

超声酶水解提取/高效液相色谱-原子荧光光谱联用法测定动物源性中药中的砷形态

裘一婧¹, 贾彦博¹, 方玲^{2,3*}, 胡程¹, 曾金林¹ (1.杭州市食品药品检验研究院, 杭州 310022; 2.浙江康恩贝制药股份有限公司, 杭州 310022; 3.浙江省中药制药技术重点实验室, 杭州 310052)

摘要:目的 采用液相色谱-原子荧光光谱(HPLC-AFS)联用技术对动物源性中药中一甲基砷酸(monomethylarsine, MMA)、二甲基砷酸(dimethylarsine, DMA)、三价砷[As(III)]、五价砷[As(V)]的形态进行研究。方法 样品中加入 pH 2.5 的胃蛋白酶液, 于 55 °C 超声 20 min, 6 000 r·min⁻¹ 离心 3 min, 取其上清液, 过滤进样。采用 Hamilton PPRP-X100 阴离子交换色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)分离, 1 mmol·L⁻¹ 磷酸二氢铵溶液(pH 8.5), 20 mmol·L⁻¹ 磷酸二氢铵溶液(pH 7.0)体系组成的流动相按一定比例进行梯度洗脱, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 进样量为 100 μL。结果 4 种砷形态在 13 min 内完成分离。MMA、DMA、As(III)、As(V)的检出限分别为 0.01, 0.01, 0.01 和 0.02 mg·kg⁻¹, 样品中加标量为 0.03~0.1 mg·kg⁻¹ 时, 4 种砷化合物的回收率为 93.4%~105.4%, 精密度 RSD 为 0.8%~4.4%。结论 本研究建立的超声酶水解提取/HPLC-AFS 测定动物源性中药中砷形态的分析方法样品提取简便, 提取率高, 测定方法精密度好, 准确度高。

关键词: 砷形态; 高效液相色谱-原子荧光联用; 动物源性中药

中图分类号: R917.101 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2019)23-2943-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2019.23.012

引用本文: 裘一婧, 贾彦博, 方玲, 等. 超声酶水解提取/高效液相色谱-原子荧光光谱联用法测定动物源性中药中的砷形态[J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(23): 2943-2948.

Determination of Arsenic Speciation by HPLC Combined with Atomic Fluorescence Spectrometry (HPLC-AFS) Using Ultrasound and Enzymatic Hydrolysis in Animal Derived Traditional Chinese Medicines

QIU Yijing¹, JIA Yanbo¹, FANG Ling^{2,3*}, HU Cheng¹, ZENG Jinlin¹ (1. Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310022, China; 2. Zhejiang CONBA Pharmaceutical Co., Ltd., Hangzhou 310022, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of TCM Pharmaceutical Technology, Hangzhou 310052, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To develop a method to determine four arsenic(As) speciation including arsenite[As(III)], arsenate[As(V)], monomethylarsine(MMA), dimethylarsine(DMA) by HPLC-AFS using ultrasound and enzymatic hydrolysis in animal derived traditional Chinese medicines. **METHODS** Add pepsin to the samples after ultrasound and enzymatic hydrolysis (pH 2.5) with 55 °C for 20 min, centrifuged at 6 000 r·min⁻¹ for 3 min. Took the supernatant, filter the sample. The sample was separated on an Hamilton PPRP-X100 anion exchange column(150 mm×4.6 mm, 5 μm) with the mobile phase of 1 mmol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄(pH 8.5) and 20 mmol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄(pH 7.0) by the gradient elution. The flow rate was 1.0 mL·min⁻¹ and the injection volume was 100 μL. **RESULTS** The separation was achieved within 13 min for four arsenic speciations. The detect limits were 0.01, 0.01, 0.01 and 0.02 mg·kg⁻¹ for MMA, DMA, As(III) and As(V) respectively. The recoveries of four arsenic speciations ranged from 93.4% to 105.4%, the RSDs of precision were among 0.8% to 4.4% with the spiked amounts of 0.03~0.1 mg·kg⁻¹ in the samples. **CONCLUSION** The developed HPLC-AFS method using ultrasound and enzymatic hydrolysis for determination of As speciation has the advantages of simplicity, high extraction rate, good precision and high accuracy.

KEYWORDS: arsenic speciation; HPLC-AFS; animal derived traditional Chinese medicines

传统动物源性中药有着显著的生物活性, 可用于改善和调节人体的生理功能, 在国内外受到广泛关注, 但重金属元素超标问题使之应用受到限制^[1]。砷(As)是自然界广泛存在的一种重金属, 其有益性与毒性并存, 有研究^[2]表明, 在特定的浓

度范围内, As₂O₃ 可以抑制肿瘤细胞的生长, 低剂量的 As 也会有健康效应; 无机 As 的毒性大于有机 As, 亚砷酸盐化合物的可溶性、迁移性和毒性更高, 三价砷[As(III)]的毒性是五价砷[As(V)]的 6 倍, 是一甲基砷(monomethylarsine, MMA)的 70

作者简介: 裘一婧, 女, 主管药师 Tel: (0571)85460802
(0571)87774842 E-mail: fangl@conbagroup.com

E-mail: honeyqyj@163.com

*通信作者: 方玲, 女, 博士, 教授 Tel:

倍^[3]；而有机态的 As 中，MMA 的毒性要强于其他的有机态 As，砷甜菜碱(AsB)、砷胆碱(AsC)等则基本无毒，以 As 化合物的半数致死量 LD_{50} 计，其毒性由大到小依次为 As(III)>As(V)>MMA>二甲基砷酸(dimethyarsine, DMA)>AsC>AsB^[4]。目前，动物药中 As 含量测定方法主要围绕残留总量开展研究，As 形态分析研究较少。中国药典 2015 年版收录了水蛭、蜂胶、牡蛎、蛤壳、珍珠、昆布、海藻、海螵蛸等动物药的重金属与有害元素限量标准^[5]。虽有风险评估工作，但基本是参考当前的国家或国际标准关于总残留量限量的初步分析^[6]。

目前，对于元素形态的分析方法，常用技术包括高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)^[7-9]、离子色谱-氢化物发生原子荧光光谱^[10-11]、毛细管电泳-电感耦合等离子体质谱法(CE-ICP-MS)^[12]、固相萃取-氢化物发生-原子荧光光谱(SPE-HG-AFS)^[13]、固相萃取-电感耦合等离子体质谱(SPE-ICP-MS)^[14-15]等。

HPLC-ICP-MS 更因其可测元素形态多、灵敏度高、动力学线性范围宽等优点，近年发展迅速，成为元素形态分析的最便捷的选择之一。但在实际应用中，其仪器价格昂贵、样本提纯要求高、运行及维修费用高等不足制约了其推广应用。

高效液相色谱-氢化物发生原子荧光光谱仪(HPLC-AFS)，具有仪器价格较低、运行成本低、灵敏度与 HPLC-ICP-MS 相当、基体干扰小、线性范围宽、性能稳定、结果可靠等性能优点^[16-17]。且氢化物发生原子荧光光谱仪器是我国具有自主知识产权的分析仪器，更值得广泛使用。

由于动物中药材中蛋白含量比较高，基质复杂，对样品的纯化造成一定的困难，合理稳定的前处理方法开发更为重要。本研究比较了经典的国标规定热浸法和广泛应用于食品检测的超声酶水解提取法对 As 价态的影响。建立了超声辅助胃蛋白酶水解的前处理方法，同时采用原子荧光光谱为检测器，与 HPLC 联用技术，快速测定高风险动物药样品中 MMA、DMA、As(III)、As(V)的含量。

1 仪器与试剂

SA-10 型原子荧光形态分析仪(北京吉天仪器有限公司)；YAMATO 8510J-DTH 型超声波清洗仪；Hamilton PRP-X100 阴离子交换柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)(瑞士 Hamilton 公司)；Milli-Q 纯水

一超纯水系统(美国 Millipore 仪器公司)；XS102 电子天平(梅特勒)。

As 溶液标准物质(GBW08667)、砷酸根溶液标准物质(GBW08667)、亚砷酸根溶液标准物质 As(III)(GBW08666)、MMA 溶液标准物质(GBW08668)、DMA 溶液标准物质(GBW08669)均购自国家标准物质研究中心；磷酸二氢铵(优级纯)、盐酸(优级纯)、硝酸(色谱纯)、胃蛋白酶均购自 Sigma 公司。

地龙、土鳖虫、水蛭、九香虫、乌梢蛇、蕲蛇、海龙、海螵蛸样品购自上海、广西、广东、浙江。冻干人尿中 As 形态成分标准物质(GBW09115)购自国家标准物质中心。

2 方法

2.1 标准溶液的配制

分别精密称取 MMA、DMA、As(III)、As(V)标准溶液(水溶液)适量，加超纯水配制成 As 形态质量浓度均为 1 μg·mL⁻¹的标准溶液母液。4℃避光保存于冰箱。

2.2 样品前处理

样品经高速粉碎机粉碎成粉末，过五号筛。样品的来源信息见表 1。

表 1 样品的来源信息

Tab. 1 Sources Information of the samples

序号	样品名称	采集地
1	地龙 1	广西容县
2	地龙 2	福建宁化
3	地龙 3	广东南海
4	地龙 4	广西梧州
5	地龙 5	安徽蚌埠
6	地龙 6	广东茂名
7	土鳖虫 1	浙江
8	土鳖虫 2	江苏
9	土鳖虫 3	广州
10	水蛭 1	山东微山
11	水蛭 2	浙江台州
12	水蛭 3	河北石家庄
13	九香虫 1	河南
14	九香虫 2	浙江
15	九香虫 3	安徽
16	乌梢蛇 1	江苏
17	乌梢蛇 2	浙江
18	乌梢蛇 3	广西
19	蕲蛇 1	浙江
20	蕲蛇 2	安徽
21	蕲蛇 3	上海
22	海龙 1	广东阳江
23	海龙 2	辽宁大连
24	海龙 3	辽宁庄河
25	海螵蛸 1	山东
26	海螵蛸 2	浙江
27	海螵蛸 3	广东

热浸提法: 取样品粉末约 0.5 g 于 15 mL 塑料离心管中, 加入 10 mL 0.15 mol·L⁻¹ 硝酸溶液, 放置过夜。于 90 °C 恒温箱中热浸提 2.5 h, 每 0.5 h 振摇 1 min, 提取完毕, 取出冷却至室温。8 000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 取 5 mL 上清液置于离心管中, 加入 5 mL 正己烷, 振摇 1 min, 8 000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 弃去上层正己烷。按此过程重复 1 次。吸取下层清液, 经 0.45 μm 有机滤膜过滤及 C₁₈ 小柱净化后进行分析。同时做试剂空白。

超声酶水解提取法: 称取 0.5 g 样品于试管中, 加入 100 mg 胃蛋白酶, 再加入 7.5 mL 超纯水, 用 0.1 mmol·L⁻¹ HCl 调节 pH 至 4.0, 在 35 °C 的条件下水浴振摇 10 min, 然后于 55 °C 超声仪中水浴超声 20 min, 在 6 000 r·min⁻¹ 的条件下离心 5 min, 取其上清液, 用超纯水稀释至 10 mL 备用。测定前经 0.45 μm 的水相膜过滤。同时做试剂空白。

2.3 总 As 前处理

称取样品 0.25 g 于微波消解罐中, 加入 5 mL HNO₃, 加盖静置过夜。加入 2 mL H₂O₂, 按微波消解程序: 初始温度 80 °C, 保持 15 min; 以 20 °C·min⁻¹ 升至 180 °C, 保持 15 min, 功率 1 600 W。反应结束后冷却至室温, 于配套电热赶酸板上 170 °C 赶酸至溶液剩余约 1 mL, 用水转移至 100 mL 量瓶后, 定容摇匀。同时做试剂空白。

2.4 HPLC-AFS 的参数

As 形态分析时 HPLC-AFS 的实验参数见表 2, 在该条件下得到各 As 形态的色谱分离图见图 1。

表 2 砷形态分析 HPLC-AFS 的实验参数

Tab. 2 Parameters for arsenic speciation by HPLC-AFS

参考条件	参数
HPLC	
流动相组成	A: 1 mmol·L ⁻¹ NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH 9.0) B: 20 mmol·L ⁻¹ NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH 8.0)
洗脱程序	0~8 min, A: 100%; 10~22 min, B: 100%
流速	1.0 mL·min ⁻¹
进样体积	100 μL
色谱柱柱温	40 °C
HG-AFS	
灯电流	90 mA
负高压	320 V
原子化方式	火焰原子化
载流流速	20% HCl/4 mL·min ⁻¹
还原剂流速	3% KBH ₄ /4 mL·min ⁻¹
载气/屏蔽气流速	400 mL·min ⁻¹ /600 mL·min ⁻¹

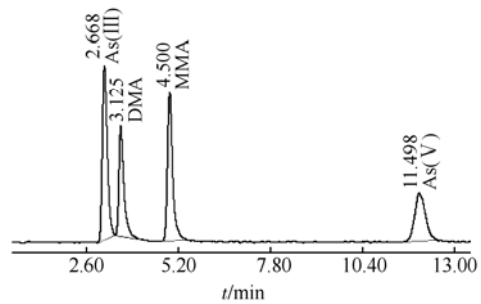


图 1 4 种砷形态的色谱分离

Fig. 1 Chromatographic separation of four species of arsenic

3 结果

3.1 前处理条件的优化

热浸提法和超声辅助胃蛋白酶水解法, 2 种实验结果基本一致, 但由于热浸法耗时长、提取步骤复杂, 本研究采取了超声辅助胃蛋白酶水解法, 并对其提取条件进行了优化。

本研究采用超声辅助胃蛋白酶水解法提取动物源中药中的 As 化合物。由于超声温度、酶解时间、pH 值、酶的质量、固液比对提取 As 化合物产生不同的影响, 实验研究了乌梢蛇样品 1 在不同温度、时间、pH 值及酶的质量、固液比对提取 As 化合物的影响, 选择最佳配比组合。结果表明, pH 值为 2.5, 超声水解温度为 55 °C, 时间为 20 min, 酶质量为 100 mg, 固液比 0.5 : 7.5 时, 超声辅助胃蛋白酶水解前处理提取效率最高。结果见图 2。

3.2 标准工作曲线与检出限

取 1 μg·mL⁻¹ As 形态标准溶液母液, 分别加超纯水, 逐级稀释各形态系列溶液。以 As 各形态的峰面积为纵坐标, 以浓度为横坐标, 绘制标准曲线。结果表明 As 各元素形态的标准曲线线性关系良好, R² 值均 ≥ 0.996, 4 种 As 形态的线性范围为 2~100 μg·L⁻¹, 线性考察结果见表 3。

表 3 方法的线性范围和检出限

Tab. 3 Linear range and detection limits of the method

化合物	线性范围/ μg·L ⁻¹	线性方程	相关 系数	检出限/ mg·kg ⁻¹
一甲基砷酸	2~100	y=6 862.5x+2 625	0.999	0.01
二甲基砷酸	2~100	y=5 052.2x+2 814	0.996	0.01
三价砷	2~100	y=7 527.4x+8 662.7	0.999	0.01
五价砷	2~100	y=3 894.4x-2 539	0.998	0.02

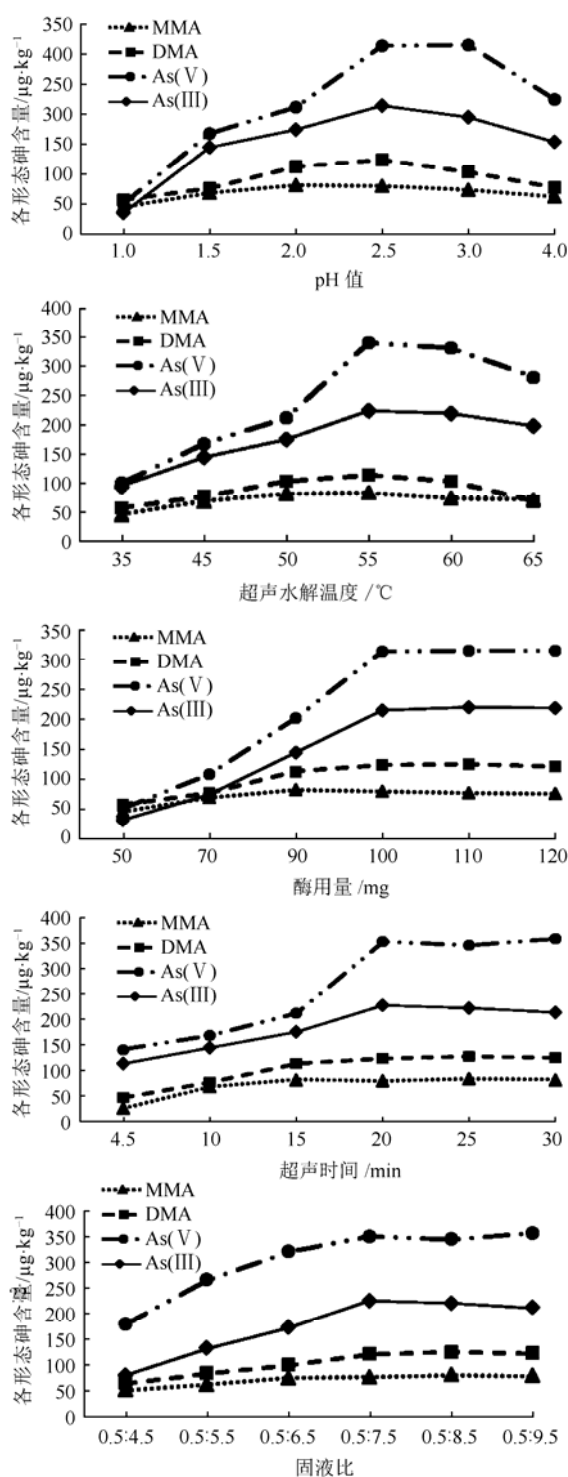


图2 前处理条件的优化

Fig. 2 Optimization of pretreatment conditions

3.3 重复性试验

分别取地龙样品(1)粉末约 0.5 g, 精密称定, 平行操作 6 份, 分别按照优化的超声酶水解提取方法操作, 采用“2.4”项下条件进行测定, 带入标准曲线计算 As 各元素形态含量。结果显示, As(III)、DMA、MMA、As(V)的含量均值分别为

1 530, 33.15, 20.18 和 5 996 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, RSD 分别为 1.7%, 3.99%, 4.64%和 1.84%。

3.4 加样回收率和精密度

分别取地龙样品(6)粉末各约 0.5 g, 精密称定, 置于离心管中, 分别加入 3 个水平的 As 形态混合标准溶液, 分别按照优化的超声酶水解提取方法操作及“2.4”项下条件进行测定, 计算样品加标回收率和精密度。结果表明, MMA、DMA、As(III)、As(V)在 30, 50 和 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的添加水平时的加样回收率均值范围为 93.4%~105.4%, 精密度 RSD 为 0.8%~4.4%, 结果见表 4。

表 4 地龙样品的回收率和精密度

Tab. 4 Recoveries and precisions of the method in Earthworm samples

化合物	本底值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	加标浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	精密度 RSD/%
一甲基砷酸	0	30	105.4	2.4
	0	50	95.2	1.2
	0	100	97.5	1.9
二甲基砷酸	0	30	104.6	1.7
	0	50	96.1	2.1
	0	100	95.8	0.8
三价砷	58	30	94.6	3.7
	58	50	98.7	1.5
	58	100	97.1	2.8
五价砷	0	30	93.4	4.4
	0	50	98.2	3.2
	0	100	96.3	1.5

3.5 质控样品校验

精密称量取冻干人尿标准物质约 0.5 g, 参照本研究优化的样品前处理方法进行 As 形态提取。结果显示, 标准物质中的 3 种 As 形态均在标准值范围之内, 符合证书要求。因此, 本研究所建立的方法适用于动物源性中药中 As 元素形态的定量分析。结果见表 5。

表 5 标准物质中砷形态的含量

Tab. 5 Contents of arsenic speciation in certified reference

砷形态	实测值	标准值
一甲基砷酸	11.58±0.15	11.41±0.23
二甲基砷酸	67.15±2.50	64.50±4.50
三价砷	15.98±0.20	15.45±1.21

3.6 动物源性中药样本的测定

采用本研究方法, 对于日常工作中总 As 含量高的动物样品进行价态分析, 收集到地龙样品 6

批,土鳖虫、水蛭、九香虫、乌梢蛇、蕲蛇、海龙、海螵蛸各3批,共27批次样品进行分析。结果发现,27批次样品均检出As(III)和As(V),As(III)含量最高的为地龙,其次为水蛭、九香虫、蕲蛇;As(V)含量最高的是地龙;DMA含量最高的是水蛭。结果见表6。

表6 27批次动物药砷形态分析结果

Tab. 6 Contents of arsenic speciation in 27 batch of animal medicines

名称	三价砷	五价砷	一甲基砷酸	二甲基砷酸	总砷 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
地龙 1	1 530	5 996	20	33	12 025
地龙 2	1 093	13 839	ND	31	20 250
地龙 3	705	6 104	ND	ND	10 284
地龙 4	2 157	9 912	ND	35	15 478
地龙 5	1 128	6 367	ND	32	11 936
地龙 6	58	ND	ND	ND	364
土鳖虫 1	172	60	ND	ND	2 230
土鳖虫 2	584	113	ND	39	3 256
土鳖虫 3	383	81	ND	31	4 237
水蛭 1	823	89	ND	215	5 924
水蛭 2	741	67	ND	182	6 367
水蛭 3	996	82	ND	257	8 521
九香虫 1	679	70	ND	ND	7 736
九香虫 2	531	48	ND	ND	6 217
九香虫 3	734	72	ND	21	8 201
乌梢蛇 1	320	225	84	115	3 367
乌梢蛇 2	442	39	ND	50	5 235
乌梢蛇 3	439	40	ND	52	4 167
蕲蛇 1	556	20	ND	48	5 684
蕲蛇 2	542	35	ND	52	8 742
蕲蛇 3	439	21	ND	43	6 146
海龙 1	20	ND	ND	128	29 187
海龙 2	32	ND	ND	152	25 483
海龙 3	42	ND	ND	63	24 681
海螵蛸 1	112	20	ND	48	13 184
海螵蛸 2	36	ND	ND	52	8 742
海螵蛸 3	89	ND	ND	43	9 146

3.7 总灰分、酸不溶性灰分、浸出物含量与 As 含量的相关性

本实验对6批次地龙样本进行了总灰分、酸不溶性灰分、浸出物含量的检测。结果表明,As(III)+As(V)的总量与总灰分、酸不溶性灰分呈正相关,而与浸出物含量呈负相关。因此,导致As(III)和As(V)的含量高,很可能是有土壤中As的带入。结果见表7。

表7 总灰分、酸不溶性灰分、浸出物含量与砷含量的相关性

Tab. 7 Correlation with total ash, acid-insoluble ash, extract content and arsenic content

样品名称	As(III)+As(V)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	总砷/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	总灰分/%	酸不溶性 灰分/%	浸出物含 量/%
地龙 1	7 526	12 025	12.7	8.4	18.8
地龙 2	14 932	20 250	34.1	25.0	18.2
地龙 3	6 809	10 284	11.7	7.5	24.6
地龙 4	12 069	15 478	22.1	18.3	19.1
地龙 5	7 495	11 936	11.3	7.5	22.5
地龙 6	58	364	5.3	1.5	27.2

4 讨论

本研究对日常总As含量高的动物源性中药样品进行了As元素的价态分析。结果发现,总As元素与各As形态并非呈简单的正相关。总As较高的土壤类动物药地龙和水蛭中As(III)和As(V)的含量高,可能是有土壤的带入,炮制过程中去除杂质不是很彻底;而总As较高的海洋类动物药海龙和海螵蛸中As(III)和As(V)的含量很低,可能存在As糖或者As碱的成分,认为没有毒害性的。所以单从总量来说,海龙的总As>24 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 高于地龙<20 000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,但由于不同形态的重金属毒性相差极大,中药饮片中控制重金属的总量已不能满足对As安全风险的要求。

因此,提高中药材的质量,控制有害价态重金属的含量,建立完善、合理的检测方法和标准尤为关键。本研究针对动物药材胶原蛋白、脂肪含量高的特点,建立了在pH为2.5的条件下,胃蛋白酶超声水解提取/HPLC-AFS测定动物源性中药中As形态的前处理方法,提取方法经济、快速、简便,可控性好,测定方法准确度高,精密度好(0.8%~4.4%)。

REFERENCES

[1] CAO C, LIU C Y, WANG Z J, et al. Determination of six arsenic species in animal derived traditional Chinese medicines by liquid chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry assisted by microwave acid extraction [J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2017, 36(6): 756-761.

[2] WU J N, JI Z Y, LIU H L, et al. Arsenic trioxide depletes cancer stem-like cells and inhibits repopulation of neurosphere derived from glioblastoma by downregulation of Notch pathway [J]. Toxicol Lett, 2013, 220(1): 61-69.

[3] BEESLEY L, INNEH O S, NORTON G J, et al. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated

- mine soil [J]. Environ Pollut, 2014(186): 195-202.
- [4] YANG Y, CHEN H J, LIN H L, et al. Arsenic identification in seafood by HPLC-HGAFS in Fuzhou [J]. Chin Prev Med(中国预防医学杂志), 2017, 18(4): 258-262.
- [5] 中国药典. 四部[S]. 2015: 84, 173, 209, 232, 295, 300, 343, 358.
- [6] ZUO T T, LI Y L, JIN H Y, et al. Determination of residues of heavy metals and harmful elements in 18 types of animal medicines by ICP-MS and preliminary risk analysis [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2017, 37(2): 237-242.
- [7] LUO J Y, LIU H, GU S Y, et al. Speciation analysis of trace mercury and arsenic in 31 kinds of animal drugs and discussion about the limit standards [J]. Acta Pharm Sin(药理学学报), 2018, 53(11): 1879-1886.
- [8] LIU W, YANG H X, HU J D, et al. Specific determination of arsenic speciation in soil samples by HPLC-ICP-MS [J]. Chin J Anal Lab(分析实验室), 2015, 34(5): 529-532.
- [9] JIANG X, LI S Y, DENG X Y, et al. Determination of arsenic species in serum, liver, kidney, and spleen of realgar nanoparticles treated rats by HPLC-ICP-MS [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2018, 49(22): 5328-5333.
- [10] TENG M, CAI Y Q, MOU S F, et al. Application of ion chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry in speciation analysis of arsenic [J]. Chin J Anal Lab(分析实验室), 2007, 26(1): 22-26.
- [11] ZHANG N N, REN W J, LIU L P, et al. Determination of 4 selenium species in selenium-enriched food supplement tablets by anion exchange liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Food Hyg(中国食品卫生杂志), 2017, 29(6): 702-707.
- [12] ZHAO Y Q, ZHENG J P, YANG M W, et al. Speciation analysis of arsenic in seaweeds by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(2): 111-114.
- [13] CHEN G Y, CHEN T W. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification [J]. Talanta, 2014(119): 202-206.
- [14] LI P, ZHANG X Q, CHEN Y J, et al. A sequential solid phase microextraction system coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation of inorganic arsenic [J]. Anal Methods, 2014, 6(12): 4205.
- [15] PENG H Y, ZHANG N, HE M, et al. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS [J]. Talanta, 2015(131): 266-272.
- [16] WANG J X, ZHANG Y, YE M D, et al. Speciation of arsenic in shell samples with ultrasound-assisted enzymatic hydrolysis extraction combined with high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry determination [J]. J Anal Sci(分析科学学报), 2018, 34(1): 145-148.
- [17] LIU C X, XIAO Z M, JIA Z, et al. Quantitative determination of arsenic species in feed using liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2018, 46(4): 537-542.

收稿日期: 2019-03-20

(本文责编: 李艳芳)