



利用 ICP-MS 测定营养品中的铬、 硒和钼

应用简报

食品检测与农业

作者

Lawrence H. Pacquette、Andre Szabo
和 Joseph J. Thompson
Abbott Nutrition
全球研究服务
3300 Stelzer Rd
Columbus, OH

摘要

一种经验证的婴儿配方奶粉和成人营养品中铬 (Cr)、硒 (Se) 和钼 (Mo) 的 ICP-MS 快速测定方法分别实现了由 Agilent 7500cx ICP-MS 至 Agilent 7700x ICP-MS 以及由实验室 1 至实验室 2 的成功转移。该方法的关键优势在于可使用单一池气体模式（氦气模式）有效去除 Cr、Mo 和 Se 的多原子干扰，从而可对所有样品进行分析。这样可显著提高分析效率。方法通过向样品中加入内标后将其在密闭容器微波炉中进行消解，随后使用 ICP-MS 进行检测。该方法被认为可作为全局参比方法的合适候选方案，并已被 AOAC 认定为测定营养品中痕量 Cr、Mo 和 Se 的官方方法。

前言

在食品中加入必需元素是一种广泛使用的简单营养改善方法，尤其适用于面临营养不良风险的人群和群体。示例包括添加 Se 的婴儿配方奶粉以及添加 Se、Cr 和 Mo 的儿童与成人医学营养品 [1,2]。使用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 等传统技术难以分析食品中通常存在的痕量元素。因此，此类分析技术可能需要使用非标准样品引入技术（如超声雾化使 Cr 和 Mo 的测定，或氢化物发生法使 Se 的测定）获得足够高的灵敏度 [3,4,5]。如果使用石墨炉-原子吸收光谱 (GF-AAS)，则可能需要采用复杂的提取过程才能获得测定这些元素所需的灵敏度。



Agilent Technologies

该方法是用于分析婴儿配方奶粉中 Cr、Mo 和 Se 的唯一官方方法 (AOAC 官方方法 2011.19)。氢化物发生-AAS 法适用于测定宠物食品 (AOAC 986.15, 1988)、饲料 (AOAC 996.17, 1997) 和食品 (欧洲标准 EN 14627) 中的 Se。ICP-AES 可用于根据 AOAC 2006.03 测定肥料中的 Se、Cr 和 Mo, 此外 GF-AAS 可用于测定食品中经干灰化 (EN 14082) 或高压消解 (EN 14083; 8) 后的 Cr 和 Mo。本文引用的所有 EN 方法均处于 IV 类状态, 意味着这些方法广受好评但尚未获得国际食品法典委员会 (Codex) 批准。

ICP-MS 是一种快速的多元素分析技术, 通过外标校准测定营养成分中的 Cr、Se 和 Mo (及许多其他元素) 时具有所需的灵敏度和选择性 [1,6,7]。ICP-MS 实现了 ng/L (万亿分之一, ppt) 级别的极低定量限。最新一代仪器配有碰撞反应池 (CRC), 能够减小或消除由等离子体气体、基质组分和溶剂酸引起的谱图干扰 [8,9]。例如, 如今可使用 Cr 的主同位素 (m/z 52) 在存在来自基体的多原子干扰 (例如具有相同质量数的 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 和 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$) 时准确测定低浓度 Cr。可使用 Se 的首选同位素 ^{78}Se 对其进行测定, 而该同位素以前由于存在 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ 多原子叠加而不适用于痕量分析 [10,11]。ICP-MS 中 Cr、Mo 和 Se 的其他可能多原子干扰的示例如表 1 所示。

表 1. Cr、Mo 和 Se 的典型 ICP-MS 多元素干扰

元素	m/z	丰度 (%)	干扰
Cr	52	83.8	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
Cr	53	9.5	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^{1}\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$
Mo	95	15.9	$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
Se	78	23.2	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
Se	80	49.8	$^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$, $^{32}\text{S}_2^{16}\text{O}^+$
Se	82	9.2	$^{40}\text{Ar}_2^{1}\text{H}_2^+$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$

采用的 Agilent 7500cx ICP-MS 的婴儿配方奶粉和成人营养品中 Cr、Se 和 Mo 的测定方法在 Pacquette 等人的文章 (2011) 中进行了详细阐述。该方法已被成功转移至采用仅使用氦气模式的 CRC 方法的 Agilent 7700x ICP-MS 中。本文介绍了方法转移验证规程的详细信息。

实验部分

仪器与试剂

整个研究均采用配备八极杆反应池系统 (ORS³) CRC 的 Agilent 7700x ICP-MS。该仪器配有标准样品引入系统 (MicroMist 玻璃同心雾化器、石英 Scott 型雾化室、带有内径 2.5 mm 中心管的石英炬管) 和接口 (Ni 采样锥和截取锥)。测定 Cr、Mo 和 Se 时, ORS³ 在氦气碰撞模式下运行。Agilent ASX-520 自动进样器用于简化进样。仪器设置和参数见表 2。

表 2. Agilent 7700x ICP-MS 运行参数

参数	值
RF 功率	1600 W
取样深度	9 mm
载气流速	0.9 L/min
提取透镜 1	0 V
补偿气流速	0.2 L/min
雾化室温度	2 °C
He 池气体流速	4.5 mL/min
分析物/内标	$^{52}\text{Cr}/^{60}\text{Ni}$, $^{78}\text{Se}/^{130}\text{Te}$, $^{95}\text{Mo}/^{60}\text{Ni}$

考虑到巧克力味产品中有时存在背景 Ni, 官方方法采用 ^{72}Ge 作为内标代替 Ni。

定制实验室对照样品

直到最近, 才使用含有所有必需营养元素的均匀粉末作为内部定制实验室对照样品以对该方法进行验证。目前我们使用美国国家标准与技术研究院 (NIST) 1849a 婴儿/成人营养配方奶粉标准参比物质 (Gaithersburg, MD)。

样品前处理

使用 MARS 5 (CEM Corp., Matthews, NC) 温控密闭容器微波炉对营养实验室对照样品进行消解。在样品消解前添加内标以校正损失，且无需使用经校准的实验室定容器皿进行样品稀释。在两步程序中进行消解以分解尽可能多的有机物，所使用的微波参数见表 3。

表 3. HNO₃ 和 H₂O₂ 两步样品消解的微波运行参数

参数	步骤 1 HNO ₃	步骤 2 H ₂ O ₂
100% 功率	1600 W	1600 W
温度-梯度时间	20 min	15 min
保持时间	20 min	15 min
温度	200 °C	180 °C
冷却时间	20 min	20 min

大量报道中称样品溶液中存在的碳有助于增强某些难电离元素（包括 Se）的 ICP-MS 信号 [10,11,12]。一种理论认为，等离子体中 C⁺ 含量的增加促进了电子从 Se（电离能 9.75 eV）向 C⁺（电离能 11.26 eV）的转移，从而提高了 Se 的电离程度 [10]。通常，这一信号增强效应可通过确保所有样品中的碳含量一致而加以克服，例如向标准品和样品中均加入甲醇。在本文中，样品在密闭容器中进行微波消解后向其中加入甲醇 [13,14,6]。耗时约 1.5 小时（包括冷却）的消解过程自动完成，在无需使用高氯酸的情况下即可实现样品的完全消解 [15]。

校准

使用 0、0.8、4 和 20 µg/L (ppb) 标准溶液绘制 Cr 和 Mo 的校准曲线，并使用 0、0.4、2 和 10 µg/L 标准溶液绘制 Se 的校准曲线。全部三种分析物校准曲线的 R 值为 0.9995 或更高（图 1 至 3）。应当注意的是，每种分析物的校准标样（工作标准溶液）采用各自的 1 ppm 储备溶液进行配制。校准标样根据重量比进行配制。或者，使用包含所有分析物的多元素储备溶液配制校准标样，并采用 A 级定容移液器进行移取。

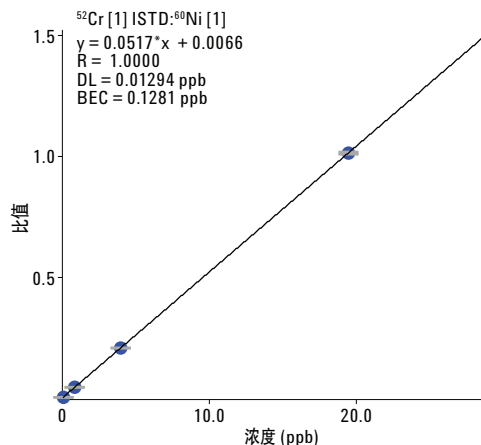


图 1. Cr 的典型校准曲线，R ≥ 0.9995

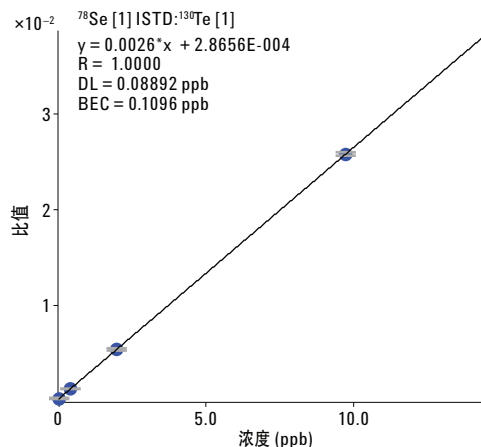


图 2. Se 的典型校准曲线，R ≥ 0.9995

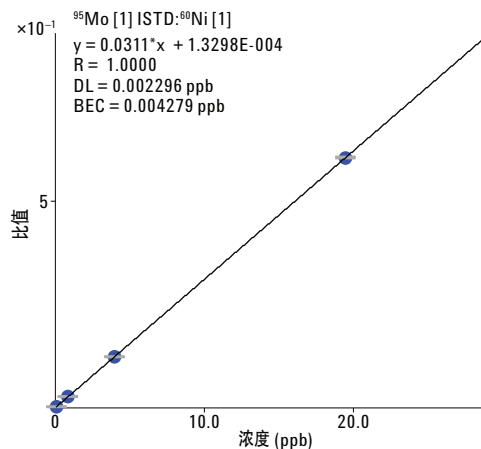


图 3. Mo 的典型校准曲线，R ≥ 0.9995

方法转移数据

在实验室 2 中，由三位不同分析人员分别在 12 天中根据典型方法对实验室对照样品的四次重复消解液进行分析，以评估方法耐用性。此外还对实验室 1 和实验室 2 的结果进行了比较。

表 4 显示所有三位分析人员（分别在 12 天中）分析定制实验室对照样品 10 CLC10_B 中的 Cr 所得到的 12 次独立测量结果。每天分析的四个重复对照样品均获得了优异的精密度（RSD 为 0.48% - 2.87%）。此外，每天重复分析的两个样品浓度（样品 1

和 2 或样品 3 和 4）的精密度均小于 2% RSD（方案要求 RSD 小于 7%）。所有三位分析人员获得的 12 个独立数据点的总体平均浓度和精密度分别为 1059.36 ng/g Cr 和 2.33% RSD。表 4 显示每天 (n = 4) 和总体 (n = 12) 获得的 Cr 平均浓度处于实验室 1 生成的控制图平均值 (1053.00 ng/g Cr) 的 ± 10% 和 3 倍标准偏差以内，如图 4 所示。实验室 1 结果表明三位分析人员在 30 天内获得的精密度值为 1.6% RSD（表 4）。实验室 1 控制图平均值 (1053.00 ng/g Cr) 与实验室 2 平均值 (1059.36 ng/g Cr) 之差为 0.6%。

图 4. 三位分析人员分别在 12 天日内分析定制实验室对照样品 10 中的 Cr 所得到的结果

Cr 分析人员	定制实验室对照样品 10 (CLC10_B)					平均值 (ng/g)	RSD (%)
	第 N 天	样品浓度 (ng/g)					
1	1	1084.33	1090.81	1096.95	1092.14	1091.06	0.48
	2	1048.87	1062.05	1055.25	1057.55	1055.93	0.52
	3	1063.33	1053.73	1049.73	1054.43	1055.30	0.54
2	1	1082.79	1091.97	1151.06	1090.13	1103.99	2.87
	2	1108.71	1096.43	1062.40	1071.40	1084.73	1.98
	3	1070.82	1055.64	1052.06	1040.06	1054.64	1.20
	4	1074.54	1073.78	1062.18	1069.69	1070.05	0.53
	5	1037.76	1038.63	1048.23	1067.80	1048.11	1.3
	6	1029.96	1025.96	1023.91	1036.40	1029.06	0.5
3	1	1060.53	1056.44	1069.93	1055.33	1060.56	0.63
	2	1031.59	1049.70	1030.33	1032.50	1036.03	0.88
	3	1027.68	1016.48	1022.01	1025.38	1022.89	0.48
实验室 2 平均值	12					1059.36	2.33
实验室 1 平均值	30					1053.00	1.6
总体平均值之差 = 0.6%							

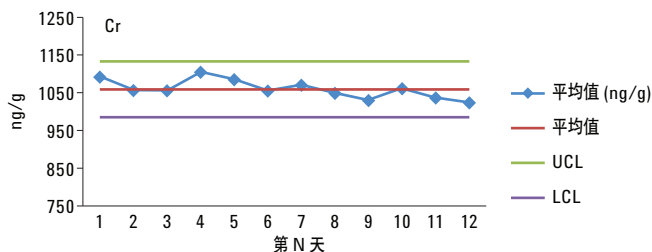


图 4. 三位分析人员分析定制实验室对照样品中的 Cr 得到的结果。
(UCL = 控制上限; LCL = 控制下限)

表 5 显示所有三位分析人员（分别在 12 天中）分析 CLC-10 中的 Se 所得到的 12 次独立测量结果。每天分析的四个重复对照样品均获得了优异的精密度（RSD 为 0.33% - 2.53%）。此外，每天连续重复分析的两个样品浓度（样品 1 和 2 或样品 3 和 4）的精密度均小于 5% RSD（方案要求 RSD 小于 7%）。所有三位分析人员获得的 12 个独立数据点的总体平均浓度和精密度分别为 814.72 ng/g

Se 和 2.95% RSD。表 5 同样显示每天 (n = 4) 和总体 (n = 12) 获得的 Se 平均浓度处于实验室 1 生成的控制图平均值 (1053.00 ng/g Se) 的 ± 10% 和 3 倍标准偏差以内，如图 5 所示。表 5 表明实验室 1 中三位分析人员在 30 天内获得的精密度值为 1.8% RSD。实验室 1 控制图平均值 (813.80 ng/g Se) 与实验室 2 平均值 (814.72 ng/g Se) 之差为 0.11%。

图 5. 三位分析人员分别在 12 天日内分析定制实验室对照样品 10 中的 Se 所得到的结果

Se 分析人员	定制实验室对照样品 10 (CLC10_B)						RSD (%)
	第 N 天	样品浓度 (ng/g)				平均值 (ng/g)	
1	1	828.10	828.22	822.61	824.78	825.93	0.33
	2	845.40	840.98	832.88	804.89	831.04	2.19
	3	798.69	797.53	777.17	797.34	792.68	1.31
2	1	825.87	837.62	862.65	813.01	834.79	2.53
	2	834.92	821.62	836.35	827.63	830.13	0.82
	3	769.73	783.47	791.78	787.63	783.15	1.22
	4	782.21	767.83	759.76	768.17	769.49	1.21
	5	832.14	858.41	806.10	822.45	829.77	2.6
3	6	802.30	826.72	835.72	839.35	826.02	2.0
	1	787.79	791.76	786.04	794.90	790.12	0.50
	2	830.32	856.54	845.63	838.65	842.78	1.32
	3	821.72	811.66	826.68	822.78	820.71	0.78
实验室 2 平均值	12					814.72	2.95
实验室 1 平均值	30					813.80	1.78
总体平均值之差 = 0.11%							

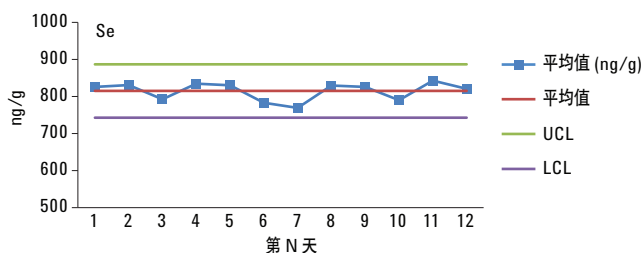


图 5. 三位分析人员分析定制实验室对照样品中的 Se 得到的结果。
(UCL = 控制上限; LCL = 控制下限)

表 6 显示所有三位分析人员（分别在 12 天中）分析 CLC10_B 中的 Mo 所得到的 12 次独立测量结果。每天分析的四个重复对照样品均获得了优异的精密度（RSD 为 0.28% - 5.44%）。此外，对于所有重复样品，每天连续重复分析的两个样品浓度（样品 1 和 2 或样品 3 和 4）的精密度均小于 5% RSD（方案要求 RSD 小于 7%）。其中一个例外是分析人员 2 在第 2 天获得的 8% RSD（1462.98 ng/g Mo 和 1641.52 ng/g Mo）。这一结果突出显示于

表 6 中。所有三位分析人员获得的 12 个独立数据点的总体平均浓度和精密度分别为 1641.51 ng/g Mo 和 1.94% RSD。表 6 同样显示每天 (n = 4) 和总体 (n = 12) 获得的 Mo 平均浓度处于实验室 1 生成的控制图平均值 (1696.00 ng/g Mo) 的 ± 10% 和 3 倍标准偏差以内。表 6 表明实验室 1 中三位分析人员在 30 天内获得的精密度值为 1.59% RSD。实验室 1 控制图平均值 (1696.00 ng/g Mo) 与实验室 2 平均值 (1641.51 ng/g Mo) 之差为 3.0%。

图 6. 三位分析人员分别在 12 天日内分析定制实验室对照样品 10 中的 Mo 所得到的结果。图中突出显示了 %RSD 异常结果

Mo		定制实验室对照样品 10 (CLC10_B)				平均值 (ng/g)	RSD (%)
分析人员	第 N 天	样品浓度 (ng/g)					
1	1	1628.33	1614.66	1620.39	1641.70	1626.27	0.72
	2	1625.22	1621.36	1621.52	1638.34	1626.61	0.49
	3	1624.45	1625.69	1622.69	1633.36	1626.55	0.29
2	1	1639.53	1644.06	1757.45	1655.59	1674.16	3.34
	2	1462.98	1641.52	1631.97	1634.99	1592.86	5.44
	3	1626.86	1635.01	1627.34	1624.31	1628.38	0.28
	4	1706.91	1706.40	1704.52	1725.93	1710.94	0.59
	5	1637.73	1640.49	1652.09	1637.21	1641.88	0.4
3	6	1634.95	1631.87	1627.26	1651.66	1636.44	0.6
	1	1678.21	1679.87	1690.34	1673.59	1680.50	0.42
	2	1626.27	1613.64	1617.34	1619.95	1619.30	0.33
	3	1643.49	1630.91	1631.93	1630.47	1634.20	0.38
实验室 2 平均值	12					1641.51	1.94
实验室 1 平均值	30					1696.00	1.59
总体平均值之差 = 3.0%							

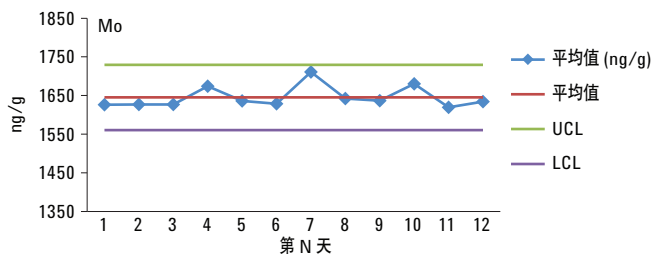


图 6. 三位分析人员分析定制实验室对照样品中的 Mo 得到的结果。UCL = 控制上限；LCL = 控制下限

实际定量限

通过测量加标溶液来测定 Cr、Se 和 Mo 的实际定量限 (PLOQ) 值。这些溶液的浓度约为最低浓度校准标样浓度的一半，即 Cr 和 Mo 为 0.39 ng/mL，而 Se 为 0.195 ng/mL。表 7 显示三位分析人员分别在 6 天内获得的回收率。

Cr (除第一天为 94.1% 以外) 和 Mo 的回收率均处于 96% - 103% 之间。6 天的总体平均回收率为 Cr 98.2% 和 Mo 100.5%。表 7 还

显示了 Se 的回收率。第一天获得的 Se 回收率处于 95% - 105% 之间。然而，由于 Se 的总体平均回收率为 93.2%，因此确定 Se 的 PLOQ 应等于浓度最低的校准标样，即 0.4 ng/mL。总而言之，使用 7700x ICP-MS 在氦气模式下得到的 Cr、Se 和 Mo 的 PLOQ 均为 0.4 ng/mL。应当注意的是，在实验室 1 中利用安捷伦 ICP-MS 仪器 (7500cx 和 7700x) 在氦气模式下获得的 Se PLOQ 值为 0.2 ng/mL 且回收率处于 95% - 105% 之间。

表 7. 使用 Agilent 7700x ICP-MS 在氦气模式下得到的 PLOQ 测定值

第 N 天	元素	加标浓度 (ng/g)	分析人员 1	分析人员 2	分析人员 3	RSD% (n = 3)	回收率 (%)
1	Cr	0.39	0.381	0.379	0.38	0.372	97.44
2			0.373	0.384	0.379	2.055	97.05
3			0.365	0.369	0.367	0.771	94.1
4			0.374	0.379	0.377	0.939	96.54
5			0.4	0.393	0.397	1.248	101.67
6			0.397	0.401	0.399	0.709	102.31
						总体准确度 (%) 98.2	
						总体 RSD (%) 3.2	
1	Se	0.195	0.182	0.158	0.17	9.983	87.18
2			0.202	0.168	0.185	12.995	94.87
3			0.179	0.173	0.176	2.411	90.26
4			0.175	0.212	0.194	13.521	99.23
5			0.18	0.188	0.184	3.074	94.36
6			0.173	0.191	0.182	6.993	93.33
						总体准确度 (%) 93.2	
						总体 RSD (%) 4.4	
1	Mo	0.39	0.393	0.394	0.394	0.18	100.9
2			0.389	0.392	0.391	0.543	100.13
3			0.384	0.392	0.388	1.458	99.49
4			0.386	0.39	0.388	0.729	99.49
5			0.397	0.393	0.395	0.716	101.28
6			0.396	0.398	0.397	0.356	101.79
						总体准确度 (%) 100.5	
						总体 RSD (%) 1	

结论

一种婴儿配方奶粉和成人营养品中 Cr、Se 和 Mo 的快速测定 ICP-MS 方法已成功转移至新一代 ICP-MS 中。新方法的关键优势在于可使用单一池气体模式（氦气模式）分析所有样品。该模式能够有效去除 Cr、Se 和 Mo 的多原子干扰，从而大大提高分析效率。使用便利的密闭容器微波对样品与加入的内标进行消解，随后采用 ICP-MS 实现高灵敏度和高特异性检测。研究表明此方法适合作为测定营养品中痕量 Cr、Mo 和 Se 的全局参比方法（即 AOAC 方法与国际配方奶协会方法）。

如需了解该方法的详细内容，请参见 Pacquette 等人的文章 *J. AOAC Int.* **2011**, 94, 1240-1252。

参考文献

1. Cubadda, F.; Raggi, A.; Testoni, A.; Zanasi, F. *J. AOAC Int.* **2002**, 85, 113–121
2. Sharpless, K. E.; Thomas, J. B.; Christopher, S. J.; Greenberg, R. R.; Sander, L. C.; Shantz, M. M.; Welch, M. J.; Wise, S.A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 389, 171–178
3. Cubadda, F.; Raggi, A. *Microchem. J.* **2005**, 79, 91–96
4. Dedina, J.; Tsalev, D. (1995) *Hydride Generation and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 130; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, 1995
5. Stibilj, V.; Mazej, D.; Falnoga, I. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377, 1175–1183
6. Phifer, E. C. *J. AOAC Int.* **1995**, 78, 1497–1501
7. Giannenas, I.; Nisianakis, P.; Garvriil, A.; Kontopidis, G.; Kyriazakis, I. *Food Chem.* **2009**, 114, 706–711
8. Wilbur, S. (2007) Performance Characteristics of the Agilent 7500cx: Evaluating Helium Collision Mode for Simpler, Faster, More Accurate ICP-MS (Agilent 7500cx 的特性：评估氦碰撞模式以实现更简单、更快速、更准确的 ICP-MS 分析)；应用简报，安捷伦科技公司出版号 5989-6663EN, **2007**
9. Peachey, E.; Hearn, R.; Elahi, S. (2008) 碰撞反应池 ICP-MS 测定膳食补充剂中的多种重金属应用；应用简报，安捷伦科技公司出版号 5989-7959CHCN, **2008**
10. Kralj, P.; Verber, M. *Acta Chim. Slov.* **2003**, 50, 633–644
11. Gammelgaard, B.; Jons, O. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1999**, 14, 867–874
12. Olivas, R. M.; Quétel, C. R.; Donard, O. F. X. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1995**, 10, 865–870
13. Poitevin, E.; Nicolas, M.; Gravelleau, L.; Richoz, J.; Andrey, D.; Monard, F. *J. AOAC Int.* **2009**, 92, 1484–1518
14. Nardi, E. P.; Evangelista, F. S.; Tormen, L.; Saint’Pierre, T. D.; Curtuis, A. J.; Sousa, S. S.; Barbosa, F. *Food Chem.* **2009**, 112, 727–732
15. Dalpozzo, R.; Bartoli, G.; Sambri, L.; Melchiorre, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3501–3551

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015 年 5 月 11 日，中国出版
5991-5865CHCN



Agilent Technologies