

文章编号: 1674 - 5566(2014)05 - 0712 - 06

电喷雾质谱法测定海藻中无机砷含量

钱卓真^{1,2}, 汤水粉², 罗方方², 刘智禹², 吴成业²

(1. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005; 2. 福建省水产研究所, 福建 厦门 361013)

摘要: 建立了基于分子量测定海藻中无机砷含量的新方法——电喷雾质谱法。探讨了提取方法、溶液 pH、还原剂、整合剂、提取剂、质谱仪参数等实验条件对实验准确度、灵敏度的影响。在优化条件下, As(Ⅲ)的线性范围为 0 ~ 151.4 ng/mL, As(V)的线性范围为 0 ~ 175.0 ng/mL, 相关线性回归系数均在 0.99 以上, 方法检出限(S/N > 3) 0.024 mg/kg, 方法定量限(S/N > 10) 0.048 mg/kg。实验在不同浓度下加标回收率为 81.0% ~ 95.6%, 相对标准偏差为 2.52% ~ 7.54%。该方法简单, 灵敏度高, 重现性好, 避免了有机砷引起的假阳性现象, 适用于海藻中无机砷的测定, 可为海藻中无机砷监督检验提供有力技术支持。

研究亮点: 本研究通过整合剂的引入, 将无机砷[主要为 As(Ⅲ)和 As(V)]转化为有机砷, 实现了通过有机质谱测定无机砷的可能, 并利用有机质谱的准确分子量信息, 有效地排除了藻类中砷糖等有机砷的干扰, 为海藻中无机砷测定提供新的检测方法。

关键词: 电喷雾电离; 有机质谱; 无机砷; 海藻; 分子量

中图分类号: S 912

文献标志码: A

海藻含有丰富的蛋白质、氨基酸、脂肪、维生素、无机质等多种人体所需的营养物质和微量元素, 是深受消费者喜爱的健康食品。我国不仅是藻类的消费国, 更是藻类的生产国。以紫菜为例, 我国是紫菜三大生产国之一, 紫菜养殖主要分布在江苏、浙江、福建一带。但是近年来海藻常被检出重金属超标, 这不仅引起社会恐慌, 而且严重阻碍了海藻养殖行业的发展。其中以 2006 年紫菜、海带中无机砷超标事件影响最为严重。砷是毒性仅次于汞、镉的第三位典型的污染元素, 为重点监测对象。砷的毒性大小与其存在的形态密切相关, 无机砷毒性远大于有机砷^[1]。海藻由于自身的特点, 会从周围环境中吸收重金属, 部分重金属会转化为有机形态的重金属, 但部分仍以无机形态存在于海藻中, 并不断在海藻中累积^[2-3]。而藻类中的砷主要以无毒的有机砷形态存在, 一般藻类中以砷糖为主。因此, 监测藻类中的砷, 应以有毒的无机砷为主。

目前用于藻类中无机砷的测定方法有银盐

法^[4]、高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法(HPLC-HG-AFS)^[5-7]、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)^[8-12]、原子吸收法(AAS)^[13-14]等。银盐法和原子吸收法易将藻类中的砷糖当做无机砷测定, 造成无机砷超标的假阳性现象。而 HPLC-HG-AFS 和 HPLC-ICP-MS 均需依赖于色谱系统对不同形态砷的有效分离; 如果两个组分在相同保留时间出峰, 则无法提供单个组分的信息, 例如, As(Ⅲ)的液相色谱峰常与无毒的砷甜菜碱(AsB)的液相色谱峰重叠。其次, HPLC-ICP-MS 的方法中 ⁷⁵As 常受到同量异位素 FeOH 和 ArCl 的干扰。因此, 现有的检测方法均是通过测定砷元素含量来测定无机砷的含量, 无法通过分子量的准确信息来区分不同形态的砷, 在方法学上较少有突破性的研究。本研究通过整合剂的引入, 将无机砷[主要为 As(Ⅲ)和 As(V)]转化为有机砷, 首次建立了基于分子量测定海藻中无机砷含量的电喷雾质谱法(ESI-MS), 有效地排除了藻类中砷糖等有机砷的

收稿日期: 2014-04-15 修回日期: 2014-06-12

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2010J01020); 厦门市科技局项目(3502z2011201); 福建省海洋与渔业厅项目(KJXH-2010-007); 石狮市重点项目(2010SN04)

作者简介: 钱卓真(1981—), 女, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向为食品安全及海洋环境监测。E-mail: qianzhuozhen@126.com

干扰。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与样品

主要仪器:TSQ Quantum Access 串联四级杆质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),配电喷雾离子源;AB204-E 型电子分析天平、PL203 型电子分析天平(Mettler Toledo 公司);离心机(北京时代北利离心机有限公司);MS3 型旋涡混合器(德国 IKA 公司)。

主要试剂:124.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 亚砷酸根(AsO_3^{3-})标准储备液、32.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 砷酸根(AsO_4^{3-})标准储备液(中国计量科学研究院);甲基异丁基甲酮($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$,简写 MIBK)、甲醇为色谱纯;吡咯烷二硫代甲酸铵($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$,简写 APDC)、二乙基二硫代氨基甲酸铵($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$,简写 ADDC),(原子吸收光谱纯,美国 Sigma 公司);精密 pH 试纸;氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)溶液、异戊醇、环己醇、焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)均为分析纯;水为 Milli-Q 制备的超纯水。

样品:紫菜(*Porphyra haitanensis*)、海带(*Laminaria japonica*)采自漳州龙海,麒麟菜(*Eucheuma muricatum*)采自泉州石狮。

1.2 标准溶液配制

用水配制 100 ng/mL As(III)(以亚砷酸根标准溶液计算,浓度约为 162 ng/mL)标准液及 100 ng/mL As(V)(以砷酸根标准溶液计算,浓度约为 186 ng/mL)标准液。用水配制 1.2 mol/L HCl 溶液及 1.0 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L NaOH 溶液。用水依次配制 0.1 mol/L APDC 溶液、0.1 mol/L ADDC 溶液。用新煮沸放冷的水依次配制 0.03 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液、0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液、0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液。

1.3 样品前处理

准确称取干制海藻样品 0.5 g 于 50 mL 具塞刻度试管中,加 5 mL 1.2 mol/L 的 HCl 溶液,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中恒温振荡 1 h,取出冷却,再加入 5 mL 水,继续恒温振荡 1 h,再加水定容至 12 mL。取 1.0 mL 提取液于 1.5 mL 离心管中,10 000 r/min 离心 1 min,移取上清液于 1.5 mL 试管中。

1.3.1 As(III)的测定

移取 20 μL 上清液于塑料离心管中,用水稀

释至 100 μL ,加入 25 μL 的 0.03 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液和 15 μL 0.1 mol/L APDC 溶液,涡旋 10 s,静置 30 s 后,加入 200 μL MIBK 溶液,涡旋 30 s,5 000 r/min 离心 2 min,取 MIBK 层测定。As(III)的含量按式(1)计算。

$$X = \frac{C \times V}{m \times 1000} \times F \quad (1)$$

式中: X 为试样中 As(III)含量(mg/kg); C 为标准工作溶液测得的 As(III)的浓度(ng/mL); V 为试样溶液定容体积(mL); F 为稀释因子; m 为试样的质量(g)。

1.3.2 As(V)的测定

移取 20 μL 上清液于塑料离心管中,用水稀释至 100 μL ,加入 25 μL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,室温下反应 1~5 min,先用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 接近 5,然后依次用 0.1 mol/L、0.01 mol/L NaOH 溶液微调 pH 至 5,接着加入 15 μL 0.1 mol/L APDC 溶液,涡旋 10 s,静置 30 s 后,加入 200 μL MIBK 溶液,涡旋 30 s,5 000 r/min 离心 2 min,取 MIBK 层测定。As(V)的含量按式(2)计算。

$$X = \frac{(C - C_i) \times V}{m \times 1000} \times F \quad (2)$$

式中: X 为试样中 As(V)含量(mg/kg); C 为标准工作溶液测得的 As(V)的浓度(ng/mL); C_i 为通过式(1)标准工作溶液测得的 As(III)的浓度(ng/mL); V 为试样溶液定容体积(mL); F 为稀释倍数; m 为试样的质量(g)。

1.4 质谱条件

电喷雾离子源,正离子模式;喷雾电压为 4500 V;鞘气压力为 2.33×10^5 Pa,辅气压力为 0 Pa;离子传输毛细管温度 350 $^{\circ}\text{C}$;全扫模式, m/z 为 350~390, m/z 为 365~375, $Q1$ 半峰宽为 0.7 Da;流动相为甲醇。

2 结果与讨论

2.1 提取方法的优化

实验比较 0.6、1.0、1.2、1.8、2.4 mol/L 的 HCl 溶液对砷的提取效率的影响,随着浓度的增加,海藻中砷的回收率逐渐增大,当浓度为 1.2 mol/L 时,海藻中砷提取率均大于 90.0%,所以采用 1.2 mol/L 的 HCl 溶液就可以达到较理想的提取效果。同时实验比较了不同提取时间、提取温度通过 1.2 mol/L 的 HCl 溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下

震荡提取海带样品 1~20 h 及 70 °C 水浴下震荡提取海带样品 0.5~3 h, 对砷的提取效率的影响。实验结果发现:60 °C 下水浴振摇 18 h 和 70 °C 下水浴振摇 2 h, 二者回收率相当, 均为 90% 左右。考虑到检测的时效性及样品之间的差异, 最终确定采用 70 °C 水浴下震荡 2 h 来提取样品中的砷。

2.2 As(III) 的测定

As(III) 与螯合剂 APDC 的反应, 需要合适的 pH 和还原剂。由于 As(III) 和 As(V) 都是无机砷, 性质较为接近, 因此在 As(III) 的测定中, 应排除 As(V) 的干扰。

2.2.1 pH

根据文献[15-16]报道, pH 是重金属与螯合剂反应的关键; 且 pH 在 1.0~6.8 范围内, As(III) 会与 APDC 反应。实验取 100 ng/mL 的 As(III) 与 As(V) 的混合溶液, 分别比较不同浓度的 HCl 溶液, 即 pH 为 1、2、3、4、5、6, As(III)、As(V) 与 APDC 反应的情况。结果表明, 以反应生成的 As(PDC)₂⁺ 的峰面积判断, pH 在 3.0~6.0 范围内, As(III) 会与 APDC 反应, As(V) 不会与 APDC 反应。

2.2.2 还原剂

实验选用温和的还原剂 Na₂S₂O₅, 且该还原剂在 0.001~0.02 mol/L 浓度范围内 pH 为 4.5~5.0。在此还原剂条件下, APDC 只会和 As(III)

反应, 不会和 As(V) 反应, 从而防止 As(V) 干扰。实验比较了 0.001、0.0025、0.005、0.009 mol/L Na₂S₂O₅ 溶液(即加入 5、10、25、50 μL 的 0.03 mol/L Na₂S₂O₅ 溶液)与 100 ng/mL As(III) 反应后生成的 As(PDC)₂⁺ 的峰面积大小, 当浓度达到 0.005 mol/L 时, As(PDC)₂⁺ 的峰面积最大。

2.3 As(V) 的测定

同样 As(V) 与螯合剂 APDC 的反应, 也需要合适的 pH 和还原剂。在上述 As(III) 的反应条件下, As(V) 不会与 APDC 反应。而 As(V) 的测定必须借助还原反应进行, 即 As(V) 通过合适的还原剂还原成 As(III), 生成的 As(III) 再与 APDC 反应生成 As(PDC)₂⁺。

根据文献[16-17]报道, As(V) 必须在酸性条件下才能被还原成 As(III)。实验比较了在室温条件下, 不同浓度的 HCl 溶液和还原剂对 As(V) 的转化率, 见表 1。实验结果表明: 在 0.1 mol/L HCl 溶液中, 0.02 mol/L Na₂S₂O₃ 溶液(即加入 25 μL 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 溶液)的还原能力最强, As(V) 100% 转化为 As(III); Na₂S₂O₄ 溶液还原能力次之; Na₂S₂O₅ 没有足够的还原能力。当 As(V) 全部转化为 As(III), 再通过 NaOH 溶液将溶液 pH 调节至 5。此 pH 的调节为实验的关键点, 若 pH 未调节至 5.0, 则转化得到的 As(III) 不会充分与 APDC 反应。

表 1 As(V) 的转化率
Tab. 1 Conversion rate of As(V)

还原剂	As(V) 的转化率				%
	0.1 mol/L HCl 溶液	0.01 mol/L HCl 溶液	0.001 mol/L HCl 溶液	0.000 1 mol/L HCl 溶液	
0.02 mol/L Na ₂ S ₂ O ₃	100	48.2	0	0	
0.02 mol/L Na ₂ S ₂ O ₄	80.6	13.1	0	0	
0.02 mol/L Na ₂ S ₂ O ₅	0	0	0	0	

2.4 螯合剂的选择

实验比较了 ADDC 和 APDC 螯合剂对 As(III) 的螯合效果, 结果表明 ADDC 和 APDC 均可以与 As(III) 发生螯合反应, 分别生成 As(DDC)₂⁺ 和 As(PDC)₂⁺, 但反应所得的 As(DDC)₂⁺ 的浓度低于 As(PDC)₂⁺, 仅为 As(PDC)₂⁺ 浓度的 10%~20%。因此, 实验选用 APDC 为螯合剂。藻类体内固有的有机砷多为砷糖、砷甜菜碱、砷胆碱和砷脂, 与实验通过螯合剂

螯合生成的有机砷 As(PDC)₂⁺ 完全不同。其质荷比、同位素离子峰度比均不同, 因此在测定 As(PDC)₂⁺ 时, 不存在藻类体内固有有机砷的干扰。

2.5 As(PDC)₂⁺ 提取剂的选择

反应生成的 As(PDC)₂⁺ 溶液中含有其他杂质, 不仅会对 As(PDC)₂⁺ 的质谱峰产生干扰, 且溶液中的无机盐类会对质谱仪造成损害, 因此实验采用液-液萃取法。利用化合物在两种互不相

溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配系数的不同,使化合物从一种溶剂内转移到另一种溶剂中,并排除杂质干扰。实验比较了几种不会溶解无机盐并与 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 溶液互不相溶的有机溶剂:甲基异丁基甲酮、异戊醇、环己醇对 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 的提取效率。结果表明甲基异丁基甲酮的提取效率最高,且提取剂中杂质含量较少。

2.6 质谱条件优化

反应生成的 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 的 m/z 是 367,在喷雾质谱仪上易受到其他质谱杂质峰的干扰,如 m/z 为 362、364、374。通过对喷雾电压、毛细管温度、流动相、气体流量的优化,逐步增大 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 的响应值。当喷雾电压值为 4500 v、毛细管温度为 350 °C、鞘气压力为 2.33×10^5 Pa, $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 在质谱仪上响应值最大。从全扫描模式 m/z 为 350 ~ 390 的定量限图谱(图 1)可以看出, $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 质谱峰 367 响应值高于其他干扰峰 362、364、374。

2.7 标准曲线、线性范围、检出限和定量限

用水将 $\text{As}(\text{III})$ 标准液稀释至所需浓度,以 0、20.0、37.85、75.70、151.40 ng/mL 浓度与其质

谱峰面积进行线性回归,呈良好线性关系;用水将 $\text{As}(\text{V})$ 标准液稀释至所需浓度,以 0、20.00、43.75、87.50、175.00 ng/mL 浓度与其质谱峰面积进行线性回归,呈良好线性关系,见表 2。以 3 倍信噪比(S/N)计算,检出限为 0.024 mg/kg;以 10 倍信噪比(S/N)计算,定量限为 0.048 mg/kg。

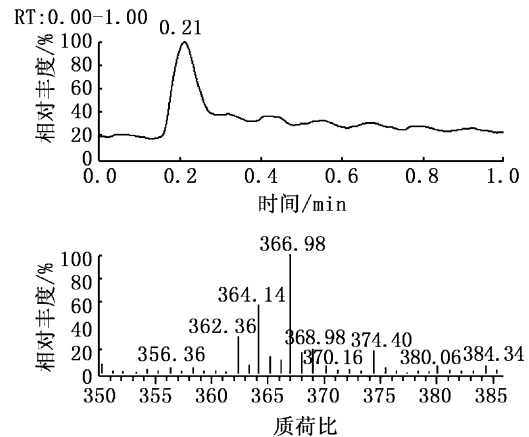


图 1 定量限图谱(0.048 mg/kg)

Fig. 1 Chromatogram of limit of quantitation (0.048 mg/kg)

表 2 As 标准溶液测得回归方程及相关系数

Tab. 2 Regression analysis and correlation coefficient

砷形态	线性范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数(R^2)
As(III)	0 ~ 151.4	$y = 3\ 746\ 373.96x + 6\ 473\ 287.99$	0.995 9
As(V)	0 ~ 175.0	$y = 3\ 078\ 291.30x - 22\ 738\ 268.83$	0.994 8

2.8 定性及定量分析

虽然 As 不存在同位素,但是 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 含有的 H、C、O、N、S 元素存在同位素,因此 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 存在同位素分布的情况。通过 TSQ Quantum Access 质谱仪自带的同位素分布软件计算得出 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 理论同位素分布为: m/z 为 367、368、369、370、371,相应的离子峰度比为 100.0 : 15.2 : 18.8 : 2.6 : 1.4。通过标准品图谱(图 2)、空白样品图谱(图 3)、实际样品加标图谱(图 4)的 m/z 数值及相应离子峰度比的比较,对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 进行定性判断。图 2 标准品 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 的相应离子峰度比为 100 : 16.61 : 21.45 : 3.88 : 2.16,图 4 实际样品中 $\text{As}(\text{PDC})_2^+$ 的相应离子峰度比为 100 : 15.08 : 20.05 : 4.22 : 1.89。为了防止其他离子峰对定量分析的影响,在进行定量分析时, m/z 范围选定 365 - 375。

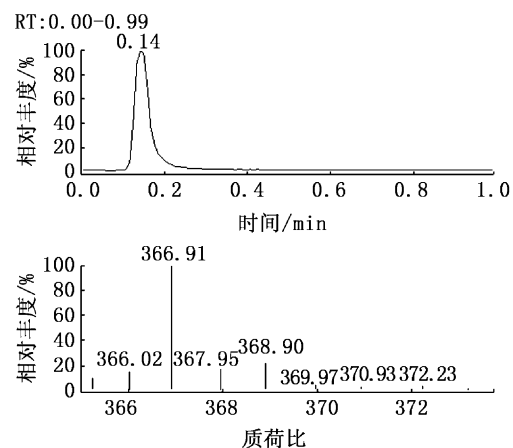


图 2 标准品图谱(75.7 ng/mL)

Fig. 2 Chromatogram of standard solution (75.7 ng/mL)

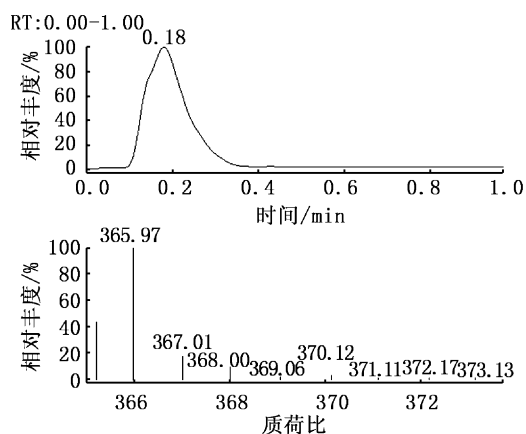


图3 空白样品图谱

Fig. 3 Chromatogram of blank sample

2.9 方法准确度及精密度

以海藻为研究对象,进行 As(Ⅲ)、As(Ⅴ)标准添加实验,研究在 3 个不同加标水平下测定结果的准确度及精密度。每个浓度水平做 6 个平行实验,实验结果见表 3。从实验结果可以看出,

样品加标量在 0.048 ~ 0.200 mg/kg 时 3 种样品的平均回收率都在 80% 以上,精密度(RSD)在 8% 以下,该方法可以满足无机砷检测的要求。

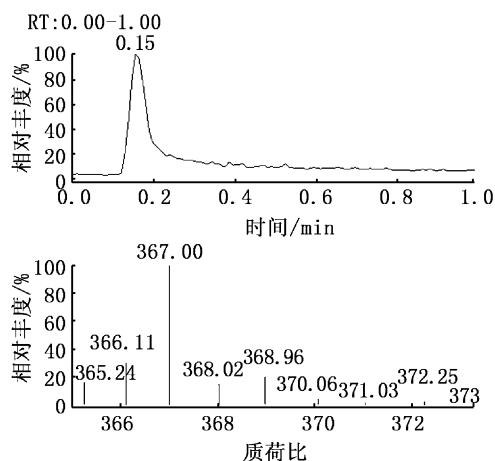


图4 实际样品加标图谱(0.180 mg/kg)

Fig. 4 Chromatogram of spiked sample(0.180 mg/kg)

表3 加标回收率与相对标准偏差(n=6)

Tab. 3 Spiked recoveries and RSDs

化合物	加标水平 (mg/kg)	紫菜		海带		麒麟菜	
		回收率 /%	相对标准偏差 /%	回收率 /%	相对标准偏差 /%	回收率 /%	相对标准偏差 /%
As(Ⅲ)	0.048	82.1	5.91	84.2	4.14	81.0	7.54
	0.090	89.9	5.50	92.8	3.57	89.6	6.80
	0.180	95.6	2.52	92.6	4.45	91.4	4.28
As(Ⅴ)	0.048	86.4	5.65	85.5	6.78	87.5	4.88
	0.100	88.5	7.06	92.6	3.87	91.0	3.92
	0.200	89.3	3.76	91.9	2.66	91.2	3.44

3 结论

本研究首次建立了电喷雾质谱法(ESI-MS)测定海藻中无机砷含量的方法。研究表明,该方法具有操作简单、快速、灵敏度高等特点,并可从质谱图上得到准确的分子信息,克服了砷快速检测分析方法的特异性和灵敏度之间的矛盾。首次通过有机质谱有效区分无机砷和有机砷,排除了有机砷的干扰,杜绝了由于有机砷引起的假阳性现象,为海藻中无机砷快速监督检验提供有力技术支撑。另外,通过引入有效的螯合剂,可将该法推广至其他重金属的检测,为重金属形态与毒性相关性研究提供研究方法。

参考文献:

- [1] 钱卓真,罗方方,朱世超,等. 水产品中砷的检测方法研究进展[J]. 广州化工,2012,40(2):14-16.
- [2] 吴成业,王奇欣,刘智禹,等. 海藻中无机砷超标问题研究[J]. 水产学报,2008,32(4):644-650.
- [3] 吴成业,曹爱英,陈财珍,等. 海藻中无机砷两种检测方法适用性的探讨[J]. 大连水产学院学报,2009,24(2):146-150.
- [4] GB/T 5009.11-2003. 食品中总砷及无机砷的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
- [5] 于兆水,陈海杰,张勤. 氢化物发生-原子荧光光谱法对环境水样中砷(Ⅲ)与砷(Ⅴ)的直接测定[J]. 分析测试学报,2009,28(2):216-219.
- [6] 尚德荣,宁劲松,赵艳芳,等. 高效液相色谱氢化物发生原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术检测海藻食品中无机砷[J]. 水产学报,2010,34(1):132-138.
- [7] 叶艳青,马金晶,杨新周,等. 原子荧光光谱法测定藻药

- 蓬莱葛中的痕量砷和汞[J]. 药物分析杂志,2012,32(3): 443-446.
- [8] 魏振宏,陈虹,孙丰全. ICP-MS 测定无公害畜禽饮用水中铅、汞、砷和镉[J]. 光谱实验室,2010,27(4):1403-1405.
- [9] 高杨,曹焯,余晶晶,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定干海产品中砷化学形态[J]. 分析化学,2009,37(12):1738-1742
- [10] 李卫华,刘玉海. 阴/阳离子交换色谱-电感耦合等离子体质谱法分析鱼和贝类海产品砷的形态[J]. 分析化学,2011,39(10):1577-1581
- [11] 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.
- [12] PEIURSDOTTIR A H, GUNNLAUGSDOTTIR H, JORUNSDOTTIR H, et al. HPLC-HG-ICP-MS: a sensitive and selective method for inorganic arsenic in seafood[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012,404(8):2185-2191.
- [13] 胡曙光,梁春穗,王小军,等. 石墨炉原子吸收光谱法测定海藻制品中的砷[J]. 光谱实验室,2012,29(3):1789-1795.
- [14] 廖惠云,张映,熊晓敏,等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定水基胶中的铅和砷[J]. 烟草科技,2011(12):34-37.
- [15] 方克鸣,陈建荣,吴兰菊. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定水样中痕量铝[J]. 分析实验室,2008,27(4):63-65.
- [16] SUBRAMANIAN K S, MERANGER J C. Determination of arsenic(III), arsenic(V), antimony(III), antimony(V), selenium(IV) and selenium(VI) by extraction with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate—methyl isobutyl ketone and electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1981,124(1):131-142.
- [17] OLIVEIRA V, SARMIENTO A M, GOMEZ-ARIZA J L, et al. New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples[J]. Talanta, 2006,69(5):1182-1189.

Detection of inorganic arsenic in algae by electrospray ionization mass spectrometry

QIAN Zhuo-zhen^{1,2}, TANG Shui-fen², LUO Fang-fang², LIU Zhi-yu², WU Cheng-ye²

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, Fujian, China)

Abstract: A new method based on molecular mass for rapid determination of inorganic arsenic in algae by electrospray ionization mass spectrometry was developed. Several conditions affecting accuracy and sensitivity such as extraction method, pH of solvent, reductant, chelating agent, extractant and instrument parameters were studied. Under the optimum conditions, the calibration curve of As(III) was linear in the range of 0-151.4 ng/mL, the calibration curve of As(V) was linear in the range of 0-175.0 ng/mL, and the correlation coefficients were all above 0.99. The limit of detection ($S/N > 3$) was 0.024 mg/kg and the limit of quantitation ($S/N > 10$) was 0.048 mg/kg. The recoveries at different spiked concentration levels ranged from 81.0% to 95.6% with relative standard deviations(2.52% - 7.54%). This method is simple, of high sensitivity and good reproducibility, without interference of organic arsenic. It can be applied to analyze inorganic arsenic in algae and can provide technological support for food safety management.

Key words: electrospray ionization; organic mass spectrometry; inorganic arsenic; algae; molecular mass