

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畜禽食品中十种砷形态

郑晨阳, 汤蓂, 韩见龙, 谭莹, 马冰洁, 吴平谷
(浙江省疾病预防控制中心, 浙江 杭州 310051)

摘要:目的 利用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)联用技术,建立畜禽食品中砷形态化合物的分析方法。方法 以10%甲醇和1%硝酸混合液为提取液,对样品进行微波辅助萃取,选取DIonexIonPac As7(4 mm×250 mm)阴离子交换色谱柱,采用0.5~200 mmol/L碳酸铵进行梯度洗脱,测定10种砷形态化合物。结果 10种砷形态化合物在1~20 μg/L浓度范围内线性良好,相关系数(r)>0.999 0,方法检出限为0.24~0.80 μg/kg,精密度的相对标准偏差(RSD)为1.0%~5.7%,鸡肉和牛肉基质3个浓度水平加标回收率在83.77%~114.21%之间。结论 本方法具有灵敏度高、前处理简便、重现性及准确性好等优势,适用于畜禽食品中10种砷形态化合物的测定。

关键词:高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法;食品;砷形态化合物;检测

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2022)03-0546-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2022.03.023

Determination of ten arsenic compounds in poultry food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHENG Chenyang, TANG Yun, HAN Jianlong, TAN Ying, MA Bingjie, WU Pinggu
(Zhejiang Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Hangzhou 310051, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of arsenic compounds in poultry food by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS). **Methods** The sample was microwave assisted extracted by 10% methanol and 1% nitric acid. Ten arsenic compounds were separated by DIonexIonPac As7 (4 mm×250 mm) anion exchange column with 0.5-200 mmol/L ammonium carbonate for gradient elution. **Results** The linear ranges for 10 arsenic compounds were between 1-20 μg/L with the linear coefficients(r) more than 0.999 0, and the detection limits of the method were between 0.24-0.80 μg/kg. The relative standard deviations (RSDs) of precision ranged from 1.0% to 5.7%. The recoveries were 83.77%-114.21% in chicken and beef substrate, spiked with the three levels. **Conclusion** With high sensitivity, simplicity for pretreatment, good reproducibility and accuracy, the method was suitable for the determination of ten arsenic compounds in poultry food.

Key words: High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; food; arsenic compound; test

氨基苯砷酸(Arsanilic acid, ASA)、硝基苯砷酸(Nitarsonic acid, NPAA)、洛克沙砷(Roxarsone, Rox)和卡巴砷(Carbarsone, CBS)等有机砷类制剂是饲料中常用的药物添加剂,具有刺激动物生长、增加饲料利用率和广谱高效的抗菌等功效,常用于畜禽养殖过程^[1]。但是,有机砷制剂具有一定毒性,过量添加可使动物中枢神经系统失调,促使脑病和视神经萎

缩的发病率升高;且经动物体内代谢过程,有机砷制剂会残留及转变成剧毒的无机砷,通过食物链危害人体健康^[2-4]。欧盟最早宣布禁止使用含砷的饲料添加剂;我国农业部规定,自2019年5月1日起,禁止使用洛克沙砷、氨基苯砷酸的原料药及各种制剂^[5]。SB/T 10921—2012《饲料中氨基苯砷酸、4-羟基苯砷酸、洛克沙砷、硝基苯砷酸的测定液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》^[6]规定了目前饲料添加剂禁用组分的分析方法,但测定饲料中的砷形态无法全面评价其危害性,明确动物源性食品的砷形态才能更好地评价砷的毒性及其在畜禽动物中的迁移转换规律。因此,建立一种同时测定动物源性食品中多种砷形态化合物的分析方法具有重要的现实

收稿日期:2021-05-14

作者简介:郑晨阳 男 主管技师 研究方向为食品领域中微量元素及元素形态分析 E-mail: cyzheng@cdc.zj.cn

通信作者:汤蓂 男 副主任技师 研究方向为食品领域中微量元素及元素形态分析 E-mail: jtang@cdc.zj.cn

意义。

本研究采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, HPLC-ICP-MS)联用技术,并使用微波辅助萃取,对畜禽食品中无机砷含量及其形态分析进行研究,为畜禽食品的食用安全评估提供一定科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器与试剂

NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer 公司),配有同心雾化器和碰撞反应池, Series200 高效液相色谱仪(Perkin Elmer 公司)。DIonexIonPac As7(4×250 mm)阴离子交换色谱柱和 DIonexIonPac AG7(4×50 mm)预柱。Millipore 纯水仪(美国 Millipore 公司);万分之一分析天平(瑞士梅特勒公司);涡旋振荡器(德国 Heidolph 公司);恒温干燥箱(BINDER 公司);KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司);HC-3018 高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);ETH031 微波消解仪(Milestone 公司)。

本次实验所用鸡肉、牛肉等畜禽食品均来自本地各大农贸市场、家禽店。样品匀浆后于-20℃冷冻保存备用。生物成分分析标准物质-鸡肉(GBW10018, 中国国家标准物质中心),砷形态标准品:砷酸根(Arsenate, AsO_4^{3-} , GBW08666),亚砷酸根(Arsenite, AsO_3^{3-} , GBW08667),一甲基砷(Monomethylarsonic, MMA, GBW08668),二甲基砷(Dimethylarsinic, DMA, GBW08669),砷甜菜碱(Arsenobetaine, AsB, GBW08670),砷胆碱(Arsenocholine, AsC, GBW08671)均购自中国计量科学研究院;氨苯砷酸(ASA, Bepure),硝苯砷酸(NPAA, TCI),洛克沙砷(Rox, Sigma),卡巴砷(CBS, Sigma);硝酸、甲醇(优级纯,默克)、碳酸铵、正己烷(均为分析纯,国药)。超纯水(符合 GB/T6682 规定的一级水)。

1.2 方法

1.2.1 总砷测定

准确称取样品 0.5 g(精确到 0.000 1 g)放入微波消解罐,加入 5 mL 硝酸,冷消化过夜,按程序升温进行微波消解。消解完成后赶酸至净干,用纯水定容至 20 mL,每个样品均 2 个平行,同时做空白对照,ICP-MS 上机测定。

1.2.2 砷的提取

准确称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)样品于 50 mL 离心管内,加 10% 甲醇和 1% 硝酸混合液 5 mL,漩

涡混匀,于 90℃微波辅助提取 1 h,冷却至室温,加入正己烷 2 mL。振摇 1 min 后,12 000 r/min 离心 5 min,弃去上层正己烷。吸取下层清液,过 0.22 μm 亲水滤膜,同时做提取液空白对照,上机测定。

1.2.3 HPLC-ICPMS 分析条件

雾化器流速 0.88 mL/min; RF 射频功率 1 300 W;监测质量数 $m/z=74.9(As)$;等离子气流速 18.0 mL/min;辅助气流速 1.2 mL/min; Cell gas B 流速 1.4 mL/min; RPQ 0.45;载气为高纯氦,纯度≥99.99%。DIonexIonPac As7(4 mm×250 mm)阴离子交换色谱柱;流动相 A:0.5 mmol/L 碳酸铵 B:200 mmol/L 碳酸铵;梯度洗脱条件见表 1;进样体积 20 μL;柱流速 1.0 mL/min。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	100	0
2.0	100	0
15	0	100
12	0	100
2.0	100	0
8.0	100	0

2 结果

2.1 质谱条件的优化

使用调谐液调节仪器的各项指标,消除电感耦合等离子体质谱仪(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)上的有机溶剂负荷,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到最佳化^[7],调谐后的质谱指标见 1.2.3。由于畜禽食品中含有一定量的 Cl^- ,肌肉结缔和骨骼组织亦含有 Ca^{2+} 。在正常等离子条件下,可激发生成多原子离子 $^{40}Ar^{35}Cl^+$ 和 $^{40}Ca^{35}Cl^+(m/z=75)$,会干扰 $^{75}As^+$ 的检测。为消除此类干扰,设计如下实验,寻找最佳质谱干扰消除技术,(a)已知浓度的鸡肉标准物质(GBW10018)微波消解;(b)已知浓度的鸡肉标准物质(GBW10018)提取液提取定容。两种溶液导入 ICP-MS,用 10 μg/L 砷标准溶液作参比,钷元素作内标,在 KED 模式对 $^{75}As^+$ 以及 DRC 模式下对 $^{91}AsO^+$ 进行测量。实验结果见表 2。可见在两种模式下,两种溶液的浓度值无显著差异,但 $^{91}AsO^+$ 模式下的信号强度是碰撞模式的 2 倍。在溶液信号长期稳定性的测试过程中我们发现,提取液在 DRC 加氧模式下形成的 $^{91}AsO^+$ 不稳定,其 30 min 内强度信号值 RSD 为 9.3%,而 KED 碰撞模式较为稳定,见图 1。因此,在考虑灵敏度足够的情况下,为保证实验的稳定性,选择采用碰撞模式。同时对 KED 碰撞气的流速及碰撞速率进行探讨,最终发现在 Cell

表2 两种实验设计下 ICP-MS 的质谱干扰
Table 2 Mass spectrum interference of ICP-MS under two experimental designs

	KED 模式	DRC 模式
	测量值/(mg/kg)/CPS	测量值/(mg/kg)/CPS
GBW10018 消解液 ^a	0.100/6 000	0.102/12 000
GBW10018 提取液	0.096/6 122	0.099/13 111

注：^a GBW10018 总砷含量：(0.109±0.013) mg/kg

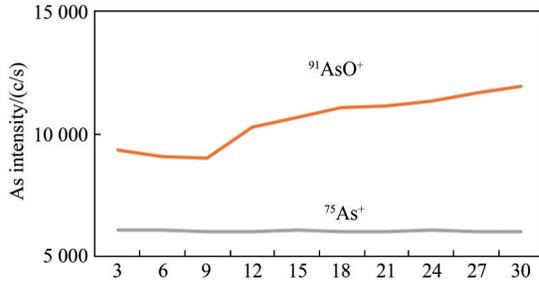


图1 GBW10018 提取液 ⁹¹AsO⁺ 和 ⁷⁵As⁺ 动态监测强度
Figure 1 Dynamic monitoring intensity of GBW10018 extract ⁹¹AsO⁺ and ⁷⁵As⁺

gas B=1.4 mL/min 获得稳定效果；此条件下消除多原子干扰和测定灵敏度都为最佳。

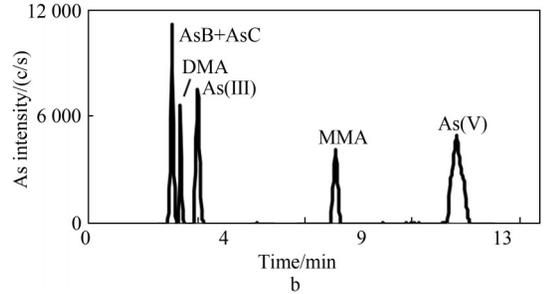
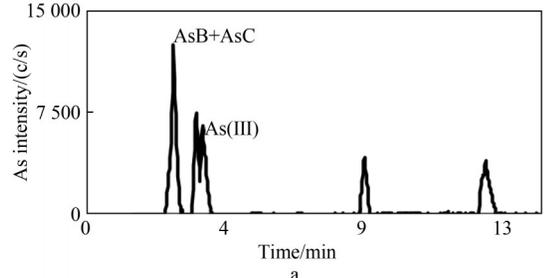
2.2 色谱条件的优化

本实验选用了 DionexIonPac AS19(4×250 mm)、DionexIonPac AS7(4 mm×250 mm) 阴离子交换色谱柱^[8]，从流动相种类、浓度、pH 值等方面考察最佳的色谱条件(考虑到阴离子色谱柱特性以及砷形态化合物常规分离,流动相种类设定为碳酸盐体系和磷酸氢盐体系),实验发现:

采用 DionexIonPac AS19 色谱柱,使用不同的流动相的种类,以及调整同一种类下流动相各浓度、pH 值(8.0~10.7)、流速(1.0~1.2 mL/min)、洗脱方式等条件,优化色谱条件。但发现 DionexIonPac AS19 色谱柱在磷酸氢盐流动相体系中 As(III) 与 DMA 无法完全分离,AsB 和 AsC 保留时间重叠(图 2a);碳酸盐体系下 As(III)、As(V)、DMA、MMA 能有效分离,但 AsB 和 AsC 保留时间重叠(图 2b);采用 DionexIonPac AS7 色谱柱,在碳酸盐体系下改变流动相的浓度、流速(1.0~1.2 mL/min)、洗脱方式等条件,可有效分离十种砷化合物。但在磷酸氢盐体系下,依然存在 AsB 和 AsC 不能分离,且 As(V) 灵敏度低(图 3a)的现象。最终确认使用流动相 A: 0.5 mmol/L 碳酸铵, B: 200 mmol/L 碳酸铵;梯度洗脱方式为实验色谱条件。该条件可在 32 min 内实现了十种砷形态的良好分离,并且峰形对称、尖锐、灵敏度高(图 3b)。

2.3 前处理条件的优化

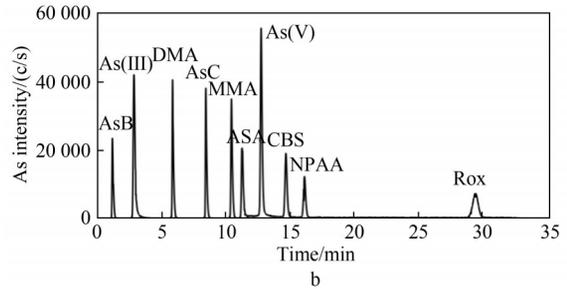
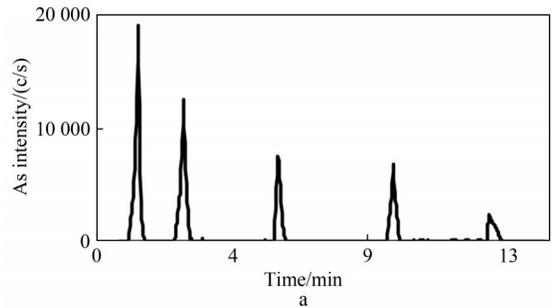
砷形态测定常用提取方法为水^[9]、甲醇-水^[10]、硝酸^[11-13]等提取液结合热浸提、超声提取、微波辅助



注:a: 磷酸氢盐流动相体系中(10 μg/L);
b: 碳酸盐流动相体系(10 μg/L)

图2 DionexIonPac AS19 测定 6 种砷形态混合标准溶液色谱图

Figure 2 Chromatograms of DionexIonPac AS19 mixed standard solution for determination of six arsenic forms



注:a: 磷酸氢盐流动相体系中(10 μg/L); b: 碳酸盐流动相体系中 10 种砷形态混合标准溶液色谱图(10 μg/L)

图3 DionexIonPac AS7 测定 6 种砷形态混合标准溶液色谱图

Figure 3 Chromatograms of DionexIonPac AS7 standard solution for determination of six arsenic forms

萃取等技术方法。不同的样品基质需要合适的提取方法才能保证较高的提取率。

本实验结合有关文献,对提取液以及提取方式进行了优化。实验采用纯水、10% 甲醇溶液、1% 硝酸溶液,10% 甲醇和 1% 硝酸混合溶液作为提取液,

通过热浸提、超声提取、微波辅助萃取三种提取技术,其中热浸提法参照 GB5009.11—2014^[14],超声提取采用 60 °C 超声提取 3 h,微波辅助萃取则在微波萃取仪中保持 90 °C 微波辅助萃取 1 h。考察各提取系统对 GBW10018 鸡肉有证标准物质的提取效率。从而确定最佳提取方法,见表 3。由数据可知,1% 硝酸溶液对无机砷有较好的提取率,10% 甲醇溶液能更好地提取砷有机形态,对于 10 种砷形态,10% 甲

醇和 1% 硝酸混合溶液具有最优综合提取率。采用混合溶液提取,热浸提加标回收率在 65.12%~95.71% 之间;60 °C 超声提取 3 h 加标回收率在 63.11%~90.78% 之间;90 °C 微波辅助萃取 1 h,回收率在 77.50%~95.26% 之间,且各形态测定值之和(0.106 mg/kg)与总砷标准值[(0.109±0.013) mg/kg]基本一致,该结果优于热浸提和超声提取。选用 90 °C 微波辅助萃取 1 h 为样品前处理技术。

表 3 各提取溶液在热浸提方式下砷形态提取率结果

Table 3 Results of the extraction rate of arsenic form from each extraction solution under the hot extraction method

砷形态化合物	纯水	10% 甲醇溶液	1% 硝酸溶液	10% 甲醇和 1% 硝酸溶液
As(III)	60.62	56.03	78.11	76.51
As(V)	40.13	34.22	82.63	83.53
AsB	50.73	58.10	87.26	82.47
AsC	38.07	59.06	84.42	81.12
DMA	67.66	67.98	89.48	94.74
MMA	60.53	58.99	93.20	95.71
ASA	23.20	65.63	54.10	69.95
NPAA	25.70	67.32	57.46	65.12
Rox	26.21	68.07	55.18	70.16
CBS	34.96	70.24	59.11	77.41

表 4 各提取溶液在超声提取方式下砷形态提取率结果

Table 4 Extraction rates of arsenic form in various extraction solutions under ultrasonic extraction mode

砷形态化合物	纯水	10% 甲醇溶液	1% 硝酸溶液	10% 甲醇和 1% 硝酸溶液
As(III)	51.35	61.18	70.13	76.22
As(V)	42.90	20.44	78.35	87.41
AsB	40.63	49.26	80.25	86.07
AsC	28.01	47.07	78.51	88.08
DMA	54.13	56.33	80.59	90.15
MMA	36.96	58.82	82.70	90.78
ASA	29.00	64.21	67.24	71.88
NPAA	40.42	69.25	61.02	63.11
Rox	33.13	48.15	52.14	69.94
CBS	37.86	70.28	55.67	79.03

表 5 各提取溶液在微波辅助萃取方式下砷形态提取率结果

Table 5 Results of the extraction rate of arsenic in microwave-assisted extraction

砷形态化合物	纯水	10% 甲醇溶液	1% 硝酸溶液	10% 甲醇和 1% 硝酸溶液
As(III)	57.90	68.55	87.07	88.15
As(V)	70.74	69.59	89.65	82.59
AsB	73.23	91.34	81.97	86.39
AsC	75.08	101.02	72.90	95.26
DMA	60.75	109.78	112.15	93.17
MMA	60.13	88.13	78.63	93.94
ASA	40.70	84.13	64.37	81.67
NPAA	37.04	71.86	59.98	88.84
Rox	28.97	40.72	47.04	77.50
CBS	44.42	44.12	62.07	79.69

2.4 方法线性范围和检出限

在 1~20 μg/L 浓度范围内分别配制 1、2、5、8、10、20 μg/L 含有 10 种砷形态化合物的混合标准溶液,以浓度和峰面积进行曲线拟合,线性回归结果见表 6。采用逐级稀释法,检出限(Limit of detection, LOD)的值根据公式 $LOD=3(S_x/Y)C_y$ 来计算, S_x 代表基线噪声, Y 代表被测物峰高, C_y 是被测物浓度,10 种砷形态仪器检出限在 0.024~

0.080 μg/L 之间。以取样量为 0.5 g,样液体积 5 mL,计算方法检出限在 0.24~0.80 μg/kg 之间。

2.5 方法重复性及加标回收率

为了考察方法的可靠性,本实验选用本底值较低的鸡肉、牛肉按照 1.2.2 方法进行加标回收实验,每份样品平行测定 6 次。结果见表 7、表 8。10 种砷形态化合物加标回收率在 83.77%~114.21% 之间,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)

表6 方法线性方程和检出限

砷形态	线性方程	相关系数 r	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
As(III)	$y=48\ 265x-15\ 602$	0.999 0	0.48
As(V)	$y=50\ 150x+47\ 686$	0.999 4	0.36
AsB	$y=20\ 005x-5\ 981.7$	0.999 3	0.37
AsC	$y=23\ 516x-1\ 729.4$	0.999 5	0.24
DMA	$y=28\ 206x-6\ 265.7$	0.999 6	0.45
MMA	$y=29\ 970x-3\ 693.3$	0.999 6	0.34
ASA	$y=14\ 866x-5\ 805.6$	0.999 0	0.72
NPAA	$y=18\ 367.7x+1\ 089.1$	0.999 6	0.44
Rox	$y=17\ 189x-2\ 455.4$	0.999 5	0.77
CBS	$y=17\ 833x+2\ 340.8$	0.999 6	0.80

表7 鸡肉中10种砷形态的加标回收率($n=6$)

	0.02 mg/kg		0.05 mg/kg		0.10 mg/kg	
	回收率/ 精密度/		回收率/ 精密度/		回收率/ 精密度/	
	%	%	%	%	%	%
As(III)	90.30	5.0	89.02	3.1	90.34	0.8
As(V)	97.06	3.6	93.95	2.0	83.77	2.0
AsB	109.73	3.8	92.93	5.7	94.84	3.3
AsC	114.21	3.9	103.53	3.3	98.57	2.1
DMA	104.10	4.3	100.26	1.6	103.84	1.6
MMA	89.62	4.5	92.73	3.6	96.28	2.1
ASA	89.77	4.2	91.38	3.0	96.20	1.8
NPAA	96.62	3.1	90.13	2.2	90.25	1.0
Rox	94.72	3.4	89.48	2.6	86.90	1.3
CBS	108.65	2.8	94.49	2.9	97.59	1.5

在1.0%~5.7%。实验结果表明方法测量结果稳定可靠。需说明的是,由于未采用有证砷形态标准物

表8 牛肉中10种砷形态的加标回收率($n=6$)

	0.02 mg/kg		0.05 mg/kg		0.10 mg/kg	
	回收率/ 精密度/		回收率/ 精密度/		回收率/ 精密度/	
	%	%	%	%	%	%
As(III)	95.12	4.1	91.75	4.4	90.75	1.2
As(V)	99.94	4.6	101.77	2.6	89.42	2.3
AsB	105.15	4.9	96.20	3.4	97.16	2.9
AsC	104.82	4.0	100.24	2.9	98.82	1.1
DMA	100.18	3.4	101.92	1.9	100.79	1.5
MMA	95.67	4.1	96.06	2.8	98.20	2.1
ASA	95.78	4.6	98.33	3.1	100.24	1.9
NPAA	95.65	4.1	94.16	2.8	92.22	1.4
Rox	100.74	3.8	96.46	2.2	88.91	1.0
CBS	109.98	2.4	94.60	2.5	97.16	1.9

质进行准确性评价,该方法在系统性的偏倚评价存在一定缺陷。

2.6 实际样品分析

为考察所建方法的适用性,对来自本地各大农贸市场、家禽店采集的鸡肉、鸡肝、牛肉等畜禽食品10批次进行砷形态含量的测定,并采用ICP-MS测定总砷,结果见表9。从畜禽肉样品中检出砷化合物主要为As(III)、DMA,ASA。总砷含量均低于国家畜禽肉类中砷的限量值(0.5 mg/kg),无机砷总量均小于0.05 mg/kg。各形态测定值之和与ICP-MS的总砷测定值基本一致,其中鸡肉2样品砷形态谱图见图4。

表9 实际样品测定结果(mg/kg)

样品	As(III)	As(V)	AsB	AsC	DMA	MMA	ASA	NPAA	Rox	CBS	无机砷 ^a	砷形态总量	总砷
鸡肉1	0.016	ND	ND	ND	0.012	ND	0.016	ND	ND	ND	0.016	0.044	0.048
鸡肉2	0.005	ND	ND	ND	0.004	ND	0.016	ND	ND	ND	0.005	0.025	0.030
鸡肉3	0.013	ND	ND	ND	0.043	ND	0.026	ND	ND	ND	0.013	0.082	0.088
鸡肉4	0.043	ND	ND	ND	0.020	ND	0.034	ND	ND	ND	0.043	0.097	0.104
鸡肝1	0.042	ND	ND	ND	0.022	ND	ND	ND	ND	ND	0.042	0.064	0.077
鸡肝2	0.036	ND	ND	ND	0.036	ND	ND	ND	ND	ND	0.036	0.072	0.075
鸡肝3	0.029	ND	ND	ND	0.030	ND	ND	ND	ND	ND	0.029	0.059	0.066
牛肉1	0.007	ND	ND	ND	0.019	ND	ND	ND	ND	ND	0.007	0.026	0.030
牛肉2	ND	ND	ND	ND	0.021	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.021	0.025
牛肉3	ND	ND	ND	ND	0.018	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.018	0.018

注:ND为未检出,表示低于检出限;*表示As(III)与As(V)之和

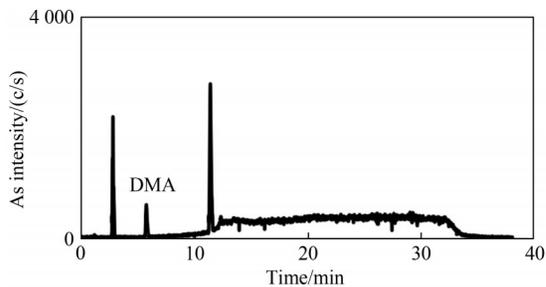


图4 HPLC-ICP-MS鸡肉2样品砷形态测定的图谱
Figure 4 Determination of arsenic speciation in Chicken samples by HPLC-ICP-MS

3 结论

本工作建立了以Dionex IonPac As7(4x250 mm)阴离子交换色谱柱作为分析柱,0.5 mmol/L碳酸铵-200 mmol/L碳酸铵梯度洗脱,畜禽食品中亚砷酸根[As(III)]、砷酸根[As(V)]、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)、氨基砷酸(ASA)、硝苯砷酸(NPAA)、洛克沙砷(Rox)和卡巴砷(CBS)十种砷形态进行提取、分离与检测的方法。优化了样本前处理,保证了样品前处理过程

中各砷形态的稳定。方法的检出限和精密度均能满足分析要求,对食品安全风险监测具有实际应用价值。

参考文献

[1] 黄娟,任玉琴,饶凤琴. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定饲料中7种砷形态化合物[J]. 中国饲料, 2018, (17): 81-85.
HUANG J, REN Y Q, RAO F Q. Derermination of seven arsenic species in feed by HPLC-ICP-MS [J]. China Feed, 2018, (17):81-85.

[2] 陈绍占,刘丽萍,杜振霞,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定畜禽肉制品中八种砷形态化合物[J]. 质谱学报, 2015, 36(1): 33-39.
CHEN S Z, LIU L P, DU Z X, et al. Determination of eight arsenic species compounds in livestock and poultry meat products by HPLC-ICP-MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(1): 33-39.

[3] 王培龙,田静,苏晓鸥. 高效液相色谱-电感耦合等离子质谱测定饲料中有机砷的研究[J]. 分析化学研究简报, 2008, 36(2):215-218.
WANG P L, TIAN J, SU X O. Determination of organic arsenic in feed by HPLC-ICP-MS [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(2): 215-218.

[4] 杨丽君,胡巧茹,郭伟,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用同时测定鸡肉与鸡肝中的7种砷形态[J]. 色谱, 2011, 29(5): 394-398.
YANG L J, HU Q R, GUO W, et al. Simultaneous determination of 7 arsenic species in chicken muscle and chicken liver with HPLC-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(5): 394-398.

[5] 中华人民共和国农业部. 食品动物中停止使用喹乙醇、氨苯砷酸、洛克沙肿[EB/OL]. (2018-01-12) [2021-04-22]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201801/t20180112_6134888.htm.
The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, Discontinue the use of quinolines, aminophenylarsone acid and roxarsone in food animals[EB/OL]. (2018-01-12) [2021-04-22]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/201801/t20180112_6134888.htm.

[6] 中华人民共和国商务部. 饲料中氨苯砷酸、4-羟基苯砷酸、洛克沙肿、硝苯砷酸的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法: SB/T 10921-2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
Ministry of Commerce of the People's Republic of China. Determination of aminophenylarsenic acid, 4-hydroxyphenylarsonic acid, roxarsone and nitrobenzarsonic acid in feeds by HPLC-ICP-

MS: SB/T 10921-2012 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.

[7] 王国玲,邵立君,聂宏骞,等. B族维生素片中维生素B₁₂电感耦合等离子体质谱法间接测定[J]. 中国公共卫生, 2018, 34(3): 462-464.
WANG G L, SHAO L J, NIE H Q, et al. Indirect detection of VB₁₂ in vitamin B complex tablets with ICP-MS[J]. Journal of Chinese Public Health, 2018, 34(3): 462-464.

[8] HOU H F, CUI W J, XU Q, et al. Arsenic species analysis at trace level by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2019, 2019: 3280840.

[9] SANTOS C M M, NUNES M A G, BARBOSAI S, et al. Evaluation of microwave and ultrasound extraction procedures for arsenic speciation in bivalve mollusks by liquid chromatographyinductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 86: 108-114.

[10] SON S H, LEE W B, KIM D, et al. An alternative analytical method for determining arsenic species in rice by using ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2019, 270: 353-358.

[11] 周春艳,何健,唐晓琴,等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定野生食用菌中6种砷形态[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(14):1980-1982,1986.
ZHOU C Y, HE J, TANG X Q, et al. Determination of six arsenic species in wild edible fungi by IC-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(14): 1980-1982, 1986.

[12] AVIGLIANO E, SCHLOTTHAUER J, BMD CARVALHO, et al. Internd 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.

[13] 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.

[14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 食品安全国家标准-食品中总砷及无机砷的测定: GB 5009.11-2014[S]. 北京, 中国标准出版社, 2015.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food and Drug Administration. Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food: GB 5009.11-2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.