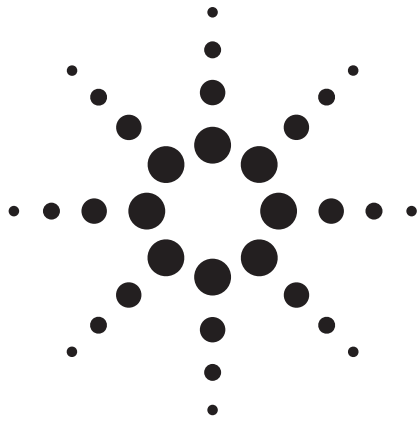


碰撞反应池 ICP-MS 测定膳食补充剂中的多种重金属



应用

食品

作者

Emma Peachey, Ruth Hearn, and Selvarani Elahi
LGC, Queens Road
Teddington, Middlesex, TW11 0LY
UK

摘要

采用 ICP-MS 测定了英国消费的膳食补充剂中 11 个金属元素（包括砷、铬、汞、铁、铜、镍、锌、硒、铅、镉和铊）。使用的仪器是安捷伦的 7500ce，配有碰撞反应池（八极杆反应池系统），在一个方法中用无气体模式、氦气模式和氢气模式测定。样品用硝酸/过氧化氢/氢氟酸体系微波消解，外标法定量。用两个标准参考物质（LGC7160 和 SRM1577b）对方法进行评价，所有元素的回收率都在给定值的 $100 \pm 15\%$ 之内。

引言

重金属是地壳的天然组分，被广泛用于农业、建筑、制造业、食品/原料加工业。痕量重金属元素是人体新陈代谢所必需的，而浓度过高则变得有毒性。靠近污染源的环境空气和饮用水的污染、或通过食物链的摄入都可能引起重金属中毒。

另一方面，我们的生活越来越繁忙，缺少时间准备或吃一些营养平衡的食物，我们的日常饮食正面临着营养缺乏的危险。而胶囊、片剂或液体的膳食补充品，简单便利，为我们的饮食提供了很好的补充，降低了营养缺乏的危险。

在英国，大多数膳食补充品纳入按食品管理，需遵守《食品安全法规 1990》总则，同时遵守安全和标签的从属立法（食品标签法 1996（修正案）以及食品补充剂标准 2002/46/EC）。过去的研究表明，有些食品补充剂含有高浓度的金属和其它元素。有些金属，比如硒、铁、铜、铬和锌在低浓度时是有益元素[1]，而有些元素，比如砷、镉、铅和汞则是有毒元素[2]。在英国，砷是食品中唯一允许的元素，但对其有限量要求。砷的含量遵守《食品砷（修正案）法规 1959》，该法规规定了在“普通”食品中 As 的限定值为 1 mg/kg [3]。特定食品中镉、铅、汞和锡遵守《法规委员会 1881/2006》[4]。

现已获得的在英国消费的食品补充剂中金属和其它元素含量的最新信息，为评价膳食补充品中所含元素对消费者是否安全有重要的作用。本研究的目的是为食品标准协会（FSA）提供有关英国消费的食品补充剂中所含的金属元素浓度可靠的最新的信息。



Agilent Technologies

本实验中, 样品制备采用微波消解的方法, 然后用碰撞反应池电感耦合等离子体质谱仪 (CRC-ICP-MS) 测定多种元素, 利用氦模式和氢气模式消除质谱干扰。测定的元素包括砷 (As), 铬 (Cr), 铁 (Fe), 铜 (Cu), 镍 (Ni), 锌 (Zn), 硒 (Se), 铅 (Pb), 汞 (Hg), 镉 (Cd), 铊 (Tl)。大多数元素是用标准模式 (无气体模式) 测定的, 因为对于食品样品, 可以获得无显著多原子干扰的多同位素 ICP-MS 数据。但是, 有三个元素的检出限受到多原子离子的严重干扰, 其中两个是必需元素 (铁和硒), 一个是有毒元素 (砷)。本研究工作的目的是证明安捷伦 7500ce 的八极杆反应池系统 (ORS) 消除这些干扰 (表 1) 的能力, 为食品补充剂中这三个元素提供准确的测定方法。

实验

样品

本实验共测定了英国的两百个食品补充剂 (片剂、胶囊、液体或粉末)。用电子天平称量每片/胶囊的平均重量。

样品制备

片剂用研钵压碎。将压碎的片剂, 液体或粉末充分混匀后再取样。油剂胶囊整个消解。准确称取大约 0.7g 样品, 分别加入 7 + 3 + 0.2 mL 的硝酸 + 过氧化氢 + 氢氟酸, 用微波消解法消解样品。微波消解程序: 样品在不少于 20min 时间加热到 180 °C, 保持 10 min。样品冷却后, 将消解液用去离子水稀释到 100g, 即可用 ICP-MS 进行元素测定。抽取 10% 的样品作平行样消解。每次最多消解 12 个样品, 包括一个空白和一个质控 (QC) 标准。

质控 (QC) 标准

测定了两个标准参考物质来评价方法的准确度。一个是牛肝 SRM 1577b (NIST, Gaithersburg, USA), Se 含量为 0.73 ± 0.06 mg/kg, Fe 含量为 184 ± 15 mg/kg; 另一个是蟹酱 LGC7160 (LGC, Teddington, UK), As 含量为 11 ± 1 mg/kg。

仪器

采用 Mars 5 微波消解仪 (CEM, Buckingham, UK) 消解样品, Agilent 7500ce CRC-ICP-MS 测定元素, Se 和 Fe 用氢气模式, As 用氦气模式消除质谱干扰 (表 1)。其它所有元素在同一个方法内用标准模式 (无气体模式) 测定。表 1 列举的是典型操作条件。为了减少接口的基体沉积、优化样品通量, 本实验采用智能进样系统 (ISIS), 并将分析和清洗期间的泵速设为 0.1 rps。

表 1. 7500ce ORS 碰撞/反应池模式的仪器条件

参数	ORS 池模式	
	He	H ₂
测量元素	As	Se, Fe
质谱干扰 ORS 气体消除的干扰	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 对 ⁷⁵ As ⁺ ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl ⁺ 对 ⁷⁵ As ⁺	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar ⁺ 对 ⁷⁸ Se ⁺ ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ 对 ⁷⁷ Se ⁺ ⁴⁰ Ca ³⁷ Cl ⁺ 对 ⁷⁷ Se ⁺ ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ 对 ⁵⁶ Fe ⁺ ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ 对 ⁵⁶ Fe ⁺
RF 功率 (W)	1520	
载气 (L/min)	0.9	
补充气 (L/min)	0.26	
雾化器	玻璃同心, MicroMist	
雾室	石英冷却到 2 °C	
接口锥	Ni	
池气体	He	H ₂
池气体流速 (mL/min)	2.5	2.2
每峰点数	3	
重复次数	10	
积分时间每个质量 (sec)	0.3	

测量

采用美国国家标准技术所 (NIST, Gaithersburg, USA) 的标样, 用 5 点外标校准法定量消解液中的元素。铑 (Rh) 为内标并在线加入 (和样品 1:1 比例)。内标溶液含有 4% 的丙醇以提高 As 和 Se 的信号, 补偿样品中残留的碳对 As 和 Se 的影响。每次运行 ICP-MS 期间, 采用水质研究委员会 (WRC) 提供的已知浓度的 (660.3 ng/g Fe, 12.6 ng/g As, 13.27 ng/g Se) 测试溶液 (用于能力测试项目) 来检查准确度和精密度。

结果和讨论

全部样品测量结果和法定限值和/或 FSA 限定范围进行了比较。砷、铅和镉的限值是 1 mg/kg，汞是 0.5 mg/kg。超过限值的样品重新分析加以确认。

如表 2 所示，有 5 个样品中的砷含量已超过 1959 修正案[3]所推荐的食物中砷的允许限 1 mg/kg。还有两个样品中的砷浓度在 0.75 mg/kg 和 1 mg/kg 之间。需指出的是，有些食品补充剂源自海洋动物，其所含的砷的形态很可能是无毒的砷甜菜碱。大多数食品补充剂 (> 75%) 的砷含量 < 0.1 mg/kg, Fe > 20 mg/kg。

表 2. 砷浓度超过推荐法定限值的样品

产品	形式	样品中砷 (mg/kg)
产品 1	片剂	3.3 ± 0.7
产品 2	胶囊	2.5 ± 0.6
产品 3	胶囊	20.5 ± 4.8
产品 4	胶囊	1.5 ± 0.4
产品 5	胶囊	7.3 ± 1.7

法定限 = 1 mg/kg [3]

给出的不确定度是按照覆盖因子为 2 (其置信度大约 95%) 计算的扩展不确定度。不确定度的计算基于 Eurachem Guide [5]原理。

没有 Cd 浓度超出法定限值的样品，只有一个样品中的汞接近法定限值。有 10 个样品中 Pb 的浓度超过 1 mg/kg。

为了便于比较，将 mg/kg 表示的结果换算为 mg/片。发现部分补充剂中 Se, Fe, Zn, Cu, Cr, 或 Ni 的测定结果和标签上标示值是有差别的。这说明 FSA 仅依靠这类补充品的标示值很难准确评价这些元素的膳食摄入量，这也证明了本项调查测量的必要性。

本文的方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 是依据理论和应用化学联合会 (IUPAC) 指南[6]计算的，结果列于表 3。所检测的食品补充剂中，25% 的样品中 Se 浓度小于 LOD。

表 3. Se, Fe, 和 As 的检出限和定量限

	浓度 (mg/kg) ¹		
	Se	Fe	As
LOD	0.009	0.072	0.006
LOQ	0.029	0.240	0.022

¹ 所示值是基于所消解的保健品补充剂片/液体/胶囊的平均重量

QC 标准和测试溶液的回收率结果非常好，所有元素都落在了标准值/预期值的 100 ± 15% (n = > 9) 范围之内。图 1 是标准参考物质的回收率图示结果。有些样品和空白在微波消解之前也加入了 Se, Fe, 和 As。得到的回收率介于预期值的 100 ± 10% (n = > 5) 之内。为了检查方法的重现性，对大约 10% 的样品从消解到测定进行单独的平行样品分析。分析结果表明，以 7500ce ICP-MS 的碰撞反应池模式测量的所有三个元素的变异系数都 < 5%。

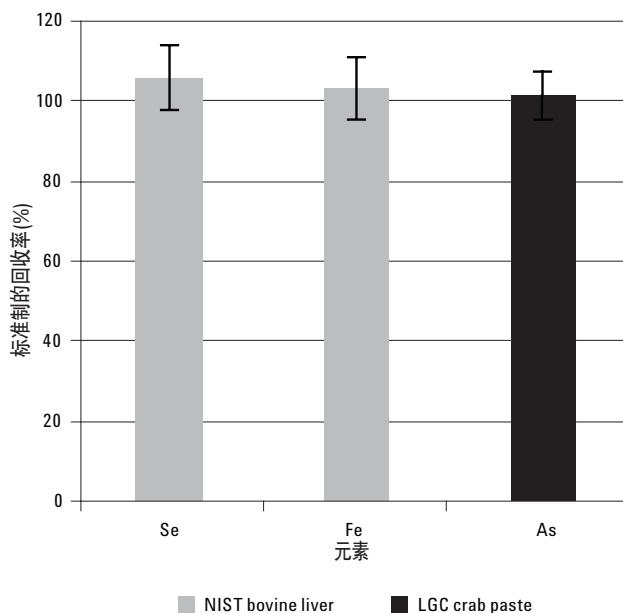


图 1. CRMs 中 Se, Fe 和 As 的回收率

结论

本工作表明，微波消解 ICP-ORS- MS 是分析营养补充剂和食品中痕量元素的一个简单、可靠的多元素测定方法。分析结果表明，有些膳食补充剂中 Se, Fe, Zn, Cu, Cr, 和 Ni 的含量和标示值有差别。其中，5 个样品中的砷、10 个样品中的铅含量超出推荐值 1 mg/kg。本调查资料为食品标准协会 (FSA) 提供了部分食品补充剂中金属浓度的最新结果。这些结果有助于评价食品补充剂中金属的毒性，并发表于食品标准局的《食品监测信息》 [7]。

参考文献

1. World Health Organization, Trace Elements in Human Nutrition and Health, Geneva, 1996
2. The Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (1982), Survey of Arsenic in Food. Food Surveillance Paper No. 8, Published by HMSO
3. The Arsenic in Food Regulations 1959 (S.I. [1959] No. 831), as amended by The Arsenic in Food (Amendment) Regulations 1960 (S.I. [1960] No. 2261) and The Arsenic in Food (Amendment) Regulations 1973 (S.I. [1973] No. 1052). The Stationery Office.
4. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.

5. Eurachem, Quantifying uncertainty in analytical measurement. Laboratory of the Government Chemist. London 1995 (ISBN 0 948926- 08).
6. "A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stripping Techniques," *Pure & Appl. Chem.* Vol 69, No. 2, pp 297-328, 1998
7. Food Standard Agency's Food Surveillance Information sheet No 85/05 December 2005, Survey of Metals and Other Elements in Dietary Supplements.

致谢

作者对 LGC 的食品化学组的 Malcolm Burn 和 Kam Lee 在样品制备/消解，专业技术组的 Sheila Merson, Linda Evans, 以及 Dave Curtis 在元素测定的帮助表示感谢。

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知

© 安捷伦科技公司，2008 年

2008 年 3 月 19 日中国印刷
5989-7959CHCN

