

HPLC/ICP-MS

作者:

Kyoko Kobayashi, Osamu Shikino

Inorganic Product Specialists

PerkinElmer Japan Co., Ltd.

HPLC/ICP-MS分析 糙米中As形态

引言

众所周知，砷(As)是一种有毒元素一直受到高度监管，尤其是对饮用水。尽管对总砷有严格的限量值，但其较大差异的毒性取决于化学形态。例如，无机砷具有高毒和致癌。而有机形态的砷（单甲基砷、二甲基砷和砷胆碱）。

世界农业与粮食组织联合食品添加剂专家委员会（JECFA）将无机砷摄入量作为重要的监测项目。1988年，该组织出版了人体周容许摄入量（PTWI）为0.015毫克/公斤体重的无机砷。然而，这一推荐值在2010年被撤销。

在日本，总砷的平均摄入/人/天分别为海产品（53.6%），蔬菜和海藻（35.4%），大米（7.1%）及其它来源¹。海洋生物组织中主要砷形态为无毒的砷甜菜碱。然而，由于日本消费大量的大米，因此弄清大米中所存在砷的形态非常重要。

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。

本工作侧重于采用HPLC/ICP-MS测定糙米中的各种砷化合物。

实验

标准与样品前处理

作为一个实验室内部研究的一部分，已知砷含量的糙米样品发送至八个实验室。样品预处理，高效液相色谱条件和分析方案由相应的机构统一确定。

样品预处理包括：加入10毫升超纯水、0.1g大米粉，90℃加热4小时。待冷却至室温后，离心，并采用0.45μm滤膜的注射器过滤。

添加了内标的混合标准溶液由DMA、MMA、As³⁺、As⁵⁺和AB组成。校准曲线由0.5、1、2、5、10、20和30ppb标准溶液建立，所有分析物的曲线相关系数均优于0.999。

仪器条件

所有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。ICP-MS分析时，需考虑多原子离子干扰。例如，样品中含有的氯化物所形成

的ArCl⁺，CaCl⁺在m/z 75处干扰As测定。NexION 300系列ICP-MS配备一个通用池，通过化学反应或碰撞可有效地消除这些多原子离子的干扰。尽管氦气作为池气体可以碰撞消除干扰，但分析物信号产生严重的下降。因此，本工作选择甲烷作为通用池气体，通过化学反应有效消除干扰的同时As灵敏度几乎无损失。表1和2分别列出了HPLC和ICP-MS仪器条件。

表1 HPLC条件

参数	条件
仪器	Flexar HPLC
色谱柱	4.6mm×250mm,5μm颗粒
流动相	10mmol/L 丁磺酸(钠盐), 4 mmol/L四甲基氢氧化铵, 4 mmol/L丙二酸, 0.05% 甲醇, 0.03%硝酸
流速	0.8 mL/min
柱温	室温
注入体积	10μL

表2 ICP-MS条件

参数	条件
仪器	NexION 300D ICP-MS
RF功率	1600W
分析同位素	m/z ⁷⁵ As
池条件	CH ₄ =0.3 mL/min

结果

各种化合物采用峰面积积分测定；Chromera HPLC软件用于控制仪器、样品分析和数据处理。图1显示了两个糙米样品谱图，可知每种样品中均含As⁵⁺、As³⁺和DMA等三种形态，同时采用AsB添加作为内标。每个样品分析时间为7分钟。

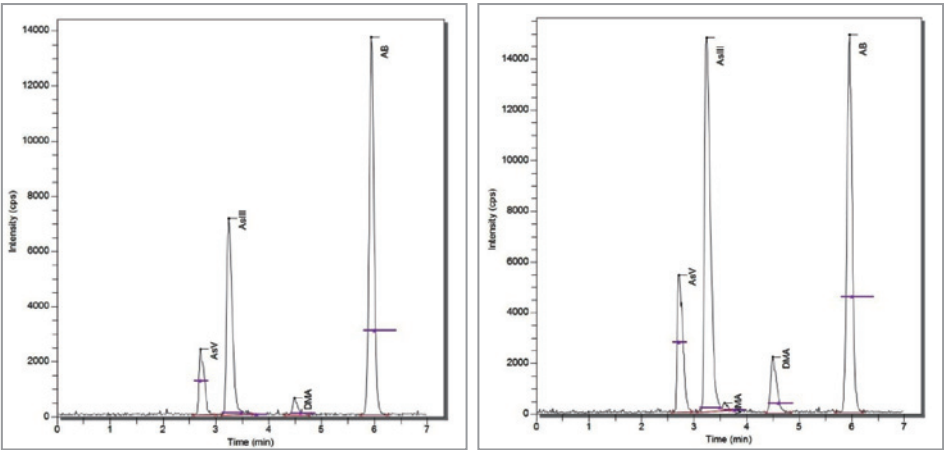


图1 大米A与C色谱图

表3列出了每种砷化合物的检测限（LODs）和定量限（LOQs），5个糙米样品同时也列表。LODs和LOQs基于信噪比（S/N）计算，LODs定义为S/N=3，而LOQs定义为S/N=10。

表3 糙米样品的结果及LODs和LOQs

形态	LOD	LOQ	样品A	样品B	样品C	样品D	样品E
As5+	0.00013	0.00044	0.021	0.043	0.044	0.040	0.053
As3+	0.00012	0.00039	0.070	0.13	0.13	0.15	0.18
MMA	0.00014	0.00046	ND	ND	0.0013	ND	ND
DMA	0.00022	0.00072	0.0063	0.017	0.020	0.030	0.026

单位: mg/kg ND: Not detected

图2显示了实验室间比对结果，包括5个样品的各种形态和总砷含量。误差条代表参与实验室结果范围，而红三角形表示平均值。绿色圆点代表本工作结果，每个样品结果均落在或接近范围中间，因此说明本法测试结果的准确性。

图2中最后一个图显示了每个样品的总砷结果。蓝菱形代表机构提供的结果。样品总砷值采用微波消解后测定的。绿色圆点表示采用本法测定单个形态加和结果。红三角表示各个参与实验室平均形态总和。结果说明了本分析方法的准确性，证实了大米中所有砷形态均可通过样品预处理提取，并被HPLC-ICP-MS检测。

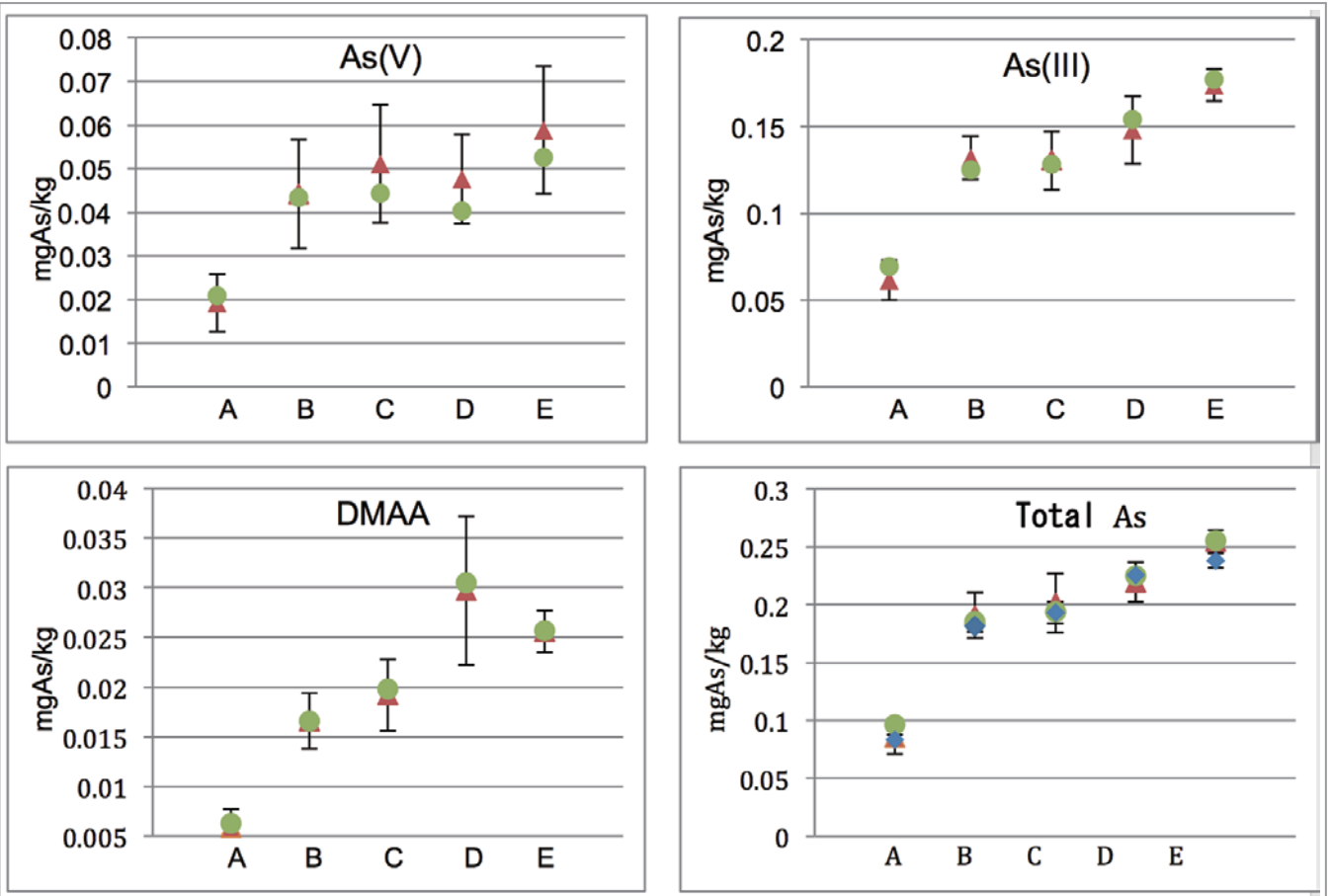


图2 As⁵⁺（上左图）、As³⁺（上右图）、DMA（下左图）和总砷（下右图）测定结果。红三角：8个参与实验室的平均值；绿圆点：本法结果；蓝菱形：已知含量。

总结

本工作证实了可通过选择合适的HPLC和ICP-MS条件，有效地分离和测定糙米样品中的砷形态。本工作测定结果与其它参与机构结果具有很好的一致性。结果证明了Flexar HPLC与NexION ICP-MS联用技术非常适用于分析糙米中各种不同的砷形态。

参考文献

1. Evaluation of Certain Contamination in Food, 72nd Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
2. Survey Report on the Impact Assessment of Arsenic In Food, 1990, International Medical Information Center
3. Determination of Arsenic Speciation in Apple Juice by HPLC/ICP-MS, Ken Neubauer et.al., 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。