

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.12.003

多功能集成色谱-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法快速测定饮用水中砷形态

姜健¹ 叶利萍² 王晓玮¹ 谢继安¹ 单晓梅¹ 陈曦³

(1. 安徽省疾病预防控制中心, 合肥 230601; 2. 上海凯来谱科技有限公司, 上海 201306;
3. 中国疾病预防控制中心 环境与健康相关产品安全所, 北京 100050)

摘要 为准确快速测定饮用水中砷形态, 采用多功能集成色谱(prepFAST IC)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用, 采用ICX-As35阴离子色谱柱为分析柱, 通过仪器注射器推动改变1 mmol/L碳酸铵(pH=9.7)和100 mmol/L碳酸铵(pH=9.2)洗脱液的混合比, 进行浓度梯度洗脱, 在105 s内快速分析出甜菜碱(AsB)、亚砷酸盐[As(III)]、二甲基砷(DMA)、砷胆碱(AsC)、一甲基砷(MMA)和砷酸盐[As(V)]六种As的形态, 建立饮用水中六种砷(As)形态的多功能集成色谱串联ICP-MS分析方法。在0~100 $\mu\text{g/L}$ 六种As的形态线性关系良好, 相关系数均大于0.999, 检出限为0.02~0.03 $\mu\text{g/L}$ 。采用加标回收进行准确性评估, 纯水和末梢水低、中、高浓度样本的加标回收率为89.2%~103%, 不同浓度砷形态的相对标准偏差(RSD)均优于2.0%。方法灵敏度高、准确可靠、分析效率高, 适用于生活饮用水中砷形态的快速测定, 提高了工作效率。

关键词 多功能集成色谱; 电感耦合等离子体质谱; 快速测定; 砷形态; 生活饮用水

中图分类号: O657.63 R115 R123 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)12-1617-07

Rapid Determination of Arsenic Species in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Multifunctional Integrated Chromatography

JIANG Jian¹, YE Liping², WANG Xiaowei¹, XIE Ji'an¹, SHAN Xiaomei¹, CHEN Xi³

(1. Anhui Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hefei, Anhui 230601, China;

2. Shanghai Chemlab Pro Technology Co., Ltd., Shanghai 201306, China;

3. National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

Abstract In order to accurately and rapidly determine arsenic speciation in drinking water, a method of six arsenic species in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) with multifunctional integrated chromatography was developed. The multifunctional integrated chromatography (prepFAST IC) was

收稿日期: 2024-03-06 **修回日期**: 2024-06-10

基金项目: 全国城市饮用水卫生监测项目(JCPJ01); 2018年国家卫生健康委卫生标准制修订项目(20180901)

作者简介: 姜健, 男, 主管技师, 主要从事无机元素检测与分析研究。E-mail: 345776685@qq.com

* **通信作者**: 陈曦, 男, 研究员, 主要从事环境因素暴露评估与人群健康影响研究。E-mail: chenxi@nieh.chinacdc.cn

引用格式: 姜健, 叶利萍, 王晓玮, 等. 多功能集成色谱-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法快速测定饮用水中砷形态[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(12): 1617-1623.

JIANG Jian, YE Liping, WANG Xiaowei, et al. Rapid Determination of Arsenic Species in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Multifunctional Integrated Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(12): 1617-1623.

coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the ICX-As35 anion chromatography column was used as the analytical column. The concentration gradient elution was performed by pushing the mixing ratio of 1 mmol/L ammonium carbonate (pH=9.7) and 100 mmol/L ammonium carbonate (pH=9.2) eluent through the syringe of the instrument to change the mixture ratio of the eluent. Six arsenic species, betaine (AsB), arsenite[As(III)], dimethylarsenic (DMA), arsenicholine (AsC), monomethylarsenic (MMA) and arsenate[As(V)], were analyzed within 105 s. The linearity of the six arsenic species was good in the range of 0–100 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficients (r) greater than 0.999, and the limits of detection (LODs) were 0.02–0.03 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviations (RSD) of arsenic species in pure water and tap water were all no more than 2.0%. The recoveries of three different concentrations in pure water and tap water ranged from 89.2% to 103%. This method is accurate, reliable, sensitive, short analysis time, and suitable for the rapid determination of drinking water, improving the working efficiency.

Keywords multifunctional integrated chromatography; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); rapid determination; arsenic speciation; drinking water

砷在自然环境中有上百种存在形式,常见的形态包括一甲基砷酸盐(MMA)、二甲基砷酸盐(DMA)、砷胆碱(AsC)、砷甜菜碱(AsB)、亚砷酸盐[As(III)]和砷酸盐[As(V)]^[1]。它们广泛存在于自然水体、土壤、生物体中,部分砷的形态在一定浓度下存在毒性。人类通过饮水、食物等途径都能接触到砷,砷的污染可以通过食物链传递积累^[2],砷的暴露是一个全球性的公共健康问题^[3],有研究表明,长期接触某些形态的砷可能会导致心血管疾病、神经系统疾病、皮肤病变和癌症^[4-10]。不同形态的砷表现出不同的毒性,无机砷毒性比有机化合物大,毒性一般随着甲基化程度的降低而增加^[11]。常见砷形态毒性按从大到小顺序依次为 As(III) > As(V) > MMA > DMA > AsC > AsB^[12]。赵芊瑜等^[13]最新研究表明在哺乳动物中,AsB经历了向 iAs 的生物转化,同时表明哺乳动物长期摄入 AsB 存在潜在的健康风险。国际癌症研究机构(IARC)认为无机砷[As(III)和 As(V)]是人类的致癌物,并且 As(III)的毒性是 As(V)毒性的 60 倍^[14-15]。

砷形态的分析并鉴别出其中有毒形态对于饮水安全、人体健康至关重要。常见的分析方法中,HPLC-ICP-MS 具有灵敏度高、分析种类多、形态分离度好、电离效率高、基质干扰小、选择性高、动态范围宽等特点^[16-17],但其分离时间冗长,操作成本较高^[18-21],并且磷酸盐容易堆积在锥口,导致信号漂移^[22-23]。本研究采用多功能集成色谱 prepFAST IC 进行分离,以碳酸铵为流动相,阴离子交换色谱柱分离水中六种砷形态,通过优化色谱条件,建立快速简单测定水中六种砷形态的方法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

多功能集成色谱 (prepFASTIC, Elemental Scientific Inc, 美国)、阴离子色谱柱 (ICX-As35, Elemental Scientific Inc., 美国)、电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 8900, 美国)、pH 电导多功能测量仪 (Mettler Toledo Seven Multi, 瑞士)、万分之一电子天平 (Mettler Toledo BS210S, 瑞士)、亲水性 PTFE 针式滤膜 (0.22 μm , 上海安谱)。

碳酸铵 (ACS reagent, $\geq 30.0\%$ NH_3 basis, Sigma-aldrich, 美国)、氢氧化钾 (优级纯, 国药试剂)、去离子水 (Milli-Q IQ7000, 默克, 美国)、标准物质: 亚砷酸根溶液 (GBW08666)、砷酸根溶液 (GBW08667)、一甲基砷溶液 (GBW08668)、二甲基砷溶液 (GBW08669)、砷甜菜碱溶液 (GBW08670)、砷胆碱溶液 (GBW08671), 均来源于中国计量科学研究院。

1.2 实验方法

1.2.1 试剂准备

流动相: 分别称取 0.090 7 g 和 9.068 6 g 碳酸铵, 用去离子水溶解并转移至 1 000 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 用 10% KOH 溶液调节 pH 值, 作为流动相 A 和 B。

标准溶液: 配制 100 $\mu\text{g/L}$ 的六种砷形态混合标准溶液, 标准工作曲线由 prepFAST IC 按程序自动稀释 100 $\mu\text{g/L}$ 的砷形态混标得到。

1.2.2 样品采集与过滤

样品采集后用 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定。

1.2.3 色谱条件

色谱柱为 ICX-As35($\Phi 4\text{ mm}\times 50\text{ mm}$),工作柱温为室温,进样体积为 1 mL,流动相 A 为 1 mmol/L 碳酸铵;流动相 B 为 100 mmol/L 碳酸铵,流动相流速为 1 000 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

1.2.4 电感耦合等离子体质谱条件

RF 功率 1 550 W、雾化器流量 1.05 L/min、RF 匹配 1.80 V、辅助气体流量 0.9 L/min、采样深度 10.0 mm、等离子体气体流量 15.0 L/min、雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$ 、氦气流量 4.5 mL/min、TRA 模式、监测分析物(m/z)⁷⁵As、停留时间 1 s。

2 结果与讨论

2.1 流动相 pH 值的优化

结合相关研究^[24]与六种砷形态的结构特性,选择碳酸铵溶液作为流动相能在特定阴离子交换树脂中充分分开 AsC,并将整体分离速度保持在一个较快的水平。流动相的 pH 值直接影响不同砷形态在树脂上的价态,从而改变其在树脂中的保留时间,最终影响到的是不同形态的出峰顺序和分离度。因此准确地控制流动相的 pH 值尤为重要。不同砷形态的结构和 pKa 见表 1。

表 1 不同砷形态的结构和 pKa^[21]

Table 1 Structure and pKa of different arsenic speciation^[21]

Speciation	Structure	pKa	Speciation	Structure	pKa
AsB		pKa=2.18	AsC		
As(Ⅲ)		pKa1=9.23 pKa2=12.13 pKa3=13.4	MMA		pKa1=4.1 pKa2=8.7
DMA		pKa=6.2	As(V)		pKa1=2.19 pKa2=6.98 pKa3=11.53

AsB 在碱性环境下电价为 0,不被树脂保留;三价砷的第一解离平衡常数 $pK_{a1}=9.23$,假设 pH 与 pK_{a1} 相等,即 $\text{pH}=9.23$ 时,带一个负电荷的三价砷与不带电荷的三价砷各占一半比例,此时 DMA 带一个负电荷(其 $pK_a=6.2$)。因此根据与离子交换树脂的吸附难易程度,三种形态碱性条件下的保留时间应为 $\text{AsB}<\text{As(Ⅲ)}<\text{DMA}$ 。AsC 的结构中,由于其碳链较长,水合离子半径相对较大,与树脂的亲和力更强,但在碱性条件下羟基脱去氢离子只带一个负电荷。此时 AsC 与 As(Ⅲ)、DMA 的价态均在 0~1,在较快的推送速度下它们的保留时间十分相近,容易造成无法分离的情况,此时就需要精准控制 pH 值来优化其分离度。分别设置不同的流动相 pH 值(流动相 A, $\text{pH}=9.4\sim 9.8$;流动相 B, $\text{pH}=9.2$ 不变)进行测试,结果显示随着流动相 A 的 pH 值的降低,AsB 保留时间不变,As(Ⅲ)中带

负电荷的成分降低,其保留时间缩短,从而达到与 DMA 分开,而当流动相 A 的 $\text{pH}=9.7$ 时,AsC 与 As(Ⅲ)、DMA 分离度最佳。因此,我选择流动相 A 的 pH 值为 9.7,流动相 B 的 pH 值为 9.2。

2.2 流动相浓度梯度优化

流动相通过阴离子竞争关系调解待测物吸附、脱附的难易程度,改变流动相中阴离子浓度,能够影响不同形态待测物之间的相对保留时间,从而影响到分离度。prepFASTIC 中的两个不同浓度的流动相(流动相 A, 1 mmol/L;流动相 B, 100 mmol/L)则是起到混合并改变流动相浓度的作用,通过改变二者的推送速度比,最终推送到树脂上的流动相浓度 1~100 mmol/L。实验结果表明,随着流动相整体浓度(流动相 A 和流动相 B 同时)提高,6 种砷形态的洗脱效率会明显提高,出峰速度更快,但当速度过快时,几种形态峰无法分离,此时单独改变流动相 A

或流动相 B 浓度(或者改变 prepFAST IC 程序中对
应注射器推送速度比例),可以更好地实现部分峰分
离度调整。例如,当 As(Ⅲ)、DMA、MMA 和 AsC
在较快的推送速度下无法分开时,降低流动相 A 的
浓度或推送速度,能很好地分开这四个峰,但同时
也增加了分析时间。实际测试结果中,当流动相 A 洗
脱时间为 22 s 时,可以使 DMA、AsC、MMA、As(V)
与 As(Ⅲ)分离完全并使分析时间最少。从 23 s 到
51 s,流动相 A 和流动相 B 的比例增加会使 DMA、
AsC 和 MMA 分离度增加,当流动相 A 和流动相 B
的比例为 5.5 : 4.5 时,DMA、AsC 和 MMA 三个峰
会完全分离。流动相梯度见表 2。

表 2 流动相的洗脱梯度

Table 2 Elution gradient of mobile phase

Time/s	Mobile phase A/%	Mobile phase B/%
0—22	100	0
23—51	55	45
52—100	0	100

2.3 标准曲线和方法检出限

prepFAST IC 自动稀释 100 $\mu\text{g/L}$ 的砷形态混
合标准溶液 100、20、10、5、2 和 1 倍,分别得到 1、5、
10、20、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列,按照优化后条
件进行测定,以峰面积与其对应的质量浓度进行线
性回归绘制标准曲线。结果表明,相关系数均 $>$
0.9995,如表 3 所示。以信噪比 $S/N=3$ 时对应的
被测化合物质量浓度定义为检出限(LOD),AsB、
MMA 和 AsV 的检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$,As(Ⅲ)、
DMA 和 AsC 的检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$ 。5 $\mu\text{g/L}$ 六种
砷形态色谱图见图 1。

表 3 六种砷形态的线性关系及检出限

Table 3 Linearity and detection limits of the
six arsenic species

Compounds	Standard curve linear equation	Correlation coefficient (r)	Detection limit/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
AsB	$y=15133x+3565$	0.999 9	0.02
As(Ⅲ)	$y=25147x+8874$	0.999 9	0.03
DMA	$y=29130x+11400$	0.999 9	0.03
AsC	$y=29131x+11439$	0.999 9	0.03
MMA	$y=29130x+11410$	0.999 9	0.02
As(V)	$y=29130x+11396$	0.999 9	0.02

2.4 方法的加标回收实验

考察不同浓度水平下 AsB、As(Ⅲ)、DMA、AsC、

MMA 和 As(V)混合标准溶液加标精密度和回收
率,分别在纯水和末梢水里面加入 5、40 和 80 $\mu\text{g/L}$
三个浓度水平的混合标准溶液,并平行制备 6 个样
品,分别测定六种砷形态的含量,计算方法的加标回
收率及相对标准偏差(RSD)。末梢水本底、末梢水
加标 5、40 和 80 $\mu\text{g/L}$ 六种砷形态色谱图见图 2。
纯水低、中、高 3 个加标水平下六种砷形态的回收率
为 95.8%~103%,RSD 为 0.90%~2.0%;末梢水
低、中、高 3 个加标水平下六种砷形态的回收率为
89.2%~99.0%,RSD 为 0.70%~2.9%,见表 4。

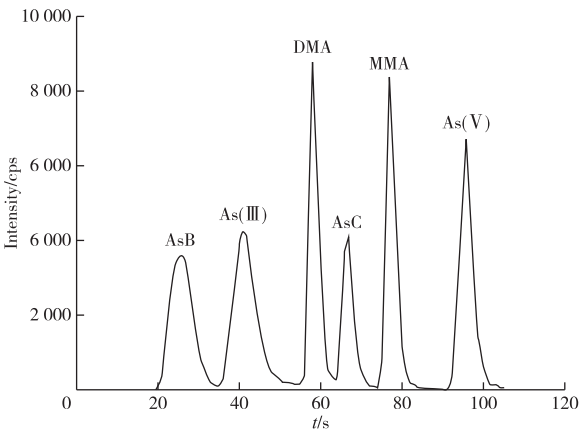


图 1 六种砷形态色谱图(5 $\mu\text{g/L}$)
Figure 1 Chromatograms of six arsenic species (5 $\mu\text{g/L}$).

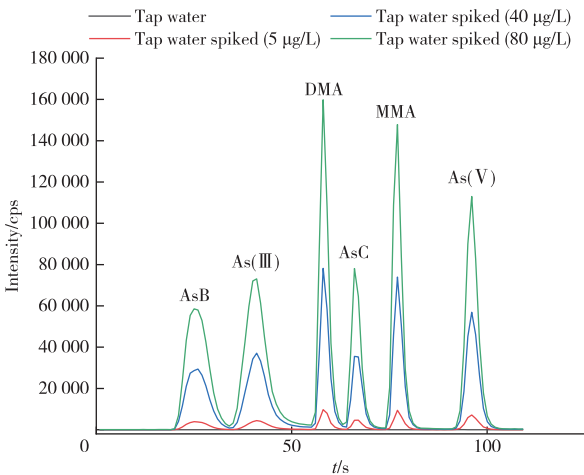


图 2 末梢水及末梢水加标样品(5、40 和 80 $\mu\text{g/L}$)中
六种砷形态色谱图
Figure 2 Chromatograms of six arsenic species in
tap water and tap water spiked
samples (5, 40 and 80 $\mu\text{g/L}$).

表 4 纯水和末梢水中六种砷形态加标回收率和相对标准偏差

Table 4 Spiked recoveries and relative standard deviations for six species in pure water and tap water ($n=6$)

Samples	Compounds	Background/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Spiked amount/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Measured value/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recoveries/%	RSD/%
Pure water	AsB	-	5	4.83—5.06	96.6—101	1.7
		-	40	39.3—40.3	98.2—101	1.1
		-	80	77.5—80.2	96.6—101	1.5
	As(Ⅲ)	-	5	4.97—5.01	97.8—100	0.90
		-	40	40.0—40.7	100—103	1.2
		-	80	78.1—81.9	97.8—102	1.8
	DMA	-	5	4.79—5.01	95.8—101	1.5
		-	40	39.6—41.2	99.1—103	1.4
		-	80	77.0—81.5	96.2—102	2.0
	AsC	-	5	4.79—5.01	95.8—101	1.5
		-	40	39.7—41.3	99.1—103	1.6
		-	80	77.0—81.5	96.2—102	1.9
	MMA	-	5	4.79—5.01	95.8—100	1.5
		-	40	39.8—41.3	99.5—103	1.4
		-	80	77.0—81.5	96.2—102	2.0
	As(V)	-	5	4.79—5.01	95.8—101	1.5
		-	40	39.6—41.2	99.1—103	1.4
		-	80	75.9—79.9	94.5—99.9	1.8
Tap water	AsB	-	5	4.46—4.74	89.2—94.8	2.9
		-	40	37.0—39.6	92.5—99.0	2.9
		-	80	75.4—79.2	94.3—99.0	2.1
	As(Ⅲ)	-	5	4.57—4.72	90.3—94.4	1.4
		-	40	38.5—39.3	96.3—98.3	0.70
		-	80	75.7—77.5	94.6—96.8	0.90
	DMA	-	5	4.53—4.69	90.7—93.7	1.2
		-	40	38.5—39.4	96.2—98.4	0.80
		-	80	76.3—78.1	95.3—98.3	1.1
	AsC	-	5	4.53—4.69	90.7—93.7	1.2
		-	40	38.5—39.4	96.2—98.4	0.80
		-	80	76.8—78.6	95.9—98.3	0.91
	MMA	-	5	4.53—4.69	90.7—93.7	1.2
		-	40	38.5—39.3	96.2—98.2	0.82
		-	80	77.2—78.6	96.5—98.3	0.91
	As(V)	-	5	4.53—4.69	90.7—93.8	1.2
		-	40	38.5—39.4	96.2—98.5	0.80
		-	80	76.8—78.6	95.9—98.3	0.90

2.5 方法的重现性

对实际样品加标制备的模拟样品进行测定,以方法精密度考察方法重现性。在纯水和末梢水中分别加入低、中、高 3 个浓度水平的混合标准溶液,制备模拟样品,测定其砷形态的含量。结果显示,六种砷形态的 RSD($n=6$)均小于 5.0%。

2.6 实际样品的测定

采用所建立的方法测定末梢水和包装饮用水各 10 个样品,末梢水和包装饮用水中 AsB、As(Ⅲ)、DMA、AsC、MMA 和 As(V)均未检出。

2.7 方法对比

与国际期刊上最近两年的文章对比,本方法的便捷性、分析速度具有优势。QUARLES 等^[25] 2020 年

报道在 5 min 内完成尿中六种砷形态的分离,随后 WEGWERTH 等^[26] 2021 年报道了使用 IC-ICP-MS 方法在 120 s 内分离尿中六种砷形态,LANGASCO 等^[27] 2022 年使用 IC-ICP-MS 在 10 min 内分离大米中 4 种砷形态。本文采用多功能集成色谱搭载 ICX-As 35 为分析色谱柱,以碳酸铵为流动相,能在 105 s 内实现生活饮用水中六种砷形态的分离和准确定量,分离速度快于国际上已有报道,但是分离的是基质较为简单的样品,下一步将重点研究复杂基质中的砷形态。

3 结论

本研究建立了多功能集成色谱与电感耦合等离

子体质谱联用技术用于生活饮用水中砷形态分析的方法,以碳酸铵为洗脱液,通过对洗脱液浓度、pH 值等参数的优化,可在 105 s 内实现生活饮用水中六种砷形态的分离和准确定量,操作简便,不同浓度水平的加标回收率为 89.2%~103%,相对标准偏差均小于 5.0%。该方法具有灵敏度高、准确可靠、分析效率高等优点,适用于生活饮用水中砷形态的快速测定。

参考文献

- [1] THOMS D J, BRADHAM K R. Role of complex organic arsenicals in food in aggregate exposure to arsenic[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49:86-96.
- [2] JIA Y Y, WANG L, MA L, et al. Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: extraction optimization and health risk assessment[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244:311-316.
- [3] UPPAL J S, ZHENG Q, LE X C. Arsenic in drinking water: recent examples and updates from Southeast Asia[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2019. DOI:10.1016/j.coesh.2019.01.004.
- [4] CARLIN D J, NAUJOKAS M F, BRADHAM K D, et al. Arsenic and environmental health: state of the science and future research opportunities[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2016, 124(7):890-899.
- [5] CHEN C J, CHEN C W, WU M M, et al. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water[J]. *British Journal of Cancer*, 1992, 66(5):888-892.
- [6] SMITHA H, GOYCOLEA M, HAQUE R, et al. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water[J]. *American Journal of Epidemiology*, 1998, 147(7):660-669.
- [7] HECK J E, ANDREW A S, ONEGA T, et al. Lung cancer in a U. S. population with low to moderate arsenic exposure[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(11):1718-1723.
- [8] HUGHES M F, BECKB D, CHEN Y, et al. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective[J]. *Toxicological Sciences*, 2011, 123(2):305-332.
- [9] COHEN S M, CHOWDHURY A, ARNOLD L L. Inorganic arsenic: a non-genotoxic carcinogen [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 49:28-37.
- [10] GRAU-PEREZ M, KUO C C, GRIBBLE M O, et al. Association of low-moderate arsenic exposure and arsenic metabolism with incident diabetes and insulin resistance in the strong heart family study[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2017, 125(12):127004. DOI:10.1289/EHP2566.
- [11] SHARMA V K, SOHN M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation[J]. *Environment International*, 2009, 35(34):743-759.
- [12] TAYLOR V, GOODALE B, RAAB A, et al. Human exposure to organic arsenic species from seafood[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580:266-282.
- [13] 赵芊瑜,熊海燕,叶紫君,等.小鼠体内砷甜菜碱向无机砷的生物降解[J].*生态毒理学报*, 2023, 18(3):326-335.
- ZHAO Qianyu, XIONG Haiyan, YE Zijun, et al. Biodegradation of arsenobetaine into inorganic arsenic in mice[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2023, 18(3):326-335.
- [14] YU H M, DU H, WU L, et al. Trace arsenic speciation analysis of bones by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 141:176-180.
- [15] CUBADDA F, JACKSON B P, COTTINGHAM K L, et al. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainties[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579:1228-1239.
- [16] GONG Z, LU X, MA M, et al. Arsenic speciation analysis[J]. *Talanta*, 2002, 58:77-96.
- [17] SADEE B, FOULKES M E, HILL S J. Coupled techniques for arsenic speciation in food and drinking water: a review [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30:102-118.
- [18] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法:GB/T 5750.6—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation of China, National Standardization Administration. Standard examination methods for drinking water: GB/T 5750.6—2023[S]. Beijing: China Standards Press, 2023.
- [19] 刘洋,陈绍占,刘丽萍,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析尿中 6 种砷形态[J].*分析测试学报*, 2023, 42(2):227-232.
- LIU Yang, CHEN Shaozhan, LIU Liping, et al. Analysis of six arsenic speciations in urine by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(2):227-232.

- [20] 陈灿,黄飞,李士永,等. 超声辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定虾姑中无机砷的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(8): 918-921.
- CHEN Can, HUANG Fei, LI Shiyong, et al. Determination of inorganic arsenic in mantis shrimps by ultrasound assisted extraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2023, 33(8): 918-921.
- [21] 张义丞,陈双,刘莹,等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定海产品中砷含量的不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2015, 18(6): 148-151.
- ZHANG Yicheng, CHEN Shuang, LIU Ying, et al. Uncertainty assessment for the determination of arsenic in seafood by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. China Food Safety Magazine, 2015, 18(6): 148-151.
- [22] 刘洋,刘丽萍,陈绍占. 液相色谱-原子荧光光谱法测定食用菌中的砷形态[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 119-125.
- LIU Yang, LIU Liping, CHEN Shaozhan. Analysis of arsenic speciation in edible mushroom by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 119-125.
- [23] 谢海东,鲁海妍,张炜. 电感耦合等离子体发射光谱法测定藏药原材料中的砷汞[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(1): 38-43.
- XIE Haidong, LU Haiyan, ZHANG Wei. Determination of arsenic and mercury in Tibetan medicine by Inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(1): 38-43.
- [24] REID M S, HOY K S, SCHOFIELD J R M, et al. Arsenic speciation analysis: a review with an emphasis on chromatographic separations [J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2020, 123, 115700. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115770.
- [25] QUARLES C D, SULLIVAN P, BOHLIM N, et al. Evaluation of blood and synthetic matrix-matched calibrations using manual and inline sample preparation methods [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37: 1240-1246.
- [26] WEGWERTH P J, ERDAHL S A, WERMERS M L, et al. Rapid, and robust speciation of arsenic in urine by IC-ICP-MS [J]. Journal of Applied Laboratory Medicine, 2021, 6(4): 846-857.
- [27] LANGASCO I, BARRACU F, DEROMA M A, et al. Assessment and validation of ICP-MS and IC-ICP-MS methods for the determination of total, extracted and speciated arsenic: application to samples from a soil-rice system at varying the irrigation method [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302, 114105. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114105.