



应用资料

ICP-MS

作者

Lee Davidowski, Ph.D.
Zoe Grosser, Ph.D.
Laura Thompson

PerkinElmer, Inc. USA

翻译

严冬
姚继军

PerkinElmer, Inc. 大中华区

膳食补充剂中金属元素的测定

绪论

膳食补充剂归属于食品及药品管理局有关食品的管理之下，但其安全标准也有别于常规食品。膳食补充剂的定义为：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。其可以是多种不同形态，如颗粒状，粉末状和液体。膳食补充剂可含有维生素，矿物质，香草或其他植物药材，氨基酸，及例如酶，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。而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（如维生素 B-12 中含有钴）和矿物质（如硒）中。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了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。本文将利用电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定被认为低浓度或中等浓度时对人体有害的大量元素。其中将重点测定铅（Pb），镉（Cd），砷（As）和汞（Hg）这四种不是人体必须且有毒的元素，另外由于少量硒（Se）和铬（Cr）是人身体必需的营养物质也是分析测定的重点。

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。使用微波消解仪（Multiwave™ 3000, PerkinElmer, Inc. Shelton, CT USA）进行消化，称取 0.3 克样品放入聚四氟乙烯消解罐中，再加入 6ml 硝酸和 1ml 盐酸（GFS Chemical™, Columbus, OH USA），微波消解加温程序见表 1。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所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，混合等步骤来保证其均匀性，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

梯级	功率(瓦)	坡度(分钟)	保持(分钟)	风扇
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. ICPMS 仪器参数

雾化器	石英同心雾化器
雾室	石英旋流雾室
RF 功率	1500 瓦
积分时间	1000 毫秒/元素
读数次数	3
测定 As 反应气参数	O ₂ =0.6ml/min
As 转化为 ⁹¹ AsO 时 Rpq	0.5

由于膳食补充剂中常含有天然的氯化物，并且在制作补充剂时也会加入食盐等盐类，同时在消解样品时也会用到盐酸，而大量的氯离子会和 Ar⁺或者 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砷元素时必须使用动态反应池技术来消除氯化物引入的干扰。O₂ 作为动态反应气体则可以通过其氧化性，与分析物 As⁺ 反应形成生成 m/z 91 的 AsO⁺（质荷比为 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，图 1 显示了动态反应池技术的工作原理。砷在 1000mg/L 氯化钠基体中的检出限为 2.3 ng/L 与 1% 稀硝酸基体的检出限 0.6-1.8 ng/L 相当，³ 进一步证明了 DRC 技术在测定 As 时的重要性。

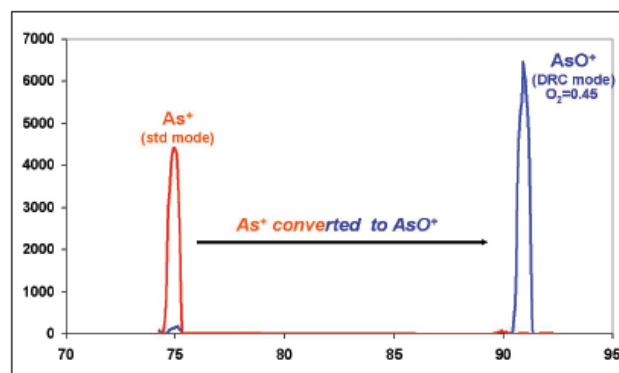


图 1. As⁺ 与 DRC 气体 O₂ 反应转化为 AsO⁺

结果与讨论

通过测定美国国家标准技术研究院的参考物质 NIST 1548a (Typical Diet) 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。表 3 显示了 NIST 1548a 样品的测定数据和参考数据，从数据可知，此方法有很好的稳定性，平行样测定的相对标准偏差 RSD 在 2-13%，而测定结果与参考值的误差在 10% 以内。

表 3. 分析结果, 典型食物参考物质(1548a)

	1548a-1 (mg/kg)	1548a-2 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	鉴定 (mg/kg)	回收 率%
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	<DL	<DL			
Se 82	0.231	0.251	0.241	0.245±0.028	98.4

方法的检出限（见表 4）是通过测定方法空白溶液的三倍标准偏差得到。

表 4. 方法检出限

	食品添加剂(mg/kg)
AsO 91	0.17
Cd 111	0.0008
Cr 52	0.05
Pb 208	0.01
Hg 202	0.004
Se 82	0.10

膳食补充剂的测定结果见表5。多种维生素样品中含有铅、砷和微量的镉。当然，这些有毒元素不可能是做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。正如Dolan在他的文章中提到的：大量的膳食补充剂中都含有微量的铅和镉。²而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。

表5.样品分析结果 (mg/kg)

	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
维生素补充剂 1	0.287	0.032	11.8	0.530	<DL	5.30
维生素补充剂 2	0.280	0.027	9.97	0.432	<DL	5.01
蛋白粉 1	<DL	0.036	1.21	<DL	<DL	0.700
蛋白粉 2	<DL	0.036	0.233	<DL	<DL	0.181
液体营养品	<DL	<DL	0.691	<DL	<DL	0.854
液体营养品加标回收率%	89.6	80.0	104	89.1	79.0	83.1

蛋白粉和液体营养品中含有的有毒元素较少。由于液体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 ppb As, Cd, Cr, Pb, and Se; 0.1 ppb Hg）进一步验证了方法的可靠性。

表6显示了某液体营养品标注的及实际测定的铬和硒含量，两组数据匹配的非常好，更加证明了利用ICPMS测定营养品中元素含量的可靠性。

表6. 营养品中金属标注含量与测定含量对比

	标注含量	测定含量
Cr	0.676	0.691
Se	0.845	0.854

结论

痕量有毒元素的测定确保了膳食补充剂的产品安全。ICP-MS 由于它具有灵敏度高，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，而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，为更快更早的发现食品污染提供了有力的分析手段。

参考文献

1. U.S. FDA Website
2. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/supplmnt.html>
3. Dolan, Scott P., Nortrup, David A., Bolger, P. Michael, and Capar, Stephen G., Analysis of Dietary Supplements for Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 1307-1312.
4. Ruth E. Wolf and Kenneth R Neubauer, Determination of Arsenic in Chloride Matrices, PerkinElmer Application Note D6357A, 2002.

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部
地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编：201203
电话：(021) 3876 9510
传真：(021) 387 91316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com.cn/ContactUs

©2009 PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer徽标和外观设计是PerkinElmer的注册商标。文中提及的其它非PerkinElmer及其子公司所有的其它商标均为其各自所有者的财产。PerkinElmer保留随时更改此文档的权利，恕不另行通知。对于编辑、图片或排版错误概不承担任何责任。