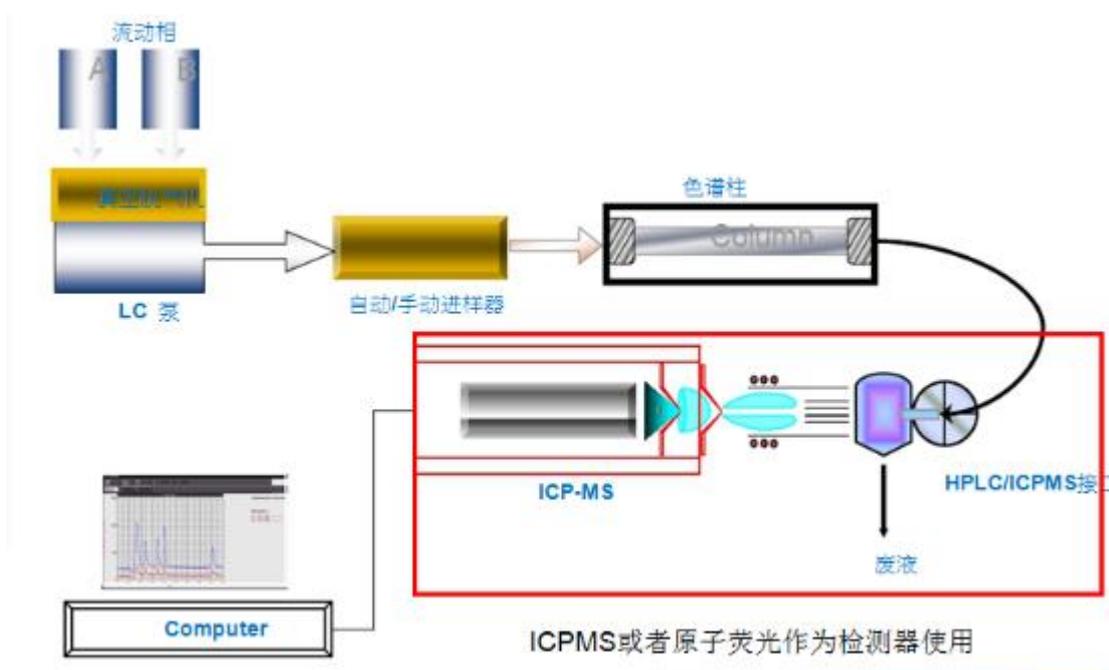


Prin-Cen 元素形态分析解决方案之食品中无机砷分析 (GB5009.11 第二法 LC-ICPMS)

随着元素形态分析成为实验室日常的分析检测项目,依据目前的技术水平来说,LC-ICPMS成为元素形态分析的终极武器。无论是应对日常的分析检测任务还是科学研究,LC-ICPMS几乎成为了每个元素实验室的标配。

广州谱临晟科技一直以来从事各种元素形态分析(As、Hg、Se、Cr、Sb、Sn等形态),擅长实际应用,在元素形态分析领域累积了多年的经验。广州谱临晟认为采用LC-ICPMS进行元素形态分析的关键在于前端分离,采用合适的流动相(对ICPMS友好的流动相)、合适的色谱柱对同一元素不同形态组分逐一分离,输送到ICPMS对应质量数进行检测。原理示意图如下:



本文以砷形态分析为案例来讲述 LC-ICPMS 在元素形态分析的实际应用,以及谱临晟采用 LC-ICPMS 应对元素形态分析的解决方案。

认识砷形态及其毒性：

CHEMICAL FORM 化学形态	LD50 (mg/kg) 50%致死剂量
Arsenite (As(III))	14
Arsenate (As(V))	20
Arsine (AsH ₃) 气态	3
Monomethylarsonic acid (MMA)	700 - 1800
Dimethylarsinic acid (DMA)	700 - 2600
AsB 砷胆碱	> 10000
AsC 砷甜菜碱	6500

目前采用我们国家对于食品中无机砷的测定 GB5009.11-2014 有两个检测手段，LC-AFS 为第一法；LC-ICPMS 为第二法。

说明：此方法适用 GB5009.11-2014 中三类样品的分析，也适用 GB2762-2017 中有无机砷限值要求的样品

GB5009.11-2014 食品中无机砷的检测第二法（LC-ICPMS），试剂配制及样品前处理过程

一、试剂准备

1、标准溶液：国家标物中心

AsB: 0.518 $\mu\text{mol/g}$

DMA : 0.706 $\mu\text{mol/g}$

As³⁺ : 1.011 $\mu\text{mol/g}$

MMA : 0.335 $\mu\text{mol/g}$

As⁵⁺ : 0.233 $\mu\text{mol/g}$



温馨提示:尽量购买浓度单位为 100/1000mg/L 的标准溶液，在配置标液是方便计算及量取。

2、试剂：优级纯 HNO₃，甲醇，正己烷，[prin-cen ONLY WATER KIT](#)

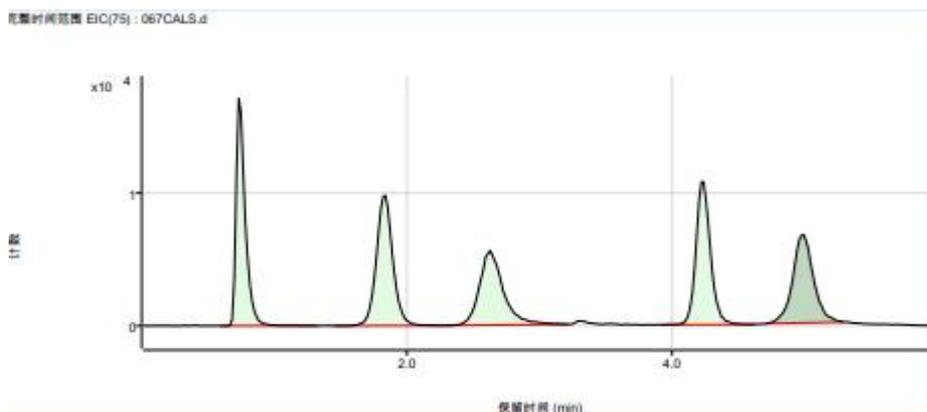
3、耗材：50ml 离心管，15ml 离心管，C18 小柱、0.45 μm 滤膜，5ml 注射器

二、仪器参数

液相参数		ICPMS 参数	
色谱柱	As Spec Guard column + As Spec Fast Column	监测离子	As ⁷⁵ Cl ³⁵
流动相	ONLY WATER KIT for ICPMS 10X Mobile Phase,用超纯水稀释 10 倍	模式	标准模式 (No Gas) 或者 He 模式 (As Spec column 属于阴离子交换柱, 可以把 Cl 离子和砷形态分离, 故可以避免 ArCl 干扰)
流速	1.2mL/min	雾化气流量	1.0L/min
进样量	20 μ L	积分时间	0.5 秒
运行时间	6.50 min	采样时间	6.50 min

三、标准溶液的配制

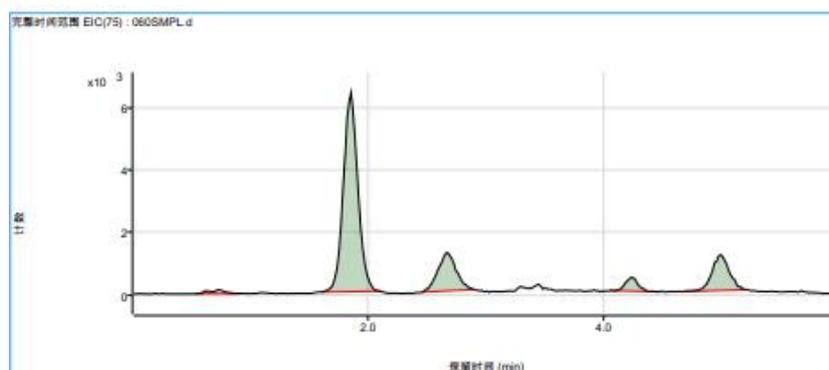
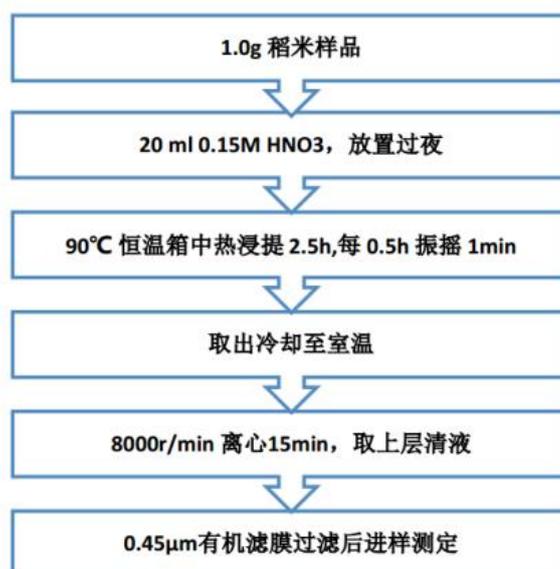
用纯水把五种砷形态配成 1ppm 的储备液, 把 1ppm 的储备液稀释到 200ppb 的中间液, 将 200ppb 的中间液用纯水逐级稀释到 0ppb、1ppb、5ppb、10ppb、20ppb、50ppb, 然后直接进样。



10ppb 5 种砷形态标准溶液色谱图

四、样品前处理及有证标物色谱图

1、稻米样品



NIST 有证标物 1568b 色谱图

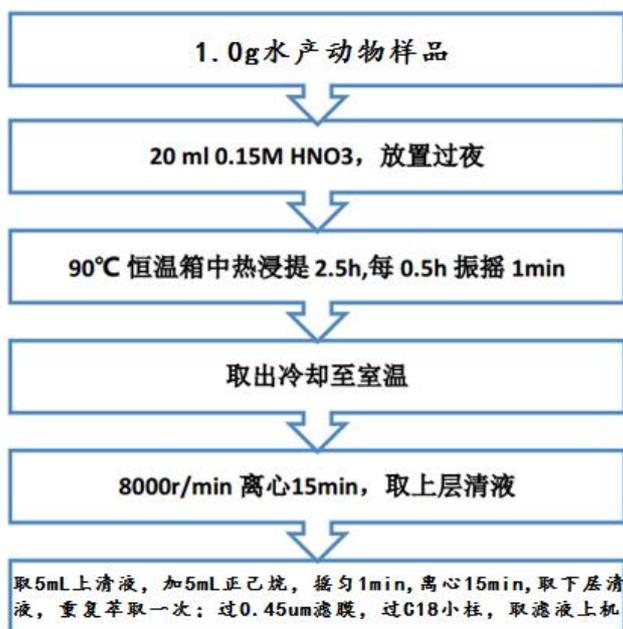


Table 2. Certified Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) for Selected Arsenic Species in SRM 1568b

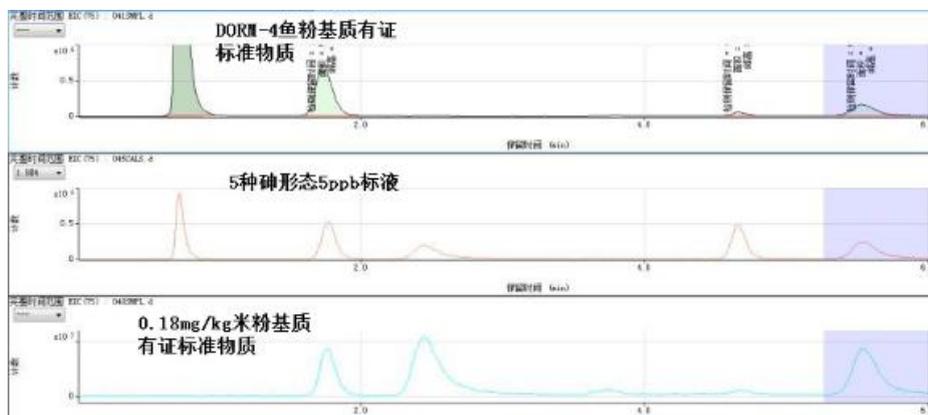
Arsenic Species	Mass Fraction (mg/kg, as As)	Coverage Factor, <i>k</i>
Dimethylarsinic acid (DMA) ^(a,b,c)	0.180 ± 0.012	2.0
Monomethylarsonic acid (MMA) ^(a,c)	0.0116 ± 0.0035	2.0
Inorganic arsenic (iAs) ^(a,c,d)	0.092 ± 0.010	2.0

- (a) NIST IC/ICP-MS
 (b) NIST LC/MS/MS
 (c) NMJ IC/ICP-MS
 (d) As (III) and As (V), reported as total inorganic arsenic (iAs)

2、水产动物样品



注:C18 小柱可用甲醇进行活化; 另: C18 小柱有吸附 As (V) 的风险。



DORM-4、5 种砷形态 5ppb、GBW(E)100348 (标称值 0.18 ± 0.03mg/kg) 米粉质控样色谱图叠加

DORM-4: Fish protein certified reference material for trace metals

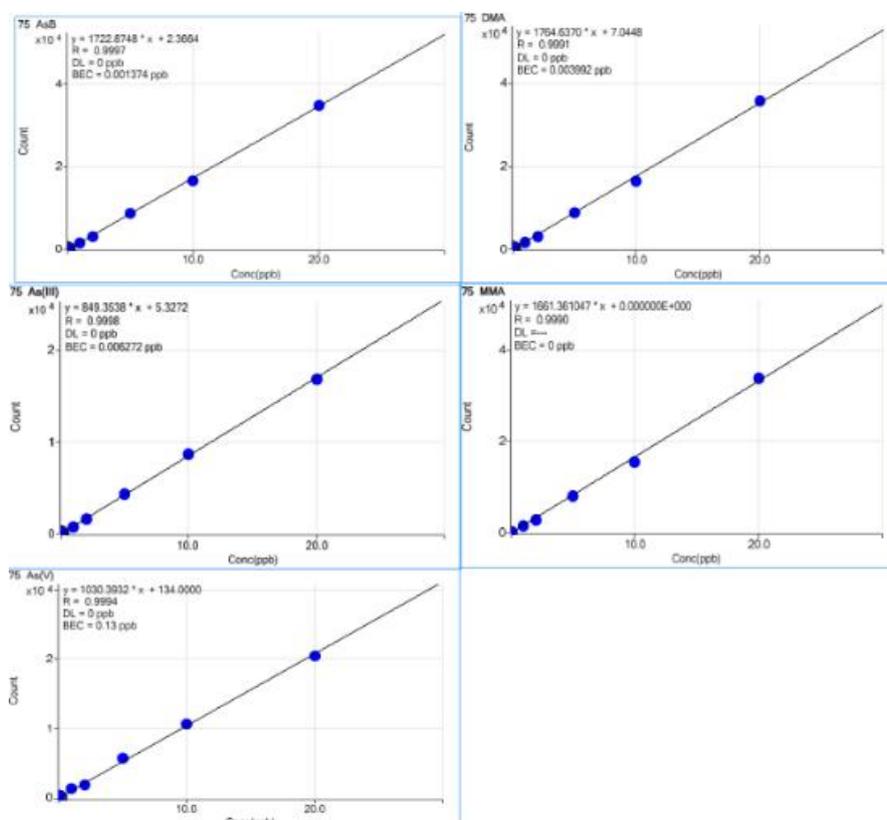
The following table shows those elements for which certified values have been established for this reference material. Certified values are based on results from data generated at NRC. The expanded uncertainty (U_{CRM}) in the certified value is equal to $U = ku_C$ where u_C is the combined standard uncertainty calculated according to the JCGM Guide and k is the coverage factor. It is intended that U_{CRM} encompasses every aspect that reasonably contributes to the uncertainty of the measurement. A coverage factor of 2 was applied for all below lists certified values for DORM-4 expressed on a dry mass basis.

Product documentation
DORM-4 (PDF, 17)



Substance	Mass fraction, (mg/kg)
Arsenobetaine (as As) (h,i)	3.95 ± 0.36
Methylmercury (as Hg) (j,k)	0.355 ± 0.028

DORM-4 有证标物标称值 (无机砷含量: 0.271 ± 0.061 mg/kg)



五种砷形态线性

RT	AsB	DMA	As(V)	MMA	As(V)
5ppb-1	0.73	1.77	2.50	4.62	4.62
5ppb-2	0.73	1.76	2.48	4.62	4.62
5ppb-3	0.73	1.77	2.49	4.64	4.64
5ppb-4	0.73	1.75	2.49	4.62	4.62
5ppb-5	0.73	1.76	2.48	4.62	4.62
5ppb-6	0.73	1.76	2.51	4.64	4.64
5ppb-7	0.73	1.77	2.56	4.64	4.64
平均值	0.73	1.76	2.50	4.63	4.63
SD	0	0.00887	0.028741	0.006272	0.006272
RSD	0	0.502885	1.149819	0.135506	0.135506

浓度	AsB	DMA	As(III)	MMA	As(V)
5ppb-1	5.08	4.85	4.75	4.84	4.78
5ppb-2	5.01	4.95	4.81	4.89	4.83
5ppb-3	5.03	4.87	4.87	4.81	4.89
5ppb-4	5.01	4.77	4.69	4.79	4.95
5ppb-5	5.06	4.9	4.67	4.89	4.71
5ppb-6	5.08	4.8	4.84	4.74	4.72
5ppb-7	4.98	4.72	4.82	4.69	4.67
平均值	5.035714	4.837143	4.778571	4.807143	4.792857
SD	0.038668	0.079102	0.076687	0.074546	0.102423
RSD	0.767881	1.635306	1.604818	1.550739	2.136993

七针 5ppb 回测稳定性，五种砷形态的保留时间 RSD 均在 1.5%、浓度 RSD 均在 3%以内

广州谱临晟科技应对 GB5009.11-2014 第二法 LC-ICPMS 检测食品中无机砷为客户提供以下解决方案：



ELSpe-2元素形态分析仪，可以和任何品牌任何型号ICPMS联用组成，实现As、Hg、Se、Cr、Sb、Sn等元素形态分析



专为无机砷分析设计的色谱柱和试剂盒，提高分析效率和消除基体干扰。



软件可兼容更品牌的AFS和ICPMS，并且带有完善的分析方法，以及SOP等培训内容光盘。

为何选择 Prin-Cen 的元素形态分析仪（ELSPE-2），组成 LC-ICPMS 解决元素形态分析？

- 1、全 Peek 流路，耐高压，耐酸碱盐腐蚀（元素形态分析常用一些无机缓冲盐作为流动相，有与酸碱接触的机会，对泵及流路有腐蚀的风险）；
- 2、提供整套方法分析包，“只需加水”即可实现 5 种砷形态分析，方便省事省时；
- 3、采用硝酸铵作为流动相，对 ICPMS 非常友好，避免钠盐钾盐磷酸盐碳酸盐对锥造成积盐积碳；
- 4、分析速度快，6.5min 即可完成 5 种砷形态的分析；
- 5、软件兼容性强，能与任何品牌任何型号的 ICPMS 联用，组成 LC-ICPMS；
- 6、为砷形态专门开发的色谱柱技术，同时检测 5 种砷形态，具有良好的分离度，达到业界领先水平。

实际应用案例，及在不同软件（P、T、A）出来的色谱图效果如下：

