

IC-ICP-MS分析动物源性食品中As的形态

王艳萍 荆焱

赛默飞世尔科技（中国）应用与产品市场部，痕量元素分析

引言

砷为重金属元素之一，该元素造成的污染问题日益受到重视。许多法规均对砷的限量进行了严格地规定。但是，目前已知环境中的砷形态种类超过30种以上，而砷的毒性与生物活性很大程度上取决于其形态。在环境、食品、医学样品中通常存在的几种砷形态毒性大小依次为： $As(III) > As(V) > DMA = MMA > AsC > AsB$ 。此外，某些砷化合物如硝苯砷酸、阿散酸、卡巴砷、洛克沙砷被广泛作为家禽的生长促进剂与抗菌剂添加到饲中。目前因其迁移性及对环境、人体的潜在毒性，已引起广泛关注，许多发达国家已禁用并严格规定相关产品中此类砷化合物的限量，例如：日本肯定列表中对肉禽类产品中阿散酸和硝基砷砷的限量为分别为0.15和0.20 $\mu\text{g/g}$ ；中国农业部2002年235号公告，动物性食品中兽药最高残留限量：规定在猪和鸡了阿散酸和洛克沙砷限量标准。因此，对各种砷形态进行灵敏、快速、准确的分离分析，从而提供更为准确的毒性风险评估是非常必要。



仪器

- iCAP Q/RQ ICPMS (Thermo Scientific)
- IC5000* (Thermo Scientific)
- 超纯水机 (Thermo Scientific)
- 电子天平 (Mettler-toledo)
- 20~100 μL 、200~1000 μL 微量移液器 (Fisher Scientific)

试剂及标准品

- 砷甜菜碱溶液标准物质硝酸AsB (国家标准物质中心)
- 二甲基砷溶液标准物质DMA (国家标准物质中心)
- 亚砷酸根溶液标准物质AsIII (国家标准物质中心)
- 砷胆碱溶液标准物质AsC (国家标准物质中心)
- 一甲基砷溶液标准物质MMA (国家标准物质中心)
- 砷酸根溶液标准物质AsV (国家标准物质中心)
- 阿散酸ASA (Aladdin)
- 硝基砷酸NAPP (Aladdin)
- 卡巴砷KAB (Aladdin)
- 洛克沙砷ROX (Aladdin)

仪器配置

采用Thermo Scientific Dionex ICS5000+离子色谱分离，以Thermo Scientific iCAP Qc/RQ ICP-MS作为高灵敏度元素检测器，检测从IC洗脱的砷形态。选用高效能AS7阴离子柱实现10种砷形态的快速、高效分离。

仪器参数

表1. iCAP Q/RQ运行参数

仪器参数	设置值
RF功率(W)	1550
冷却气(L/min)	14
辅助气(L/min)	0.8
雾化气(L/min)	1.02
Q Cell 气体(mL/min)	4.0(He)
KED 电压(v)	3
驻留时间(ms)	100
分析质量数	75As

表2. ICS 5000⁺ 离子色谱运行参数

柱子	Dionex IonPac AS 7(4 × 250mm)
洗脱	梯度
流动相	A相：去离子水 B相：(NH ₄) ₂ CO ₃
流速	1.0mL/min
进样体积	20μL
持续时间	900s

标准溶液制备

将10种标准物质配制成blank、1、5、10、20、50、100、200ppb混合标准溶液，做为工作曲线

结果与讨论

色谱柱的选择

根据砷的形态性质，选取Dionex IonPac AG7 AS 7、Dionex IonPac AG16 AS16、Dionex IonPacAG19 AS19 三根色谱柱，采用碳酸铵、乙酸钠、磷酸二氢铵/硝酸铵体系进行测试，实验结果表明Dionex IonPac AG16 AS16、Dionex IonPa AG19 AS19尝试了不同流动相和不同盐度条件ROX始终不出峰，最终选择阴离子色谱柱Dionex IonPac AG7 AS 7，采用A相去离子水，B碳酸铵梯度洗脱，出峰顺序下图1：

从图1分离色谱图中采用Dionex IonPac AG7 AS 7可以10种不同的砷形态，可以达到完全基线分离的效果，完全由于优于其它色谱柱分离效果，能够满足实际分析要求。

校准曲线：(如图2)

样品提取

样品提取过程中采用甲醇-水溶液(1:1, V/V)。水本身作为提取剂可用于简单基质样品的前处理，但不适于脂肪或蛋白含量高的样品。甲醇可用于提取有机砷形态和沉淀蛋白，适合离子色谱法，但有机相比比例太高，甲醇-水溶液(1:1, V/V)可保持各化合物形态，过0.45μm滤膜后直接上机测定。

测试结果

1. 10种As形态的检出限

逐级稀释混合标准溶液，如图3所示为1.0μg/L混合标准溶液色谱图，选取10个As形态基线噪音处基线比峰高(N*3=45 counts)对应浓度作为检出限，计算各As形态的检出限，如果实际称样量2g，最终定容到50mL，计算方法检出，如下表3。

2. 样品重复性

表3. 10中As形态的检出限(LOD&MOD)

形态	LOD (μg/L)	MOD(μg/kg)
AsB	0.03	0.75
DMA	0.04	1.0
AsIII	0.06	1.5
AsC	0.04	1.0
MMA	0.05	1.25
ASA	0.05	1.25
AsV	0.06	1.5
CAB	0.05	1.25
NAPP	0.05	1.25
ROX	0.06	1.5

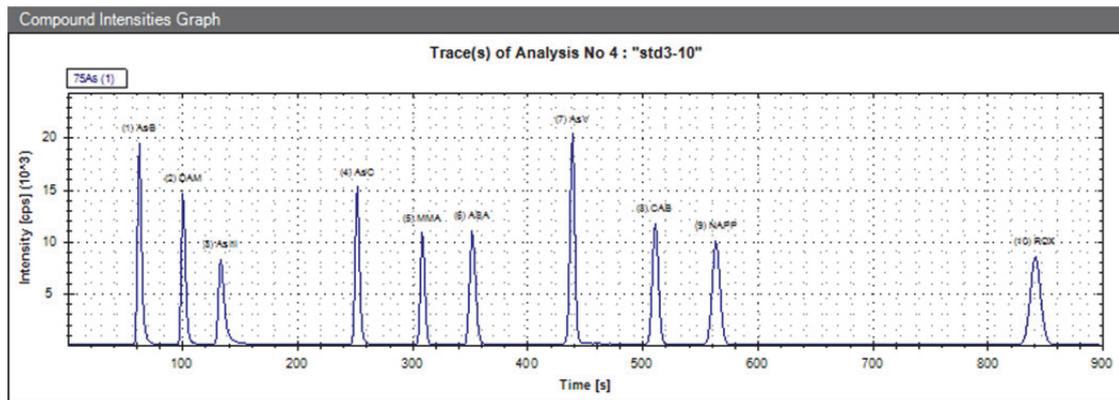


图1. 10种不同As形态色谱分离图

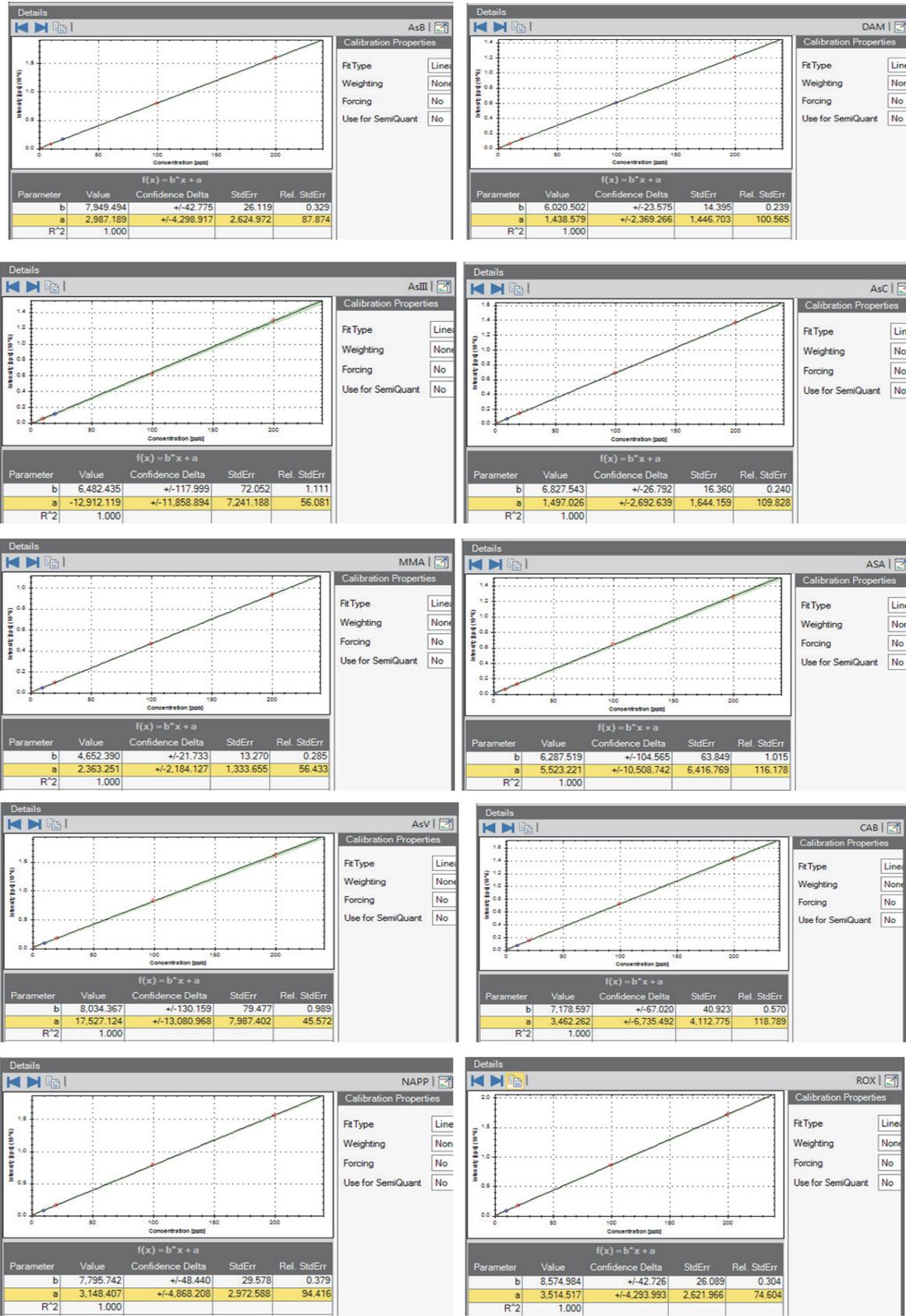


图2.10种As形态的校准曲线

在市场一种猪肉，根据样品提取方法提取样品，在猪肉样品中，加入50 $\mu\text{g/L}$ 标准物质，连续测定7次猪肉加标50 $\mu\text{g/L}$ 的重复性，RSD在1.8到4.2%之间，具有良好的重复性。如下图4

3. 样品测试结果及加标回收

分别在市场选取一种鸡肉和一种猪肉，根据样品提取方法提取样品，在猪肉样品中，分别加标5、25、50 $\mu\text{g/L}$ 计算加标回收率，结果如下表4

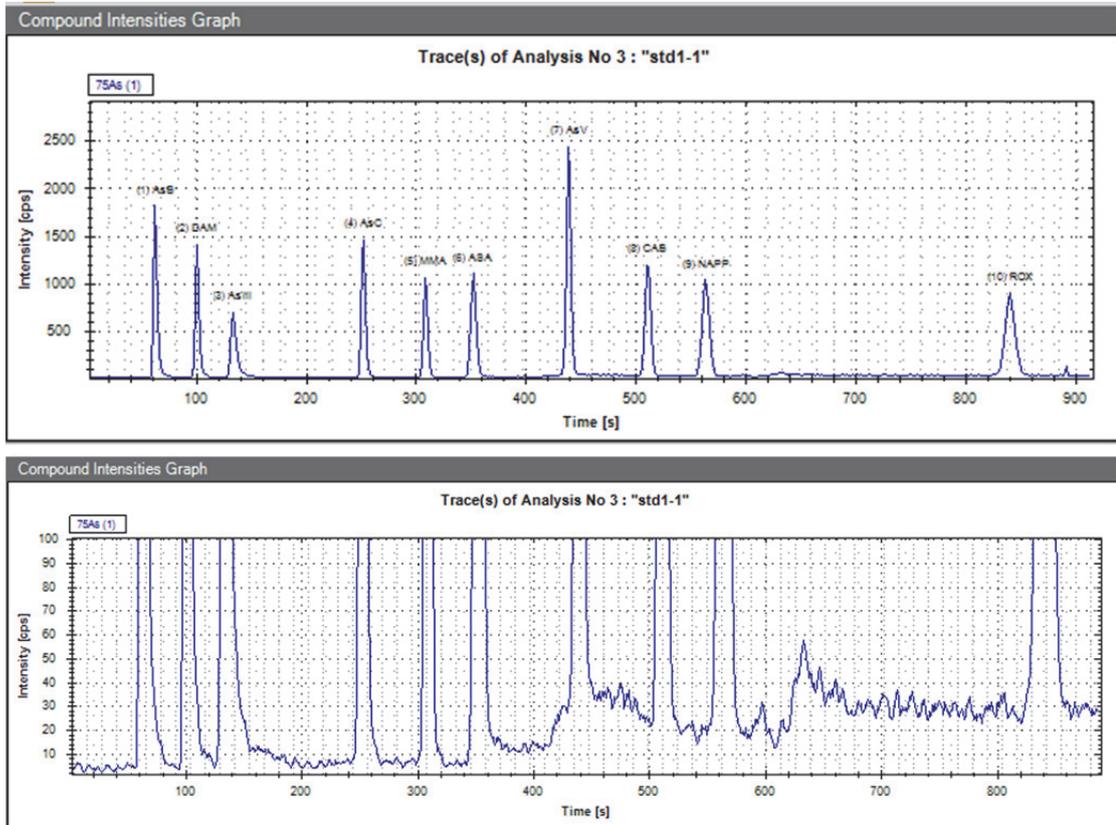


图3. 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液和放大基线色谱图

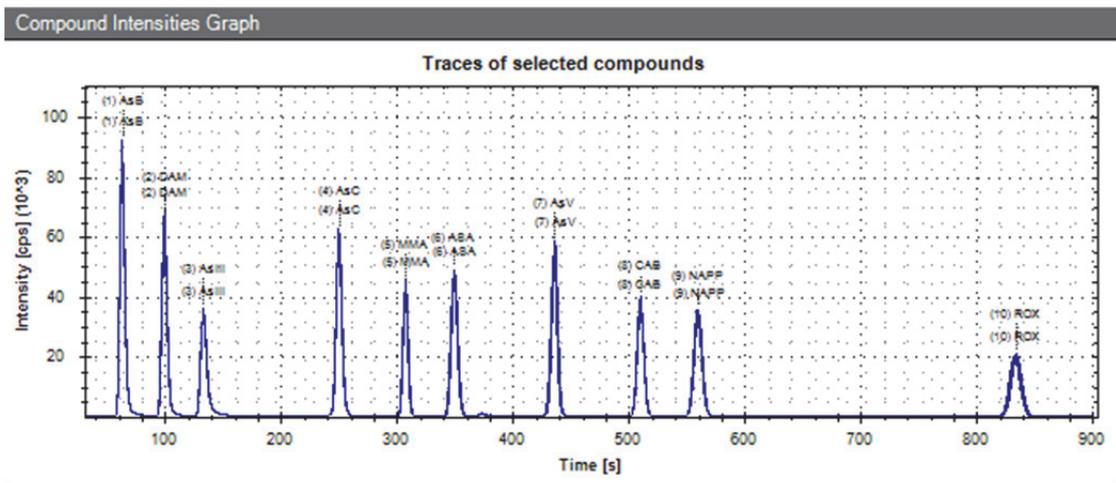


图4. 7次猪肉样品加标重复性色谱叠加图

表4. 鸡肉和猪肉样品测定结果及加标回收率

µg/kg	AsB	DAM	AsIII	AsC	MMA	ASA	AsV	CAB	NAPP	ROX
鸡肉	ND	ND	18.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
猪肉	ND	ND	18.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
猪肉+5 µg/L 回收率%	108	117	86	111	94	96	84	92	95	94
猪肉+25 µg/L 回收率%	110	106	87	102	91	93	85	97	94	91
猪肉+50 µg/L回收率%	108	110	85	109	96	99	84	93	87	89

备注：ND为低于方法检出限，未检出

在鸡肉和猪肉样品中除了检出少量的亚砷酸根以外，其它砷形态都没有检出，在猪肉样品加标回收率在84到117%之间，具有良好的回收率。

结论

本文所建立的IC-ICP-MS方法，采用阴离子色谱柱 Dionex IonPac AG7 AS 7，碳酸铵作为流动相，梯度洗脱方式，对于10种砷形态分离效果好，能在900s完成10种砷的快速准确分析，是一种有效可行对动物性食品当中砷形态的分析方法。

参考文献

- [1] SN/T2316-2009《动物源性食品中阿散酸、砷苯砷酸、洛克沙砷残留检测方法 液相色谱-电感耦合等离子体/质谱法》
- [2] Daniel Kutscher, Shona McSheehy, Julian Wills 《IC-ICP-MS speciation analysis of As in apple juice using the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS》

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
 SCIENTIFIC