

实验技术与方法

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

陈镇^{1,2,3}, 刘丽萍^{1,2,3}, 陈绍占^{2,3}

(1. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069; 2. 北京市疾病预防控制中心 食物中毒诊断溯源技术北京市重点实验室, 北京 100013; 3. 北京市预防医学研究中心, 北京 100013)

摘要:目的 采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP/MS)联用技术对蚝油类调味品中砷甜菜碱(AsB)、亚砷酸根[As(III)]、二甲基砷(DMA)、一甲基砷(MMA)和砷酸根[As(V)]5种砷形态进行分析方法研究。方法 蚝油类样品采用1%硝酸90℃热浸提3h,提取液以8000 r/min离心10 min,取上清液过0.22 μm水系滤膜。采用Hamilton PRP-X100阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm,10 μm),以10和20 mmol/L两种磷酸氢二铵溶液(含2%甲醇)为流动相,梯度洗脱。结果 5种砷形态在0.5~100 μg/L范围内线性良好,相关系数(*r*)均大于0.999,检出限分别为0.1、0.1、0.1、0.2、0.2 μg/L,加标回收率均在83.2%~103.4%之间,相对标准偏差(RSD)均小于5%。结论 本试验所建方法操作简单,线性范围宽,灵敏度高,适用于蚝油类样品的测定。

关键词:高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱; 砷形态; 蚝油; 检测

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2021)02-0149-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2021.02.005

Determination of five arsenic species in oyster sauce condiments
by high performance liquid chromatography inductively
coupled plasma mass spectroscopy

CHEN Zhen^{1,2,3}, LIU Liping^{1,2,3}, CHEN Shaozhan^{2,3}

(1. School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China;
2. Beijing Key Laboratory of Diagnostic and Traceability Technologies for Food Poisoning,
Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China;
3. Beijing Center for Preventive Medicine Research, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective High-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP/MS) was used to analyze five arsenic species in oyster sauce seasonings, including arsenobetaine (AsB), arsenite As(III), dimethyl arsenic (DMA), monomethyl arsenic (MMA) and arsenate As(V). **Methods** Oyster sauce samples were extracted with 1% nitric acid at 90 °C for 3 h, the extract was centrifuged at 8 000 r/min for 10 min, and the supernatant was filtered through 0.22 μm water filtration membrane. A Hamilton PRP-X100 anion exchange column (250 mm×4.1 mm, 10 μm) was used with 10 and 20 mmol/L diammonium hydrogen phosphate methanol solution (containing 2% methanol) as mobile phase for gradient elution. **Results** The linear range of five arsenic species were good in the range of 0.5-100 μg/L, and the correlation coefficient (*r*) was above 0.999. The detection limits were 0.1, 0.1, 0.1, 0.2 and 0.2 μg/L, respectively. The recoveries were 83.2%-103.4%, and the relative standard deviations (RSD) were less than 5%. **Conclusion** The method is simple with a wide linear range and high sensitivity. It is suitable for the determination of oyster sauce samples.

Key words: High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectroscopy; arsenic species; oyster sauce; test

砷作为类金属元素以多种不同的化学形式广

泛存在于自然界中,其毒性与存在的化学形态密切相关。砷的形态主要包括亚砷酸 As(III)、砷酸 As(V)、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)和砷糖等。不同砷形态的毒性不同,其毒性顺序为 As(III) > As(V) > MMA > DMA, AsB 和 AsC 几乎无毒^[1]。目前,国内外部分

收稿日期:2020-12-11

作者简介:陈镇 女 硕士生 研究方向为与健康相关的元素分析

E-mail:chenzhen2017@qq.com

通信作者:刘丽萍 女 主任技师 研究方向为光谱和质谱

E-mail:llp9312@163.com

食品以无机砷含量对砷进行食品卫生学评价。我国 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[2]规定了水产调味品中无机砷限量(以 As 计)为 0.5 mg/kg。

蚝油是利用牡蛎蒸煮后的汁液进行浓缩或直接用牡蛎肉酶解,再加入糖、食盐、淀粉等原料,辅以其他配料和食品添加剂制成^[3]。其味道鲜美、蚝香浓郁,黏稠适度,营养价值高,是生活中常见的调味品。文献报道牡蛎中含有大量的 AsB^[4],而限制调味品中有害的无机砷含量是保障食品安全的前提,目前 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷和无机砷的测定》未涉及调味品中无机砷的测定,调味品中无机砷的测定方法文献报道也较少。

本研究采用目前主流的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP/MS)联用技术,对调味品蚝油中无机砷的含量及其砷的形态进行分析研究,为蚝油的食用安全评估提供一定科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1260 型高效液相色谱仪及 7700x 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent), Hamilton PRP-X100 阴离子交换柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm)及其保护柱(美国 Hamilton), Milliplus 2150 超纯水处理系统(美国 Millipore), 干燥箱, 高速离心机。

超纯水: 电阻率 18.2 MΩ·cm; 磷酸氢二铵 [(NH₄)₂HPO₄] (国药集团化学试剂有限公司) 为分析纯; 甲醇; 硝酸(纯度 65%)。As(III)(GBW08666)、As(V)(GBW08667)、MMA(GBW08668)、DMA(GBW08669)和 AsB(GBW08670)等砷标准物质均购于中国计量科学研究院。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

称取样品 1~2 g(精准至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 20 mL 1% 硝酸,90 °C 热浸提 3 h,每 30 min 振摇一次。提取完毕后,取出冷却至室温,8 000 r/min 离心 10 min(离心半径为 97 mm),取上清液,过 0.22 μm 水系滤膜,同时做空白对照。

1.2.2 仪器条件

ICP-MS: 射频入射功率: 1 550 W, 载气: 高纯氩气, 载气流速: 0.70 L/min, 辅助气流速: 0.45 L/min, 射频电压: 1.70 V, 采样深度: 8.0 mm, 泵速: 0.3 r/s。

色谱: 色谱柱: Hamilton PRP-X100 阴离子交换

柱(250 mm×4.1 mm, 10 μm); 流动相: A 相为 10 mmol/L (NH₄)₂HPO₄(含 2% 甲醇, pH = 8.4), B 相为 20 mmol/L (NH₄)₂HPO₄(含 2% 甲醇, pH = 8.4) 梯度洗脱, 流动相梯度洗脱程序见表 1; 数据采集时间: 15 min; 进样体积: 25 μL。

表 1 5 种砷形态化合物梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution condition of five arsenic speciation compounds

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0	1	100	0
4.99	1	100	0
5	1.2	0	100
10.99	1.2	0	100
11	1	100	0

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件选择

砷形态测定常用的提取方法为水^[5]、不同比例的甲醇-水^[6]、盐酸^[7]、硝酸^[8-10]、酶试剂^[11]等提取液结合超声提取、微波萃取、热浸提等技术方法。不同的样品需要选择合适的提取方法才能保证较高的提取率。JIA 等^[12]研究了市售贝类 6 种砷形态的测定方法, 试验表明随着硝酸浓度的增加, 萃取出砷的浓度也增加, 说明酸化有助于从基质中溶解砷。WOLLE 等^[13]比较了在海产品中, 90 °C 硝酸热浸提和甲醇-水的提取效率, 结果表明硝酸溶液中的提取率较高, 约为 84%。陈露等^[14]在海藻中 5 种砷形态的提取方法为 0.3 mol/L 硝酸溶液, 100 °C 热浸提 2.5 h; 其试验表明, 使用硝酸-热浸提的方法可以使海藻中砷形态的提取率达到 71.19%。

本试验选择了 1% 硝酸热浸提的方法, 该方法简单易操作, 实用性强。通过考察对美国国家标准与技术研究院(NIST)有证标准参考物质 1568b 大米粉和 1566b 牡蛎粉的提取效果来优化热浸提的时间和温度。试验结果表明, 1% 硝酸 90 °C 热浸提 3 h 对两标准物质的提取效率最高, 大米粉的提取效率达到了 96.9%, 但由于 1566b 牡蛎粉中只规定了总砷的范围, 并未明确各砷形态的标准值, 且砷形态较为复杂, 所以提取效率不高, 但 90 °C 热浸提 3 h 可提取出牡蛎粉中更多的砷形态含量。因此本试验最终选取 1% 硝酸, 90 °C 热浸提 3 h 为蚝油中砷形态的前处理方法。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 色谱柱选择

对于砷化合物 AsB 占主导地位的海产品, 大多采用阴离子交换色谱柱分析, 如 IonPac AS19 和

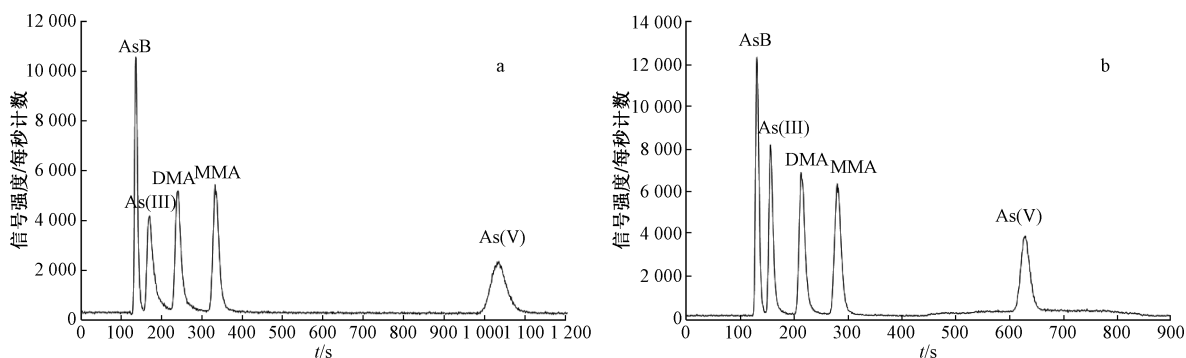
PRP-X100 等^[15]。目前 Hamilton PRP-X100 使用较多^[16],且其色谱柱在较宽的 pH 值范围内相对稳定^[17],普适性强,尤其是 PRP-X100 色谱柱与磷酸盐流动相结合分析砷形态应用较为广泛^[18]。本试验使用 PRP-X100 色谱柱分离 5 种砷形态。

2.2.2 流动相条件优化

配制 10 mmol/L (NH₄)₂HPO₄ 作为流动相,考察流动相 pH 值从 7 到 9 时,对 As(III)、As(V)、MMA、DMA 和 AsB 5 种砷形态分离情况的影响。试验表明,pH<8 时,AsB 与 As(III)不能分离;流动相的 pH 值在 8 到 9 之间时,AsB 与 As(III)可完全分离,并且随着 pH 值的增大,AsB、DMA 和 As(V)的出峰时间几乎没有变化,而 As(III)和 MMA 的出峰

时间变化较大。在流动相 pH 值增加的过程中,As(III)的出峰时间逐渐后移,影响与 DMA 的分离效果,并使 As(III)的峰宽变大,峰高变矮,灵敏度降低。在流动相 pH 值为 8.4 时,5 种砷形态的分离度最好,且灵敏度也处在最佳状态。

10 mmol/L (NH₄)₂HPO₄ (pH = 8.4) 作为流动相进行等度洗脱时,As(V)的出峰时间在 18 min 左右,且其峰宽较大,峰型较矮,灵敏度不高(色谱图见图 1a)。因此,配制 20 mmol/L (NH₄)₂HPO₄ (pH=8.4)作为 B 相,使用大浓度流动相,增大流速至 1.2 mL/min 进行梯度洗脱,使 As(V)在 11 min 左右出峰(色谱图见图 1b),有效缩短了洗脱时间,可在 15 min 内完成 5 种砷形态的分离。



注:a:等度洗脱;b:梯度洗脱

图 1 不同洗脱条件下的色谱图

Figure 1 Chromatograms under different elution conditions

2.3 ICP-MS 条件优化

多原子离子干扰是影响 ICP-MS 测定结果最重要的干扰^[19],由于蚝油中含有大量的氯离子,在分析蚝油样品中的砷时,氯离子与 Ar⁺易生成 ArCl⁺ (*m/z* = 75) 与 75As⁺ 质荷比相同,从而严重干扰 75As⁺ 的测定。因此本试验采用碰撞反应池模式,此模式可以有效消除质谱干扰中的多原子离子干扰,在该模式中引入碰撞气体氦气,He 原子在碰撞反应池中与多原子离子 ArCl⁺ 发生碰撞,有效减少了多原子离子形成的质谱干扰^[20]。也有研究验证相同浓度的氯离子在标准模式下会出现 ArCl⁺ 干扰峰,而在氦模式下不会出现 ArCl⁺ 峰^[21]。本试验在碰撞反应池模式下监测 *m/z* = 75 的同时,也监测了 35Cl,结果见图 2,在碰撞反应池模式下测定 75As⁺,未出现 ArCl⁺ 干扰,并且 Cl 的出峰时间也不干扰其他 5 种砷形态化合物的测定。

有机溶剂作为基体改进剂可以提高第一电离能在 9 ~ 11 eV 的元素的电离效率,尤其是对于 As(9.79 eV) 和 Se(9.75 eV),在 HPLC-ICP/MS 技术中,甲醇多次被用于增强砷形态的信号强度^[21]。因此本试验考察了不同浓度甲醇的增敏效果,分别

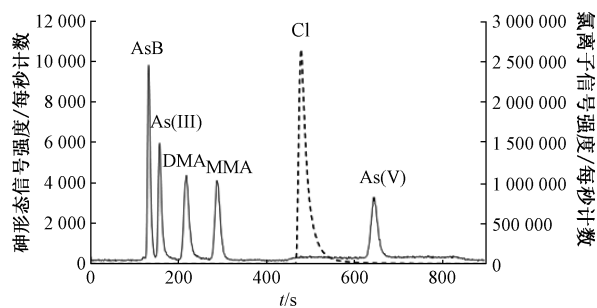


图 2 碰撞反应池模式下氯离子和 5 种砷形态化合物色谱图

Figure 2 Chromatograms of chloride ions and five arsenic species in collision/reaction cell technology

配制无甲醇以及含有 1%、2%、3%、4% 和 5% 甲醇的流动相,考察甲醇浓度对 5 种砷形态化合物信号强度(用积分面积表示)的影响,结果见图 3。试验表明,加入 1% 甲醇后,5 种砷形态的信号强度均比无甲醇的信号强度增加 1 倍,甲醇加入量在 2% ~ 5% 之间时,进入平台期,增敏效果不明显。引入 ICP 的甲醇会转化为碳,在锥体上富集沉积影响测定结果^[22]。因此选择 2% 的甲醇加入量增加信号强度。同时监测模拟样品的峰高和峰面积,通过相对标准偏差(RSD)考察信号的精密度,结果表明 5 种砷形

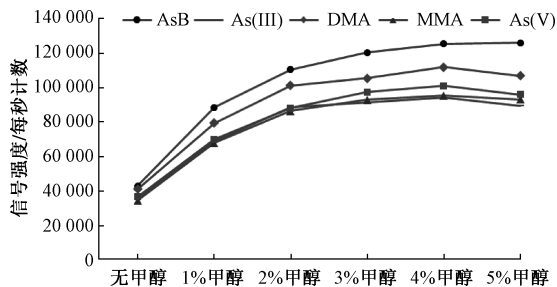


图3 流动相中甲醇浓度对5种砷形态化合物信号强度的影响

Figure 3 Effect of methanol concentration in mobile phase on signal intensity of five arsenic speciation compounds

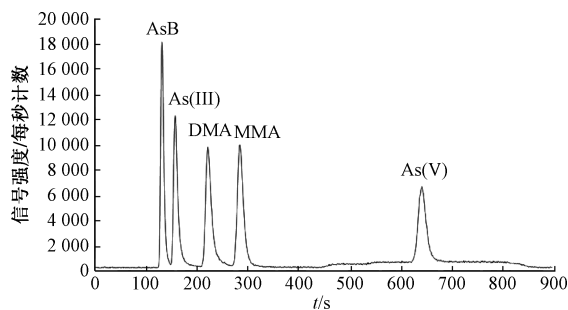


图4 优化条件下5种砷形态混合标准溶液色谱图 (10 μg/L)

Figure 4 Chromatogram of five arsenic species in optimized conditions (10 μg/L)

态峰高和峰面积的精密度的均小于5% (结果见表2), 含2%甲醇流动相的增敏效果比较稳定。优化后条件下 10 μg/L 砷混合标准溶液如图4所示, 在15 min内, AsB、As(III)、DMA、MMA和As(V)依次出峰且实现完全分离。

形态的信噪比(S/N), 按S/N=3时的浓度为检出限, AsB、As(III)、DMA、MMA和As(V)的检出限分别为0.1、0.1、0.1、0.2和0.2 μg/L, 结果见表3。当称样量为1g, 定容体积为20mL时, 方法检出限分别为0.002、0.002、0.002、0.004和0.004 mg/kg。

表2 模拟样品中5种砷形态信号的精密度的(n=6)

Table 2 Relative standard of five arsenic speciation signals in simulated samples (n=6)

砷形态	峰高均值 /cps	峰高 RSD/%	峰面积均值 /cps	峰面积 RSD/%
AsB	31 993.4	2.3	232 590.7	1.6
As(III)	19 399.2	2.5	185 330.4	1.6
DMA	14 971.4	1.0	219 721.0	1.5
MMA	14 093.2	2.3	208 823.3	1.6
As(V)	10 426.7	3.9	194 339.4	2.1

表3 方法线性范围和检出限

Table 3 Linear range and detection limit of method

砷形态	线性范围 / (μg/L)	线性方程	相关系数 r	检出限 / (μg/L)
AsB	0.5~100	y=1163.0x+358.1	0.999 9	0.1
As(III)	0.5~100	y=9954.1x-1204.5	1.000 0	0.1
DMA	0.5~100	y=10615.4x-515.1	1.000 0	0.1
MMA	0.5~100	y=9800.6x-18.8	1.000 0	0.2
As(V)	0.5~100	y=11117.0x+239.4	1.000 0	0.2

2.4 线性范围和检出限

分别配制0.5、1.0、5.0、10、25、50和100 μg/L的5种砷形态混合标准溶液, 在优化好的试验条件下, 考察其线性范围, 试验结果表明相关系数r均大于0.999, 说明5种砷形态化合物在0.5~100 μg/L范围内线性良好。

2.5 方法精密度的

2.5.1 实际样品的精密度的

选择两个含砷较高的蚝油样品, 每份样品制备6个平行样, 测定5种砷形态的含量, 分别计算RSD, 试验结果表明样品中砷形态的RSD值均<5%, 结果见表4。

采用逐级稀释法, 分别测定不同浓度下5种砷

表4 实际样品精密度的测定结果(n=6)

Table 4 Relative standard deviation in real samples (n=6)

样品名称	砷形态	测定浓度 / (μg/L)	均值 / (μg/L)	RSD/%
1#蚝油	AsB	11.2, 11.3, 11.1, 11.2, 11.2, 11.1	11.2	0.7
	As(III)	0.29, 0.30, 0.27, 0.28, 0.28, 0.29	0.29	3.5
	DMA	0.59, 0.58, 0.57, 0.58, 0.63, 0.56	0.59	4.0
	MMA	ND	—	—
	As(V)	ND	—	—
2#蚝油	AsB	19.8, 20.1, 21.1, 21.5, 21.8, 21.2	20.9	3.8
	As(III)	0.89, 0.93, 0.84, 0.92, 0.91, 0.83	0.88	4.7
	DMA	1.44, 1.61, 1.46, 1.46, 1.47, 1.49	1.49	4.1
	MMA	ND	—	—
	As(V)	ND	—	—

注: ND为未检出, 表示低于检出限; —表示不涉及此项内容

2.5.2 模拟样品的精密度的

由于在蚝油样品中主要砷形态是AsB, 其他砷形态含量较低, 为了考察不同浓度水平下5种砷形

态的精密度的, 在实际样品中添加3个浓度水平的混合标准溶液, 制备成模拟样品, 平行制备6个样品分别测定5种砷形态含量, 计算RSD, 结果见表5。结

表 5 模拟样品精密度及加标回收率测定结果($n=6$)
Table 5 Relative standard and recoveries deviation in simulated samples($n=6$)

砷形态	本底/($\mu\text{g/L}$)	加标量/($\mu\text{g/L}$)	测定范围/($\mu\text{g/L}$)	测定均值/($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
AsB	1.38	10.0	10.06~10.75	10.64	92.6	2.5
		20.0	17.91~19.93	19.04	88.3	4.5
		40.0	39.21~41.00	39.79	96.0	1.6
As(III)	ND	10.0	8.06~8.78	8.41	84.1	2.9
		20.0	15.87~17.23	16.64	83.2	3.9
		40.0	35.35~36.77	36.16	90.4	1.6
DMA	0.14	10.0	9.25~9.98	9.95	98.1	2.9
		20.0	17.89~19.38	18.70	92.8	3.4
		40.0	38.37~39.82	39.19	97.6	1.5
MMA	ND	10.0	8.64~9.43	9.03	90.3	3.4
		20.0	16.41~18.31	17.48	87.4	4.9
		40.0	36.84~38.66	37.71	94.3	1.6
As(V)	ND	10.0	8.94~9.63	9.38	93.8	3.0
		20.0	16.96~19.07	18.05	90.3	4.8
		40.0	39.97~42.34	41.41	103.4	2.1

注:ND 为未检出,表示低于检出限

果表明不同浓度水平 5 种砷形态的 RSD 均 $<5\%$ 。

2.6 方法准确性

采用加标回收率考察方法的准确性,选取一份蚝油样品,加入 3 个浓度水平的混合标准溶液测定砷形态含量,计算加标回收率。结果见表 5,结果表明 5 种砷形态的加标回收率在 83.2%~103.4%之间。

2.7 实际样品的测定

按所建方法提取样品,在最佳试验条件下对北

京市售的 13 种不同品牌蚝油样品进行砷形态测定,结果见表 6。结果表明蚝油中的砷形态主要以 AsB 为主,还含有少量的 DMA 和 As(III)。无机砷以 As(III)和 As(V)之和表示,蚝油样品中无机砷的含量均未超过水产调味品中的限量标准 0.5 mg/kg。9 号样品中砷形态含量最高,12 号样品中砷形态含量最低,色谱图见图 5。

表 6 实际样品测定结果(mg/kg)

Table 6 Analytical results of real samples(mg/kg)

样品编号	样品名称	AsB	As(III)	DMA	MMA	As(V)	无机砷 ^a
1	A 牌蚝油 1	0.023	ND	0.004	ND	ND	ND
2	A 牌蚝油 2	0.028	ND	0.003	ND	ND	ND
3	A 牌蚝油 3	0.033	ND	0.004	ND	ND	ND
4	A 牌蚝油 4	0.040	ND	0.006	ND	ND	ND
5	A 牌蚝油 5	0.060	0.002	0.007	ND	ND	0.002
6	B 牌蚝油 1	0.017	0.002	0.003	ND	ND	0.002
7	B 牌蚝油 2	0.021	ND	0.003	ND	ND	ND
8	B 牌蚝油 3	0.083	0.002	0.007	ND	ND	0.002
9	B 牌蚝油 4	0.182	0.004	0.028	ND	ND	0.004
10	C 牌蚝油 1	0.023	0.002	0.003	ND	ND	0.002
11	C 牌蚝油 2	0.025	0.002	0.004	ND	ND	0.002
12	D 牌蚝油	0.013	ND	0.002	ND	ND	ND
13	E 牌蚝油	0.122	0.005	0.011	ND	ND	0.005

注:ND 为未检出,表示低于检出限;^a表示 As(III)与 As(V)之和

3 总结

本试验通过对蚝油样品的前处理和测定条件进行优化,建立了测定蚝油样品中 5 种砷形态的 HPLC-ICP/MS 方法。该方法 5 种砷形态在 0.5~

100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r>0.999$),检出限低,方法灵敏度高,不同浓度水平的加标回收率在 83.2%~103.4%之间,RSD($n=6$)均小于 5%。该方法前处理简单,线性范围宽,灵敏度高,准确可靠,方法适应于蚝油类调味品中无机砷及砷形态的测

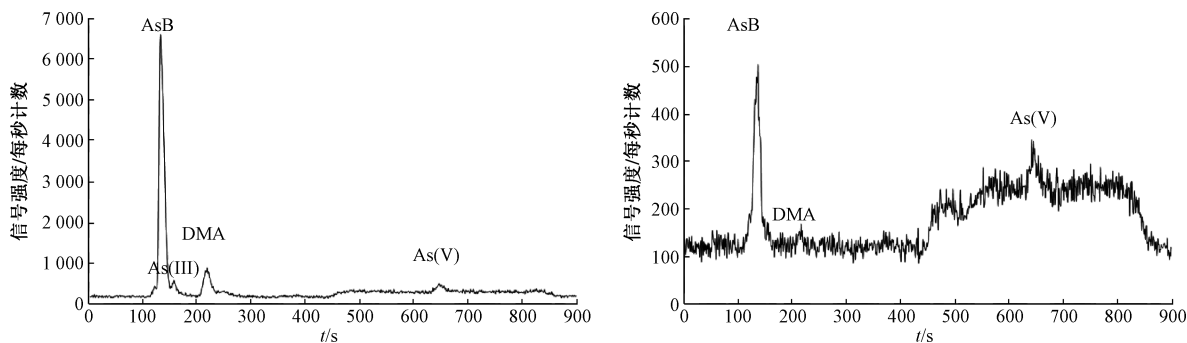


图5 9号(左)和12号(右)样品砷形态色谱图

Figure 5 Chromatogram of arsenic species in No. 9(left) and No. 12(right) sample

定。此方法的建立可为蚝油的食物安全评价提供技术支持。

参考文献

- [1] EDMONDS J S, FRANCESCONI K A. Arseno-sugars from brown kelp (*Ecklonia radiata*) as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem[J]. *Nature*, 1981, 289(5798): 602-604.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 蚝油: GB/T 21999—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] TAYLOR V, GOODALE B, RAAB A, et al. Human exposure to organic arsenic species from seafood[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 266-282.
- [5] MAHER W A, ELLWOOD M J, KRIKOWA F, et al. Measurement of arsenic species in environmental, biological fluids and food samples by HPLC-ICPMS and HPLC-HG-AFS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(10): 2129-2183.
- [6] SANTOS C M M, NUNES M A G, BARBOSA I S, et al. Evaluation of microwave and ultrasound extraction procedures for arsenic speciation in bivalve mollusks by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 86: 108-114.
- [7] JULSHAMN K, NILSEN B M, FRANTZEN S, et al. Total and inorganic arsenic in fish samples from Norwegian waters [J]. *Food Additives and Contaminants: Part B*, 2012, 5(4): 229-235.
- [8] AVIGLIANO E, SCHLOTTHAUER J, CARVALHO B M D, et al. Inter-and intra-stock bioaccumulation of anionic arsenic species in an endangered catfish from South American estuaries: Risk assessment through consumption [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 87: 103404.
- [9] ZMOZINSKI A V, LLORENTE-MIRANDES T, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, et al. Establishment of a method for determination of arsenic species in seafood by LC-ICP-MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 173: 1073-1082.
- [10] SADEE B A, FOULKES M E, HILL S J. An evaluation of extraction techniques for arsenic in staple diets (fish and rice) utilising both classical and enzymatic extraction methods [J]. *Food Additives Contaminants: Part A*, 2016, 33(3): 433-441.
- [11] 王继霞, 张颜, 叶明德, 等. 超声辅助酶水解-高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱测定贝壳类海产品中砷形态[J]. *分析科学学报*, 2018, 34(1): 145-148.
- [12] JIA Y, WANG L, MA L, et al. Speciation analysis of six arsenic species in marketed shellfish: extraction optimization and health risk assessment[J]. *Food Chemistry*, 2018, 244: 311-316.
- [13] WOLLE M M, CONKLIN S D. Speciation analysis of arsenic in seafood and seaweed: Part I—evaluation and optimization of methods[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410(22): 5675-5687.
- [14] 陈露, 嵇晶, 金佳颖, 等. HPLC-ICP-MS 测定海藻中 5 种砷形态的研究 [J/OL]. *食品与发酵工业*: 1-8 [2020-07-12]. <https://doi-org-s.webvpn.bjmu.edu.cn/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.023903>.
- [15] 付凤富, 孙颖, 王绪盛, 等. 海产品中砷形态分析研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(2): 341-349.
- [16] 乔艺飘, 张龙飞, 顾润润, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水产品中砷形态的研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1084-1097.
- [17] 陈绍占, 刘丽萍, 杜振霞. 食品中砷化合物的形态及分析技术 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(3): 296-303.
- [18] RABER G, STOCK N, HANEL P, et al. An improved HPLC-ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: application to rice, wheat and tuna fish [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(1): 524-532.
- [19] 聂西度. 碰撞/反应池-电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [20] 何涛, 孙梦寅, 姜洁, 等. 电感耦合等离子体-质谱法直接测定果汁中砷、铅 [J]. *食品科学*, 2012, 33(4): 193-195.
- [21] 陈绍占, 刘丽萍, 杜宏举, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析经牛黄解毒片暴露后大鼠血清中砷形态 [J]. *质谱学报*, 2017, 38(2): 177-186.
- [22] MEERMANN B, KIEBHAUER M. Development of an oxygen-gradient system to overcome plasma instabilities during HPLC/ICP-MS measurements using gradient elution [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(10): 2069-2075.