



动态反应池电感耦合等离子体质谱法分析膳食补充剂中的微量金属元素
Determination of Micro-amount of Metal Elements in Typical Dietary Supplements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Dynamic Reaction Cell

严 冬, 姚继军
(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司北京办事处, 北京 100022)

膳食补充剂归属于食品及药品管理局有关食品的管制之下,但其安全标准有别于常规食品。膳食补充剂是:指为改善食品品质和色、香、味以及为防腐、保鲜和加工工艺的需要而加入食品的人工合成或者天然物质,可以是多种不同形态,如颗粒状、粉末状和液状。膳食补充剂含有维生素、矿物质、香草或其他植物药材、氨基酸及酶、有机质、代谢物等物质。基于1994年《膳食补充剂健康教育法案》,膳食补充剂生产商有责任确保膳食补充剂在进入市场前是绝对安全的。膳食补充剂在进入市场后,食品及药品管理局有责任监管含有有害膳食补充剂的产品^[1]。

在最终产品销售前,对其中的成分进行分析是确保产品安全的一种主要方式。虽然有机成分是膳食补充剂中的主要部分,但金属元素也存在于维生素中,如维生素B-12中含有Co和矿物质(如Se)。另外,金属元素也会以天然原料或加工过程中生成的杂质引入到补充剂中。因此,有毒元素和需标注含量元素的精确定量分析成为确保膳食补充剂安全的先决条件,而膳食补充剂中元素分析的最大挑战即为复杂样品基体中痕量元素分析。本文利用带动态反应池(DRC)技术的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定膳食补充剂中被认为是低浓度或中等浓度的对人体有害的多种元素,重点测定Pb、Cd、As和Hg这4种非人体必须且有毒的元素;由于少量Se和Cr是人体必需的营养物质,也是分析测定的重点。

1 实验部分

选取从市场上购得的多种不同基体的蛋白质补充剂作为分析物,每份样品平行分析两次。使用Multiwave™3000微波消解仪(奥地利安东帕公司)进行消解,称取0.3g样品放入聚四氟乙烯消解罐中,再加入6mL HNO₃和1mL HCl(GFS Chemical™,Columbus,OH USA),微波消解加热程序见表1。

样品消解完全后,将溶液移出并用超纯水定容至50mL。分析样品必须均匀以保证称取的样品具有代表

性。如果样品为固体颗粒物,则在样品前处理时必须经过研磨、混合等步骤来保证均匀性,同时还要称取多份样品进行平行分析来评估样品采集的均匀性。

表1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure				
步骤	功率 P/W	爬坡(Ramp) 时间/min	保持(Hold) 时间/min	风扇 (Fan)
1	750	10:00	10:00	1
2	1200	10:00	10:00	1
3	0		15:00	3

ELAN DRCe ICP-MS的仪器条件见表2。

表2 ICP-MS仪器参数

Table 2 Instrumental parameters of ICP-MS			
工作条件	规格/参数	工作条件	规格/参数
雾化器	石英同心雾化器	读数次数	3
雾室	石英旋流雾室	测定As反应气参数	O ₂ 流量0.6 mL/min
RF功率	1500 W	As转化为 ⁹¹ AsO时Rpq	0.5
积分时间	1000 ms/元素		

由于膳食补充剂中常含有天然的氯化物,在制作补充剂时会加入食盐等盐类,同时在消解样品时会用到HCl,大量的氯离子与Ar⁺或Ca⁺生成ArCl⁺(m/z 75)和CaCl⁺(m/z 75),从而严重干扰⁷⁵As⁺的测定。因此,在分析膳食补充剂中As元素时必须使用DRC技术来消除氯化物引入的干扰。O₂作为动态反应气体可以通过其氧化性,与分析物As⁺反应形成生成m/z 91的AsO⁺(荷质比为91上没有任何干扰),由分析As⁺转化为分析AsO⁺,通过测定AsO⁺进而就可以得到As⁺的精确含量,从而完全避开ArCl⁺和CaCl⁺等氯化物对As⁺测定的干扰。As在1000 mg/L NaCl基体中的检出限为2.3 ng/L,与1% (体积分数)的稀HNO₃基体的检出限0.6~1.8 ng/L相当^[2],进一步证明了DRC技术在测定As时的重要性。

2 结果与讨论

通过测定美国国家标准技术研究院 (NIST) 的参考物质 NIST 1548a (典型膳食), 验证了利用 ICP – MS 测定膳食补充剂的准确性和稳定性。本实验中, 样品前处理方法和测试条件与测定实际膳食补充剂样品相同。

从表 3 中 NIST 1548a 样品的测定数据可知, 方法具有很好的稳定性, 测定值和标准值的误差在 10% 以内, 平行样 NIST 1548a – 1 和 NIST 1548a – 2 测定的相对标准偏差 (RSD) 在 2% ~ 13%。方法的检出限 (L_D) 是通过测定方法空白溶液的 3 倍标准偏差得到, 结果见表 4。

表 3 典型膳食参考物质 NIST 1548a 的测定

分析物 (质量数)	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				回收率 $R/\%$
	NIST 1548a – 1 测定值	NIST 1548a – 2 测定值	平均值	标准值	
AsO (91)	0.183	0.192	0.188	0.20 ± 0.1	93.8
Cd (111)	0.036	0.038	0.037	0.035 ± 0.0015	106
Cr (52)	0.135	0.118	0.127		
Pb (208 + 207 + 206)	0.045	0.046	0.046	0.044 ± 0.009	104
Hg (202)	$< L_D$	$< L_D$			
Se (82)	0.231	0.251	0.241	0.245 ± 0.028	98.4

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limit of the method

分析物 (质量数)	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	分析物 (质量数)	检出限 $L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
AsO (91)	0.17	Pb (208)	0.01
Cd (111)	0.0008	Hg (202)	0.004
Cr (52)	0.05	Se (82)	0.10

膳食补充剂样品的测定结果见表 5。多种维生素样品中含有 Pb、As 和微量的 Cd。当然, 这些有毒元素不可能是作为营养物质而加到补充剂中的, 很可能是在补充剂生产的过程中进入的。Dolan 等^[3]研究指出, 大量的膳食补充剂中都含有微量的 Pb 和 Cd。只要日常饮食中不要大量含有这些物质, 其对身体的危害是很有限的。

蛋白粉和液态营养品中的有毒元素较少。由于液态营养品中含有大量营养物质, 这些有毒物质很可能是这些营养物质受污染而引入的。液体营养品的加标回收实验 (1 ng/g As、Cd、Cr、Pb 和 Se, 0.1 ng/g Hg) 进一步验证了方法的可靠性。

表 5 膳食样品分析

Table 5 Analytical results of elements in diet samples

分析物 (质量数)	$w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$					
	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
维生素补充剂 1	0.287	0.032	11.8	0.530	$< L_D$	5.30
维生素补充剂 2	0.280	0.027	9.97	0.432	$< L_D$	5.01
蛋白粉 1	$< L_D$	0.036	1.21	$< L_D$	$< L_D$	0.700
蛋白粉 2	$< L_D$	0.036	0.233	$< L_D$	$< L_D$	0.181
液态营养品	$< L_D$	$< L_D$	0.691	$< L_D$	$< L_D$	0.854
液态营养品 加标回收率 $R/\%$	89.6	80.0	104.0	89.1	79.0	83.1

表 6 显示了某液态营养品中 Cr 和 Se 的标注含量和实际测定的含量, 两组数据吻合, 进一步证明了利用 ICP – MS 技术测定营养品中微量金属元素含量的可靠性。

表 6 营养品中金属标注含量与测定含量对比

Table 6 Comparison of analytical results of elements in diet samples with certified values

分析物 (质量数)	$w_B/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	
	标注含量	测定含量
Cr	0.676	0.691
Se	0.845	0.854

3 结语

微量有毒元素的测定确保了膳食补充剂的产品安全。由于 ICP – MS 法具有灵敏度高、稳定性好、线性范围宽及多元素同时测定等优点, 在食品安全领域得到越来越广泛的应用。本文介绍的分析方法既可以检测最终商品的质量, 也可以实时评估生产原料的污染情况, 为更快、更早期发现食品污染提供了有力的分析手段。

4 参考文献

[1] U. S. FDA Website <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/supplmnt.html> [EB/OL].

[2] Wolf R E, Neubauer KR. Determination of arsenic in chloride matrices [R] // PerkinElmer Application Note D6357A. 2002.

[3] Dolan S P, Nortrup D A, Bolger P M, Capar S G. Analysis of dietary supplements for arsenic, cadmium, mercury, and lead using inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51: 1307 – 1312.