

# 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定不同膳食基质中5种砷形态的方法研究

冯 灏<sup>1</sup>, 岳 兵<sup>2,3</sup>, 尚晓虹<sup>2,3</sup>, 李筱薇<sup>2,3\*</sup>, 吴永宁<sup>2,3</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022;  
3. 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100022)

**摘 要:** **目的** 应用高效液相色谱(HPLC)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术优化完善不同膳食基质中五价砷( $\text{As}^{5+}$ )、砷甜菜碱( $\text{AsB}$ )、三价砷( $\text{As}^{3+}$ )、二甲基砷酸(DMA)和一甲基砷酸(MMA)5种砷形态的检测方法。**方法** 通过比较不同浓度的乙酸、盐酸、硝酸水溶液在热提取条件下对不同膳食基质(谷类、饮料类、水产类、蛋类、豆类、水果类、糖类)及对 NIST 标准参考物质 Rice Flour 1568b 中 5 种砷形态化合物的提取效果, 确定最佳提取试剂和最佳提取浓度, 同时比较不同 pH、不同流动相下砷化合物的分离效果, 确定最终分离条件。**结果** 膳食样品中砷形态分析的最佳提取方法为 0.15 mol/L 硝酸水溶液浸泡提取; 以 20 mmol/L 柠檬酸和 5 mmol/L 己烷磺酸钠的混合溶液为流动相(pH=4.3), 5 种砷形态的线性范围线 0~100  $\mu\text{g/L}$  相关系数( $r$ )均大于 0.999, 检出限为 0.4~1.2  $\mu\text{g/L}$ , 精密度好, RSD 均小于 5%。不同膳食样品(谷类、饮料类、水产类、蛋类、豆类、水果类、糖类)加标回收率为 80%~113%(无机砷)、81%~122%(MMA)、80%~124%(DMA)、77%~121%(AsB); 采用本方法测定的 NIST 标准参考物质 Rice Flour 1568b 测定值跟标示值相吻合。**结论** 本实验优化了砷形态分析的前处理方法和分离条件, 不仅具有省时、快速高效, 而且可以保证测定结果的准确性。

**关键词:** 总膳食; 砷形态分析; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

## Analysis of 5 kinds of arsenic species by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry

FENG Hao<sup>1</sup>, YUE Bing<sup>2,3</sup>, SHANG Xiao-Hong<sup>2,3</sup>, LI Xiao-Wei<sup>2,3\*</sup>, WU Yong-Ning<sup>2,3</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China; 3. Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment Ministry of Health, Beijing 100022, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for detection and analysis 5 kinds of arsenic species, including  $\text{As}^{5+}$ , AsB,  $\text{As}^{3+}$ , DMA and MMA by using a high performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) **Methods** The best extraction and concentration of reagents were determined by comparing the different concentrations of acetic acid, hydrochloric acid, and nitric acid solution under the condition of thermal extract of different dietary matrix (grains, drinks, aquatic products, eggs, beans, fruits and sugar) and the NIST standard reference material of 5 arsenic species in Rice Flour 1568b

基金项目: 国家国际科技合作专项食品污染监测与风险评估技术合作研究(2011DFA31770)

**Fund:** Supported by Food Contamination Monitoring and Risk Assessment Techniques Collaborative Research (2011DFA31770)

\*通讯作者: 李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为膳食暴露评估。E-mail: lixw@cfsa.net.cn

\*Corresponding author: LI Xiao-Wei, Associate Researcher, China National Center for Food Safety Risk Assessment, No.37, Guangqu Road, Chaoyang District, Beijing 100022, China. E-mail: lixw@cfsa.net.cn

extraction effect. At the same time, different mobile phase separation effect was compared under different pH, arsenic compounds, the final separation conditions were determined. **Results** The best extraction method of arsenic speciation analysis in dietary samples was 0.15 mol/L nitric acid soak extract, with a mixture of 20 mmol/L citric acid and 5 mmol/L hexane sulfonic acid sodium solution as mobile phase (pH=4.3), it showed a good linearity within 0~100  $\mu\text{g/L}$  concentration of 5 different forms of arsenic ( $r > 0.999$ ), the detection limit was 0.4~1.2  $\mu\text{g/L}$ , which had a good precision, the relative standard deviation (RSD) was less than 5% and the standard addition recovery was 80%~113% (iAs), 81%~122% (MMA), 80%~124% (DMA), and 77%~121% (AsB). Using this method for determining the NIST standard reference material Rice Flour 1568 b measured value was consistent with marked value. **Conclusion** This experiment optimized the arsenic speciation analysis methods of pretreatment and separation conditions, it not only has the time-saving, fast and efficient, but also can ensure the accuracy of determination results.

**KEY WORDS:** food; arsenic speciation analysis; high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry

## 1 引言

砷化物的毒性与砷化物的形态密切相关, 5种主要砷形态化合物中亚砷酸盐( $\text{As}^{3+}$ )、砷酸盐( $\text{As}^{5+}$ )、一甲基砷化物(MMA)、二甲基砷酸(DMA)和砷甜菜碱(AsB)对实验小鼠半数致死量( $\text{LD}_{50}$ )数据分别为 14、20、200~1800、200~2600、>10000 mg/kg。不同形态砷的毒性不同, 无机砷的毒性最大, 亚砷酸盐和砷酸盐被公认为致癌物质<sup>[1]</sup>, 有机砷的毒性比无机砷小, 但一甲基砷化物和二甲基砷酸亦为明确的致癌物, 而砷甜菜碱常被认为是无毒的。由于不同砷形态之间的毒性差异很大, 导致单一的检测总砷含量无法满足人们对食品中砷摄入风险的正确评价, 形态分析方法可以对食品样品中多种砷化合物的含量进行分析, 相对于总砷含量分析更能准确评估样品中砷摄入带来的健康风险。

目前, 砷形态分析主要采用色谱分离技术与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体吸收光谱(ICP-AAS)、原子吸收光谱(AAS)、原子荧光光谱(AFS)等的联用技术<sup>[2-3]</sup>。高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)具有高灵敏度高和准确度等优势, 成为砷形态分析中应用前景最为广阔的检测手段, 并且已广泛应用于尿液<sup>[4]</sup>、血液<sup>[5]</sup>、水产品<sup>[6]</sup>、大米<sup>[7]</sup>、水<sup>[8]</sup>等食品和环境样品的检测。

虽然大多数总膳食样品中无机砷含量相对较低, 但总膳食样品种类较多, 机制较复杂<sup>[9]</sup>, 因此测定不

同膳食基质中的无机砷含量十分必要。文献多采用甲醇-水<sup>[10-12]</sup>、甲醇-氯仿<sup>[13]</sup>、水-乙酸<sup>[6]</sup>等体系对砷形态进行提取, 不仅前处理过程繁琐, 并且砷形态检测所需时间过长。本实验通过对比不同种类不同浓度的酸提取体系, 比较在不同 pH、不同浓度流动相下的分离体系, 确定最终的前处理条件和砷形态化合物分离检测方法, 在 4 min 内完成对 5 种砷形态化合物的检测。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂

盐酸(优级纯, 北京化学试剂公司); 硝酸(BV(III)级, 北京化工厂); 乙酸(优级纯, 北京化工厂); 乙酸(色谱纯, 北京化工厂); 超纯水(电阻率 18.2 M $\Omega$ .cm); 正己烷(色谱纯, 德国 EMD Millipore 公司); 甲醇(色谱纯, J & K Scientific 有限公司); 砷标准物质: 亚砷酸根溶液标准物质  $\text{AsO}_3^{3-}$ (GBW08666 (0.335 $\pm$ 0.011)  $\mu\text{mol/g}$ ); 砷酸根溶液标准物质  $\text{AsO}_4^{3-}$ (GBW08667(0.233 $\pm$ 0.005)  $\mu\text{mol/g}$ ); 一甲基砷溶液标准物质  $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ (GBW08668 (0.335 $\pm$ 0.011)  $\mu\text{mol/g}$ ); 二甲基砷溶液标准物质  $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$ (GBW08669 (0.706 $\pm$ 0.024)  $\mu\text{mol/g}$ ); 砷甜菜碱溶液标准物质  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$ (GBW08670(0.518 $\pm$ 0.015)  $\mu\text{mol/g}$ ), 均购于国家标准物质研究中心; 质谱调谐液 Tuning solution: 10  $\mu\text{g/L}$  Ce、Co、Li、Tl、Y (美国安捷伦科技有限公司)。

2.2 仪器与设备

1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司); 7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦有限公司); NDO-400 恒温箱(EYELA 东京理化器械株式会社); Sigma 3K 15 高速离心机(美国 Sigma 公司); JA10 03N 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司); FE 20 型 pH 计(美国 Thermo Orion 公司); Vortex-Genie2 涡旋振荡器(美国 Scientific Industries 公司); 2510E-DTH 超声波清洗器(美国 Branson 公司)。

2.3 HPLC-ICP-MS 条件

HPLC 条件: 色谱分离柱: Hamilton PRPX-100 阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm); 保护柱: Hamilton PRPX-100 阴离子交换柱(10 mm×4.1 mm, 10 μm); 流动相: 20 mmol/L 柠檬酸与 5 mmol/L 己烷磺酸钠混合溶液, pH=4.3, 流速 1.2 mL/min; 柱温 21 ℃; 进样量 5 μL, 积分时间 0.8 s。

ICP-MS 条件: 高频发射功率: 1550 W, 载气为高纯氩气, 载气流速 1.15 L/min, 补偿气流速 0 L/min, 蠕动泵转速 0.1 r/min, 样品提升速度 0.3 r/min, 采样深度 7 mm, 采样锥: 孔径 1.0 mm, Ni 锥, 截取锥: 孔径 0.4 mm, Ni 锥, 分析方式: 脉冲、模拟, 检测质量数  $m/z$  75(As)、 $m/z$  35(CI)

2.4 样品前处理

称取湿样约 2.0 g 于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 0.15 mol/L (1%(V:V))的硝酸溶液,浸泡过夜, 并放置于 90 ℃烘箱中热提取 2.5 h(每隔半小时振摇一次), 提取完成后冷却至室温, 冷却后 8000 r/min 离心 15 min, 取上清液, 加入 15 mL 正己烷除脂, 振摇 1 min, 8000 r/min 离心 15 min, 弃去正己烷层。再重复一次正己烷除脂过程, 吸取下层清液, 经 0.45 μm 滤膜过滤及 RP 小柱净化, 弃去前 3 mL, 收集 1 mL 溶液进行 HPLC-ICP-MS 检测。

3 结果和讨论

3.1 前处理方法的选择

由于目前砷形态定值的食品基质的标准参考物质中只有 NIST 标准参考物质 Rice Flour 1568b, 所以本文选择 Rice Flour1568b 检验砷形态化合物提取方法的效率。通过在 90 ℃下分别考察 1%(V:V)硝酸、

3%(V:V)硝酸、10%(V:V)硝酸、1%(V:V)盐酸、3%(V:V)盐酸、10%(V:V)盐酸、1%(V:V)乙酸、3%(V:V)乙酸、10%(V:V)乙酸水溶液对 Rice Flour1568b 中砷形态的提取效果。结果见图 1, 图 1 的实验结果表明: 以 10%(V:V)硝酸水溶液对 5 种形态的砷提取量最多, 其提取效率达到 111%; 1%(V:V)硝酸和 10%(V:V)盐酸水溶液次之, 对应的提取效率分别为 102%和 99%。其次, 从各砷形态的提取量来看, 总体上以 1%(V:V)硝酸水溶液提取效果最好, 其中 iAs、MMA、DMA 的提取量分别为 93.675、13.357、184.490 μg/kg; 从 MMA 提取角度看, 10%(V:V)硝酸、10%(V:V)盐酸水溶液对 MMA 提取量最多, 但其明显过高, 不符合表 1 所示 Rice Flour1568b 砷形态标示值, 1%(V:V)硝酸水溶液次之; 从 DMA 提取角度看, 1%(V:V)硝酸水溶液提取量最高, 且符合表 1 所示 Rice Flour1568b 砷形态标示值; 从 iAs 提取角度看, 10%(V:V)硝酸水溶液对 iAs 提取量最多, 其次是 1%(V:V)硝酸。此外, 1%(V:V)、3%(V:V)盐酸水溶液对 iAs 的提取效果较差, Rice Flour1568biAs 测定值远低于标示值, 可能是由于 ICP 中的 Cl 干扰了 As 的测定; 1%(V:V)、3%(V:V)、10%(V:V)乙酸水溶液对砷形态化合物提取效果也较差, 提取后的乙酸样品十分粘稠, 不容易过滤, 并且在检测乙酸提取的样品时, 发现 ICP-MS 的响应值较低, 可能是由于乙酸是有机试剂, 含 C 较多, 在检测的过程中, 矩管温度高, 使有机试剂迅速碳化, 锥口形成积碳, 使得 ICP-MS 的响应迅速下降; 1%(V:V)、3%(V:V)硝酸均能很好地提取 iAs、MMA 和 DMA, 其中 1%(V:V)硝酸水溶液提取效率高于 3%(V:V)硝酸水溶液。综合考虑提取效率及仪器检测等因素, 以 1%(V:V)(即 0.15 mol/L)硝酸水溶液对砷形态化合物的提取效果最好。

表 1 Rice Flour1568b 中砷形态标示值

Table 1 Certified mass fraction values for selected arsenic species in Rice Flour 1568b

| 砷形态         | 质量分数(μg/kg, as As) |
|-------------|--------------------|
| 二甲基砷酸(DMA)  | 180.00±12.00       |
| 一甲基砷化物(MMA) | 11.60±3.50         |
| 无机砷(iAs)    | 92.00±10.00        |

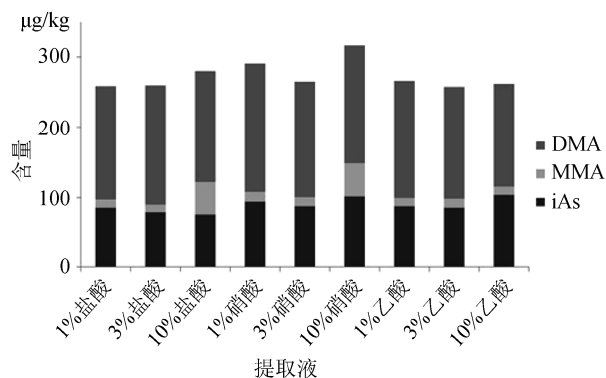


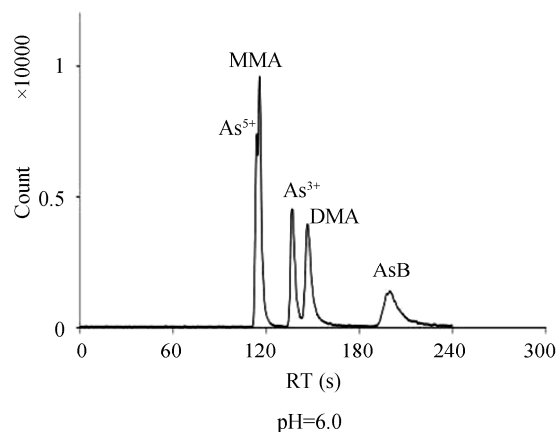
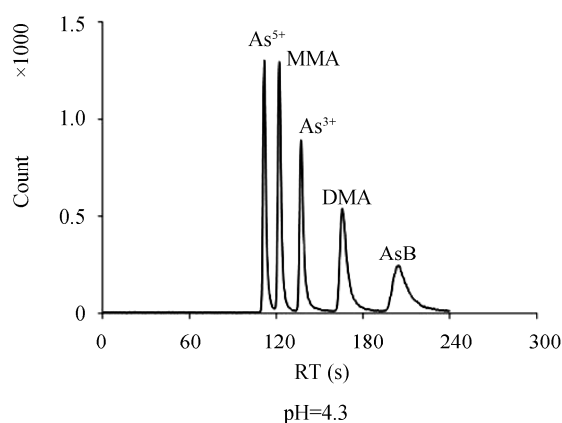
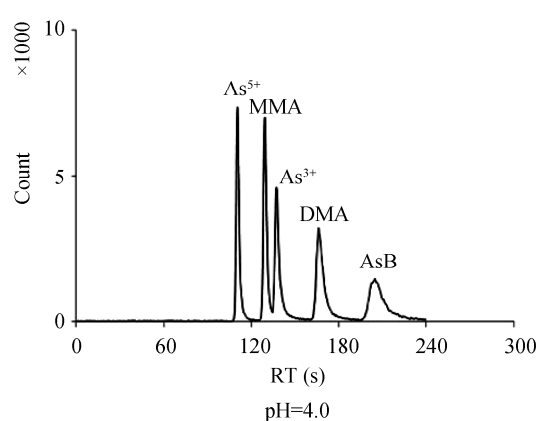
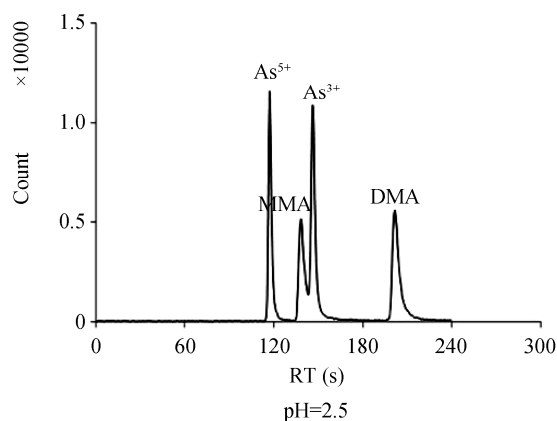
图1 不同酸溶液对 Rice Flour1568b 中砷形态提取效果的比较( $n=6$ )

Fig. 1 Arsenic in different acid solution on Rice Flour1568b form the comparison of extraction effect ( $n=6$ )

### 3.2 分离条件优化

选用 Hamilton PRPX-100 阴离子交换柱(250

mm×4.1 mm, 10  $\mu$ m), 选择柠檬酸和己烷磺酸钠的混合溶液为流动相。通过分别考察 pH=2.5、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 条件下以及己烷磺酸钠浓度为 5 mmol/L, 柠檬酸浓度分别为 20、10 和 5 mmol/L 的混合溶液条件下砷形态化合物的色谱分离情况, 对色谱分离条件进行优化。图 2 所示分别为 pH=2.5、4.0、4.3、6.0、9.0、12.0 时 5 种砷形态化合物的标准溶液色谱图。结果显示: 流动相 pH 值对砷形态的保留时间影响很大, 流动相 pH=2.5(即不调 pH)、pH=3.0 时, 出现 4 个峰, AsB 未出峰且 MMA 和  $As^{3+}$  无法分离; pH=5.0、6.0、7.0 时, 出现 5 个峰, 但  $As^{5+}$  和 MMA 无法分离; pH=8.0、9.0、10.0、11.0 时, 出现 4 个峰,  $As^{5+}$ 、MMA、 $As^{3+}$ 、DMA 无法分离且保留时间有明显的偏移; pH=12.0 时, 只出现 3 个峰,  $As^{5+}$  和 MMA、 $As^{3+}$  和 DMA 无法分离。当 pH=4.0 时, 5 种砷形态在 4 min 内能够基本分离, 当 pH=4.3 时, 5 种砷形态在 4 min 内能够完全分离, 相对于其他类似



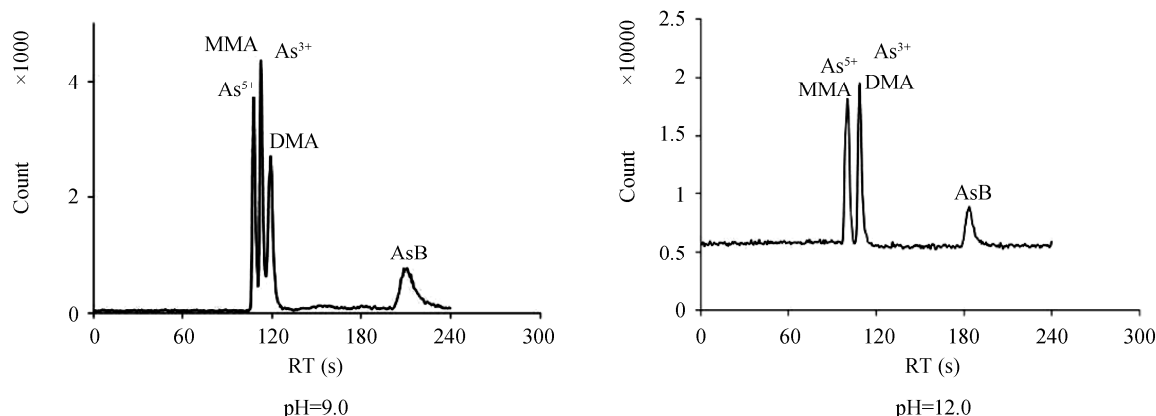


图2 不同 pH 值下 5 种砷形态的标准溶液色谱图

Fig. 2 Standard chromatograms of 5 kinds of arsenic species in different pH

文献中砷形态检测所需要时间大大减少<sup>[14-16]</sup>。己烷磺酸钠浓度不变,柠檬酸浓度为 10 和 5 mmol/L 时,离子浓度较低,仪器响应度差,对检测较低浓度的物质含量有不利的影 响。综合考虑保留时间、色谱峰分离情况等因素,实验选择流动相 pH=4.3,以及己烷磺酸钠浓度为 5 mmol/L、柠檬酸浓度为 20 mmol/L 时的混合溶液为色谱分离条件。

### 3.3 方法线性范围、定量限与检出限

分别配制 0.5、1、2、5、10、40、100、200、500  $\mu\text{g/L}$  的系列砷混合标准溶液,但根据实际样品中砷化合物的质量浓度,校准曲线质量浓度范围通常选择 0、0.5、1、2、5、10、40、100  $\mu\text{g/L}$ 。5 种砷形态的相关系数  $r \geq 0.9999$ ,以 3 倍基线噪声确定方法的检出限( $S/N=3$ ),以 10 倍基线噪声确定方法的定量限( $S/N=10$ ),结果见表 2。

### 3.4 方法的精密度的实验

本文选择实际膳食样品(谷类、饮料类、水产类、蛋类、豆类、水果类、糖类),分别向其加入低、中、高 3 种浓度的混合标准溶液,按优化实验条件进行分析, RSD 均小于 5%,如表 3 所示。

### 3.5 方法准确性的验证

#### 3.5.1 标准参考物质测定

使用 NIST 标准参考物质 Rice Flour1568b 验证方法的准确性,测定结果如表 4 所示,均在参考范围内,说明本研究建立的方法准确度高。

#### 3.5.2 实际膳食样品回收率的测定

选择实际膳食样品(谷类、饮料类、水产类、蛋类、豆类、水果类、糖类),加标水平如表 5 所示。每个水平平行测定 7 次,按优化实验条件进行分析,计算加标回收率。由测定结果可知:  $\text{As}^{5+}$  回收率较高,  $\text{As}^{3+}$  回收率较低,样品中会有一定程度的  $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{As}^{3+}$  相互转化,但是总无机砷的回收率在合理范围内。样品中不同加标水平下 AsB 的加标回收率为 77%~121%,DMA 的加标回收率为 80%~124%,  $\text{As}^{3+}$  的加标回收率为 82%~116%,MMA 的加标回收率为 81%~122%,  $\text{As}^{5+}$  的加标回收率为 84%~118%,总无机砷 iAs 的加标回收率为 80%~113%。实际样品的测定结果显示:谷类中砷的主要存在形态为  $\text{As}^{5+}$  和  $\text{As}^{3+}$  且含量较高;水产类中砷的主要存在形态为 AsB,其次为  $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ ;饮料类、豆类、糖类中砷的主要存在形态为  $\text{As}^{5+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ ,但含量较少;蛋类、水果类中砷的主要存在形态为  $\text{As}^{5+}$ 。

## 4 结 论

本实验优化了前处理方法和分离条件,确定的膳食样品中砷形态分析的最佳提取方法为 0.15 mol/L 硝酸浸泡过夜,90  $^{\circ}\text{C}$  热提取 2.5 h(每隔半小时振摇 1 次);本实验应用 HPLC-ICP-MS 联用方法分析不同膳食基质中 5 种砷形态,确定以 20 mmol/L 柠檬酸和 5 mmol/L 己烷磺酸钠的混合溶液为流动相(pH=4.3),等度洗脱,分离快速高效,而且可以保证测定结果的

表 2 5 种砷形态的线性范围、线性方程、相关系数(*r*)、定量限(LOQ)与检出限(LOD)  
Table 2 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients(*r*), limits of the quantification(LOQs) and limits of detection(LODs) of the 5 arsenic species

|                  | 线性范围(μg/L) | 线性方程                 | 相关系数( <i>r</i> ) | 保留时间(min) | 检出限(μg/L) | 定量限(μg/L) |
|------------------|------------|----------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|
| As <sup>5+</sup> | 0~100      | Y=937.4078X+120.0000 | 1.0000           | 1.840     | 0.4       | 1.3       |
| MMA              | 0~100      | Y=934.5919X+135.0000 | 1.0000           | 2.043     | 0.4       | 1.3       |
| As <sup>3+</sup> | 0~100      | Y=799.1297X+63.0000  | 0.9999           | 2.264     | 0.5       | 1.7       |
| DMA              | 0~100      | Y=904.1827X+69.0000  | 0.9999           | 2.742     | 0.7       | 2.3       |
| AsB              | 0~100      | Y=858.5265X+74.0000  | 0.9999           | 3.404     | 1.2       | 4.0       |

表 3 方法的精密度(*n*=7)  
Table 3 Precision of the method(*n*=7)

|     |                  | 低浓度        |        | 中浓度        |        | 高浓度        |        |
|-----|------------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|     |                  | 平均值(μg/kg) | RSD(%) | 平均值(μg/kg) | RSD(%) | 平均值(μg/kg) | RSD(%) |
| 谷类  | As <sup>5+</sup> | 8.37       | 2.9    | 22.22      | 1.2    | 50.77      | 1.3    |
|     | MMA              | 5.95       | 2.8    | 19.52      | 1.7    | 48.83      | 1.2    |
|     | As <sup>3+</sup> | 17.57      | 1.9    | 30.78      | 1.6    | 62.33      | 1.6    |
|     | DMA              | 5.97       | 3.0    | 20.96      | 2.7    | 48.94      | 1.8    |
|     | AsB              | 5.94       | 1.8    | 17.12      | 1.8    | 43.51      | 1.5    |
| 饮料类 | As <sup>5+</sup> | 7.06       | 2.4    | 10.78      | 1.5    | 26.66      | 1.5    |
|     | MMA              | 0.83       | 2.5    | 4.58       | 2.6    | 19.68      | 1.5    |
|     | As <sup>3+</sup> | 1.66       | 2.4    | 5.16       | 2.6    | 19.55      | 1.1    |
|     | DMA              | 0.86       | 3.9    | 4.72       | 2.4    | 17.56      | 1.9    |
|     | AsB              | 0.84       | 3.4    | 4.60       | 2.5    | 18.66      | 1.6    |
| 水产类 | As <sup>5+</sup> | 6.32       | 1.2    | 9.92       | 1.9    | 24.21      | 1.3    |
|     | MMA              | 0.86       | 1.4    | 5.16       | 2.8    | 18.55      | 1.5    |
|     | As <sup>3+</sup> | 2.02       | 1.4    | 5.34       | 1.9    | 18.14      | 2.4    |
|     | DMA              | 0.87       | 3.6    | 4.82       | 1.8    | 18.53      | 2.3    |
|     | AsB              | 34.32      | 0.4    | 38.87      | 1.4    | 50.60      | 1.3    |
| 蛋类  | As <sup>5+</sup> | 3.61       | 1.9    | 7.61       | 2.8    | 22.83      | 1.5    |
|     | MMA              | 0.84       | 3.7    | 4.87       | 2.3    | 20.67      | 2.0    |
|     | As <sup>3+</sup> | 0.84       | 2.8    | 4.75       | 2.4    | 19.93      | 1.7    |
|     | DMA              | 0.83       | 3.5    | 5.12       | 2.5    | 22.04      | 1.9    |
|     | AsB              | 0.83       | 4.1    | 5.04       | 2.7    | 20.69      | 2.0    |
| 豆类  | As <sup>5+</sup> | 4.52       | 1.4    | 11.22      | 1.6    | 49.11      | 1.5    |
|     | MMA              | 2.05       | 1.3    | 9.91       | 2.2    | 49.23      | 1.3    |
|     | As <sup>3+</sup> | 2.87       | 2.2    | 9.97       | 1.2    | 47.46      | 1.7    |
|     | DMA              | 1.91       | 1.8    | 9.78       | 1.6    | 42.63      | 1.9    |
|     | AsB              | 1.88       | 2.3    | 9.79       | 1.7    | 48.05      | 1.5    |
| 水果类 | As <sup>5+</sup> | 4.44       | 1.5    | 11.96      | 2.0    | 48.12      | 1.3    |
|     | MMA              | 1.90       | 2.6    | 10.31      | 2.4    | 47.47      | 1.6    |
|     | As <sup>3+</sup> | 1.95       | 1.9    | 9.03       | 1.6    | 46.03      | 1.8    |
|     | DMA              | 1.93       | 2.0    | 10.02      | 1.7    | 44.04      | 1.5    |
|     | AsB              | 1.89       | 2.5    | 10.06      | 2.1    | 45.10      | 1.7    |
| 糖类  | As <sup>5+</sup> | 3.18       | 1.5    | 12.07      | 1.9    | 50.79      | 1.4    |
|     | MMA              | 1.87       | 1.8    | 10.83      | 1.5    | 50.94      | 1.5    |
|     | As <sup>3+</sup> | 4.67       | 1.7    | 11.51      | 2.7    | 49.89      | 1.7    |
|     | DMA              | 1.83       | 2.4    | 8.68       | 1.4    | 47.89      | 1.4    |
|     | AsB              | 1.94       | 1.7    | 9.56       | 2.0    | 46.37      | 1.4    |

表 4 标准参考物质的测定( $n=7$ )  
Table 4 Determination of standard reference materials ( $n=7$ )

|     | 测定值( $\mu\text{g/kg}$ ) | 标示值( $\mu\text{g/kg}$ ) | RSD(%) |
|-----|-------------------------|-------------------------|--------|
| iAs | 93.65 $\pm$ 2.62        | 92.00 $\pm$ 1.00        | 2.8    |
| MMA | 13.74 $\pm$ 0.25        | 11.60 $\pm$ 0.35        | 1.8    |
| DMA | 184.12 $\pm$ 2.76       | 180.00 $\pm$ 12.00      | 1.5    |

表 5 实际膳食样品 5 种砷形态在 3 种加标水平下的加标回收率( $n=7$ )  
Table 5 Recoveries of 5 arsenic species from dietary sample category samples at 3 spiked levels ( $n=7$ )

|     |                  | 本底值( $\mu\text{g/kg}$ ) | 加标水平( $\mu\text{g/kg}$ ) | 测定值( $\mu\text{g/kg}$ ) | 回收率(%)  |
|-----|------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|---------|
| 谷类  | As <sup>5+</sup> | 3.00                    | 5                        | 8.37 $\pm$ 0.24         | 103~112 |
|     |                  |                         | 20                       | 22.22 $\pm$ 0.27        | 95~97   |
|     |                  |                         | 50                       | 50.77 $\pm$ 0.66        | 94~97   |
|     | MMA              | 0                       | 5                        | 5.95 $\pm$ 0.17         | 116~122 |
|     |                  |                         | 20                       | 19.52 $\pm$ 0.33        | 96~99   |
|     |                  |                         | 50                       | 48.83 $\pm$ 0.59        | 96~99   |
|     | As <sup>3+</sup> | 12.06                   | 5                        | 17.57 $\pm$ 0.33        | 104~116 |
|     |                  |                         | 20                       | 30.78 $\pm$ 0.49        | 92~95   |
|     |                  |                         | 50                       | 62.33 $\pm$ 1.00        | 99~102  |
|     | DMA              | 0                       | 5                        | 5.97 $\pm$ 0.18         | 115~124 |
|     |                  |                         | 20                       | 20.96 $\pm$ 0.57        | 102~108 |
|     |                  |                         | 50                       | 48.94 $\pm$ 0.88        | 96~100  |
|     | AsB              | 0                       | 5                        | 5.94 $\pm$ 0.11         | 117~121 |
|     |                  |                         | 20                       | 17.12 $\pm$ 0.31        | 84~87   |
|     |                  |                         | 50                       | 43.51 $\pm$ 0.65        | 86~88   |
| 饮料类 | As <sup>5+</sup> | 6.05                    | 1                        | 7.06 $\pm$ 0.17         | 84~118  |
|     |                  |                         | 5                        | 10.78 $\pm$ 0.16        | 91~98   |
|     |                  |                         | 20                       | 26.66 $\pm$ 0.40        | 101~105 |
|     | MMA              | 0                       | 1                        | 0.83 $\pm$ 0.02         | 81~85   |
|     |                  |                         | 5                        | 4.58 $\pm$ 0.12         | 89~94   |
|     |                  |                         | 20                       | 19.68 $\pm$ 0.30        | 97~100  |
|     | As <sup>3+</sup> | 0.80                    | 1                        | 1.66 $\pm$ 0.04         | 82~90   |
|     |                  |                         | 5                        | 5.16 $\pm$ 0.13         | 85~90   |
|     |                  |                         | 20                       | 19.55 $\pm$ 0.22        | 93~95   |
|     | DMA              | 0                       | 1                        | 0.86 $\pm$ 0.03         | 83~89   |
|     |                  |                         | 5                        | 4.72 $\pm$ 0.11         | 92~97   |
|     |                  |                         | 20                       | 17.56 $\pm$ 0.33        | 86~89   |
|     | AsB              | 0                       | 1                        | 0.84 $\pm$ 0.03         | 81~87   |
|     |                  |                         | 5                        | 4.60 $\pm$ 0.12         | 90~94   |
|     |                  |                         | 20                       | 18.66 $\pm$ 0.30        | 92~95   |

续表 5

|     |                  | 本底值(μg/kg) | 加标水平(μg/kg) | 测定值(μg/kg) | 回收率(%)  |
|-----|------------------|------------|-------------|------------|---------|
| 水产类 | As <sup>5+</sup> | 5.38       | 1           | 6.32±0.08  | 87~101  |
|     |                  |            | 5           | 9.92±0.19  | 87~95   |
|     |                  |            | 20          | 24.21±0.31 | 93~96   |
|     | MMA              | 0          | 1           | 0.86±0.01  | 85~87   |
|     |                  |            | 5           | 5.16±0.14  | 100~106 |
|     |                  |            | 20          | 18.55±0.28 | 91~94   |
|     | As <sup>3+</sup> | 1.10       | 1           | 2.02±0.03  | 89~95   |
|     |                  |            | 5           | 5.34±0.10  | 83~87   |
|     |                  |            | 20          | 18.14±0.44 | 83~87   |
|     | DMA              | 0          | 1           | 0.87±0.03  | 84~90   |
|     |                  |            | 5           | 482±0.09   | 95~98   |
|     |                  |            | 20          | 18.53±0.43 | 91~95   |
| 蛋类  | AsB              | 33.42      | 1           | 34.32±0.14 | 77~104  |
|     |                  |            | 5           | 38.87±0.54 | 98~120  |
|     |                  |            | 20          | 50.6±0.66  | 83~89   |
|     | As <sup>5+</sup> | 2.67       | 1           | 3.61±0.07  | 87~101  |
|     |                  |            | 5           | 7.61±0.21  | 95~103  |
|     |                  |            | 20          | 22.83±0.34 | 99~103  |
|     | MMA              | 0          | 1           | 0.84±0.03  | 81~87   |
|     |                  |            | 5           | 4.87±0.11  | 95~100  |
|     |                  |            | 20          | 20.67±0.41 | 101~105 |
|     | As <sup>3+</sup> | 0          | 1           | 0.84±0.02  | 82~86   |
|     |                  |            | 5           | 4.75±0.11  | 93~97   |
|     |                  |            | 20          | 19.93±0.34 | 98~101  |
| 豆类  | DMA              | 0          | 1           | 0.83±0.03  | 80~86   |
|     |                  |            | 5           | 5.12±0.13  | 100~105 |
|     |                  |            | 20          | 22.04±0.42 | 108~112 |
|     | AsB              | 0          | 1           | 0.83±0.03  | 80~86   |
|     |                  |            | 5           | 5.04±0.14  | 98~104  |
|     |                  |            | 20          | 20.69±0.41 | 101~106 |
|     | As <sup>5+</sup> | 2.70       | 2           | 4.52±0.06  | 88~94   |
|     |                  |            | 10          | 11.22±0.18 | 83~87   |
|     |                  |            | 50          | 49.11±0.74 | 91~94   |
|     | MMA              | 0          | 2           | 2.05±0.03  | 101~104 |
|     |                  |            | 10          | 9.91±0.22  | 97~101  |
|     |                  |            | 50          | 49.23±0.64 | 97~100  |
|     | As <sup>3+</sup> | 0.65       | 2           | 2.87±0.06  | 109~113 |
|     |                  |            | 10          | 9.97±0.12  | 92~94   |
|     |                  |            | 50          | 47.46±0.81 | 92~95   |

续表 5

|     |                  | 本底值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 加标水平( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 测定值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 回收率(%)  |
|-----|------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------|
| 水果类 | DMA              | 0                              | 2                               | 1.91 $\pm$ 0.03                | 94~97   |
|     |                  |                                | 10                              | 9.78 $\pm$ 0.16                | 96~99   |
|     |                  |                                | 50                              | 42.63 $\pm$ 0.81               | 84~87   |
|     | AsB              | 0                              | 2                               | 1.88 $\pm$ 0.04                | 92~96   |
|     |                  |                                | 10                              | 9.79 $\pm$ 0.17                | 96~100  |
|     |                  |                                | 50                              | 48.05 $\pm$ 0.72               | 95~98   |
|     | As <sup>5+</sup> | 2.62                           | 2                               | 4.44 $\pm$ 0.07                | 88~94   |
|     |                  |                                | 10                              | 11.96 $\pm$ 0.24               | 91~96   |
|     |                  |                                | 50                              | 48.12 $\pm$ 0.63               | 90~92   |
|     | MMA              | 0                              | 2                               | 1.90 $\pm$ 0.05                | 93~97   |
|     |                  |                                | 10                              | 10.31 $\pm$ 0.25               | 101~106 |
|     |                  |                                | 50                              | 47.47 $\pm$ 0.76               | 93~96   |
|     | As <sup>3+</sup> | 0                              | 2                               | 1.95 $\pm$ 0.04                | 96~99   |
|     |                  |                                | 10                              | 9.03 $\pm$ 0.14                | 89~92   |
|     |                  |                                | 50                              | 46.03 $\pm$ 0.83               | 90~94   |
|     | DMA              | 0                              | 2                               | 1.93 $\pm$ 0.04                | 95~98   |
|     |                  |                                | 10                              | 10.02 $\pm$ 0.17               | 98~102  |
|     |                  |                                | 50                              | 44.04 $\pm$ 0.66               | 87~89   |
| 糖类  | AsB              | 0                              | 2                               | 1.89 $\pm$ 0.05                | 92~97   |
|     |                  |                                | 10                              | 10.06 $\pm$ 0.21               | 98~103  |
|     |                  |                                | 50                              | 45.10 $\pm$ 0.77               | 89~92   |
|     | As <sup>5+</sup> | 1.37                           | 2                               | 3.18 $\pm$ 0.05                | 88~93   |
|     |                  |                                | 10                              | 12.07 $\pm$ 0.23               | 105~109 |
|     |                  |                                | 50                              | 50.79 $\pm$ 0.71               | 97~100  |
|     | MMA              | 0                              | 2                               | 1.87 $\pm$ 0.03                | 92~95   |
|     |                  |                                | 10                              | 10.83 $\pm$ 0.16               | 107~110 |
|     |                  |                                | 50                              | 50.94 $\pm$ 0.76               | 100~103 |
|     | As <sup>3+</sup> | 2.60                           | 2                               | 4.67 $\pm$ 0.08                | 100~107 |
|     |                  |                                | 10                              | 11.51 $\pm$ 0.31               | 86~92   |
|     |                  |                                | 50                              | 49.89 $\pm$ 0.85               | 93~96   |
|     | DMA              | 0                              | 2                               | 1.83 $\pm$ 0.04                | 89~94   |
|     |                  |                                | 10                              | 8.68 $\pm$ 0.12                | 86~88   |
|     |                  |                                | 50                              | 47.89 $\pm$ 0.67               | 94~97   |
|     | AsB              | 0                              | 2                               | 1.94 $\pm$ 0.03                | 92~102  |
|     |                  |                                | 10                              | 9.56 $\pm$ 0.19                | 94~98   |
|     |                  |                                | 50                              | 46.37 $\pm$ 0.65               | 91~94   |

准确性, 仅4 min即可完成对5种砷形态的检测, 比以往砷形态分析所需时间大大缩短, 5种化合物的线性范围为0~100  $\mu\text{g/L}$ , 相关系数 $r$ 均大于0.999, 仪器检出限为0.4~1.2  $\mu\text{g/L}$ , RSD均小于5%, 加标回收率为77%~124%。该方法线性范围宽、检出限低、重复性好且精密度高。

## 参考文献

- [1] Goessler W, Pavkov M. Accurate quantification and transformation of arsenic compounds during wet ashing with nitric acid and microwave assisted heating [J]. *Anal*, 2003, 128(6): 796–802.
- [2] 张磊, 吴永宁, 赵云峰. 不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J]. *国外医学: 卫生学分册*, 2007, 34(4): 238–244.  
Zhang L, Wu YN, Zhao YF. Different forms of arsenic compounds stability study and sample pretreatment technology of arsenic speciation analysis [J]. *Foreign Med: Hyg Booklet*, 2007, 34(4): 238–244.
- [3] 郝春莉, 王庚, 余晶晶, 等. 15种中药材中砷的形态分析[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(8): 918–921.  
Hao CL, Wang G, YU JJ, *et al.* 15 kinds of speciation analysis of arsenic in traditional Chinese medicine [J]. *J Instru Anal*, 2009, 28(8): 918–921.
- [4] Xie RM, Johnson W, Spayd S, *et al.* Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 578(2): 186–194.
- [5] Hulle MV, Zhang C, Schotte B, *et al.* Identification of some arsenic species in human urine and blood after ingestion of Chinese seaweed *Laminaria* [J]. *J Anal Atomic Spectro*, 2004, 19(1): 58–64.
- [6] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产类膳食中5种砷形态的方法研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(5): 465–468.  
Lv C, Liu LP, Dong HR, *et al.* High performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology of five different forms of arsenic in aquatic class dietary method research [J]. *J Instru Anal*, 2010, 29(5): 465–468.
- [7] Narukawa T, Inagaki K, Kuroiwa T, *et al.* The extraction and speciation of arsenic in rice flour by HPLC-ICP-MS [J]. *Talanta*, 2008, 77(1): 427–432.
- [8] Ronkart SN, Laurent V, Carbonnelle P, *et al.* Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA<sup>+</sup>, DMAA and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(4): 738–745.
- [9] 李筱薇, 高俊全, 陈君石. 总膳食研究: 一种使食品更安全的方法[J]. *中国食品卫生杂志*, 2006, 18(3): 254–255.  
Li XW, Gao JQ, Chen JS. Total diet study: a method to make food safer [J]. *Chin J Food Hyg*, 2006, 18(3): 254–255.
- [10] 方军, 舒永红, 滕久委, 等. HPLC-ICP-MS测定中药中砷的形态[J]. *分析实验室*, 2006, 25(12): 95–98.  
Fang J, Shu YH, Teng JW, *et al.* High performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology of different forms of arsenic in traditional Chinese medicine [J]. *Anal Lab*, 2006, 25(12): 95–98.
- [11] 李卫华, 王雅珍, 刘玉海. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱检测海藻中的砷[J]. *陕西师范大学学报*, 2006, 34(4): 65–68.  
Li WH, Wang YZ, Liu YH. High performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology of arsenic in seaweed [J]. *J Shaanxi Norm Univ*, 2006, 34(4): 65–68.
- [12] 唐增煦, 薛颖, 马洁, 等. 应用阴离子交换树脂法进行食品中砷形态的研究[J]. *中国食品卫生杂志*, 2007, 19(1): 49–51.  
Tang ZX, Xue Y, Ma J, *et al.* Anion exchange resin method was applied to study in the form of arsenic in food [J]. *Chin J Food Hyg*, 2007, 19(1): 49–51.
- [13] Wrobel K, Wrobel K, Parker B, *et al.* Determination of As (V), As(III), monomethyl arsonic acid, dimethyllyl arsinic acid and arseno betaine by HPLC-ICP-MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine [J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 899–907.
- [14] 陈绍占, 刘丽萍, 杜振霞, 等. 高效液相色谱-耦合等离子体质谱联用技术测定畜禽肉制品中八种砷形态化合物[J]. *质谱学报*, 2015, 36(1): 33–39.  
Chen SZ, Liu LP, Du ZX, *et al.* High performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology determination of eight different forms of arsenic compounds in meat & poultry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2015, 36(1): 33–39.
- [15] 巩佳第, 曹晓林, 曹赵云, 等. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定稻米中的5种砷形态[J]. *色谱*, 2014, 32(7): 717–722.  
Gong JD, Cao XL, Cao ZY, *et al.* Liquid chromatography (LC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of 5 kinds of arsenic in rice [J]. *Chin J Chromatogr*,

2014, 32(7): 717–722.

- [16] 潘浩, 李筱薇, 宫智勇, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定大米中无机砷方法研究[J]. 武汉工业学院学报, 2012, 31(3): 1–5.

Pan H, Li XW, Gong ZY, *et al.* High performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of inorganic arsenic in rice method research [J]. J Wuhan Polytech Univ, 2012, 31(3): 1–5.

(责任编辑: 李振飞)

## 作者简介



冯 灏, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: meinrosa@163.com



李筱薇, 副研究员, 主要研究方向为膳食暴露评估。

E-mail: lixw@cfsa.net.cn