

HPLC/ICP-MS

作者:

Jong Min Park, Sang Kwon Ma

Inorganic Product Specialists

PerkinElmer South Korea

HPLC/ICP-MS分析 白米中As形态

引言

人们日益担忧大米中砷的存在，特别是以大米为主食的地区。通过自然环境过程或农药的使用，砷可以进入水稻中。

并非所有砷形态都有毒性，因此准确测定不同形态砷非常重要。

近年来，采用HPLC/ICP-MS测定不同形态As已成为一种常规方法：HPLC先分离不同形态，接着ICP-MS测定色谱柱流出物。ICP-MS作为HPLC检测器具有高灵敏度可测定痕量级，已经被证明可用于检测电子材料与环境样品中的杂质。

本研究基于我们之前工作^{1,2}，进一步证实该法具有测定白米中的各种砷形态的能力。

实验

样品预处理

大米样品有：NIST 1568a 大米粉；三个购于当地杂货店的大米样品，分别产自韩国不同地区；另外两个方便大米产品也购买于当地一家杂货店。

生米磨成细粉末，称取0.5g样品转移到15毫升样品管中，加入4.5克0.2%的硝酸（v/v），然后用一个旋涡混合器混合10秒。样品管放置于120℃电热板上加热4小时并冷却。冷却后溶液在4000 转/分钟离心机上离心30分钟，并通过一个0.45μm聚四氟乙烯膜过滤。样品分析前，向0.1mL滤液中加入0.9mL的去离子水，并装入1.5mL色谱自动进样管中，并用旋涡混合器混合10秒。

同时，我们测定了样品中总砷用于比较。样品预处理采用加入0.5g细的大米粉末至50mL消解管中，依次加入4mL浓硝酸和1mL浓双氧水，采用旋涡混合器混合10s。消解管放置于120℃电热板上加热30分钟，冷却后用去离子水稀释至50mL。

仪器条件

实验采用珀金埃尔默Flexar™ HPLC与珀金埃尔默NexION 300D型ICP-MS联用系统。表1和2分别列出了HPLC和ICP-MS仪器条件。分离使用一个反相色谱柱在等度洗脱条件下4分钟内完成。相同ICP-MS条件分别用于As形态和总As分析，铋（Ir）作为内标用于总As分析。上述所有的测定均采用外标校准方法。

结果

图1显示分离5ppb的5中常见砷形态：As³⁺，As⁵⁺，甲基砷（MMA），二甲基砷（DMA）和砷甜菜碱（AsB）。

所有色谱峰均扣除基线且在4分钟内完全洗脱出。图1中色谱峰实际为同一标准溶液的5次重复进样，表3列出了详细统计结果。保留时间精度优于0.5%，回收率在100±2%，方法具有很强重现性。

表1 HPLC条件

参数	条件
仪器	Flexar HPLC 系统
分离方案	等度洗脱
流速	1.5 mL/min
注入体积	50μL
色谱柱	C ₁₈
柱温	室温

表2 ICP-MS条件

参数	条件
仪器	NexION 300D ICP-MS
雾化室	玻璃旋流
雾化器	玻璃同心
分析同位素	AsO ⁺ (m/z 91)
反应池气体	O ₂ =0.5 mL/min
Rpq	0.45
停留时间	50 ms

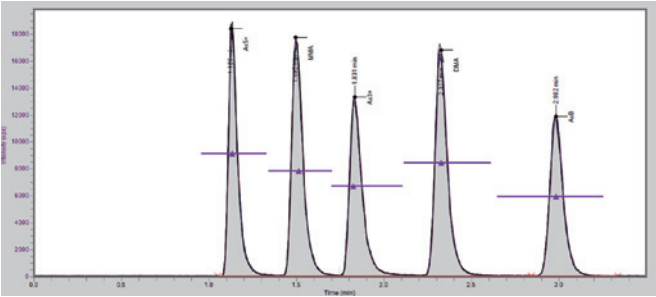


图1 Sppb混标的5次连续进样谱图

表3 Sppb混标的5次连续进样结果（单位μg/L）

形态	保留时间 #1	保留时间 #2	保留时间 #3	保留时间 #4	保留时间 #5	AVG	SD	%RSD	
As ⁵⁺	1.126	1.126	1.134	1.134	1.134	1.131	0.004	0.387	
MMA	1.495	1.495	1.504	1.495	1.504	1.499	0.005	0.329	
As ³⁺	1.831	1.831	1.823	1.831	1.831	1.829	0.004	0.196	
DMA	2.318	2.327	2.318	2.327	2.318	2.322	0.005	0.212	
形态	保留时间 #1	保留时间 #2	保留时间 #3	保留时间 #4	保留时间 #5	AVG	SD	%RSD	%回收率
As ⁵⁺	4.928	4.931	4.899	5.008	4.913	4.936	0.042	0.858	98.716
MMA	4.91	4.924	4.913	4.912	4.916	4.915	0.005	0.111	98.3
As ³⁺	4.974	4.96	4.927	5.01	5.021	4.978	0.038	0.766	99.568
DMA	5.007	4.998	4.96	4.931	4.973	4.974	0.03	0.612	99.476
AsB	5.032	5.075	5.081	5.108	5.1	5.079	0.03	0.583	101.584

为考察大米基体对分离的影响，三个来自于韩国不同地区的大米样品与标准溶液色谱峰重叠放置，结果见图2。由于样品与标准的保留时间完全匹配，表明了大米基体不影响色谱分离。

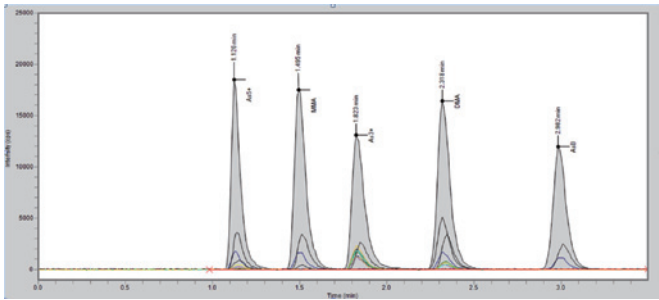


图2 三个大米样品和三个标准曲线的色谱图

表4列出了砷形态和总量分析结果。所有样品的As形态总和与As总量相差在10%以内，证实该法的准确性。NIST标准物质，无论是As形态总和或As总量与标准值差异也在10%范围以内，进一步表明了本法可靠性。

表4 测定结果

#	样品名	酸消解总砷	砷形态总和)	形态/总量， 比值 (%)	NIST标物， 回收率 (%)	NIST标物， 回收率 (%)
		AsO 91 (ppb)	AsO 91 (ppb)		总砷	形态总和
1	NIST SRM	287.36	265.60	92.43	99.09	91.59
2	熟大米1#	68.03	73.40	107.89	N/A	N/A
3	熟大米2#	84.66	81.80	96.62		
6	市售米1#	106.11	116.80	110.07		
5	市售米2#	95.46	91.00	95.33		
4	市售米3#	95.91	90.10	93.94		

结论

本工作证实了该法具有分离和测定大米中砷化合物的能力。采用一种非破坏性样品前处理提取过程，使样品的原有形态尽可能的保持。在四分钟之内，色谱可以分离所有形态，且不受大米中的基体干扰。通过比较形态总和与总As含量，说明该分离结果的非常可靠。上述结果表明，采用Flexar HPLC与NexION ICP-MS联用技术非常适合分析白米中的不同砷形态。

参考文献

1. "Determination of Arsenic Species in Apple Juice by HPLC/ICP-MS," K. Neubauer, P. Perrone, W. Reuter, PerkinElmer Application Note

2. "As Speciation Analysis in Brown Rice Using HPLC/ICP-MS," K. Kobayashi, O. Shikino, PerkinElmer Application Note

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2013, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。