

HPLC/ICP-MS

作者

Ken Neubauer

Pamela Perrone

Wilhad Reuter

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

使用HPLC/ICP-MS 对苹果汁中的砷 进行形态分析

前言

最近，媒体的报道使得公众开始关注苹果汁中砷（As）的问题。由于砷能够以多种形态存在（一些是有毒的，而另外一些是没有毒性），因此分辨出果汁中存在的各种的砷形态非常重要。先使用高效液相色谱（HPLC）分离不同价态的砷，然后通过电感耦合等离子体质谱仪检测的方法是目前满足这一要求的最简单方法。而对于果汁中砷形态分析最大的挑战在于果汁的高含糖量对色谱和ICP-MS都会产生影响。

本研究利用多种苹果汁样品，对一种HPLC/ICP-MS方法分离和测定各形态砷的能力进行了验证。

实验部分

样品及样品前处理

苹果汁样品购于当地杂货店。样品前处理主要是在分析前将样品用流动相进行2倍稀释（不含甲醇），并将pH值调到7.0。所有定量分析都通过外标曲线法实现，并且所有的标准系列溶液都与样品按照同样的方法准备。

仪器条件

表1中列出了本实验分析所使用的ICP-MS仪器条件。HPLC的仪器条件按照前期实验得到的条件设置。'由于没有发现苹果汁中有砷的干扰物质存在, 因此在本研究所有的分析过程中都采用标准模式(即通用池中没有使用气体)。

表1. ICP-MS仪器条件

仪器	NexION® 300D ICP-MS
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	玻璃旋流雾室
RF功率	1600 W
通用池模式	标准模式
测定的同位素	As75
停留时间	500 ms

结果和讨论

通过对多个苹果汁样品的分析, 发现样品中有以下几种砷形态存在: 三价砷(As³)、五价砷(As⁵)、一甲基砷(MMA), 和二甲基砷(DMA)。这些形态的砷是进一步研究的重点。

图1为浓度为0.5 μg/L的砷混合标准溶液的色谱图, 由图可见, 本研究所用的方法能够在4分钟时间内将我们感兴趣的形态分离开。

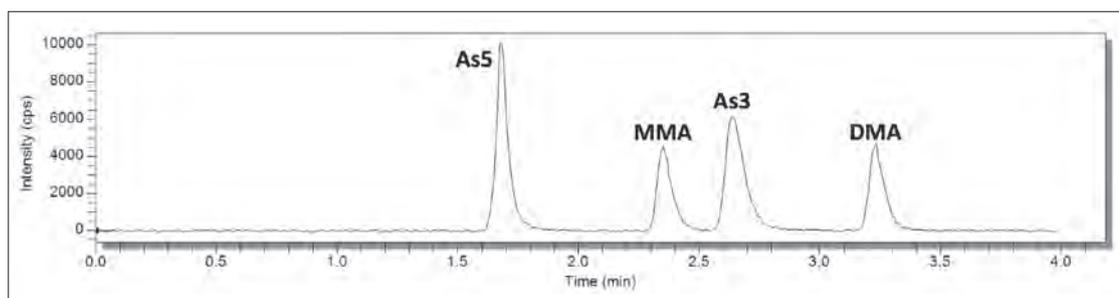


图1. 分离浓度为0.5 μg/L, 含有As³、As⁵、MMA和DMA的砷标准溶液色谱图。

为了研究苹果汁基体对分离效果的影响, 将砷标准溶液的色谱图与苹果汁样品的色谱图进行比较。图2列出了浓度为0.5 μg/L的砷混合标准溶液测得的色谱图与苹果汁样品的色谱图。由图2可见, 果汁基体对As³和DMA的保留时间有轻微影响, 但是对峰形不产生影响。这些保留时间的变化通过适当的保留时间搜索窗口可以很容易说明。

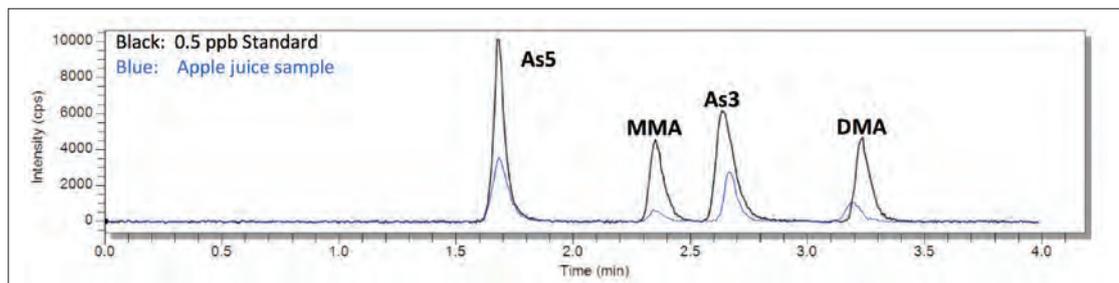


图2. 浓度为0.5 μg/L的As混合标准溶液色谱图(黑色)和苹果汁样品色谱图(蓝色)

图3表明本研究使用的分离方法具有较好的稳定性。图3列出了在超过2.25小时的时间里将同一个苹果汁样品连续进样30次得到的色谱图和各个形态的浓度。

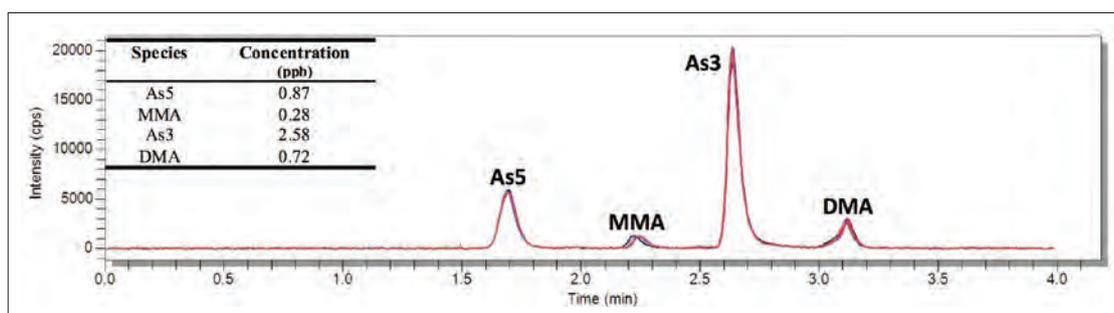


图3. 同一个苹果汁样品连续进样30次得到的色谱图和每个形态的浓度。

图4为本研究中使用的标准系列溶液的色谱图。由于果汁样品中砷含量较低，因此在本研究中标准系列的浓度范围为0.1-1 $\mu\text{g/L}$ ，标准曲线线性系数大于0.999。

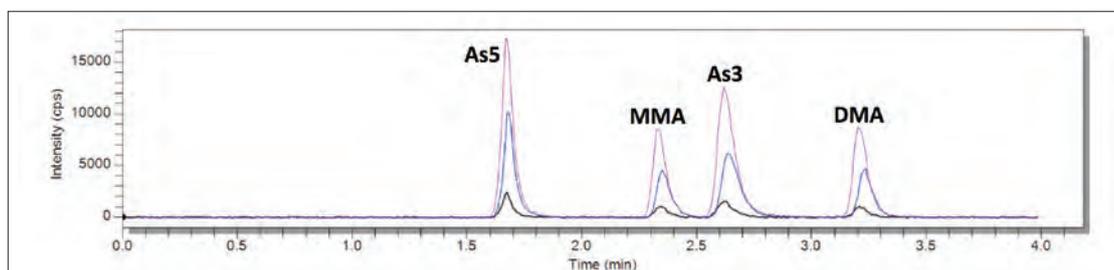


图4. 浓度范围为0.1-1.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液的色谱图。

为了测试方法的稳定性，许多样品都被多次测定。图5为某一典型浓度连续进样超过5次得到的色谱图和定量结果图。结果的一致性表明方法具有较好的短期重复性。而方法长期可重复性实验的结果列于图6。图6中列出了超过8小时实验得到的稳定性散点图（所有浓度都按照第一个样品标准化）。在该项实验中，对许多果汁样品都进行了分析，并且每进样6针就分析一次0.5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液进行稳定性检查。所有检测结果与初始测定值的偏差都在10%范围内，表明色谱和NexION ICP-MS都具有较好的可重复性。

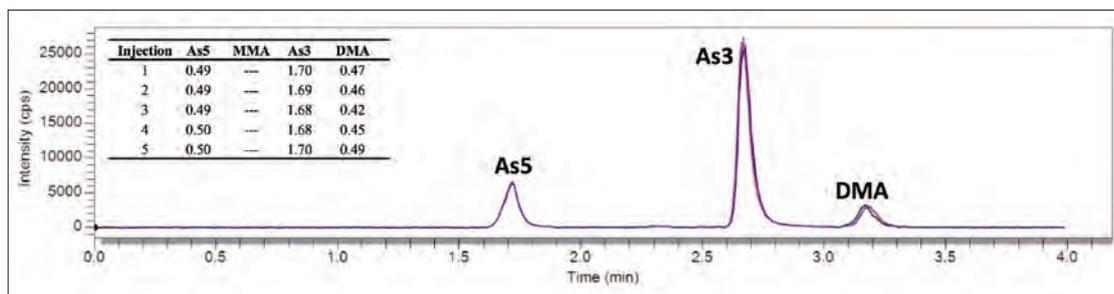


图5. 同一苹果汁样品连续进样5次得到的色谱图和浓度结果（单位为 $\mu\text{g/L}$ ）。

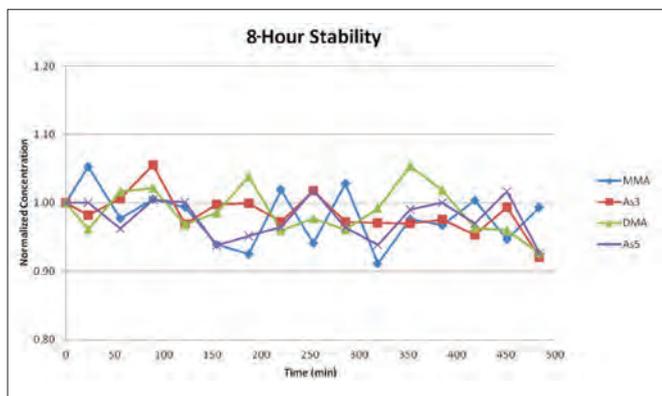


图6.每进样6个苹果汁样品后测定一次0.5 μg/L标准溶液,连续分析8个小时得到的稳定性散点图-所有浓度都按照初始结果进行归一化处理。

表2列出了许多不同苹果汁样品的测试结果。本研究还通过将8个样品中各形态砷的结果进行加和得到的结果(说明砷形态与砷作为某一形态的组成成分之间浓度的不同)与ICP-MS直接测得(即只用ICP-MS分析,不适用HPLC)的总砷结果进行比较验证本研究方法的准确性,由表3可见,本研究所用方法具有较好的准确性。

表2. 不同苹果汁样品的测定结果(单位均为μg/L)

样品	As5	MMA	As3	DMA
1	1.69	-	2.07	0.85
2	0.95	-	0.21	0.62
3	2.17	1.21	1.17	0.50
4	2.02	-	1.88	0.69
5	0.79	0.36	2.37	0.67
6	0.56	0.19	0.40	0.31
7	0.47	0.44	0.82	0.45
8	0.79	-	3.23	0.92

表3. 总砷直接测定结果与各形态砷测定结果加和比较(单位均为μg/L)

样品	各形态浓度总和	总砷
1	4.24	4.22
2	1.55	1.49
3	4.14	4.26
4	4.18	4.27
5	3.95	3.67
6	1.46	1.23
7	1.88	1.77
8	4.52	4.73

结论

本研究提出并证明了一个测定苹果汁样品中砷形态的简单、重现性好、快速的方法。为了进一步验证这个方法,使用了不同的仪器和不同批次的色谱柱在多日内进行了重复分析测试,相似的结果(本文没有列出)也验证了该方法的可靠性。

参考文献

S. Miyashita, M. Shimoya, Y. Kamidate, *et. al.*
Chemosphere 75 (2009), 1065-1073.

PerkinElmer, Inc.

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>

版权所有 ©2012, 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持有者或所有者的财产。