

IC-iCAP Q ICP-MS 联用分析食品中砷形态

赛默飞世尔科技（中国）有限公司应用中心，痕量元素分析

前言

砷作为一种毒性和致癌性元素已得到人们的广泛关注，但砷的化学及生物毒性与其存在形态相关，如表 1 所示，按照 LD50(半数致死剂量)比较，无机砷的 LD50 与毒性较大药物士的宁（LD50 为 16）相近，而有机砷的毒性与阿司匹林相近或更低，有机基团结合越多，砷形态毒性越小。因此仅分析砷总量不能代表砷污染真实情况。

实验部分

仪器

iCAP Q ICPMS（Thermo Scientific）

ICS-1100 离子色谱（Thermo Scientific）

Orion 3 Star PH meter（Thermo Scientific）

超纯水机（Thermo Scientific）

20~100 μ L、200~1000 μ L 微量移液器（Fisher Scientific）

试剂及标准品

无水乙酸钠（分析纯，国药集团）

磷酸二氢钠（分析纯，国药集团）

乙二胺四乙酸二钠 (EDTA(2Na))（分析纯，上海试剂四厂）

50% 氢氧化钠水溶液（西格玛）

无水乙醇（Optimal Grade, Fisher Scientific）

乙酸溶液（HPLC, Fisher Scientific）

亚砷酸根、砷酸根、一甲基砷、二甲基砷、砷甜菜碱形态标液（中国计量科学研究院）



仪器配置

采用 Thermo Scientific Dionex ICS1100 离子色谱分离，以 Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS 作为高灵敏度元素检测器，检测从 IC 洗脱的 Cr 形态。iCAP Q 具有专利 Flatapole 碰撞反应池 QCell，本实验使用单氦气作为动能歧视效应 (KED) 的碰撞气体，选择性地有效抑制了 ArCl^+ 对 75As^+ 的干扰，同时能保持相联设备（IC-ICP-MS）的高灵敏度。选用高效能 AS7 阴离子分离柱实现多种砷形态快速、高效分离。

表 1. 砷形态及其毒性

化学形态	亚砷酸根 As（III）	砷酸根 As(V)	砷化氢 AsH3	甲基砷 MMA	二甲基砷 DMA	砷胆碱 AsC	砷甜菜碱 AsB	阿司匹林	土的宁
LD50(mg/kg)	14	20	3	700-1800	700-2600	>10000	>10000	1000-1600	16

GB2762-2012 国家食品安全标准对不同食品中无机砷限量作出明确规定，一般食品的无机砷限量为 0.1-0.5 mg/kg，本文建立了一种快速、有效的食品中砷形态分析方法，能满足上述标准的限量检测要求。

仪器参数

表 2. iCAP Q 运行参数

仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF 功率（W）	1550	Q Cell 气体 (mL/min)	4.5（He）
冷却气（L/min）	14	KED 电压 (v)	3
辅助气（L/min）	0.8	驻留时间 (ms)	100
雾化气（L/min）	1.0	分析质量数	75As

表 3. ICS 1100 离子色谱运行参数

柱子	Dionex IonPac AS 7（4*150mm）
洗脱	等度
流动相	7 mmol 乙酸钠；2mmol 磷酸二氢钠；0.2mmol EDTA（2Na）；1%无水乙醇，用氢氧化钠水溶液调 pH=10.8 左右
流速	1.0 mL/min
进样体积	100 μL
持续时间	320s

样品和标准溶液制备

试样用粉碎机粉碎混匀。准确称取 0.5 g，加入 24 mL 去离子水，涡旋混匀后，超声萃取 30 min，加入 1 mL 3% 乙酸溶液，混匀后，于 4oC 冰箱中静置 5 min，取上清液过 0.45 μm 过滤膜，滤液注入离子色谱进行分析。

分别取不同浓度的砷形态标准溶液，用 0.15% 乙酸溶液稀释成 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/L 混合标准溶液，作工作曲线。

结果与讨论

色谱分离图

如图 1 所示为校准溶液五种砷形态色谱分离图，AsB、DMA、AsIII、MMA、AsV 相对保留时间分别为：75s、85s、92s、152s、280s，总分离时间约为 320s。

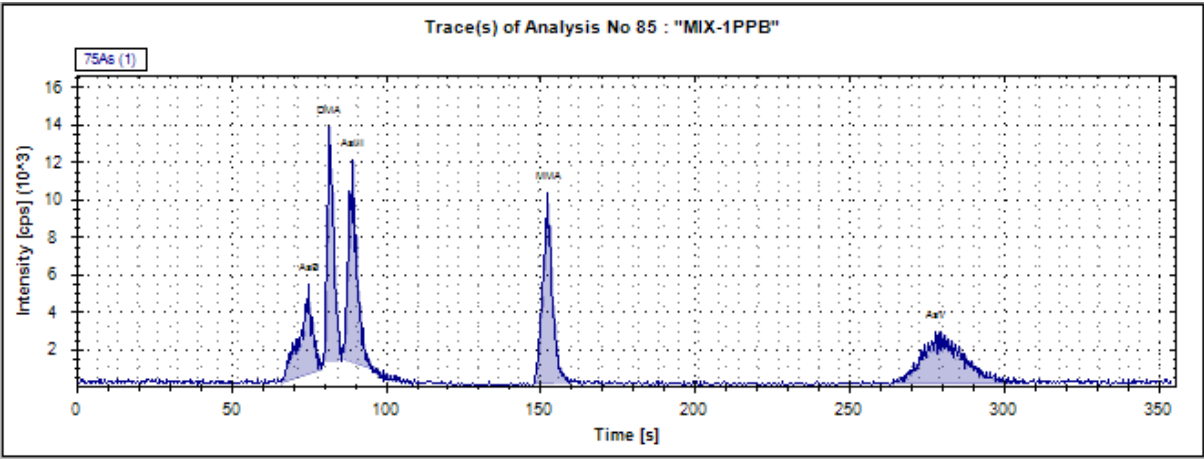
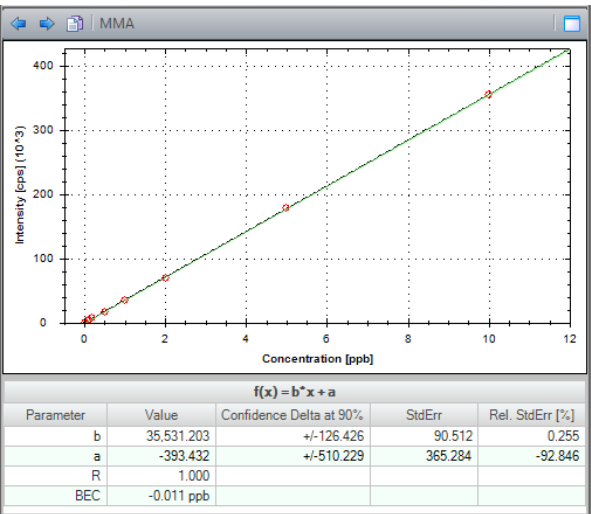
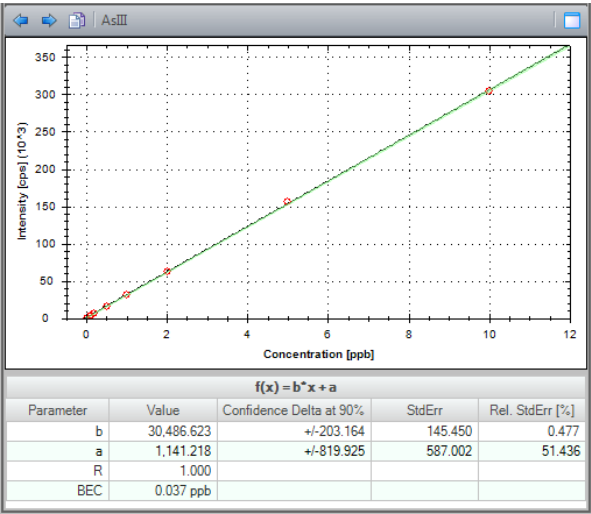
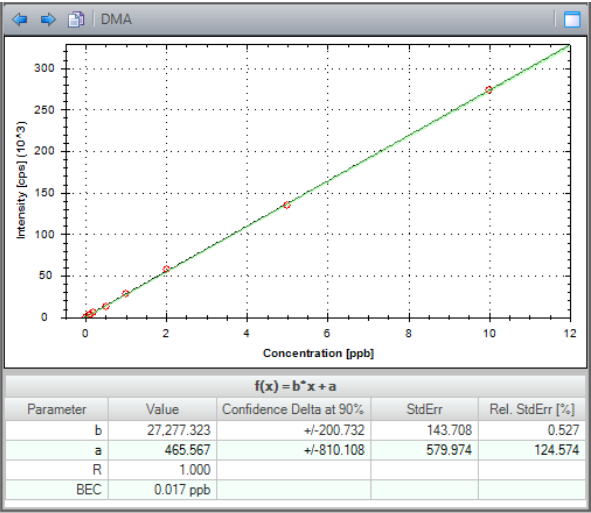
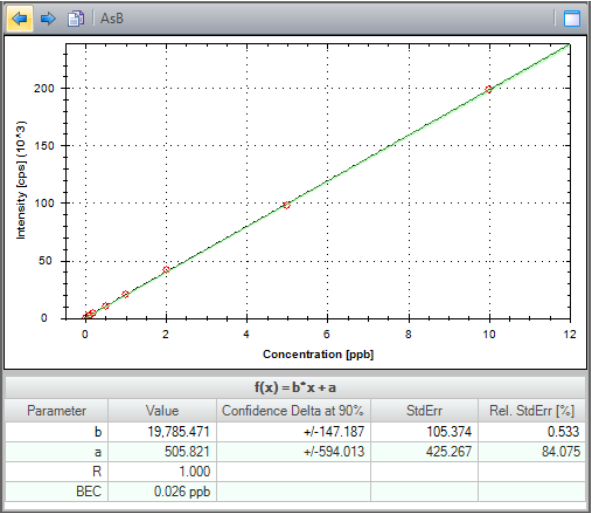


图 1. 五种砷形态混合校准溶液色谱分离图

校准曲线



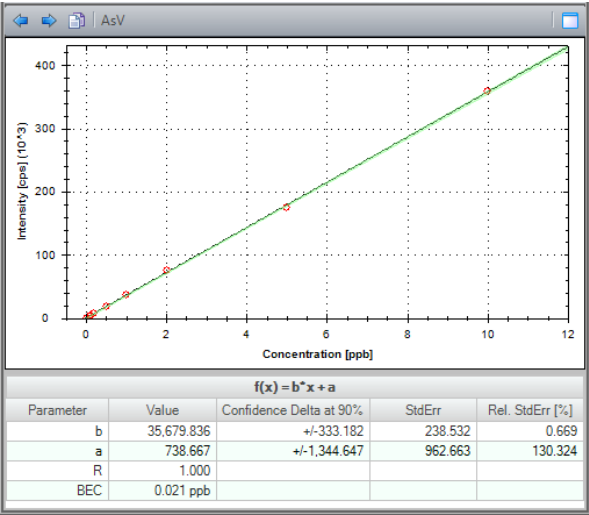


图 2. 五种砷形态的校准曲线

测试结果

1. 五种砷形态的检出限

如图 3 所示为 0.1 μg/L 混合标准溶液色谱图，以各形态峰附近基线处三倍信噪比峰高 (N*3=60counts) 对应浓度作为检出限，溶液中 AsB、DMA、AsIII、MMA、AsV 的检出限分别为：0.015 μg/L、0.0055 μg/L、0.0071 μg/L、0.0069 μg/L、0.020 μ g/L，相应本方法中这五种形态的检出限分别为：0.75 μg/kg、0.27 μg/kg、0.35 μg/kg、0.34 μg/kg、1.0 μg/kg。

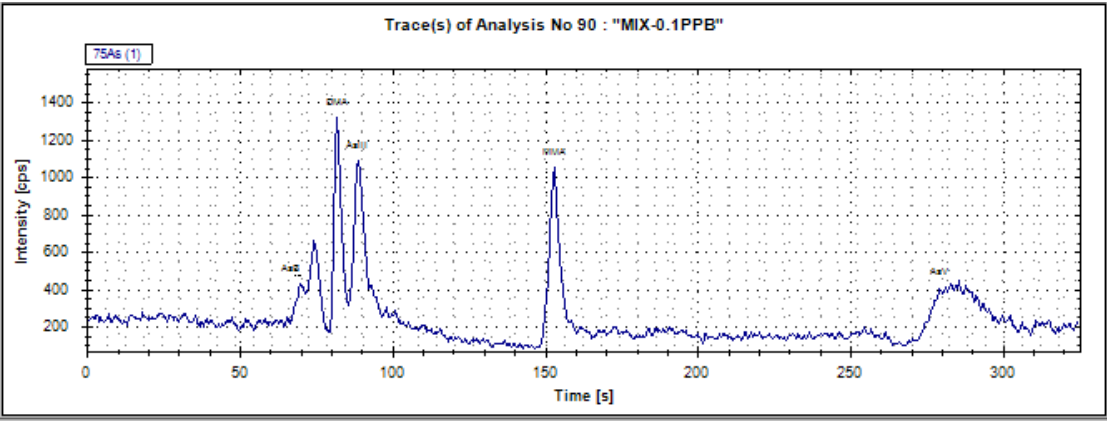


图 3. 0.1 μg/L 标准溶液色谱图

2. 重复性

分别对标液重复测试三次，均能得到较好的重复性。以 1 μg/L 标准溶液为例，如图 4 所示，给出了三次测试的色谱重叠图。

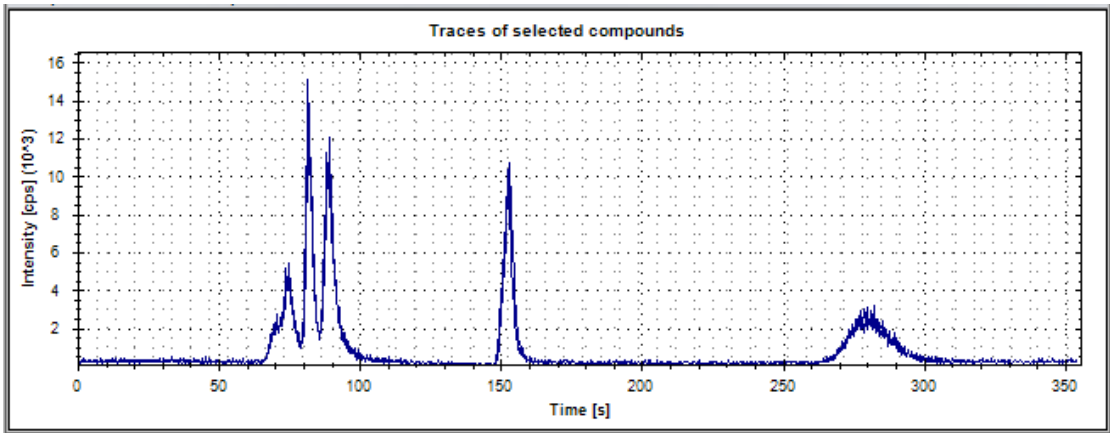


图 4. 样品三次测试色谱重叠图及积分值

3. 样品中砷形态测试结果

以米粉、鸡肉、黄鱼、奶粉和蔬菜为样品，按照前述前处理方法进行砷形态提取分析，考察发现，米粉样品的物种形态得到较好分离，鱼肉中由于含有较高的砷甜菜碱，影响二甲基砷和亚砷酸根的测定，可通过稀释或将亚砷酸根氧化成砷酸根进行测定。而对于鸡肉、奶粉及颜色较深的蔬菜测定无机砷时也将三价砷氧化后测五价砷。

表 4. 样品中各种砷形态测试结果

样品名称（μg/kg）	砷甜菜碱	二甲基砷	亚砷酸根	一甲基砷	砷酸根
米粉	2.115	21.763	15.408	5.34	42.88
鸡肉	48.6	NA	/	3.81	4.389
鱼肉	183	/	/	NA	NA
奶粉	4.171	NA	NA	NA	NA
蔬菜	1.087	1.310	NA	NA	51.17

备注：NA 为低于方法检出限，未检出

4. 回收率

对上述样品进行加标回收率计算，回收率结果为 80% ~ 110%（不包括鱼肉中 DMA），下图为大米粉样品及其加标后的分离图谱。

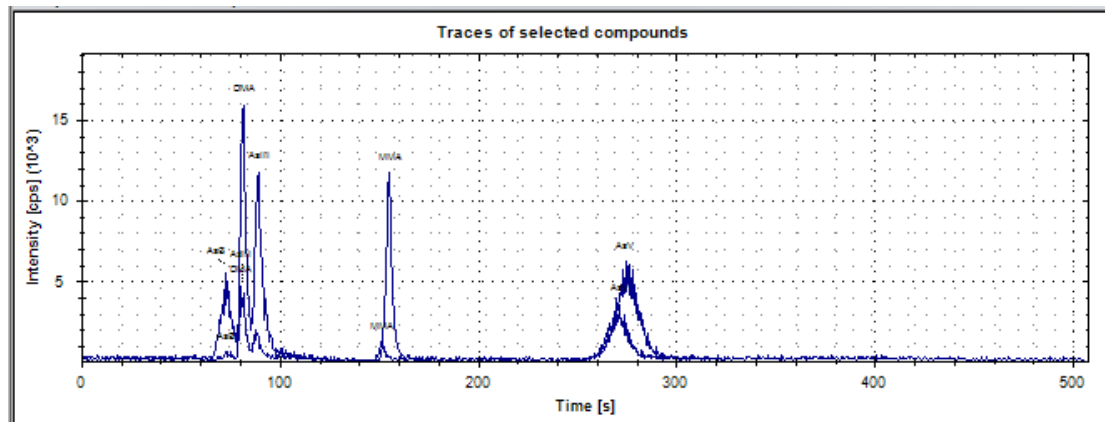


图 5. 米粉样品及其加标分离图谱

结论

而本文所建立的 IC-ICP-MS 方法，能在 320s 完成五种砷形态的分析，检出限能满足法规的限量要求，是一种有效可行的食品中砷形态分析方法。

参考文献

1. AN 43099: IC-ICP-MS speciation analysis of As in apple juice using the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.
2. GB 2762-2012: 食品安全国家标准食品中污染物限量 .
- AN 43126: IC-ICP-MS speciation analysis of As in Organic Brown Rice Syrup (OBRS) using the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS.



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
与质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC

