

电感耦合等离子体质谱法测定薄膜包衣粉中的总砷含量

刘慧堂*, 伍丽珍, 陈均洪, 邱桃妍

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)检测薄膜包衣粉中总砷含量的分析方法。**方法** 样品经过混合酸(硝酸:硫酸=10:1, V:V)在石墨消解仪上 120 °C 预消解 20 min, 再进行微波消解。赶酸后, 以 500 µg/L 锗作为内标物质, 以氦气作为反应气, 采用 ICP-MS 进行检测。**结果** 砷在浓度 2.0~40.0 µg/L 之间呈现良好的线性关系($r^2=0.9999$), 该方法检出限为 0.0054 mg/kg, 定量限为 0.018 mg/kg, 平均回收率为 94.40%~101.40%, 重复性实验精密密度为 0.65%。**结论** 该方法操作简便、重现性好、灵敏度高、准确, 适合测定薄膜包衣粉中的总砷。**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 薄膜包衣粉; 总砷

Determination of total arsenic in film coating powder by inductively coupled plasma mass spectrometry

LIU Hui-Tang*, WU Li-Zhen, CHEN Jun-Hong, QIU Tao-Yan

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of total arsenic in film coated powder by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The sample was pre-digested on a graphite digestion apparatus at 120 °C for 20 minutes with mixed acid (nitric acid: sulfuric acid=10:1, V:V), and then microwave digestion was performed. After acid removal, 500 µg /L germanium was used as internal standard and helium as reaction gas and ICP-MS was used for detection. **Results** Arsenic showed a good linear relationship between the concentration of 2.0–40.0 µg/mL ($r^2=0.9999$), the limit of detection was 0.0054 mg/kg, and the limit of quantification was 0.018 mg/kg. The average recovery was 94.40%–101.40%, and the precision of repeatability test was 0.65%. **Conclusion** This method is easy to operate, and has good reproducibility, high sensitivity and accuracy, which is suitable for the determination of arsenic in film coating powder.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; film coating powder; total arsenic

1 引 言

砷(arsenic, As)属于类金属元素, 具有重金属元素性质, 有三价、五价 2 种化合物, 化合物具有剧毒, 低价毒性较强, 砒霜就是三氧化二砷(As_2O_3)^[1]。砷广泛存在于土壤、

水体和生物体中, 据报道消费者日常所食用的海藻、鱼类、贝类、香菇和食用真菌、水稻和一些肉制品中总 As 含量最高^[2-4], 在人体中累积到一定浓度后会对人体产生危害, 对儿童危害更为严重^[5], 因此在 20 世纪 80 年代早期砷就被列为人类致癌物^[6,7]。

*通讯作者: 刘慧堂, 主要研究方向为保健食品的质量检测。E-mail: 342313997@qq.com

*Corresponding author: LIU Hui-Tang, By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China. E-mail: 342313997@qq.com

目前食品中 As 的检测方法较为成熟, 包括原子荧光法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[8]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[9-11]等, 其中电感耦合等离子体质谱法从 20 世纪 80 年代发展至今, 已占据元素分析的主要地位, 并广泛应用于食品、药品、环境、化妆品等领域^[12-20]。目前, 薄膜包衣粉主要为药用及保健食品方面的应用。因此, 建立薄膜包衣粉中总砷的检测方法可以有效控制药品和保健食品中的砷的污染, 避免砷带来的药品及食品安全问题, 目前检测薄膜包衣粉中总砷的相关研究还比较少。本研究采用电感耦合等离子体质谱法对薄膜包衣粉中总砷含量进行检测, 样品经过微波消解, 并以锗作为内标物质, 以期为保健食品的安全监管提供参考意义。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7700X 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司); DS-360 石墨消解仪(广州格丹纳仪器有限公司); Milli-Q 超纯水仪(德国默克密理博公司); XSE204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

混合标准溶液(Pb、Al、Sn、Mn、Ni、As、Cd、Cr、Cu、Se)(10 mg/L)、内标溶液(Sc、Ge、In、Bi)(10 mg/L)(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

硝酸、硫酸(优级纯, 广州化学试剂厂); 实验室用水为一级水。

样品薄膜包衣粉采购于某保健品公司。

2.2 实验方法

2.2.1 标准系列溶液的配制

标准储备液的配制: 分别精密移取 10 mg/L 的混合标准溶液 1.0、5.0 mL 至 50 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(5:95, V:V, 下同)定容, 混匀, 此溶液浓度分别为 200 μg/L、1.0 mg/L。

标准使用液的配制: 分别取混合标准溶液储备液(200 μg/L)0、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0 mL 至 50 mL 容量瓶中, 硝酸溶液(5:95, V:V)定容, 混匀, 该标准溶液的浓度分别 0、2、4、10、20、40 μg/L。

内标溶液的配制: 精密移取 100 mg/L 内标溶液 1.25 mL 于 250 mL 的容量瓶中, 用硝酸溶液定容, 混匀备用, 此溶液浓度为 500 μg/L。

2.2.2 样品前处理

取样 0.3~0.8 g 于微波消解罐内, 加硝酸 5 mL+硫酸 0.5 mL 后, 在石墨消解仪上 120 °C 预消解 20 min。预消解完成后, 放冷。盖好内盖与外盖, 对称放入微波消解罐, 放置于微波消解仪中消解, 消解程序见表 1。

表 1 微波消解温度-时间程序
Table 1 Time-temperature program for digestion

温度/°C	升温时间/min	保持时间/min
120	5	3
160	5	3
180	5	20

消解完成后, 冷却至室温, 取出, 缓慢打开罐盖排气, 将消解罐放在石墨消解仪上, 于 130 °C 加热赶酸, 直至剩余 2 mL 左右取出消解罐, 待消解管自然冷却至室温, 用一级水少量多次将消化液转移至 50、100 mL 容量瓶中, 定容, 混匀备用。

2.2.3 电感耦合等离子体质谱仪条件

射频功率: 1550 W; 雾化室温度: 2 °C; 采样锥与截取锥类型: 镍锥; 采样深度: 8.5 mm; 载气流速: 0.45 L/min; 氦气流速: 4.1 mL/min。

样品: 薄膜包衣粉。

2.2.4 线性实验

以砷元素与内标元素的每秒计数值(count persecond, CPS)比值为纵坐标, 待测元素浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线。

2.2.5 稳定性实验

将样品溶液分别在室温下放置 0、2、4、8、12、24 h 后, 测定浓度值, 计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

2.2.6 重复性实验

精密称取薄膜包衣粉样品 6 份, 按 2.2.2 试样制备方法处理样品, 检测样品含量, 计算其 RSD。

2.2.7 加标回收率实验

精密称取薄膜包衣粉样品 9 份, 置于微波消解管中, 分成 3 组, 每组 3 份, 每一组分别精密加入浓度为 1.0 mg/L 的混合标准储备液 0.50、1.00、1.50 mL, 则加标量分别为 0.50、1.00、1.50 μg; 再按照样品的处理方法平行操作。

2.2.8 准确性实验

用 2.2.2 方法同样处理样品标准物质大葱(GBW10049)、芹菜(GBW10048)、绿茶(GBW10052)、黄芪(GBW10028)、螺旋藻(GBW10025), 上机检测总砷。

3 结果与分析

3.1 线性关系

在浓度 2.0~40.0 μg/L 范围内, 线性方程为 $Y=0.0119X+0.00026482$, 相关系数 r^2 为 0.9999, 说明用该方法测定薄膜包衣粉中砷的含量, 线性关系良好。

3.2 检出限和定量限

分析方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)由信噪比(S/N)计算。LOD 定义

为 $S/N=3$ 时对应的待分析物浓度, LOQ 定义为 $S/N=10$ 时对应的分析物浓度。样品以 0.5 g 定容体积至 100 mL, 本方法检测砷元素的检出限为 0.0054 mg/kg, 定量限为 0.018 mg/kg, 方法灵敏度较高。

3.3 稳定性实验结果

将样品溶液分别在室温下放置 0、2、4、8、12、24 h 后, 在同一仪器条件下测定砷的浓度值, 其 RSD 为 2.9%, 说明供试品溶液的砷在 24 h 内较稳定。

3.4 重复性实验结果

重复性实验表明砷检测结果的 RSD 为 0.65%, 说明方

法重复性良好。

3.5 加标回收率

回收率结果见表 2, 在不同添加水平下, 砷的回收率范围为 94.40%~101.40%, RSD 为 0.97%~3.79%, 说明方法具有较好的回收率和精密度。

3.6 准确性实验

标准物质总砷的检测结果见表 3, 标准物质大葱(GBW10049)、芹菜(GBW10048)、绿茶(GBW10052)、黄芪(GBW10028)、螺旋藻(GBW10025)的总砷检测值都在其认定值与不确定度的范围内, 此方法准确性高。

表 2 砷回收率实验结果($n=3$)
Table 2 Experimental results of arsenic recovery($n=3$)

序号	测得加标量/ μg	实际加标量/ μg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1	0.481	0.500	96.20	97.30	1.40
2	0.494	0.500	98.80		
3	0.484	0.500	96.80		
4	0.959	1.000	95.90	97.20	3.79
5	1.014	1.000	101.40		
6	0.944	1.000	94.40		
7	1.453	1.500	96.86	97.60	0.97
8	1.480	1.500	98.66		
9	1.459	1.500	97.26		

表 3 标准物质总砷检测结果
Table 3 The detection results of total arsenic in reference materials

标准物质	认定值与不确定度/(mg/kg)	实验结果值/(mg/kg)
大葱(GBW10049)	0.52±0.11	0.53
芹菜(GBW10048)	0.39±0.08	0.42
绿茶(GBW10052)	0.27±0.05	0.28
黄芪(GBW10028)	0.57±0.05	0.57
螺旋藻(GBW10025)	0.22±0.03	0.21

4 结论与讨论

本研究建立了电感耦合等离子体质谱法测定薄膜包衣粉中砷的含量, 用混合酸(硝酸:硫酸=10:1, V:V)微波消解, 仪器采用以氦气作为反应气的碰撞反应模式作为分析模式, 大大消除了砷的干扰, 可以获得可靠稳定的实验结果。该方法操作简便、灵敏度高、精密度好, 适用于薄膜包衣粉中总砷含量的检测, 可以为保健食品的安全监管提供参考意义。

参考文献

[1] 丁力进, 孙峰, 陈明芳, 等. 纺织品中砷和汞含量检测方法的研究进展[J]. 毛纺科技, 2019, 47(12): 94–98.
Ding LJ, Sun F, Chen MF, et al. Analytical research on sources and contents of arsenic and mercury in textiles [J]. Wool Textile J, 2019, 47(12): 94–98.

[2] Niels S. Safety evaluation of certain contaminants in food [J]. Int J Food Microbiol, 2007, 116(3): 420.

[3] 尚德荣, 张继红, 赵艳芳, 等. 条斑紫菜中砷的亚细胞分布及其解毒机制的研究[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1647–1652.
Shang DR, Zhang JH, Zhao YF, et al. Subcellular distribution of arsenic in *Porphyra yezoensis* and its detoxification mechanism [J]. Anal Chem, 2013, 41(11): 1647–1652.

[4] 尚德荣, 翟毓秀, 宁劲松, 等. 固体进样涂层石英炉电热蒸发与原子荧光联用快速检测食品中的砷含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8012–8017.
Shang DR, Zhai YX, Ning JS, et al. Rapid determination of arsenic in food by solid injection coating quartz furnace electrothermal evaporation atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 8012–8017.

[5] Lars J. Hazards of heavy metal contamination [J]. Brit Med Bull, 2003, 68(1): 167–182.

- [6] Jochen B, Bibhash N, Prosun B, *et al.* Arsenic in the human food chain: The Latin American perspective [J]. *Sci Total Environ*, 2012, (429): 92–106.
- [7] Cristina GS, María CBA, Pilar BB. Effect of the cooking procedure on the arsenic speciation in the bioavailable (dialyzable) fraction from sea weed [J]. *Microchem J*, 2012, 105(11): 65–71.
- [8] 李航. 原子荧光法测定食品中砷含量前处理的研究进展[J]. *农产品加工*, 2019, (10): 73–74.
- Li H. Advance in research on pretreatment of arsenic content in food by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Process Agric Prod*, 2019, (10): 73–74.
- [9] 刘芳. 食品检验中重金属砷测定方法[J]. *食品安全导刊*, 2017, (3): 94.
- Liu F. Method for determination of heavy metal arsenic in food inspection [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2017, (3): 94.
- [10] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S]. GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [11] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S]. GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multiple elements in food [S].
- [12] 王同蕾, 任硕, 卓勤. ICP-MS 法测定不同基质保健品中 10 种微量元素的方法[J]. *中国食物与营养*, 2018, 24(3): 30–33.
- Wang TL, Ren S, Zhuo Q. Determination of 10 kinds of elements in health products for different matrix by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Food Nutr China*, 2018, 24(3): 30–33.
- [13] 李浩洋, 李蓉, 林晓云, 等. ICP-MS 测定饼干中的铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰[J]. *粮油食品科技*, 2016, 24(2): 65–68.
- Li HY, Li R, Lin XY, *et al.* Determination of Pb, As, Cr, Cd, Cu, Zn, Fe and Mn in biscuit by ICP-MS [J]. *Sci Technol Cere Oil Food*, 2016, 24(2): 65–68.
- [14] 方亚敏, 张慧敏, 谢强鸣, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中 13 种元素的方法研究[J]. *广东微量元素科学*, 2016, 23(8): 14–21.
- Fang YM, Zhang HM, Xie QM, *et al.* Determination of 13 elements in cosmetics by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Guangdong Trace Eleme Sci*, 2016, 23(8): 14–21.
- [15] 李梦怡, 董喆, 费丽娜, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定保健食品中的 9 种元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(3): 944–950.
- Li MY, Dong Z, Fei LN, *et al.* Determination of 9 kinds of elements in health food by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(3): 944–950.
- [16] 马兰, 赵馨, 尚晓虹, 等. 液态乳中铅测定的 ICP-MS 和 AAS 方法比较[J]. *中国乳品工业*, 2015, 43(11): 36–41.
- Ma L, Zhao X, Shang XH, *et al.* Comparison of ICP and AAS for determining lead in liquid milk [J]. *China Dairy Ind*, 2015, 43(11): 36–41.
- [17] 黄海婷. ICP-MS 法测定螺旋藻类保健品中的 5 种重金属元素含量[J]. *中国药师*, 2014, 17(4): 688–694.
- Huang HT. Determination of 5 heavy metal elements in *Spirulina* health products by ICP-MS [J]. *China Pharm*, 2014, 17(4): 688–694.
- [18] 聂黎行, 刘燕, 王钢力, 等. ICP-MS 直接测定中药参麦注射液中 26 种元素[J]. *中国药学杂志*, 2011, 46(11): 866–868.
- Nie LX, Liu Y, Wang GL, *et al.* Direct determination of 26 elements in traditional Chinese medicine injection [J]. *Chin Pharm J*, 2011, 46(11): 866–868.
- [19] 唐文勇, 许春风, 周智勇, 等. ICP-MS 同时测定饮用水中的 19 种元素[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(6): 3508–3511.
- Tang WY, Xu CF, Zhou ZY, *et al.* Simultaneous determination of 19 elements in drinking water by ICP-MS [J]. *Chin J Spect Lab*, 2012, 29(6): 3508–3511.
- [20] 张江义, 王小菊, 李国敏. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的主微量元素[J]. *分析化学*, 2014, 42(11): 1706–1709.
- Zhang JY, Wang XJ, Li GM. Simultaneous determination of trace elements and major elements in food by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(11): 1706–1709.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



刘慧堂, 主要研究方向为保健食品的质量检测。

E-mail: 342313997@qq.com