

碰撞/反应池技术-电感耦合等离子体质谱法测定食品中硒含量

刘涛, 李彪*, 熊小辉, 黎申英 (江西省检验检测认证总院食品检验检测研究院, 江西南昌 330200)

摘要 [目的]建立碰撞/反应池技术-电感耦合等离子体质谱法(DRC-ICP-MS)测定食品中硒含量的分析方法。[方法]采用微波消解法,对茶叶、鸡蛋、保健食品、婴幼儿乳粉进行微波消解,于180℃赶酸至近干,定容至50 mL,采用甲烷作为反应气体,以最大丰度⁸⁰Se作为质量数,用DRC-ICP-MS测定上述样品中硒的含量。[结果]该方法在0.5~100.0 μg/L线性关系良好($R^2=0.999\ 949$);检出限分别为茶叶、婴幼儿乳粉0.002 3 mg/kg,保健食品0.000 9 mg/kg,鸡蛋0.000 5 mg/kg;加标回收率为93.3%~108.8%,精密密度为0.7%~4.7%。应用该方法对茶叶中硒质控样(CFAPA-QC485B-6)中的硒进行了测定,结果符合给定的标准值。[结论]该方法能有效消除⁴⁰Ar⁴⁰Ar对⁸⁰Se的干扰,提高了检测的灵敏度,并确保了检测结果的准确性,具有灵敏度高、准确性好、线性范围广、检出限低、快速简便等优点。

关键词 碰撞/反应池技术-电感耦合等离子体质谱法;甲烷;硒含量;茶叶;鸡蛋;保健食品;婴幼儿乳粉;茶叶中硒质控样

中图分类号 TS207.3 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2023)05-0203-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2023.05.046



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Selenium Content in Food by Collision/Reaction Cell Technology Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LIU Tao, LI Biao, XIONG Xiao-hui et al (Food Inspection and Testing Research Institute of Jiangxi General Institute of Inspection, Testing and Certification, Nanchang, Jiangxi 330200)

Abstract [Objective] To establish an analytical method for the determination of selenium content in food by collision/reaction cell technology inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS). [Method] Tea, eggs, health food and infant milk powder were digested by microwave digestion method. The acid was driven to nearly dry at 180℃ and the volume was fixed to 50 mL. Methane was used as the reaction gas and the maximum abundance of ⁸⁰Se was used as the mass number. The content of selenium in the above samples was determined by DRC-ICP-MS. [Result] The linear relationship of 0.5–100.0 μg/L concentration range was good ($R^2=0.999\ 949$). The detection limits were tea, infant milk powder 0.002 3 mg/kg, health food 0.000 9 mg/kg, egg 0.000 5 mg/kg. The recovery was 93.3%–108.8%, and the precision was 0.7%–4.7%. The method was applied to the determination of selenium in quality control sample of selenium in tea (CFAPA-QC485B-6), and the results accorded with the given standard value. [Conclusion] This method can effectively eliminate the interference of ⁴⁰Ar⁴⁰Ar to ⁸⁰Se, improve the sensitivity of detection, and ensure the accuracy of detection results. It has the advantages of high sensitivity, good accuracy, wide linear range, low detection limit, fast and simple.

Key words Collision/reaction cell technology inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS); Methane; Selenium content; Tea; Egg; Health food; Infant milk powder; Quality control sample of selenium in tea

从1817年至今,人们对硒的研究从有毒元素到人体必需微量元素逐步发展^[1-3]。随着人们对营养的重视,硒元素在抗癌、预防心血管疾病、增强生殖功能、抗氧化、减缓损伤以及提高身体免疫力等方面^[4]的作用得到越来越多的认可。研究表明体内缺乏硒元素会导致40多种疾病,如克山病、大骨节病等^[5],而硒元素摄入过量也会导致硒中毒^[6-7]。国家推荐的成年人硒摄入量为60 μg/d,可耐受最高摄入量为400 μg/d^[8]。基于硒元素对于人体越来越重要,现在也出现了越来越多的各种富硒类的食品,比如富硒茶叶、富硒大米、富硒矿泉水、富硒鸡蛋、婴幼儿乳粉、各种富硒保健食品等,因此作为科研工作者,有必要对这些食品中硒的含量进行一个准确的测量。

目前食品中硒的检测方法主要有原子吸收光谱法^[9]、原子荧光光谱法^[10]、荧光法^[11]、电感耦合等离子体-质谱法^[12-14]及电感耦合等离子体-发射光谱法^[15]等。该研究查阅参考了已有的ICP-MS法测定硒的研究^[16-18]。常见硒元素的同位素有⁷⁴Se、⁷⁶Se、⁷⁷Se、⁷⁸Se、⁸⁰Se、⁸²Se,由于⁸⁰Se丰度最高,要想采用电感耦合等离子体-质谱法测定硒,那么选择的最好的质量数就是⁸⁰Se,但是由于ICP-MS一般采用的是氩

气的电离来形成等离子体,而⁴⁰Ar⁴⁰Ar对⁸⁰Se会形成巨大干扰,因此采用甲烷气体作为反应气体,将系统内的⁴⁰Ar⁴⁰Ar进行消除,从而能够大大提高灵敏度和准确性。该研究同时对4种不同基质的食品进行了研究,并对质控样茶叶中的硒进行了测定,为准确测定食品中的硒提供了参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 仪器。NexION2000P 电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer公司);Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司);MARS6微波消解仪(美国CEM公司);QUINTIX124-1CN电子天平(美国赛多利斯公司)。

1.1.2 试剂。硝酸(苏州晶瑞化学股份有限公司);1 000 μg/mL硒标准物质(国家标准物质,中国计量科学研究院);1 000 μg/mL锗标准物质(国家标准物质,中国计量科学研究院);纯水(≥18.2 MΩ·cm,实验室自制);茶叶中硒质控样品(中食国实)。

1.1.3 试材。茶叶、鸡蛋、保健食品、婴幼儿乳粉均为市售样品。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理。称取固体样品0.2~0.5 g(精确至0.001 g,含水分较多的样品可适当增加取样量至1 g)于微波消解罐内,加入5 mL硝酸,加盖放置1 h,旋紧罐盖,按照表1

作者简介 刘涛(1986—),男,江西吉安人,工程师,从事食品中无机元素研究。*通信作者,助理工程师,从事无机元素研究。

收稿日期 2022-05-09

微波消解程序进行微波消解,冷却后取出。缓慢打开罐盖,于 180 ℃ 赶酸至近干,冷却后转移至 50 mL 离心管内,用去离子水定容至 50 mL,同法处理试剂空白。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Step	控制温度 Control temperature/℃	升温时间 Heating time//min	恒温时间 Thermostatic time//min
1	120	5	2
2	150	5	10
3	190	5	20

1.2.2 电感耦合等离子体质谱仪条件。使用 1 μg/L 的 Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 调谐液对仪器条件进行优化,得到优化结果,主要工作参数:射频功率 1 500 W;等离子体气流量 15 L/min;载气 1.04 L/min;雾化室温度 2 ℃;低质量截取值(RPQ)0.45;分析模式为反应模式(反应气甲烷);反应气流速 0.6 mL/min;双电荷比率 $Ce^{++}/Ce^{+}<3.0\%$;氧化物比率 $CeO^{+}/Ce^{+}<2.0\%$ 。

1.2.3 标准曲线绘制及样品测定。用移液枪吸取适量硒标准使用液于 50 mL 离心管中,用 2%硝酸定容至刻度,得到标准系列溶液浓度分别为 0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L。以 50.0 μg/L 的锆溶液作为内标在线加入,分别以待测元素与内标元素的信号值的比值为纵坐标、浓度为横坐标,绘制标准曲线。分别测定空白与样品的信号值,计算样品含量。

2 结果与分析

2.1 甲烷流量的优化 配制了 2%硝酸空白溶液和 10 μg/L 的硒标准溶液,测试在不同甲烷流量下硒的信号强度(CPS),结果见图 1。从图 1 可以看出,当甲烷流量低于 0.4 mL/min 时系统内仍存在较大干扰,当甲烷流量在 0.5~0.6 mL/min 时,硒标准溶液的 CPS 随之升高,并在 0.6 mL/min 时达到最大,而随着甲烷流量超过 0.6 mL/min 以后,空白溶液的 CPS 几乎不会变化,而硒标准溶液的 CPS 信号会明显降低,因此该研究选择 0.6 mL/min 作为反应气体的流量。

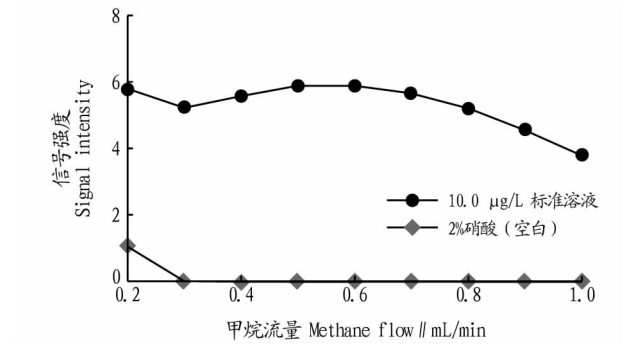


图 1 不同甲烷流量下 2%硝酸与 10.0 μg/L 硒标准溶液信号值
Fig. 1 2% nitric acid and 10.0 μg/L selenium standard solution under different methane flow rates

2.2 消解液中硝酸浓度的选择 在试验中发现消解液中硝酸浓度对硒的测定会产生较大影响,用 2%硝酸配制标准曲

线的溶液,测定在不同硝酸浓度下 5 μg/L 硒溶液浓度,结果见图 2。从图 2 可以看出,硝酸浓度为 2%~10%时,得到的 5 μg/L 硒溶液浓度呈下降趋势,在 2%的硝酸浓度时,硒溶液浓度最接近 5 μg/L,因此样品消解后应赶酸至近干。

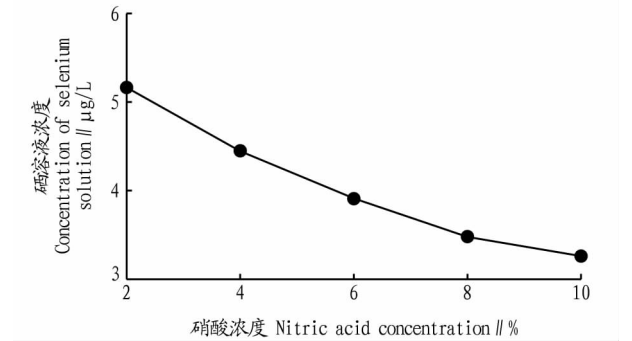


图 2 不同硝酸浓度下硒溶液浓度
Fig. 2 Concentration of selenium solution under different nitric acid concentrations

2.3 称样量及定容体积的优化 该研究选择了 4 种不同基质的样品进行测试,由于样品基质不同对内标回收会有较大影响,当婴幼儿乳粉按称样量 0.5 g、保健食品按称样量 0.5 g、定容体积为 25 mL 时,内标的回收率分别为 35%和 45%,而当婴幼儿乳粉按称样量 0.2 g、保健食品按称样量 0.5 g、定容体积为 50 mL 时,内标的回收率均在 90%~98%;因此为了对内标的回收率影响较小,使样品测试更加准确,该研究采用茶叶和婴幼儿乳粉称样量均为 0.2 g,保健食品称样量为 0.5 g,鸡蛋由于含水量较高称样量为 1.0 g,定容体积均为 50 mL。

2.4 方法的线性范围、检出限 用 2%硝酸配制了 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 的硒标准溶液,在优化的试验条件下进行测试,硒标准溶液浓度在 0.5~100.0 μg/L 线性方程为 $y=0.013x+0.000$ ($R^2=0.999\ 949$)。连续测定样品空白溶液,得到 20 次结果标准偏差,再按 3 倍标准偏差乘以定容体积(50 mL),除以称样量(按茶叶 0.2 g、婴幼儿乳粉 0.2 g、保健食品 0.5 g、鸡蛋 1.0 g 计),得到方法检出限,结果见表 2。

表 2 不同样品方法检出限
Table 2 Detection limits of different sample methods

样品 Sample	标准偏差 SD//μg/L	定容体积 Constant volume mL	称样量 Sample weighing g	检出限 LOD mg/kg
茶叶 Tea	0.003 1	50	0.2	0.002 3
婴幼儿乳粉 Infant milk powder	0.003 1	50	0.2	0.002 3
保健食品 Health food	0.003 1	50	0.5	0.000 9
鸡蛋 Egg	0.003 1	50	1.0	0.000 5

2.5 方法的精密度及加标回收率 用茶叶、婴幼儿乳粉、保健食品和鸡蛋进行了加标回收试验,按照 3 水平 6 平行分别加入低、中、高含量的硒标准溶液,按“1.2.1”进行前处理后测定,计算回收率和精密度,测得平均回收率为 93.3%~

108.8%,相对标准偏差(RSD)为0.7%~4.7%(表3)。

2.6 方法的准确度试验 为进一步验证方法的准确性,该研究对茶叶中硒质控样(编号 CFAPA-QC485B-6,硒含量指

定值 0.374 mg/kg,标准偏差 0.053 mg/kg)进行了分析,结果发现,硒含量测得值为 0.392 mg/kg,与茶叶中硒质控样的指定值接近,说明该方法具有很好的准确性。

表 3 方法的精密度和回收率(n=6)
Table 3 Precisions and recovery rates of the method

样品 Sample	样品本底值 Background value//mg/kg	添加量 Additive amount mg/kg	测定值 Measured value//mg/kg	回收率 Recovery rate//%	RSD %
茶叶 Tea	0.215	0.2	0.402~0.423	93.3~103.8	4.7
		0.4	0.595~0.626	95.0~102.7	2.9
		0.8	1.010~1.085	99.4~108.8	3.2
婴幼儿乳粉 Infant milk powder	0.326	0.3	0.608~0.620	94.0~98.0	1.4
		0.6	0.920~0.948	99.0~103.7	1.5
		1.2	1.542~1.590	101.3~105.4	1.3
保健食品 Health food	1.050	1.0	2.036~2.074	98.6~102.4	1.5
		2.0	2.964~3.100	95.7~102.5	2.9
		4.0	5.275~5.351	105.6~107.5	0.7
鸡蛋 Egg	0.324	0.3	0.611~0.632	95.7~102.8	2.7
		0.6	0.924~0.959	100.0~105.8	2.3
		1.2	1.460~1.542	94.7~101.5	3.1

3 结论

该研究建立了碰撞/反应池技术-电感耦合等离子体质谱法快速测定食品中硒的含量。在反应模式下采用甲烷作为反应气体,可以有效消除质谱中⁴⁰Ar⁴⁰Ar对⁸⁰Se的干扰,大大提高了该方法的灵敏度;为了验证该方法的准确度,该研究还对茶叶质控样硒进行了测定,结果准确性好。该方法稳定快速、灵敏度高、线性范围广、检出限低,可适用于茶叶、婴幼儿乳粉、鸡蛋、保健食品等食品中硒的测定。

参考文献

[1] RAYMAN M P. The importance of selenium to human health[J]. Lancet, 2000,356(9225):233-241.

[2] ELLIS D R, SALT D E. Plants, selenium and human health[J]. Curr Opin Plant Biol, 2003,6(3):273-279.

[3] SORS T G, ELLIS D R, SALT D E. Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants[J]. Photosynth Res, 2005,86(3):373-389.

[4] DUMONT E, VANHAECKE F, CORNELIS R. Selenium speciation from food source to metabolites: A critical review[J]. Anal Bioanal Chem, 2006,385(7):1304-1323.

[5] 郭建军,方子龙,杨则宜. 硒营养与人体健康[J]. 生物学通报,2000,35(4):21-22.

[6] SEILER R L, SKORUPA J P, PELTZ L A. Areas Susceptible to irrigation-induced selenium contamination of water and biota in the western United States[J]. Geol Surv Circular, 1999(1):1-36.

[7] 何梦洁,苏丹婷,邹艳,等. 浙江省居民膳食硒摄入量与高血压的关

系研究[J]. 预防医学,2019,31(1):5-9.

[8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 中国居民膳食营养素参考摄入量 第3部分:微量元素. WS/T 578.3—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[9] 黄晓君,洪映屏,巫裕芳,等. 氢化物原子吸收光谱法测定富硒猴头菌中硒含量[J]. 现代食品,2017(11):99-101.

[10] ZHANG N, FU N, FANG Z, et al. Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves[J]. Food Chem, 2011,124(3):1185-1188.

[11] 李迎霞,王未肖,哈婧. 巯基棉分离富集-荧光分光光度法测定地下水中的痕量硒[J]. 岩矿测试,2005,24(4):311-313.

[12] 张萍,谢华林,刘宏伟,等. ORS-ICP-MS 测定食用植物油中的多种微量元素[J]. 中国粮油学报,2014,29(7):108-111.

[13] GUO W, HU S H, WANG Y X, et al. Trace determination of selenium in biological samples by CH₄-Ar mixed gas plasma DRC-ICP-MS[J]. Microchem J, 2013,108:106-112.

[14] 袁新跃,沈莉,袁燕村,等. 超高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定坚果中的硒[J]. 安徽农业科学,2019,47(17):204-206.

[15] KHAN N, JEONG I S, HWANG I M, et al. Method validation for simultaneous determination of chromium, molybdenum and selenium in infant formulas by ICP-OES and ICP-MS[J]. Food Chem, 2013,141(4):3566-3570.

[16] 王立,卢艳艳,潘胜东. 碰撞/反应池技术-电感耦合等离子体质谱法测定人发中硒含量[J]. 中国卫生检验杂志,2022,32(1):15-18.

[17] 赵晨曦,高佳,付志斌,等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中硒素的条件优化[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(5):1682-1687.

[18] 郭美娟,张斌,张春林,等. 不同方法检测特殊医学用途婴儿配方食品中硒含量[J]. 乳业科学与技术,2021,44(4):34-37.

(上接第 202 页)

3 结论

该试验建立了气相色谱-串联质谱同时测定当归中 35 种禁用农药残留量的检测方法,具有前处理简单、灵敏度高、准确快速的优点,同时符合残留分析的要求,可用于当归中禁用农药残留的定性和定量分析。

参考文献

[1] 杨晓军. 甘肃当归产业发展优势明显[EB/OL]. (2019-12-23)[2021-07-29]. [http://www.yidaiyilutcm.org.cn/index.php? m = content&c = index&a = show&catid = 52&id = 368](http://www.yidaiyilutcm.org.cn/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=52&id=368).

[2] 庞国芳. 农药残留高通量检测技术:第1卷 植物源产品[M]. 北京:科学出版社,2012:530.

[3] 金红宇,王莹,孙磊,等. 中药中外源性有害残留物监控的现状与建议

[J]. 中国药事,2009,23(7):639-642.

[4] 李慧君,张文生,吴洁珊,等. 中药材农药残留研究现状[J]. 中国中药杂志,2019,44(1):48-52.

[5] 高倩,花日茂,汤锋,等. 中药材农药残留研究现状[J]. 安徽农业科学,2008,36(23):10147-10151.

[6] 窦亚洁,刘慧,李晓娟,等. 中药中外源性有害物的残留现状及风险评估的研究进展[J]. 中草药,2023,54(2):396-407.

[7] 何佩雯,赵海誉,杜钢,等. 气相色谱技术在中药农药残留检测中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(2):126-134.

[8] 陈婷,续艳丽,张文,等. 全自动 QuEChERS 样品制备系统结合高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中 34 种农药残留[J]. 色谱,2019,37(9):1019-1025.

[9] 朱仁愿,刘兴国,白雯静,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定党参中 18 种植物生长调节剂残留量[J]. 分析试验室,2020,39(12):1450-1455.

[10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2020 年版 四部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2020:30-31.