同仅靠元素总量无法精准评价食品安全这一观点[50-51]。开展食品药品元素形态分析方法及其在食品药品安全的应用研究,对相关食品安全标准的制定、污染元素控制、食品安全性评价等都具有重要的指导意义[52]。

Chen 等[53]采用 HPLC - ICP - MS 建立了食用菌中 AsC、AsB、DMA、MMA、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)六种砷形态分析方法,对 19 种食用菌中总砷含量进行分析,发现其中有 8 个样品的总砷含量大于 0.5 mg/kg,HPLC - ICP - MS 分析结果显示食用菌中的砷主要以 AsB 形态存在。Cheng 等[54]采用离子对反相色谱 - 电感耦合等离子体质谱(RP - HPLC - ICP - MS)联用技术建立了淡水鱼中汞形态的分析方法。传统 RP - HPLC - ICP - MS 测定汞形态多选用高盐和适量的有机溶剂作为流动相,该研究建立了一种低盐流动相快速测定汞形态的分析方法,实现了 Hg(Ⅱ)、MeHg、EtHg 和苯基汞(PhHg)四种汞形态的分离检测,检出限分别为 0.015、0.014、0.028、0.042μg/L。表 1 主要列举了中国近五年有关 As、Se、Hg、Pb 元素形态分析技术在食品领域的应用研究。

药品的使用安全评价目前也多建立在元素形态分析的基础上。例如,陈绍占等[70]采用 HPLC - ICP - MS 法开展了牛黄解毒片使用安全评价研究。牛黄解毒片杂质中可能含有毒性较强的可溶性三氧化二砷和五氧化二砷,近年来其所致不良反应已引起人们的重视。该研究分析了经牛黄解毒片暴露后大鼠血清中砷形态,发现砷主要以 DMA 和 U1 形态存在,另外含有少量的 AsB 和 U2,其中 DMA 和 U1 为经牛黄解毒片暴露后主要的代谢产物,少量的 AsB 来源于饲料,此结果可为进一步探究牛黄解毒片在生物体内的代谢提供技术支持。

2.3　生态环境地球化学研究中的应用

元素形态不同,决定着该元素在生态环境中的化学行为、生物效应及不同环境介质中的迁移、转化特征。开展地下水、土壤、饮用水等环境样品中元素形态分析,对于精准评价元素的环境效应、生理效应以及对人体健康影响具有重要意义。

赵彤等[71]建立了 HPLC - ICP - MS 联用技术分析沉积物中 As(Ⅲ)、DMA、MMA 和 As(Ⅴ)四种砷形态的方法,方法检出限分别为 0.22、0.60、0.28、0.78μg/L。该方法主要对样品前处理过程开展了研究工作,所建立方法避免了样品的反复多次提取,回收率高,且避免了砷形态在提取过程中发生相互转化,对评价砷污染对环境的危害提供了途径。安娅丽等[72]建立了 HPLC - ICP - MS/MS 同时测定土壤中阿散酸(ASA)、洛克沙胂(ROX)及其降解产物无机砷[As(Ⅲ)和 As(Ⅴ)]、DMA 和 MMA 五种砷形态的分析方法,检出限为 0.043 ~ 0.080μg/kg(以砷计)。ASA、ROX 等有机砷常用作饲料添加剂,在土壤中极易降解为毒性更高的其他砷形态,明确有机胂饲料添加剂污染土壤中的砷形态对于评价其砷的转化规律、毒性及生态风险具有重要意义。杨志强等[73]建立了 HPLC - ICP - MS 联用技术测定水样中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)分析方法,方法检出限均为 0.07μg/L。同时开展了复杂基体水样适用性研究,证明该方法可应用于高盐度水样中 Cr 形态分析。采用 C_{18} 固相萃取柱去除废水样品中有色物质,实现了废水样品中 Cr 形态的分析,该方法的建立对于监控环境中 Cr 污染具有重要意义。

在元素形态分析研究基础上,对于砷、汞等元素的生物地球化学循环、迁移转化过程及相关机理研究也是近几年的研究热点。Dickson 等[74]开展了赤铁矿纳米颗粒及其聚合物对不同砷形态的吸附动力学特征以及对砷环境行为的影响研究。研究发现 As(Ⅲ)与 As(Ⅴ)两种砷形态在最初 8h 具有相似的速率常数,当达到平衡时,赤铁矿纳米颗粒及其聚

表 1　砷硒汞铅元素形态分析技术在食品领域的应用研究

Table 1　Application of As, Se, Hg and Pb speciation analysis in the food field

元素	样品	主要色谱条件	分析性能	参考文献
As	水稻	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相：20mmol/L 磷酸氢二铵和 5% 甲醇，等度洗脱	可检测 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA、ASA 五种砷形态，检出限 0.15 ~ 0.36μg/L	耿安静等[55]
	鸡肉和鸡肝	色谱柱：Dionex IonPac AS 7；流动相 A：3.85 mmol/L 碳酸铵，流动相 B：300mmol/L 碳酸铵，梯度洗脱	可检测 ROX、ASA、NPAA、CBS、As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA、AsB、AsC 十种砷形态，检出限 0.3 ~ 1.5μg/kg	吴思霖等[56]
	果汁	色谱柱：Prodigy 3 μODS(3)；流动相：5mmol/L 丙二酸，3mol/L TBA，5% 甲醇，等度洗脱	可检测 As(Ⅲ)、DMA、MMA、As(Ⅴ)四种砷形态，检出限 0.25、0.33、0.3、0.25μg/L	Wang 等[57]
	袋泡茶	色谱柱：Dionex IonPac AS19；流动相：30mmol/L 碳酸铵，等度洗脱	可检测 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA、AsB 五种砷形态，检出限 0.04 ~ 0.08μg/L	李晓玉等[58]
	植物源保健食品	色谱柱：Thermo SCIENTIFIC AS7；流动相 A：0.35g/L 碳酸铵；流动相 B：8g/L 碳酸铵，梯度洗脱	可检测 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)、MMA、DMA、AsB、AsC 六种砷形态，检出限 0.23 ~ 0.54ng/mL	孟珊等[59]
Se	奶粉	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相：5mmol/L 柠檬酸，10mmol/L 乙酸铵，0.1% 三氟乙酸，等度洗脱	可检测 Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)、SeMet、$Se(Cys)_2$ 四种硒形态，检出限 0.03 ~ 0.10μg/L	林立等[60]
	茶叶	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相 A：10mmol/L 柠檬酸，流动相 B：超纯水；梯度洗脱	可检测 Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)、SeMet、$Se(Cys)_2$、MeSeCys 五种硒形态，检出限 0.13 ~ 1.09 μg/L	陈贵宇等[61]
	苹果	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相：5mmol/L 柠檬酸，等度洗脱	可检测 Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)、SeMet、$Se(Cys)_2$、MeSeCys 五种硒形态，检出限 0.6 ~ 1.0μg/L	姚真真等[62]
	小麦	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相：6mmol/L 柠檬酸，等度洗脱	可检测 Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)、SeMet、$Se(Cys)_2$ 四种硒形态，检出限 0.15 ~ 0.3μg/L	秦冲等[63]
	牛蒡和三七	色谱柱：Hamilton PRP - X100；流动相：8mol/L柠檬酸，等度洗脱	可检测 Se(Ⅳ)、Se(Ⅵ)、SeMet、$Se(Cys)_2$ 四种硒形态，检出限 0.033 ~ 0.3ng/mL	曹玉嫔等[64]
Hg	鱼肉	色谱柱：ZORBAX Eclipse Plus C_{18}；流动相 A：10mmol/L 乙酸铵，0.12% 半胱氨酸，流动相 B：甲醇，梯度洗脱	可检测 Hg(Ⅱ)、MeHg、EtHg 三种汞形态，检出限 <6.2μg/kg	张珂等[65]
	野生菌	色谱柱：Welch Ultimate XB C_8；流动相 A：甲醇，流动相 B：10 mol/L 醋酸铵，0.8g/L 半胱氨酸，梯度洗脱	可检测 Hg(Ⅱ)、MeHg、EtHg、PhHg 四种汞形态，检出限 0.6 ~ 4.5μg/kg	Zou 等[66]
	海参	色谱柱：Agilent ZORBAX SB - C_{18}；流动相：8% 甲醇，92% 含 0.12% 半胱氨酸、0.01 mol/L 醋酸铵水溶液，等度洗脱	可检测 Hg(Ⅱ)、MeHg、EtHg 三种汞形态，检出限分别为 0.12、1.6、4.0μg/kg	Liu 等[67]
Pb	水产品	色谱柱：Hypersil GLOD C_{18}；流动相：乙二胺四乙酸二钠 - 乙酸钠溶液 + 甲醇(75 + 25，*V/V*)，等度洗脱	可检测无机铅、三甲基铅、三乙基铅，检出限均为 0.01mg/kg	李杰等[68]
	海藻	毛细管柱：未涂层熔融石英毛细管；缓冲溶液：70mmol/L 硼酸，17.5mmol/L 硼砂($Na_2B_4O_7$)	可检测无机铅、三甲基铅、三乙基铅，检出限 0.091 ~ 0.03μg/L	李景喜等[69]

合物对 As(Ⅴ)的吸附量明显大于 As(Ⅲ)。在吸附过程中赤铁矿会发生聚合和沉积，这就会固定砷并减少砷的生物可利用性。这些信息的获取对预测砷的吸附行为和评价氧化铁纳米颗粒在砷的生物地球化学循环中的作用具有重要意义。Yu 等[75]在元素形态分析基础上，系统研究了秸秆和秸秆还田对砷在土壤 - 微生物 - 水稻系统中的迁移和转化作用，结果显示秸秆还田和秸秆生物炭均会明显增加砷的可移动性。秸秆生物炭主要通过增加土壤 pH 和可溶性有机质(DOM)来增加砷的移动性。秸秆还田通过增加砷从铁矿物中的释放量和将 As(Ⅴ)还原为 As(Ⅲ)来提高砷的移动性。秸秆生物炭没

有明显改变稻粒中总砷的积累,但是通过 Si 的阻碍作用降低了 As(Ⅲ)的积累。秸秆还田明显增加了稻粒中甲基砷(DMA)的含量,降低了 As(Ⅲ)含量。该研究工作可以让我们深入了解水稻杆如何影响砷在土壤 - 微生物 - 稻粒系统中的命运,并为砷污染土壤的修复提供借鉴。城市污水已被确认为环境中汞的重要来源,然而城市下水道污泥作为城市污水的主要汞库,其汞的赋存状态还不是很清楚。Cheng 等[76]对中国 40 个城市下水道污泥中汞的产生、赋存形态及其命运归宿进行了分析研究。所有样品中都监测到了汞和甲基汞。由于甲基汞的高毒性及易生物积累性,因此值得我们对城市下水道污泥特别关注。

3　存在问题和展望

ICP - MS 联用技术已经成为地质科学、生物医药、食品和环境科学等众多领域中元素形态分析不可或缺的重要检测手段,其中以 HPLC - ICP - MS 联用技术在元素形态分析研究中应用最为广泛。随着科技的进步和经济的发展,ICP - MS 联用技术将会在元素形态分析应用领域发挥更深入的作用,从而为环境污染风险评价、食品安全、人体健康等研究提供重要的技术支持。

ICP - MS 联用技术是开展痕量超痕量元素形态分析行之有效的方法,但在应用过程中仍存在一些难题:①样品前处理问题。样品基体复杂,如何保证样品前处理过程中各元素形态的稳定。②缺乏元素形态分析国家标准,无法满足目前元素形态分析的需求。③未知元素形态的定性定量问题。由于缺乏元素形态标准物质,如何实现未知元素形态结构的鉴定。④分析效率低。元素形态分析多为单一元素形态分析,阻碍了实际的应用需求。因此,ICP - MS 联用技术在元素形态分析研究中还有很大的发展与提高空间,需要研究者共同努力。

4　参考文献

[1] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社,2005.
Li B, Yang H X. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.

[2] Templeton D M, Ariese F, Cornelis R, et al. Guildelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72(8): 1453 - 1470.

[3] 李建文,黄坚. 铬的形态分析研究与展望[J]. 冶金分析,2006,26(5):38 - 43.
Li J W, Huang J. Studies and prospect on the speciation analysis of chromium[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(5): 38 - 43.

[4] 陈建国,彭国俊,朱晓艳,等. 多元素形态同时分析的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2015,51(6):881 - 887.
Chen J G, Peng G J, Zhu X Y, et al. Research progress in simultaneously speciation analysis of multi - elements [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(6): 881 - 887.

[5] Li Y X, Chen B B, He M, et al. Biomethylation metabolism study of arsenite in SCC - 7 cells by reversed phase ion pair high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma - mass spectrometry[J]. Talanta, 2018, 188: 210 - 217.

[6] Liu Y, Zhang W, Zhao J T, et al. Selenoprotein P as the major transporter for mercury in serum from methylmercury - poisoned rats [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2018, 50: 589 - 595.

[7] Strohmidel P, Sperling M, Karst U. Investigations on the binding of ethylmercury from thiomersal to proteins in influenza vaccines [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2018, 50: 100 - 104.

[8] Chen B W, Cao F L, Lu X F, et al. Arsenic speciation in hair and nails of acute promyelocytic leukemia (APL) patients undergoing arsenic trioxide treatment [J]. Talanta, 2018, 184: 446 - 451.

[9] Son S H, Lee W B, Kim D, 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: 353 - 358.

[10] Cui S, Kim C K, Lee K S, et al. Study on the analytical method of arsenic species in marine samples by ion chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2018, 143: 16 - 20.

[11] Chen S Y, Yuan B, Xu J J, et al. Simultaneous separation and determination of six arsenic species in Shiitake (*Lentinus edodes*) mushrooms: Method development and applications[J]. Food Chemistry, 2018, 262: 134 - 141.

[12] Chen S Z, Zhu S P, Lu D B. Dispersive micro - solid phase extraction combined with dispersive liquid - liquid microextraction for speciation analysis of antimony by

electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,2018,139:70 - 74.

[13] Hong S, Choi S D, Khim J S. Arsenic speciation in environmental multimedia samples from the Youngsan River Estuary, Korea: A comparison between freshwater and saltwater[J]. Environmental Pollution, 2018, 237: 842 - 850.

[14] Nan K, He M, Chen B B, et al. Arsenic speciation in tree moss by mass spectrometry based hyphenated techniques [J]. Talanta, 2018, 183: 48 - 54.

[15] Malejko J, Swierzewska N, Bajguz A, et al. Method development for speciation analysis of nanoparticle and ionic forms of gold in biological samples by high performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 142: 1 - 7.

[16] Drincic A, Zuliani T, Scancar J, et al. Determination of hexavalent Cr in river sediments by speciated isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2018, 637 - 638: 1286 - 1294.

[17] 陈俊良,杨红霞,刘崴,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法测定内蒙古锡盟和新疆塔城高碘地区地下水的总碘及碘形态特征[J]. 岩矿测试,2017,36(6):614 - 623.
Chen J L, Yang H X, Liu W, et al. Study on the total iodine and iodine speciation characteristics in Xilingol League, Inner Mongolia and Tacheng, Xinjiang high iodine area by high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(6): 614 - 623.

[18] 陈登云. ICP - MS 技术及其应用[J]. 现代仪器,2001(4):8 - 11.
Chen D Y. ICP - MS and its application[J]. Modern Instruments, 2001(4): 8 - 11.

[19] 王中瑗,张宏康,陈思敏,等. 电感耦合等离子体质谱法分析元素形态的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2016,52(11):1359 - 1364.
Wang Z Y, Zhang H K, Chen S M, et al. Recent progress of ICP - MS in speciation analysis of elements[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(11): 1359 - 1364.

[20] 冷桃花,郑翌,陆志芸. 电感耦合等离子体质谱联用技术在食品中 5 种元素形态分析中的应用[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(18):6176 - 6183.
Leng T H, Zheng Y, Lu Z Y. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in speciation analysis of 5 kinds of elements in food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(18): 6176 - 6183.

[21] Castro J, Neubauer K, 张桢. 利用 GC - ICP - MS 分析生物组织中的汞形态[J]. 环境化学,2017,36(10):2295 - 2296.
Castro J, Neubauer K, Zhang Z. The analysis of mercury speciation in biological tissue by GC - ICP - MS[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2295 - 2296.

[22] 冷金慧,王立军,刘亮,等. 全自动蒸馏前处理 - ID/GC - ICP - MS 测定海水中痕量甲基汞[J]. 分析测试学报,2018,37(9):1071 - 1075.
Leng J H, Wang L J, Liu L, et al. Determination of trace of methylmercury in seawater by isotope dilution/gas - chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry with an automatic distillation[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(9): 1071 - 1075.

[23] Bergant M, Milačič R, Ščančar J. Determination of polybrominated diphenyl ethers in human serum by gas chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1572: 112 - 118.

[24] Zhang C, Li X Q, Chen Y L, et al. The compound - independent calibration of polybrominated diphenyl ethers isomers using gas chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1576: 120 - 130.

[25] 李金英,鲁盛会,石磊,等. 毛细管电泳 - 电感耦合等离子体质谱联用技术及其元素形态分析的新进展[J]. 质谱学报,2012,33(4):193 - 201.
Li J Y, Lu S H, Shi L, et al. Recent progress of trace element speciation analysis by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2012, 33(4): 193 - 201.

[26] Olesik J W, Kinzer J A, Olesik S V. Capillary electrophoresis inductively coupled plasma spectrometry for rapid elemental speciation[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(1): 1 - 12.

[27] 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.

[28] Shuai P Y, Yang X J, Qiu Z Q, et al. Determination of

arsenic species in Solanum Lyratum Thumb using capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2016,39:3239 – 3245.

[29] 王淑霞,赵金泉,于红卫,等. 毛细管电泳 – 电感耦合等离子体质谱法测定藻类中 3 种不同形态的铅化合物[J]. 中国医药科学,2017,7(16):18 – 22.
Wang S X, Zhao J Q, Yu H W, et al. The determination of three different types of lead compounds in algae by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. China Medicine and Pharmacy, 2017,7(16):18 – 22.

[30] Willberger C, Amayri S, Reich T. Determination of kinetic parameters of redox reactions using CE – ICP – MS: A case study for the reduction of Np(Ⅴ) by hydroxylamine hydrochloride[J]. Electrophoresis, 2018, 39(23):3013 – 3021.

[31] Legat J, Matczuk M, Timerbaev A R, et al. Cellular processing of gold nanoparticles: CE – ICP – MS evidence for the speciation changes in human cytosol[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(3): 1151 – 1156.

[32] Wang X X, Sun W J, Zhang S, et al. Elucidating the effects of cerium oxide nanoparticles and zinc oxide nanoparticles on arsenic uptake and speciation in rice (Oryza sativa) in a hydroponic system[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52: 10040 – 10047.

[33] Shakoor M B, Bibi I, Niazi N K, et al. The evaluation of arsenic contamination potential, speciation and hydrogeo – chemical behavior in aquifers of Punjab, Pakistan[J]. Chemosphere, 2018, 199:737 – 746.

[34] 刘德晔,姜新. 离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中痕量无机锑(Ⅲ)[J]. 食品安全质量检测学报,2019,10(23):8056 – 8061.
Liu D Y, Jiang X. Detection of trace inorganic antimony (Ⅲ) in water by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(23):8056 – 8061.

[35] 林立,王琳琳,孙海波,等. 离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定乳粉的汞形态[J]. 岩矿测试,2014, 33(3):390 – 396.
Lin L, Wang L L, Sun H B, et al. Speciation analysis of mercury in milk powder using ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry technique[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3):390 – 396.

[36] 赵新颖,屈锋,牟世芬. 离子色谱技术的重要进展和我国近年的发展概况[J]. 色谱, 2017, 35(3): 223 – 228.
Zhao X Y, Qu F, Mou S F. Important progress in ion chromatography and its recent developments in China[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(3): 223 – 228.

[37] 曾艳,徐开来,侯贤灯. 色谱与原子荧光光谱联用技术在元素形态分析中的应用[J]. 分析科学学报, 2014,30(3):428 – 432.
Zeng Y, Xu K L, Hou X D. Application of chromatography – atomic fluorescence spectrometry in elemental speciation analysis[J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(3):428 – 432.

[38] 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粉中砷形态化合物[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.

[39] 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 samples by HPLC – ICP – MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(3):299 – 304.

[40] 秦冲,施畅,万秋月,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用检测土壤中的无机硒形态[J]. 岩矿测试,2018,37(6):664 – 670.
Qin C, Shi C, Wan Q Y, et al. Speciation analysis of inorganic selenium in soil by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6):664 – 670.

[41] Liu W, Hu J D, Yang H X. Stabilities of iodide and iodate for iodine speciation analysis in soils[J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2019, 19:39 – 45.

[42] 王欣,幸苑娜,陈泽勇,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法检测富硒食品中 6 种硒形态[J]. 分析化学,2013,41(11):1669 – 1674.
Wang X, Xing Y N, Chen Z Y, et al. Determination of 6 selenium species in selenium – enriched food by hyphenated technique of high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(11):1669 – 1674.

[43] 杨程,刘德晔. 人全血中锶元素的分布及血浆中锶元素的形态分析[J]. 分析试验室, 2014, 33(1):

96 – 99.
Yang C, Liu D Y. Study on strontium distribution in human blood and strontium species in human plasma [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 96 – 99.

[44] 王媛,刘德晔. 人体尿液和血浆中碘元素形态分析方法学的研究[J]. 江苏预防医学,2018,29(1):1 – 4.
Wang Y, Liu D Y. A study of iodine species in human urine and plasma [J]. Jiangsu Journal of Preventive Medicine, 2018, 29(1): 1 – 4.

[45] 陈绍占,杜振霞,刘丽萍,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子质谱法分析雄黄在大鼠脏器中代谢的砷形态[J]. 分析化学,2014,42(3):349 – 354.
Chen S Z, Du Z X, Liu L P, et al. Analysis of arsenic metabolites of realgar in rat viscera by HPLC – ICP – MS [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(3): 349 – 354.

[46] 史俊稳,张新颖,李亮,等. 基于电感耦合等离子体质谱的单细胞分析[J]. 生物化学与生物物理进展,2016,4(8):739 – 746.
Shi J W, Zhang X Y, Li L, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry – based techniques for single cell analysis [J]. Progress in Biochemistry and Biophysics, 2016, 4(8): 739 – 746.

[47] 龚晓云,熊行创,张四纯,等. 单细胞质谱分析方法研究进展[J]. 中国科学:化学,2016,46(2):133 – 152.
Gong X Y, Xiong X C, Zhang S C, et al. Recent advances in mass spectrometry based single cell analysis methods [J]. Science China: Chemistry, 2016, 46(2): 133 – 152.

[48] 黄理金,何蔓,陈贝贝,等. 基于纳米材料的固相萃取在痕量元素及其形态分析中的应用[J]. 中国科学:化学,2016,46(5):452 – 465.
Huang L J, He M, Chen B B, et al. Nanomaterials – based solid phase extraction for the separation/preconcentration of trace elements and their species[J]. Science China: Chemistry, 2016, 46(5): 452 – 465.

[49] Chen Z N, Chen B B, He M, et al. Magnetic metal – organic framework composites for dual – column solid – phase microextraction combined with ICP – MS for speciation of trace levels of arsenic[J]. Microchimic Acta, 2020, 187: 48 – 56.

[50] 张颖,杨清清,宋毅,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术测定富硒食品中无机硒和有机硒的含量[J]. 中国食品卫生杂志,2017,29(2):181 – 185.
Zhang Y, Yang Q Q, Song Y, et al. Determination of inorganic and organic selenium in food by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(2): 181 – 185.

[51] 吕小丽,郭平,王文君,等. 食品及食品接触材料中铬元素形态分析研究进展[J]. 江西农业学报,2019,31(2):74 – 79.
Lv X L, Guo P, Wang W J, et al. Research progress in form analysis of chromium in food and food contact materials[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2019, 31(2): 74 – 79.

[52] 杨婷,张夏兰,丁晓雯. 元素形态对食品安全影响的研究进展[J]. 食品与发酵工业,2018,44(10):295 – 303.
Yang T, Zhang X L, Ding X W. Advances studies of element formation impact on food safety[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(10): 295 – 303.

[53] Chen S Z, Guo Q Z, Liu L P. Determination of arsenic species in edible mushrooms by high – performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(3): 740 – 748.

[54] Cheng H Y, Cheng X P, Shen L H, et al. Ion – pairing reversed – phase chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry as a tool to determine mercurial species in freshwater fish [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1531: 104 – 111.

[55] 耿安静,王旭,李秋剑,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定水稻中的 5 种砷形态[J]. 农产品质量与安全,2019(4):13 – 19.
Ge A J, Wang X, Li Q J, et al. Detection of five arsenic speciation in rice by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Quality and Safety of Agro – products, 2019(4): 13 – 19.

[56] 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鸡肉及鸡肝中 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.

[57] Wang Z W, Nadeau L, Sparling M. Determination of arsenic species in fruit juice and fruit drink products using ion pair chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8: 173 – 179.

[58] 李晓玉,刘丽萍,陈绍占. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定保健食品类袋泡茶中 5 种砷形态[J]. 中国食品卫生杂志,2018,30(5):491 – 496.

Li X Y, Liu L P, Chen S Z. Determination of five arsenic species in the soaking solution of healthy food teabag by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(5): 491 – 496.

[59] 孟珊,邵阳,胡伟杰,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定植物源保健食品中 6 种砷形态化合物[J]. 分析化学,2019,47(7):1121 – 1123.
Meng S, Shao Y, Hu W J, et al. Determination of 6 arsenic speciation in plant – derived food by high performance liquid chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(7): 1121 – 1123.

[60] 林立,孙海波,孙继红. 离子色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中的硒形态[J]. 理化检验(化学分册),2015,51(9):907 – 911.
Lin L, Sun H B, Sun J H. Determination of selenium species in milk powder by IC – ICP – MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(9): 907 – 911.

[61] 陈贵宇,潘煜辰,李清清,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子质谱法分析富硒茶叶中硒的形态[J]. 食品科学,2018,39(8):155 – 159.
Chen G Y, Pan Y C, Li Q Q, et al. Speciation analysis of selenium in selenium – enriched tea by HPLC – ICP – MS[J]. Food Science, 2018, 39(8): 155 – 159.

[62] 姚真真,哈雪姣,马智宏,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法检测富硒苹果中 5 种硒形态[J]. 食品安全质量检测学报,2018,9(3):475 – 480.
Yao Z Z, Ha X J, Ma Z H, et al. Determination of 5 kinds of selenium species in selenium – enriched apples by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(3): 475 – 480.

[63] 秦冲,施畅,万秋月,等. HPLC – ICP – MS 法测定富硒小麦中硒的形态[J]. 食品研究与开发,2019,40(2):140 – 144.
Qin C, Shi C, Wan Q Y, et al. Speciation analysis of selenium in selenium – enriched wheat by HPLC – ICP – MS[J]. Food Research and Development, 2019, 40(2): 140 – 144.

[64] 曹玉嫔,闫丽珍,黄红丽,等. 超声辅助提取结合高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用技术测定牛蒡和三七中硒形态[J]. 分析化学,2015,43(9):1329 – 1334.
Cao Y P, Yan L Z, Huang H L, et al. Determination of selenium species in *Burdock* and *Panax Notoginseng* using ultrasonic assistant extraction combined with high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(9): 1329 – 1334.

[65] 张珂,高舸,张钦龙. 超声辅助酸提取 – 液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法测定鱼肉中 3 种汞形态[J]. 中国食品卫生杂志,2017,29(5):581 – 584.
Zhang K, Gao G, Zhang Q L. Determination of inorganic mercury, methyl mercury and ethyl mercury in fish samples by liquid chromatogram – inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasound – assisted acid extraction procedure [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(5): 581 – 584.

[66] Zou H M, Zhou C, Li Y X, et al. Speciation analysis of mercury in wild edible mushrooms by high – performance liquid chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412: 2829 – 2840.

[67] Liu H, Luo J Y, Ding T, et al. Speciation analysis of trace mercury in sea cucumber species of *Apostichopus japonicas* using high – performance liquid chromatography conjunction with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Biological Trace Element Research, 2018, 186: 554 – 561.

[68] 李杰,陆庆,易路遥,等. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱法检测水产品中铅的形态[J]. 中国卫生检验杂志,2017,27(20):2908 – 2911.
Li J, Lu Q, Yi L Y, et al. Speciation detection of lead in aquatic products by high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(20): 2908 – 2911.

[69] 李景喜,孙承君,郑立,等. 毛细管电泳 – 电感耦合等离子体质谱联用测定海藻中铅形态化合物[J]. 分析化学,2016,44(11):1659 – 1664.
Li J X, Sun C J, Zheng L, et al. Determination of lead species in algae by capillary electrophoresis – inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(11): 1659 – 1664.

[70] 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.

[71] 赵彤,陈翠红. 高效液相色谱 – 电感耦合等离子体质谱联用测定沉积物中不同形态的砷[J]. 南开大学学

报(自然科学版),2020,53(3):97 - 101.
Zhao T, Chen C H. Speciation analysis of arsenic in sediment by HPLC - ICP - MS[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2020, 53(3): 97 - 101.

[72] 安娅丽,赵艳萍,刘宁,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体串联质谱法同时测定土壤中的阿散酸、洛克沙胂及其降解产物[J]. 分析测试学报,2019,38(11):1353 - 1357.
An Y L, Zhao Y P, Liu N, et al. Simulation determination of *p* - arsanilic acid, roxarsone and their degradation products in soils by HPLC - ICP - MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11): 1353 - 1357.

[73] 杨志强,胡晋伟,潘青山,等. HPLC - ICP - MS 法测定环境水样中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)及方法在复杂基体水样适用性[J]. 分析试验室,2020,39(4):427 - 431.
Yang Z Q, Hu J W, Pan Q S, et al. Determination of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in environment water sample by HPLC - ICP - MS and preliminary analysis of method applicability in water sample with complicated matrix[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(4): 427 - 431.

[74] Dickson D, Liu G L, Cai Y. Adsorption kinetics and isotherms of arsenite and arsenate on hematite nanoparticles and aggregates [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186: 261 - 267.

[75] Yu P, Yang H M, Zhang H Y, et al. Microbe mediated arsenic release from iron minerals and arsenic methylation in rhizosphere controls arsenic fate in soil - rice system after straw incorporation[J]. Environmental Pollution, 2018, 236: 598 - 608.

[76] Cheng L, Wang L, Geng Y M, et al. Occurrence, speciation and fate of mercury in the sewage sludge of China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 186: 1 - 6.

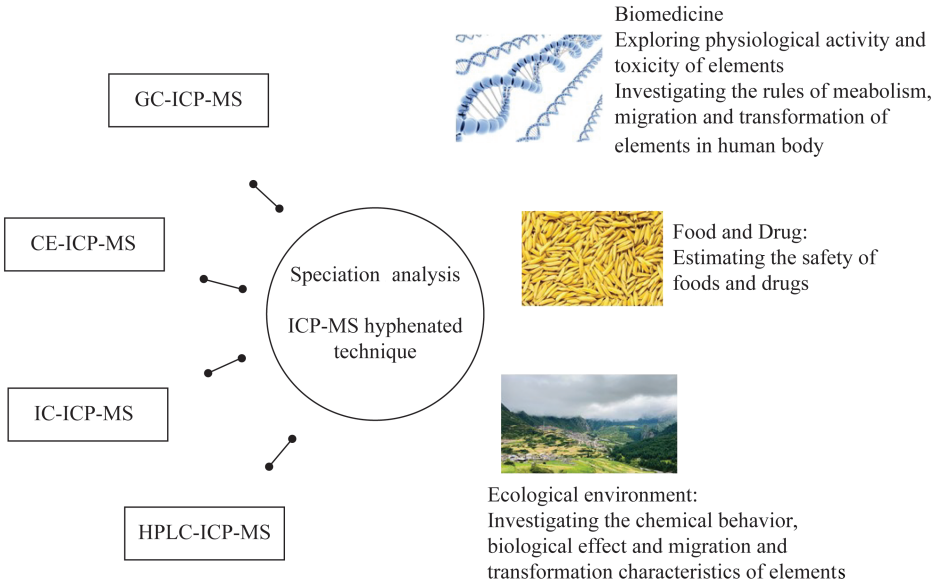
Research Progress on Elemental Speciation Analysis by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry Hyphenated Techniques

LIU Wei[1], *HU Jun - dong*[1], *YANG Hong - xia*[2], *CHEN Jun - liang*[3]

(1. National Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of Element Microareas and Speciation Analysis, China Geological Survey, Beijing 100037, China;
2. China Geological Survey, Beijing 100037, China;
3. Institute of Nuclear Safety, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

HIGHLIGHTS

(1) The advantages and disadvantages of different ICP - MS hyphenated techniques were summarized.
(2) The applications of elemental speciation analysis technology in biomedicine, food and medicine safety, and eco - environmental geochemistry in China were summarized.
(3) The methods of elemental speciation analysis need to be further improved, and the standard method system and standard substances need to be developed urgently.



ABSTRACT

BACKGROUND: As a highly sensitive analytical technique, ICP – MS has been widely used in the analysis of trace inorganic elements. Combined with chromatographic separation technology, it provides a powerful detection tool for elemental speciation analysis.

OBJECTIVES: To summarize the research progress of elemental speciation analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated techniques.

METHODS: The main methods of elemental speciation analysis by ICP – MS hyphenated techniques were summarized and compared. The methods included: (1) Gas chromatography coupled with ICP – MS (GC – ICP – MS). (2) Capillary electrophoresis coupled with ICP – MS (CE – ICP – MS). (3) Ion chromatography coupled with ICP – MS (IC – ICP – MS). (4) High performance liquid chromatography coupled with ICP – MS (HPLC – ICP – MS). The main application fields of elemental speciation analysis in China were biomedical field, food and drug safety monitoring and ecoenvironmental geochemistry.

RESULTS: GC – ICP – MS has high sensitivity and is suitable for volatile samples, its application is thus limited. CE – ICP – MS has fast analysis and high separation efficiency, but the limitation of sample injection volume makes the method detection limitation high. IC – ICP – MS mainly analyzes anions, cations and small molecular polar compounds. It is a useful complement to HPLC, but the mobile phase containing inorganic salts may block the sampling cone. HPLC – ICP – MS has been the most widely used technology in speciation analysis because of its wide application fields and simple technology.

CONCLUSIONS: Sample preparation research for complex matrices, preparing standard materials, and developing simultaneous multi – element speciation analysis methods are the research direction of elemental speciation analysis.

KEY WORDS: GC – ICP – MS; CE – ICP – MS; IC – ICP – MS; HPLC – ICP – MS; hyphenated technique; elemental speciation