

高盐食品基质中砷含量的测定

戴瑞平¹, 刘花梅¹, 舒露², 唐丽君^{1*}, 黎申英¹, 李彪¹, 张梅玲¹, 刘涛¹, 黄宗兰¹

(1. 江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院, 江西南昌 330052)

(2. 江西省检验检测认证总院检测认证技术发展研究院, 江西南昌 330029)

摘要: 建立了一种基体匹配-动态反应池-电感耦合等离子体质谱法测定高盐食品基质中砷含量的方法, 以解决高盐基体对砷测定的质谱干扰和基体干扰。研究电感耦合等离子体质谱法与氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中总砷的技术要点, 通过分析前处理消解方式、有机基质、氯含量和内标校正元素等对砷含量测定的影响, 建立了高盐食品基质中砷含量的测定方法。实验结果表明, 微波消解法并不太适用于氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中总砷, 有机基质和氯分别会对砷的质谱测定信号产生增敏效应和质谱干扰, ⁷⁴Ge 比 ⁷³Ge 更适合作为电感耦合等离子体质谱法测定食品中总砷的内标元素。建立的检测方法定量限 0.010 mg/kg, 高盐基体中砷在 0.010、0.025、0.20、0.50 mg/kg 添加水平的回收率为 91.50%~110.80%, 相对标准偏差范围为 0.76%~7.22%。本法和参照法对样品分析结果统计值均大于 $t_{0.90,10}$ (1.81, 双边), 测定结果存在显著性差异, 对实际样品测定结果表明功能歧视测定模式并不太适用于高盐食品基质样品中总砷的测定。该方法准确可靠, 能用于高盐和高基体食品中砷含量的测定分析。

关键词: 高盐食品基质; 氢化物发生原子荧光光谱法; 电感耦合等离子体质谱法; 基体匹配

文章编号: 1673-9078(2024)04-321-330

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.4.0479

Determination of Arsenic Content in High-salt Food Matrices

DAI Ruiping¹, LIU Huamei¹, SHU Lu², TANG Lijun^{1*}, LI Shenyang¹, LI Biao¹,

ZHANG Meiling¹, LIU Tao¹, HUANG Zonglan¹

(1. Jiangxi General Institute of Testing and Certification-Food Inspection and Testing Research Institute, Nanchang 330052, China) (2. Jiangxi General Institute of Testing and Certification-Institute of Development and Research, Nanchang 330029, China)

Abstract: A matrix matching-dynamic reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry method for determining the arsenic content in high-salt food matrices was established, to solve the mass spectrum interference and matrix interference of a high-salt matrix on arsenic determination. The key technical points for the determination of total arsenic in foods by inductively coupled plasma mass spectrometry and hydride generation atomic fluorescence spectrometry were investigated. A method for determining the arsenic in high-salt food matrices was established through analyzing the effects of pretreatment and digestion methods, organic matrix, chlorine content and internal standard correction elements on the determination of arsenic content. The experimental results show that the microwave digestion method is not quite suitable for the determination of total arsenic in food by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The organic matrix and chlorine will produce a sensitizing effect and

引文格式:

戴瑞平,刘花梅,舒露,等.高盐食品基质中砷含量的测定[J].现代食品科技,2024,40(4): 321-330.

DAI Ruiping, LIU Huamei, SHU Lu, et al. Determination of arsenic content in high-salt food matrices [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(4): 321-330.

收稿日期: 2023-04-22

基金项目: 江西省市场监督管理局科技项目 (GSJK202208)

作者简介: 戴瑞平 (1990-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品质量与安全检测, E-mail: dairuiping1314@126.com

通讯作者: 唐丽君 (1981-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品质量与安全检测, E-mail: 631824235@qq.com

mass spectral interference on the mass spectrometry signal of arsenic, respectively. ^{74}Ge is more suitable than ^{72}Ge as an internal standard element for the determination of total arsenic in food by inductively coupled plasma mass spectrometry. LOQ of the established method was 0.010 mg/kg, recovery rate of arsenic in high-salt matrices was 91.50%~110.80% when the addition level was 0.010, 0.025, 0.20 or 0.50 mg/kg, and the relative standard deviation range was 0.76%~7.22%. The statistical values of the sample analysis results obtained by this method and the reference method were both higher than $t_{0.90,10}$ (1.81, bilateral), and there is a significant difference in the determination results. The measurement results of actual samples revealed that the kinetic energy discrimination measurement model is not suitable for the determination of total arsenic in high-salt food matrix samples. The method is accurate and reliable, and can be applied for the determination of arsenic content in high salt-and high-matrix foods.

Key words: high salt food matrix; hydride generation atomic fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; matrix matching

现行食品中总砷的测定标准为 GB 5009.11-2014 《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》，测定方法有电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法、氢化物发生原子荧光光谱 (HG-AFS) 法和银盐法。目前食品中砷在实验室的日常检验，使用频率较高的测定方法是稳定性、准确性和灵敏度都更占优势的 ICP-MS 法^[1,2]，而 HG-AFS 法由于干扰少、灵敏度高、稳定性好也被广泛应用^[3,4]，银盐法由于操作烦琐、加入太多试剂易引入本底和灵敏度低等原因，在实验室中应用的并不多。样品前处理方式有微波消解法、高压密闭消解法、湿法消解和干灰化法等。微波消解法由于加入试剂少，有机物消解较为彻底，而且整个消解过程是在密闭环境中，元素挥发损失少，因此被广泛应用于元素前处理过程^[5,6]。高压密闭消解法的消解过程会用到不锈钢高压罐，操作不当会产生安全隐患^[7]，实际检测过程中使用的较少。干灰化法是通过马弗炉的高温有效破坏食品中的有机物，但是砷元素在高温易挥发，因此必须加入氧化镁覆盖以减少砷元素的损失^[8]。目前湿法消解是 GB 5009.11-2014 中 HG-AFS 法指定的前处理方式之一，也是应用最为广泛的消解方式之一，湿法消解中加入的高氯酸和浓硫酸能有效提高消解液的温度，从而彻底消解样品中的有机物，但是硝酸消耗量大，耗时长也是湿法消解的一个短板。

高盐高基体的食品样品一般指含有较高浓度的氯化钠或者其他盐类物质的食品，比如经过盐腌制的板鸭、腊肉和咸鸭蛋等，加入了较多调味料的榨菜、即食水产制品和火锅底料等，或者加入了高浓度矿物质的保健食品等等。高盐食品基质中总砷的测定是一个难点问题，对于 HG-AFS 法，未充分消解的复杂基质试样中砷不能完全被还原而使测定结果偏低^[8]，而消解过程中产生的一些有机质同样会对

砷的电感耦合等离子体质谱信号产生增敏效应^[9-11]。此外，在 ICP-MS 法的标准测定模式 (STD 模式) 中，高盐食品基质中的氯在测定过程中会产生氩氯分子离子峰严重干扰砷的测定，因此 STD 模式不适用于高盐高基体食品样品中砷的测定；在 ICP-MS 法的动能歧视测定模式 (KED 模式) 中，一般采用碰撞气氦气减小分子离子峰的干扰，但氦气同时会减小目标砷离子的灵敏度而影响测定的稳定性和准确度，而且高盐高基体对 ICP-MS 法测定信号值的抑制与分析元素的电离能和质量数有关系^[12,13]，因此单纯依靠内标元素校正高盐基体的基体效应并不太现实。除了以上两种测定模式，ICP-MS 法的动态反应模式 (DRC 模式) 则是使用高活性的反应气体如氢气、氧气、甲烷气、氨气等作为工作气体，在反应池中工作气体与带电离子经过电荷转移、质子转移、原子转移及化合反应等过程实现消除干扰的目的，其中氧气可以与砷反应生成氧化砷离子，从而消除高盐基体产生的氩氯分子离子峰干扰。

DRC 模式虽然能够解决高盐基体产生的氩氯分子离子等质谱干扰，但是对于高盐高基体等复杂样品产生的基体效应却不产生作用，因此，本研究将基体匹配的方式与动态反应池技术结合起来，则能够解决高盐高基体样品中砷测定的一些难点问题^[14,15]。基于日常实验室中常用的砷前处理方式和检测方法，本研究将详细探讨湿法消解和微波消解法对食品中总砷测定的影响，分析前处理方式对 ICP-MS 法与 HG-AFS 法测定的影响，研究有机基质、氯含量和内标校正元素等因素对高盐高基体中砷的 ICP-MS 法测定信号值的影响，建立一种高盐食品基质中砷含量的基体匹配 -DRC-ICP-MS 测定方法。本研究分析了高盐食品基质中砷测定的几个关键影响因素，将基体匹配的方法与动态反应池技术结合

解决高盐高基体样品中质谱干扰和基体干扰对砷元素测定的影响,同时也为复杂食品样品中砷含量的测定提供一种思路。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与材料

AFS-9700 双道原子荧光光度计,北京海光仪器公司;PE 2000P 电感耦合等离子体质谱仪,美国 PerkinElmer 公司;Mars 6 微波消解仪,美国 CEM 公司;GS25-20A 赶酸仪,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司。

砷单元素标准溶液 (1 000 mg/L), 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 锆、铟内标单元素标准溶液 (1 000 mg/L), 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 亚砷酸根溶液标准物质 (GBW 08666-21071), 砷酸根溶液标准物质 (GBW 08667-22051), 一甲基砷溶液标准物质 (GBW 08668-21101), 二甲基砷溶液标准物质 (GBW 08669-21071), 砷甜菜碱溶液标准物质 (GBW 08670-21101), 无机砷和有机砷标准物质均购自中国计量科学研究院。

浓硫酸、高氯酸、过氧化氢、氢氧化钾、氯化钠 (优级纯), 国药集团化学试剂有限公司; 硼氢化钾 (优级纯), 旭化成化学 (山东) 有限公司; 抗坏血酸 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸 (优级纯), 苏州晶瑞化学股份有限公司。

实验用水均为二次去离子水。

实验中涉及的实际样品, 如板鸭、腊肉、榨菜、火锅底料、椒麻虾 (水产制品)、即食鱿鱼 (水产制品)、咸鸭蛋、酱油、保健食品、大米、婴幼儿辅助食品和婴幼儿配方奶粉均来自日常检验工作中所收集。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

砷单元素标准溶液和锆、铟内标单元素标准溶液用 5% 硝酸 (体积分数, 下同) 或氯化钠基质溶液逐级稀释至所需浓度;

亚砷酸根溶液、砷酸根溶液、一甲基砷溶液、二甲基砷溶液、砷甜菜碱溶液标准物质用二次水逐级稀释至所需浓度。

氯化钠系列基质溶液: 分别称取适量氯化钠, 用 5% 硝酸定容即为氯化钠系列基质溶液 (质量分数, 以氯含量计)。

基体匹配标准工作溶液的配制: 用阴性氯化钠基质溶液将砷单元素标准溶液逐级稀释至所需浓度。

1.2.2 样品前处理

样品的微波消解法和湿法消解分别按照 GB 5009.11-2014 中 5.2.1 微波消解法和 12.2.1 湿法消解章节进行操作。

快速消解法: 称取 0.30 g 样品于 50.0 mL 聚丙烯离心管中, 缓慢加入 1 mL 浓硝酸将所有样品均匀润湿, 旋紧盖子并留 1~2 圈的空隙防止反应太过剧烈, 将离心管放置在 120 °C 的可控温电热板上快速消解 30 min, 取下放冷后用水定容至 10.0 mL 或 25.0 mL。

1.2.3 实验步骤

1.2.3.1 氯含量对砷测定的影响

配制质量分数为 0%、0.010%、0.020%、0.050%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、5.00% 的氯化钠基质溶液, 其中分别包括空白基质溶液和含有 20.0 μg/L 砷标准溶液的加标基质溶液, 以考察氯离子对砷 ICP-MS 信号值的影响。

1.2.3.2 内标校正元素的考察:

(1) 配制质量浓度为 200 μg/L 的锆内标溶液, 然后分别往锆内标溶液中添加 100 μg/mL 铁标准溶液和 5.00 μg/mL 硒标准溶液, 以考察铁元素和硒元素对锆内标 ICP-MS 信号值的影响。

(2) 配制质量分数为 0%、0.010%、0.020%、0.050%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、5.00% 的氯化钠基质溶液 (含有 200 μg/L 的锆内标溶液和铟内标溶液), 其中分别包括空白基质溶液和含有 20.0 μg/L 砷标准溶液的加标基质溶液, 以考察锆内标和铟内标在氯化钠基质中对砷测定信号校正的影响。

1.2.3.3 添加回收实验

称取 0.50 g 食盐样品, 以 $\varphi=5\%$ 硝酸溶液溶解并定容至 25.0 mL。对该样品进行 4 水平 6 平行加标回收实验 (加标浓度为 0.010、0.025、0.20、0.50 mg/kg), 并测定加标回收率和 RSD 值 (相对标准偏差)。

1.2.4 仪器工作条件

微波消解仪工作条件如表 1 所示, HG-AFS 和 ICP-MS 仪器工作条件分别如表 2 和表 3 所示。

表 1 微波消解仪工作参数

Table 1 Microwave digestion instrument parameter

阶段	功率/W	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	1 600	25	200	15

表 2 HG-AFS仪器工作参数

Table 2 HG-AFS instrument parameter

仪器参数	参数	仪器参数	参数
负高压	280 V	读数时间	20 s
灯电流	55 mA	延迟时间	4 s
原子化器高度	8 mm	进样量	1 500 μ L
载气流速	400 mL/min	进样速度	120 r/min
屏蔽气流速	800 mL/min	蠕动泵转动时间	25 s

表 3 ICP-MS仪器工作参数

Table 3 ICP-MS instrument parameter

仪器参数	参数	仪器参数	参数
射频功率	1 500 W	雾化器	同心雾化器
等离子体气流量	15 L/min	采样锥 / 截取锥	镍锥
雾化气流量	0.97 L/min	采集模式	跳峰 (Peak Hopping)
辅助气流量	1.20 L/min	每峰测定点数	3
氦气流量	3.50 mL/min	检测方式	脉冲模式和模拟模式
氧气流量	0.80 mL/min	雾化室温度	2 $^{\circ}$ C

1.3 数据处理

实验过程涉及的所有数据均为多次测定后的平均值, 其中氯含量和内标元素对砷测定的影响相关数据 (图 1 和图 2), 以不含氯离子的 5% 硝酸空白溶液为基准, 分别对不同浓度的含氯基质溶液中砷的 ICP-MS 计数强度值进行归一化处理, 再进行图表化处理。

2 结果与分析

2.1 消解方式对砷测定的影响

氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中总砷的原理, 是将样品中各种形态砷彻底消解处理成无机砷形态, 加入硫脲-抗坏血酸溶液使五价砷预还原为三价砷, 再进行上机测定。如果样品中的有机砷没有彻底消解成无机砷形态, 仪器无法进行测定, 也必然会造成测定结果偏小。但是不同样品中的砷形态并不相同, 这就会使得相同的消解方式对不同样品的消解效果并不一样。实验采用了湿法消解和微波消解法两种消解方式对 20.0 μ g/L (以砷计) 的三价砷、五价砷、一甲基砷、二甲基砷和砷甜菜碱进行前处理, 然后分别通过 HG-AFS 和 ICP-MS 测

定回收率, 结果如表 4 所示。

表 4 湿法消解和微波消解测定结果对比

Table 4 Comparison of determination results between wet digestion and microwave digestion

组分	湿法消解		微波消解	
	HG-AFS 测定回收率/%	HG-AFS 测定回收率/%	ICP-MS 测定回收率/%	ICP-MS 测定回收率/%
三价砷	105.95	98.55	99.80	
五价砷	110.80	104.40	102.15	
一甲基砷	103.65	98.85	95.80	
二甲基砷	95.85	37.15	99.50	
砷甜菜碱	81.20	0.60	103.35	

由表 4 数据中可以看出, 湿法消解处理 5 种砷形态, HG-AFS 测定总砷的回收率范围为 81.20%~110.80%, 总体上在可接受范围, 但是砷甜菜碱的回收率还是偏低。微波消解条件参考 GB 5009.11-2014 附录 A, 但在此基础上, 将最终的保持温度提高至 200 $^{\circ}$ C。其中三价砷、五价砷和一甲基砷组分 HG-AFS 测定回收率范围为 98.55%~104.40%, 说明这 3 种砷形态在此微波消解条件下, 基本上消解完全, 而二甲基砷和砷甜菜碱的 HG-AFS 测定回收率分别只有 37.15% 和 0.60%, 说明二甲基砷和砷甜菜碱的微波消解效果很差, 在 HG-AFS 测定条件下很难被还原测定。湿法消解过程中会加入硫酸和高氯酸, 其沸点分别为 337 $^{\circ}$ C 和 203 $^{\circ}$ C, 当消解至硫酸的白烟冒出, 试样溶液中温度能达到 300 $^{\circ}$ C 左右, 砷甜菜碱的 HG-AFS 测定回收率依然偏低 (81.20%), 而微波消解法设定的保持温度 200 $^{\circ}$ C, 更难以完全消解砷甜菜碱等有机砷形态。同样是微波消解法处理, 五种砷形态的 ICP-MS 测定回收率范围为 95.80%~103.35%, 原因在于即使各种砷形态未消解完全, 以分子形态存在于试样溶液中, 在电感耦合等离子体中心通道 7 000 K 左右的高温下, 依然能够被电离, 最终进入四级杆和检测器中被检测^[1,2]。

在实际检验过程中, 有些检验员为了省时省力, 经常会使用微波消解法的试样溶液进行 HG-AFS 法测定, 对于某些特定产品, 比如大米中砷形态主要以三价砷、五价砷和二甲基砷的形式存在^[1], 当二甲基砷等有机砷形态含量不高时, HG-AFS 测定结果和 ICP-MS 测定结果之间可能不会有太大的差异。海产品 (如海藻、海鱼、甲壳类、贝类等) 中砷主要以砷糖和砷甜菜碱的形式存在^[16,17], 但是

GB 2762-2017 中对于水产动物及其制品只有无机砷的限量要求,并未对总砷的限量进行相关规定,一般这类样品总砷含量会远远超出无机砷限量要求,因此只需要进行无机砷含量测定。但是对于一些添加了藻类或者水产动物及制品的婴幼儿辅助食品,按照国标要求,可以先进行总砷含量测定,此时如果按照微波消解法处理样品,再进行 HG-AFS 测定,必然会造成结果的偏差。

因此,对于食品中总砷含量的测定,应严格按照国家标准进行样品前处理和测定,尤其是对于氢化物发生原子荧光光谱法测定食品中总砷,应严格按照湿法消解或者干法消解进行样品处理,在保证样品消解完全的前提下,尽量防止试样溶液在最后赶酸的过程中飞溅而损失。

2.2 ICP-MS测定砷影响因素的考察

2.2.1 有机质对砷测定的影响

实验采用快速消解法消解大米样品^[18,19],考察了样品中未充分消解的有机质对砷测定的影响。本研究中采取快速消解法的优点是能在最大限度减少试剂用量的前提下,减少消解过程中引入的污染,提高检测的灵敏度和准确度,这种方法一般用于样品中易提取的铅、镉等元素的前处理和石墨炉原子吸收光谱法测定。但是未充分消解的样品基质可能会对待测元素产生基体干扰效应。快速消解法前处理大米样品,尽管样品未充分消解,大米中的砷也不可能消解充分,但是由表4的数据可知,这并不会影响样品中总砷 ICP-MS 法的测定。实验发现,快速消解法-ICP-MS 测定结果(定容体积为 10.0 mL 和 25.0 mL)分别比微波消解法-ICP-MS 测定结果偏大 45% 和 22%,定容体积越小干扰越大,说明快速消解产生的基质会严重干扰 ICP-MS 测定大米中总砷的含量。

实验中采用了 ^{74}Ge 和 ^{115}In 内标以校正基体效应,结果发现快速消解产生的基体对 ^{74}Ge 和 ^{115}In 内标的响应信号值并无太大的影响,而是单纯增大 ^{75}As 的响应信号值,内标回收率总体上都在 90%~110% 范围内。因此,在使用 ICP-MS 法测定食品中的总砷时,应该对样品进行充分消解,将样品中的有机物消解成无机物状态才能将对砷测定的基体效应降至最低。

2.2.2 氯含量对砷测定的影响

HG-AFS 测定食品中总砷对样品前处理同样

有着较高的要求,但是 ICP-MS 测定食品中总砷也并非是一失,因为 ICP-MS 测定砷的质量数为 ^{75}As ,会受到分子离子峰 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的严重干扰,而大部分食品样品中都含有不同含量的氯,尤其是高盐高基体的食品样品。

实验考察了 ICP-MS 的 STD 模式和 KED 模式测定 5% 硝酸空白溶液和砷单元标准溶液 (20.0 $\mu\text{g/L}$, 5% 硝酸基质) 在不同氯含量 (包括 0%、0.010%、0.020%、0.050%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、5.00%, 质量浓度,下同) 的氯化钠基质中的计数强度值,分别以不含氯离子的 5% 硝酸基质中砷的计数强度值为 1 进行归一化处理,结果如图 1 所示。

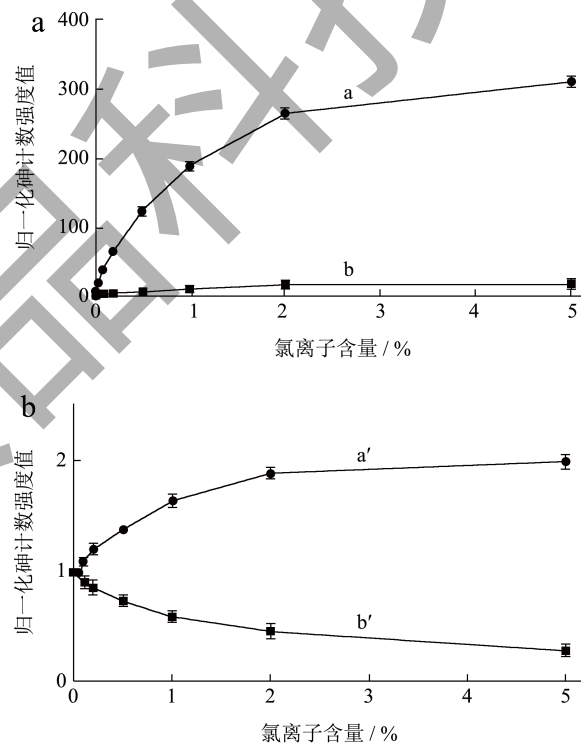


图 1 氯含量对砷测定的影响

Fig.1 Effect of chlorine content on arsenic determination

注:(a)和(b)分别为5%硝酸空白溶液和砷单元标准溶液在不同氯含量基质中的计数强度值;a和a'为STD测定模式,b和b'为KED测定模式。

在 STD 测定模式中,砷的本底值随着基质中氯浓度的提高而增大的非常明显,当氯的浓度为 5.00% 时,砷的本底值比 5% 硝酸基质中砷的计数强度值增大了 300 多倍(图 1a 中 a 曲线);而在 KED 测定模式中,在氦气的碰撞下(流量 3.50 mL/min),氯的体积分数为 5.00% 时,砷的本底值仅比 5% 硝酸基质中砷的计数强度值增大了 18 倍左右(图 1a 中

b 曲线), 说明 KED 模式能有效的改善基质中氯产生的分子离子峰 (ArCl^+) 对砷测定的干扰。

砷标准溶液 ($20.0 \mu\text{g/L}$) 在不同浓度含氯基质中的信号响应值比较如图 1b 所示。砷在含氯基质 (氯化钠) 中同时存在 ArCl^+ 的正干扰效应和基体干扰的负效应, 在 STD 测定模式中, 5.00% 含氯基质中砷的信号响应值比不含氯基质中砷的计数强度值增长了 1 倍左右, 这主要得益于 ArCl^+ 的正干扰效应大于氯化钠基体抑制效应; 而在 KED 测定模式中砷的计数强度随着氯含量的增大而逐渐减小, 出现这种现象的原因主要是, 碰撞气氦能很大程度抑制 ArCl^+ 分子离子的正干扰, 从而使得基体抑制效应大于分子离子的正干扰^[20]。

2.2.3 内标校正元素的考察

在实际 ICP-MS 测定的过程中, 一般的做法都是 KED 测定模式配合内标校正以减少分子离子峰的干扰, 同时校准基体效应和仪器信号的漂移。ICP-MS 测定方法选用内标元素的原则首先要求内标元素在样品中含量越低越好, 这样才不会干扰待测元素的测定, 其次是要求待测元素和内标元素质量数相近, 具有相似的电离行为, ICP-MS 测定食品中总砷一般会选用锗元素 (Ge) 作为内标, 锗元素有较多同位素, 常用的有 $^{72}\text{Ge}^+$ 和 $^{74}\text{Ge}^+$, 而分子离子峰 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{74}\text{Se}^+$ 分别会干扰 $^{72}\text{Ge}^+$ 和 $^{74}\text{Ge}^+$ 的测定。本研究在日常检验食品样品中监控了近 300 个铁和硒含量较高的样品, 发现保健食品中铁元素含量的范围为 $15\sim 450 \text{ mg}/100 \text{ g}$, 硒元素含量的范围为 $0.020\sim 15 \text{ mg}/100 \text{ g}$; 婴幼儿辅助食品和婴幼儿配方奶粉中铁元素含量的范围为 $4\sim 10 \text{ mg}/100 \text{ g}$, 硒元素含量的范围为 $5\sim 50 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 。因此实验考察了 $100 \mu\text{g/mL}$ 铁标准溶液和 $5 \mu\text{g/mL}$ 硒标准溶液 (样品中铁含量以 $450 \text{ mg}/100 \text{ g}$ 计, 硒含量以 $15 \text{ mg}/100 \text{ g}$ 计, 以称样量 0.50 g , 定容体积为 25.0 mL 计算) 对 $200 \mu\text{g/L}$ 锗内标的影响, 结果如表 5 所示。

表 5 铁元素和硒元素对锗内标测定的影响

Table 5 Effect of iron and selenium on determination of germanium internal standard

质荷比	计数强度	标准偏差
$^{72}\text{Ge}^+$	46 343.16	2 168.28
$^{72}\text{Ge}^+ + ^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$	50 260.29	2 761.17
$^{74}\text{Ge}^+$	66 478.16	2 948.13
$^{74}\text{Ge}^+ + ^{74}\text{Se}^+$	70 184.88	3 245.46

从表 5 中数据可以看出, ^{72}Ge 和 ^{74}Ge 分别受

$^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{74}\text{Se}^+$ 干扰的影响, 信号值都有所提高, ICP-MS 测定食品中总砷含量, 通过内标校正基体效应和仪器信号漂移, 以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析, 由 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{74}\text{Se}^+$ 干扰锗内标信号值造成最终砷校准浓度分别偏小 7.79% 和 5.28%。很多样品中都含有较高浓度的铁元素, 甚至可以达到百分含量级别, 而硒元素一般含量较低, 且 ^{74}Se 丰度较低 (0.87%), 因此 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{72}Ge 的干扰一般会比 ^{74}Se 对 ^{74}Ge 的干扰更大, 而且 ^{74}Ge 同位素丰度 (36.54%) 比 ^{72}Ge 同位素丰度 (27.43%) 更大, 因此 ^{74}Ge 可能更适合作为 ICP-MS 测定食品中总砷的内标元素。但是对于硒含量很高的样品, ^{74}Se 的干扰依然会造成总砷校准浓度 5.28% 左右的负偏差, 对于这种情况, 可以选择 ^{115}In 或者其他内标元素。

实验考察了在高盐基体中锗内标 (^{74}Ge) 和铟内标 (^{115}In) 对砷的 ICP-MS 测定信号值的校准结果, 如图 2 所示。

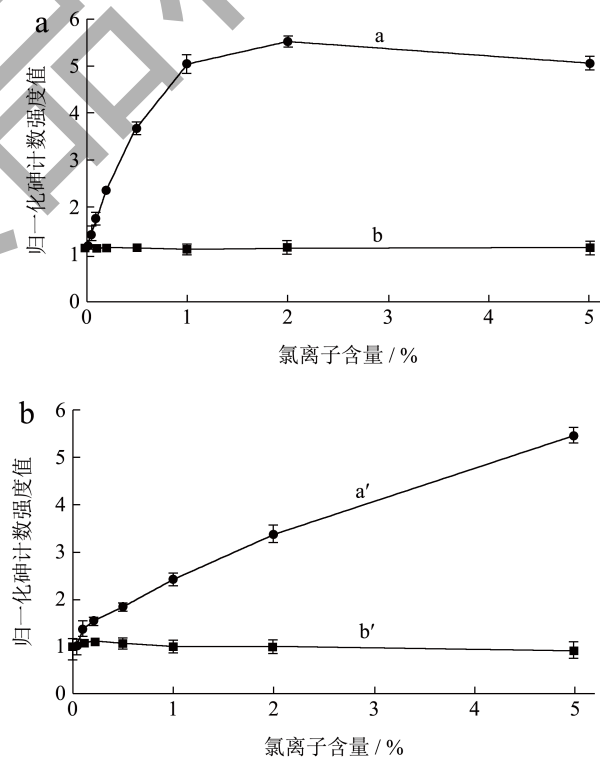


图 2 锗内标和铟内标对砷测定的影响

Fig.2 Effect of germanium and indium internal standard on the determination of arsenic

注: (a) 和 (b) 分别为 ^{74}Ge 和 ^{115}In 对砷测定的校准结果。a 和 a' 为 STD 测定模式, b 和 b' 为 KED 测定模式。

以 5% 硝酸基质中的砷标准溶液 ($20.0 \mu\text{g/L}$) 的计数强度和内标元素的计数强度分别进行归一化

处理,并将 $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ (I 为归一化后的计数强度值)为纵坐标做图,从理论上讲,如果内标能够校正分子离子峰和基体效应的干扰,则校正后的 $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ 比值都应与 5% 硝酸基质中的比值保持一致,即为初始值 1。但是在 STD 测定模式中,校正后的 $I(\text{砷})/I(\text{Ge})$ 和 $I(\text{砷})/I(\text{In})$ 比值最高达到 5.0 左右,这说明 STD 模式测定氯化钠基质中的砷时, ArCl^+ 的干扰太过严重,导致砷的响应值快速增大,而氯化钠基体效应导致内标元素的回收率降至 40% 左右,综合影响导致校正后的 $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ 比值偏大很多,因此 STD 测定模式完全不适用于氯化钠高盐基体中砷的测定。在 KED 测定模式中, ArCl^+ 的干扰大为减小, $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ 比值的影响因素主要来源于氯化钠的基体干扰,而氯化钠基体效应对于质量数比较接近的元素的抑制作用较为相似,校正后的 $I(\text{砷})/I(\text{Ge})$ 范围为 1.05~1.13,校正后的 $I(\text{砷})/I(\text{In})$ 范围为 0.89~1.12。

值得注意的是,尽管 KED 模式可以消除大部分 ArCl^+ 的干扰,内标也可以校正基体效应的干扰,但是以上数据都是砷标准溶液在理想环境中测试得出的,在氯化钠基质中, ^{74}Ge 和 ^{115}In 内标的回收率从 100% 降至 20%~40%, $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ 比值校正的准确性与内标的信号响应值有着非常大的关系,当内标回收率大大超出了 80%~120% 的安全范围,即使 $I(\text{砷})/I(\text{内标})$ 比值在可以接受的误差范围内,也说明砷的测定数据已经失信,其准确度需要得到严格的评价。

2.2.4 动态反应测定模式的考察

当测定高盐高基体的样品时,一方面样品中的氯会产生很强的 ArCl^+ 正干扰,另一方面高盐基体中大量电离的离子会占用离子通道,强烈抑制待测样品和内标元素的响应信号值,此时可以尝试 ICP-MS 中的 DRC 模式。DRC 模式是使用高活性的反应气体如 O_2 、 H_2 、 NH_3 等作为工作气体,在反应池中工作气体与带电离子经过电荷转移、质子转移、原子转移及化合反应等过程实现消除干扰的目的。测定高盐高基体样品中的砷时,可以引入反应气 O_2 , $^{75}\text{As}^+$ 与 $^{16}\text{O}^+$ 发生分子碰撞化合反应生成 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$,从而避开 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 对 $^{75}\text{As}^+$ 的干扰。实验测试了砷标准溶液 (20.0 $\mu\text{g/L}$) 在 2.00% NaCl 基质中,氧气流速和低质量数切割系数 RPq 对 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 信号值的影响,结果如图 3 所示。当氧气流速为 0.80 mL/min 时,信号值达到最大。随着氧

气流速的增大,在充当反应气的同时,多余的氧气也会碰撞已生成的 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 离子,从而降低其灵敏度。而随着 RPq 值的增大, AsO^+ 离子的信号响应值先增大后减小,并在 0.30 处达到最大。综合考虑待测离子灵敏度和信噪比的影响,最终选择氧气流速为 0.80 mL/min, RPq 值为 0.30。在 DRC 测定模式中,由于 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 离子会干扰 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 离子的测定,所以锗元素不适合 DRC 模式中砷的测定,实际检测过程中可以选用 ^{115}In 作为内标。

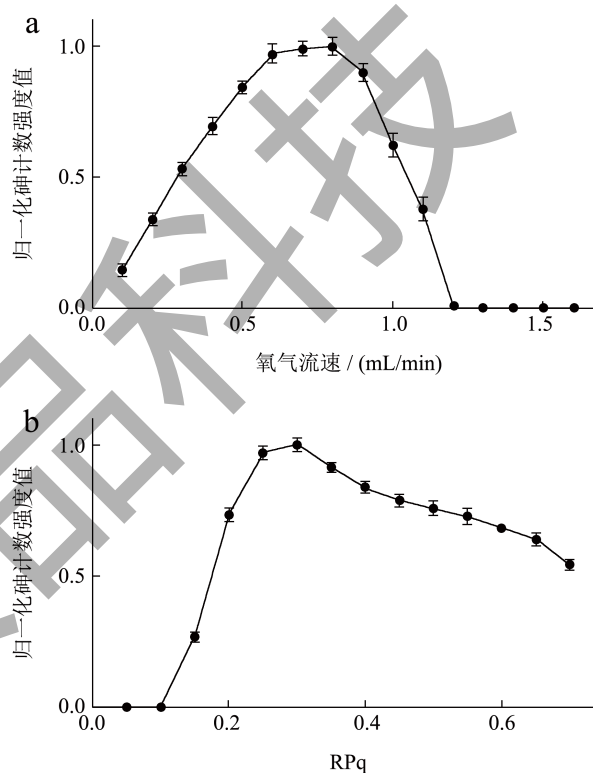


图3 氧气流速 (a) 和低质量切割系数 RPq (b) 对砷测定的影响

Fig.3 Effect of oxygen flow rate (a) and low mass cutting coefficient RPq (b) on arsenic determination

2.3 方法的准确度

通过引入反应气氧气, DRC 测定模式可以避免 ArCl^+ 的干扰,但是基体效应对信号响应值的抑制依然没有解决。为了得到准确的测定值,实验采用基体匹配法校正高盐基体的抑制效应,并按照实验方法对食盐样品(称样量 0.50 g,定容体积 25.0 mL)进行了 4 个浓度水平的加标回收实验,每个浓度水平平行测定 6 次,计算回收率和测定值的 RSD (相对标准偏差),结果如表 6 所示。总砷的加标回收率范围为 91.50%~110.80%,RSDs 为 0.76%~7.22%,符合 GB/T 27404-2008 《实验室质量

控制规范食品理化检测》附录 F 规定对于回收率和精密度的要求。按照仪器工作条件对阴性氯化钠基质溶液平行测定 21 次, 以 3 倍标准偏差 (s) 计算检出限 ($3s$), 所得结果为 0.003 mg/kg, 以 10 倍标准偏差 (s) 计算定量限 ($10s$), 所得结果为 0.010 mg/kg, 本方法检出限和定量限与 GB 5009.11-2014 中第一篇第一法的检出限和定量限相当, 说明本研究构建的检测方法稳定性好、适用性强。

2.4 样品分析

采用本法和 GB 5009.11-2014 中第一篇第一法 (对照法) 分别对不同氯含量的样品 (往质量浓度为 0.010%、0.020%、0.050%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、5.00% 的阴性氯化钠基质溶液中添加 20.00 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准溶液) 进行测定,

每个样品平行测定 6 次。由于氯对砷的 ICP-MS 测定信号值有严重的 ArCl^+ 分子离子干扰, 因此参考 GB 5009.11-2014 中第一篇第一法, 选用 KED 测定模式和氦气为碰撞气, 测定 $^{75}\text{As}^+$ 离子的信号值, 本法选用 DRC 测定模式和氧气为反应气, 以基体匹配的方式测定 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 离子的信号值, 并都选择 ^{115}In 为内标, 测定结果如表 7 所示。采用 t 检验法对测定结果进行统计, 计算的 t 值均大于 $t_{0.90,10}$ (1.81, 双边), 这说明本法和对照法测定值之间存在显著性差异, 随着氯含量的增大, 对照法测定值偏大 10% 左右, 测定样品空白值也随着增大, 内标回收率降至 20%~40%, 测定稳定性和准确度受到影响, 而本法采用基体匹配的方式, 样品空白小, 内标回收率也能控制在 90%~110% 之间, 测定值准确, 方法稳定可靠。

表 6 精密度和回收率实验结果

Table 6 Results of tests for precision and recovery ($n=6$)

本底值 /(mg/kg)	加标量 /(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
ND	0.010	0.009 2, 0.009 5, 0.009 3 0.011, 0.009 8, 0.011	91.50, 95.30, 93.20 110.00, 98.30, 105.00	7.22
	0.025	0.028, 0.024, 0.024, 0.025, 0.023, 0.025	110.80, 96.00, 97.20, 99.60, 93.20, 101.60	6.15
	0.20	0.20, 0.20, 0.21, 0.20, 0.20, 0.20	102.00, 101.00, 104.50, 102.00, 101.00, 97.50	2.27
	0.50	0.49, 0.50, 0.49, 0.50, 0.50, 0.50	98.40, 100.00, 98.80, 100.40, 99.00, 99.40	0.76

表 7 样品的分析结果

Table 7 Sample analysis results

氯含量/%	本法 (DRC 模式)		对照法 (KED 模式)		t 值
	测定值 w /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	测定值 w /($\mu\text{g/L}$)	RSD/%	
0.010	20.02	4.25	21.03	2.31	2.52
0.020	19.86	3.12	21.01	2.31	3.57
0.050	20.04	5.14	22.00	7.27	2.52
0.10	19.78	4.04	21.32	6.71	2.30
0.20	19.90	3.67	22.16	6.30	3.52
0.50	20.40	6.03	22.26	7.41	2.21
1.00	20.20	4.55	21.66	4.02	2.82
2.00	19.70	5.94	22.50	8.29	3.12
5.00	19.86	6.55	22.14	9.08	2.34

表 8 高盐食品样品的分析结果
Table 8 High salt food sample analysis results

样品名称	本法 (DRC 模式)		对照法 1 (KED 模式)		对照法 2 (HG-AFS)	
	测定值 w/(mg/kg)	回收率/%	测定值 w/(mg/kg)	回收率/%	测定值 w/(mg/kg)	回收率/%
板鸭	0.019	98.37	0.023	111.32	ND	101.17
腊肉	ND	99.88	ND	107.16	ND	102.28
榨菜	0.015	101.38	0.019	108.68	ND	98.73
火锅底料	0.023	102.09	0.028	113.65	ND	97.99
椒麻虾	0.24	98.77	0.27	107.96	0.25	103.05
即食鱿鱼	0.38	99.30	0.42	104.32	0.38	99.52
咸鸭蛋	ND	100.21	ND	110.65	ND	98.37
酱油	0.014	99.68	0.018	115.36	ND	101.19
保健食品	0.38	99.12	0.43	112.37	0.39	103.80

不同氯含量中砷的 DRC 模式和 KED 模式测定值有显著性差异,因此采用本法、GB 5009.11-2014 中第一篇第一法(对照法 1, ICP-MS 的 KED 测定模式)和 GB 5009.11-2014 中第一篇第二法(对照法 2, HG-AFS 法)分别对实际高盐基质食品样品进行测定,并分别进行添加测试加标回收率。(测试样品:板鸭、腊肉、榨菜、火锅底料、椒麻虾(水产制品)、即食鱿鱼(水产制品)、咸鸭蛋、酱油、保健食品,称样量 0.50 g,定容体积 25 mL,加标量为 0.50 mg/kg),测定结果如表 8 所示。本法和 HG-AFS 测定高盐基体食品样品数据比较吻合,但是 HG-AFS 法测定检出限较高,9 个样品中只有 3 个样品检出,ICP-MS 的 KED 模式测定数据和加标回收率相较于本法都偏大一些,因此本法采用 ICP-MS 的动态反应测定模式结合基体匹配的方式测定高盐基体食品样品中总砷,能在保证较低检出限的同时得到较为准确的测定结果。

3 结论

本研究深入探究了 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中存在的一些问题,实验发现不同砷形态需要的消解温度并不一样,微波消解法消解不了大部分的有机形态砷,因此对于 HG-AFS 法测定食品中总砷,前处理方法必需通过湿法消解或者干法消解等方法,提高消解温度将不同砷形态彻底消解才能完全测定。ICP-MS 法测定食品中总砷,会受到试样溶液中有机质和高盐基体效应的影响,其中有机质对砷灵敏度信号值产生增敏效应,而高盐基体则会同时产生 ArCl^+ 分

子离子正干扰和基体抑制效应。内标元素 ^{72}Ge 和 ^{74}Ge 分别会受到 $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$ 和 ^{74}Se 干扰的影响,对样品中铁元素和硒元素的含量和丰度比进行分析,得出 ^{74}Ge 可能更适合作为 ICP-MS 法测定食品中总砷的内标元素的结论。通过优化引入氧气的流速和低质量切割系数 (RPq) 等仪器参数,采用 ICP-MS 的动态反应测定模式 (DRC) 结合基体匹配的方式测定高盐高基体食品中的总砷,可以避免氩氯分子离子的干扰和减小基体效应的影响,测定方法灵敏度高,检出限较低。本研究对于高盐高基体等复杂食品基质中总砷含量的测定,具有较高的参考价值和借鉴意义。

参考文献

- [1] 耿安静,王旭,李秋剑,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水稻中的5种砷形态[J].农产品质量与安全,2019,4:13-19.
- [2] 陈镇,刘丽萍,陈绍占.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定蚝油类调味品中5种砷形态[J].中国食品卫生杂志,2021,33(2):149-154.
- [3] 黄本芬,吕小艇.改良干灰化-原子荧光光谱法测定食品中总砷方法[J].食品与发酵科技,2014,50(2):76-79,95.
- [4] 安建博,沈讷敏,张祎玮,等.原子荧光法测定食品中总砷的3种前处理法比较[J].中国食品卫生杂志,2015,27(5):520-524.
- [5] 高航,王啸,姜菲,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定富硒茶叶中8种微量元素[J].化学分析计量,2022,31(6):59-62.
- [6] 江鹏,谌红梅,李敬波,等.微波消解-ICP-MS法同时测定小麦中铅、镉、铬、砷、汞含量[J].中国口岸科学技术,2022,4(5):72-76.

- [7] 陈玲,欧阳燕玲.原子荧光光谱法测定食品中砷的前处理探讨[J].预防医学论坛,2012,18(7):524-525,527.
- [8] 黎少豪,雷宁生,吴训.不同前处理方法对食品中总砷含量测定结果的影响[J].食品安全质量检测学报,2019,10(5):1305-1310.
- [9] PIERRE A, LAUTENT J, YVES M, et al. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1991, 63(14): 1497-1498.
- [10] ERIK H L, STEFAN S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994, 9(10): 1099-1105.
- [11] 李冰,尹明.乙醇在电感耦合等离子体质谱中的增强效应研究[J].光谱学与光谱分析,1995,15(5):35-40,46.
- [12] HEINZ F, R G, BODO H, et al. Capabilities and limits of ICP-MS for direct determination of element traces in saline solutions [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997, 359(4-5): 352-356.
- [13] ILIA R, THOMAS R, DENNIS K. Non-spectral interference caused by a saline water matrix in quadrupole and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998, 13(3): 159-166.
- [14] 张江义,郭伟,李国敏.动态反应池-电感耦合等离子体质谱法直接测定高盐氯化钙型地下水中的痕量总砷[J].分析化学,2013,41(12):1915-1918.
- [15] 陆秉源,陆文伟,朱玮琳,等.等离子体质谱-氧气碰撞池技术测定复杂基体样品中痕量砷和硒[J].分析化学,2009, 37(12):1781-1785.
- [16] 赵艳芳,尚德荣,宁劲松,等.水产品中不同形态砷化合物的毒性研究进展[J].海洋科学,2009,33(9):92-96.
- [17] 杨慧,戴守辉,王富华,等.海产品中的砷形态及其毒理代谢研究[J].农产品质量与安全,2017,1:21-26,32.
- [18] 王欣美,吴思霖,杨仁康,等.快速湿法消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定紫菜中铅、砷、汞、镉含量[J].中国卫生检验杂志,2018,28(23):2835-2837.
- [19] 王立,方兰云,杨仁康.快速酸浸提-石墨炉原子吸收法测定大米中镉[J].中国卫生检验杂志,2014,24(17):2453-2455.
- [20] 刘柳,张向明,王硕,等.标准加入-碰撞/反应池技术ICP-MS法测定酱油中As的应用[J].职业与健康,2015,31(8): 1038-1040,1044.