

电感耦合等离子体质谱法测定牛初乳粉中痕量硒的干扰探讨

陈均洪, 李建新*, 刘慧堂, 邱桃妍

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

摘要: 目的 探讨电感耦合等离子体质谱法测定牛初乳粉样品中痕量硒含量的基体干扰因素。**方法** 样品经硝酸消解后, 采用标准加入法, 在标准溶液加入的体积不大于待测液体积 2%的前提下, 在氦气模式下以元素特定质量数定性, 以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。**结果** 样品基底能提高对硒的灵敏度, 采用标准加入法能很好消除样品基底干扰, 检测 5 种标准物质的硒含量均在标示值范围内。工作曲线相关系数达到 0.998, 精密度实验的相对标准偏差为 3.2%。**结论** 该方法相对外标法能更准确对痕量硒进行定量, 适合测定基底复杂存在干扰的样品。对相同或相近的样品可以共用相同工作曲线测定硒含量。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 牛初乳粉; 痕量硒; 增敏效应; 标准加入法

Discussion on interference in determination of trace selenium in bovine colostrum powder by inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Jun-Hong, LI Jian-Xin*, LIU Hui-Tang, QIU Tao-Yan

(By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

ABSTRACT: Objective To discuss the matrix interference factors in determination of trace selenium in bovine colostrum powder by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** After the sample was digested with nitric acid, the standard addition method was used, and under the premise that the volume of the standard solution was not more than 2% of the volume of the solution to be determined, the qualitative analysis was carried out according to the specific mass number of elements in the helium mode. The intensity ratio of the mass spectrum signal of the element to be determined was proportional to the concentration of the element to be determined. **Results** The sample substrate could enhance the sensitivity of selenium. The interference of sample substrate could be eliminated by standard addition method. The content of selenium in 5 kinds of reference materials was all within the marked value range. The correlation coefficient of the working curve was 0.998, and the relative standard deviation of precision test was 3.2%. **Conclusion** This method is more accurate than external standard method for the determination of trace selenium, which is suitable for the determination of samples with complex matrix and interference. For the same or similar base samples, the same working curve can be used to determine selenium content.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; bovine colostrum powder; trace selenium; sensitization effect; standard addition method

*通讯作者: 李建新, 助理工程师, 主要研究方向为保健食品的质量检测。E-mail: 815455530@qq.com

*Corresponding author: LI Jian-Xin, Assistant Engineer, By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China. E-mail: 815455530@qq.com

1 引言

硒元素是人体必需的微量元素, 硒能提高人体免疫, 促进淋巴细胞的增殖及抗体和免疫球蛋白的合成, 对结肠癌、皮肤癌、肝癌、乳腺癌等多种癌症具有明显的抑制和防护的作用, 并且其在机体内的中间代谢产物甲基硒醇具有较强的抗癌活性。硒与维生素 E、大蒜素、亚油酸、锗、锌等营养素具有协同抗氧化的功效, 增加抗氧化活性^[1,2]。我国强制性标准《特殊医学用途婴儿配方食品通则》^[3]规定, 硒含量要求为 0.48~1.9 $\mu\text{g}/100 \text{ kJ}$ 。

目前在食品国家标准中检测硒含量主要的方法有采用湿法消解和微波消解处理样品, 氢化物原子荧光光谱法、荧光法和电感耦合等离子体质谱法进行含量测定^[4-6]。使用电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)检测会存在各种干扰^[7-9], 样品的基底干扰是其中一种, 对于痕量硒的含量检测干扰尤其明显^[10-13], 有仪器厂家提供氧气模式消除干扰, 但是仪器成本很高^[14]。建立对食品中痕量硒的准确检测方法, 可以有效监测食品卫生健康安全, 减少因为检测误差而导致的食品安全问题。本研究分析了牛初乳粉样品基体给检测结果造成的增敏效应影响, 建立了一种能消除待测样品中基体的干扰, 从而准确测定痕量硒的电感耦合等离子体质谱的检测方法, 以期对牛初乳粉中硒元素的准确测定提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验仪器

Mars 6 微波消解仪(美国 CEM 公司); 7700 X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); DS-360 精控电热炉(广州测试分析中心公司); Millipore 纯水仪(美国 Millipore 公司); BS224S 电子天平(德国赛多利斯公司)。

2.1.2 实验试剂

混合元素标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 内标溶液(Li、Sc、Ge、Y、Tb、In、Bi、Rh)(100 mg/L)、ICP-MS 调谐溶液(Ba、Be、Bi、Ce、Co、In、Li、Ni、Pb、U, 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (美国安捷伦公司); 硝酸(光谱纯, 德国 CNW 公司); 质控样品标准物质(大葱 GBW10049、绿茶 GBW10052、芹菜 GBW10048、紫菜 GBW10023、黄芪 GBW10028, 地球物理地球化学勘查研究所); 实验室用水为超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.1.3 实验样品

样品牛初乳粉为市售特殊医学用途全营养配方食品。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

5%硝酸溶液: 取 5 mL 硝酸与 95 mL 超纯水混合。

标准中间液制备: 用移液管吸取混合元素标准溶液 5.00 mL 于 50.0 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸溶液定容, 得到 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准中间液。

标准加入曲线制备: 吸取 20.00 mL 样品待测液各 5 份, 在其中 4 份样品待测液中分别加入 0.10、0.20、0.30 和 0.40 mL 的标准中间液, 混匀, 即为 0.00、4.98、9.90、14.78 和 19.61 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的硒标准系列溶液。

内标使用液的配制: 精密移取内标溶液 1.25 mL 于 250 mL 的容量瓶中, 用 5%硝酸溶液定容, 混匀备用, 此溶液浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.2.2 样品前处理

待测样品的制备: 称取试样 800 mg 于微波消解管中, 加入 8~10 mL 硝酸, 放在精控电热炉上 110 $^{\circ}\text{C}$ 进行预消解, 拿出放至室温后加盖密封进行微波消解 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min 后, 用超纯水冲洗完全取出样品溶液。样品溶液要求呈淡黄色或无色透明且无颗粒状固体物, 同时做空白对照样品。

2.2.3 电感耦合等离子体质谱仪条件

选择质量数 78 的硒元素和质量数 72 的锗元素为内标物质进行检测。检测前进行调谐, 使灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率/质量轴化合物达到测定的要求, 同时在测量时用内标元素进行校正。仪器条件为等离子体模式为 HMI, 采样锥与截取锥类型为镍锥, 采用深度 8.0 mm, RF 功率 1550 W, RF 匹配 1.30 V, 载气 0.67 L/min, 氦气流速 4.1 mL/min, 雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$, 蠕动泵转速 0.10 r/s。

3 结果与分析

3.1 不同含量基底比

已知硒元素的本底值为未检出的牛初乳粉样品, 分别称取 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 和 0.80 g 的牛初乳粉, 每份样品加入 0.1 mL 标准中间液进行微波消解, 使用标准曲线法检测硒含量, 探究样品的基体含量由低变高对硒含量结果的增敏影响, 结果如表 1。当样品牛初乳粉的取样量越大时回收率也变大, 说明样品对检测结果存在影响, 而这种影响随取样量的增大其增敏效果越明显。

3.2 标准物质的检测结果

分别对 5 种不同类型的标准物质, 采用内标法进行定量分析, 结果如表 2。结果表明 5 种标准物质的硒含量检测结果均大于标识值允许最大值, 具有明显的增敏效果 ($P>0.05$)。

3.3 方法的线性范围

在 0~19.61 $\mu\text{g}/\text{L}$ 线性范围内, 方法的线性方程为

$Y=0.0008844X-0.0001811$, 相关系数达到 0.998, 方法相关系数较好。检测结果显示在样品基底上作 0.00、4.98、9.90、14.78 和 19.61 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准系列溶液, 因为加入一定体积的标准溶液对整个系列的体积产生了不一样的稀释效果, 从而导致校准曲线的相关系数受到影响, 为了保证检测的准确性应尽可能加入少的标准溶液减少对加标溶液总体积的改变。

3.4 准确性实验结果

分别对 GBW10049(GSB-27) 大葱、GBW10052(GSB-30) 绿茶、GBW10048(GSB-26) 芹菜、GBW10023(GSB-14) 紫菜和 GBW10028(GSB-19) 黄芪 5 种标准物质进行标准加入法测定硒含量, 结果如表 3。可知当使用标准加入法测定标准物质的硒含量时, 得到的结果均在证书要求的范围内, 标准加入法不存在增敏效应。

表 1 不同含量基底增敏效果
Table 1 Sensitization effect of different content of substrate

编号	样品取样量/g	待测样品体积/mL	样品检测值/($\mu\text{g/L}$)	理论加标/ μg	检测加标量/ μg	回收率/%	内标物
1	0.10	20.0	5.23	0.10	0.105	105	^{72}Ge
2	0.20	20.0	5.35	0.10	0.107	107	
3	0.30	20.0	5.47	0.10	0.109	109	
4	0.40	20.0	5.61	0.10	0.112	112	
5	0.50	20.0	5.62	0.10	0.112	112	
6	0.60	20.0	5.81	0.10	0.116	116	
7	0.70	20.0	5.74	0.10	0.115	115	
8	0.80	20.0	5.89	0.10	0.118	118	

表 2 外标法硒含量结果
Table 2 Results of selenium content by external standard method

编号	标准物质	标示值/(mg/kg)	检测值/(mg/kg)	是否范围内	相对标准偏差/%	内标物
1	GBW10049(GSB-27)大葱	0.069 \pm 0.009	0.092	否	16.5	^{72}Ge
2	GBW10052(GSB-30)绿茶	0.10 \pm 0.03	0.16	否	14.3	
3	GBW10048(GSB-26)芹菜	0.118 \pm 0.017	0.152	否	11.8	
4	GBW10023(GSB-14)紫菜	0.124 \pm 0.014	0.158	否	13.5	
5	GBW10028(GSB-19)黄芪	0.071 \pm 0.024	0.105	否	10.0	

表 3 标准加入法硒含量结果
Table 3 Selenium content results of standard addition method

编号	标准物质	标示值/(mg/kg)	检测值/(mg/kg)	是否范围内	内标物
1	GBW10049(GSB-27)大葱	0.069 \pm 0.009	0.072	是	^{72}Ge
2	GBW10052(GSB-30)绿茶	0.10 \pm 0.03	0.11	是	
3	GBW10048(GSB-26)芹菜	0.118 \pm 0.017	0.122	是	
4	GBW10023(GSB-14)紫菜	0.124 \pm 0.014	0.118	是	
5	GBW10028(GSB-19)黄芪	0.071 \pm 0.024	0.085	是	

3.5 回收率实验结果

精密称取 9 份牛初乳粉 800 mg 于微波消解管中, 分 3 组分别加入 200 $\mu\text{g/L}$ 的硒标准溶液 0.40、0.50、0.60 mL, 采用标准加入法进行定量分析, 计算其回收率结果, 结果见表 4。

表 4 回收率实验结果
Table 4 Experimental results of recovery

加标水平/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
80	97.8	1.0
100	97.8	1.1
120	98.3	1.0

回收率实验结果为 97.8%~98.3%, 根据 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[15]要求,

回收率在 80%~110%范围内, 符合要求, 表明采用标准加入法能很好地检测硒的含量, 并没有因为牛初乳粉有机体的基底而影响回收率。相对标准偏差为 1.0%~1.1%, 方法准确性较好。

加标浓度与未知样浓度接近时, 定量结果比较准确, 一般说来第一个加标浓度与未知样品浓度关系在 0.5~2 倍之间会更好地进行定量。尽量减少加标体积(加标量), 可以尽可能地不改变样品基底, 以便体现样品基底对检测结果的影响, 在实验过程中发现所用的加标体积为样品的 1%, 尽量不要超过 2%为好。

3.6 精密度实验

用标准加入法方法对同一批次的特殊医学食品进行 10 次硒的含量检测, 精密度结果如表 5 所示。结果表明, 对于相同基底的样品, 硒的含量检测结果的精密度能达到 3.2%, 具有很好的精密性, 能很好检测痕量硒的含量。

表 5 精密度实验结果
Table 5 Precision test results

编号	取样量/g	稀释体积/mL	检测值/ $\mu\text{g/L}$	含量/(mg/kg)	平均含量/(mg/kg)	相对标准偏差/%	内标物
1	0.7598	50.00	4.957	0.3262			
2	0.7587	50.00	4.738	0.3122			
3	0.7547	50.00	4.796	0.3177			
4	0.7596	50.00	4.629	0.3047			
5	0.7574	50.00	4.966	0.3278			
6	0.7501	50.00	4.534	0.3022	0.317	3.2	^{72}Ge
7	0.7544	50.00	4.969	0.3293			
8	0.7595	50.00	4.949	0.3258			
9	0.7522	50.00	4.666	0.3102			
10	0.7513	50.00	4.668	0.3107			

4 结论与讨论

本研究通过加入不同量的牛初乳粉作为基底物质, 分析了牛初乳粉样品基体给检测结果造成的增敏效应影响。结果显示基底物质含量越高对硒的含量的增敏效果也越明显。ICP-MS/MS 仪器可提供加氧的检测模式, 以消除样品的基底干扰, 但是仪器成本也会增大, 采用标准加入法是一种常用的消除基底干扰的方法, 能让 ICP-MS 准确检测痕量硒的含量。标准加入法尤其适用于痕量或超痕量分析, 对于复杂基体样品的定量结果都具有良好的精确性, 且可不需要内标元素监控^[16]。但其不足之处在于当样品多样时基底不一致时, 工作曲线不能应用所用的样品, 导致分析前处理工作量相对较大, 因为每个样品、不同基体中

都需要绘制自己的校准曲线。此外, 由于加入了标准溶液, 工作曲线的相关性相对来说可能不会很好, 需要在日后的研究中注意。

参考文献

- [1] T/CHC 1001-2019 植物源高有机硒食品原料[S]. T/CHC 1001-2019 Plant source high organic selenium food raw materials [S].
- [2] 荆芬. 新型有机硒化合物的合成及其抗癌活性的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015.
Jing F. Synthesis and anticancer activity of novel organoselenium compounds [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2015.
- [3] 华家才, 姜艳喜, 黄强. 国内外特殊医学用途婴儿配方食品标准分析[J]. 浙江科技学院学报, 2014, 26(5): 371-378.
Hua JC, Jiang YX, Huang Q. Analysis on the standards of infant formula

- for special medical purposes at home and abroad [J]. *J Zhejiang Univ Sci Technol*, 2014, 26(5): 371–378.
- [4] 邹春苗, 刘静晶, 廖雪. 电感耦合等离子体质谱法和氢化物原子荧光光谱法测定富硒大米中硒含量的对比分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(4): 1231–1234.
- Zou CM, Liu JJ, Liao X. Comparative analysis of determination of selenium content in selenium rich rice by inductively coupled plasma mass spectrometry and hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(4): 1231–1234.
- [5] GB 5009.268–2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268–2016 National food safety standard-Determination of multiple elements in food [S].
- [6] GB 5009.93–2010 食品安全国家标准 食品中硒的测定[S].
GB 5009.93–2010 National food safety standard-Determination of selenium in food [S].
- [7] 庞学良, 汤思凝, 林田. 有机醇在 ICP-MS 中检测养殖用水时机体效应的研究和应用[J]. *今日畜牧兽医*, 2019, 35(3): 20–21.
- Pang XL, Tang SN, Lin T. Study and application of organic alcohol in detection of body effect of aquaculture water by ICP-MS [J]. *Today Anim Husband Veter*, 2019, 35(3): 20–21.
- [8] Zhao W, Zong KQ, Liu YS, *et al.* An Effective oxide interference correction on Sc and REE for routine analyses of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *J Earth Sci*, 2019, 30(6): 1302–1310.
- [9] 程秀花, 王海蓉, 黎卫亮. 电感耦合等离子体质谱法测定硒时多元素干扰的碰撞/反应研究及其在地质样品中的应用[J]. *冶金分析*, 2015, 35(12): 5–9.
- Cheng XH, Wang HR, Li WL. Collision/reaction study of multi-element interference in the determination of selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry and its application in geological samples [J]. *Metal Anal*, 2015, 35(12): 5–9.
- [10] 邓陶陶, 李清清. 特殊医学配方乳粉中硒测定方法探讨[J]. *食品工业*, 2019, 40(5): 201–204.
- Deng TT, Li QQ. Determination of selenium in special medical formula milk powder [J]. *Food Ind*, 2019, 40(5): 201–204.
- [11] 林祖斌, 陈庆文, 陈彤. 三重四极杆 ICP-MS 测定烟叶中的痕量硒[J]. *中国烟草科学*, 2020, 41(3): 83–87.
- Lin ZB, Chen QW, Chen T. Determination of trace selenium in tobacco leaves by triple quadrupole ICP-MS [J]. *Chin J Tobacco Sci*, 2020, 41(3): 83–87.
- [12] 徐元芬. HG-AFS 测定食品中硒元素的因素优化及干扰控制[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2017.
- Xu YF. Factors optimization and interference control of HG-AFS determination of selenium in food [D]. Enshi: Hubei University for Nationalities, 2017.
- [13] 王明军, 赵学沛, 沙艳梅, 等. ICP-MS 测定植物样品中痕量硒[J]. *现代矿业*, 2019, 35(9): 35–36.
- Wang MJ, Zhao XP, Sha YM, *et al.* Determination of trace selenium in plant samples by ICP-MS [J]. *Mod Min*, 2019, 35(9): 35–36.
- [14] 林立, 王琳琳. 采用 ICP-MS/MS 对硒和砷检测的质谱干扰[J]. *分析实验室*, 2016, 35(3): 344–348.
- Lin L, Wang LL. Mass spectrometry interference in the determination of selenium and arsenic by ICP-MS/MS [J]. *Anal Lab*, 2016, 35(3): 344–348.
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404-2008 Standard for quality control in laboratory-Food physical and chemical testing [S].
- [16] 景菲, 汤云, 陈泱. ICP-MS 标准加入法测定药用玻璃容器中金属元素的浸出量[J]. *广州化工*, 2020, 48(5): 107–110.
- Jing F, Tang Y, Chen Y. Determination of metal elements in medicinal glass containers by ICP-MS standard addition method [J]. *Guangzhou Chem Eng*, 2020, 48(5): 107–110.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



陈均洪, 主要研究方向为保健食品的质量检测。

E-mail: 271725002@qq.com



李建新, 助理工程师, 主要研究方向为保健食品的质量检测。

E-mail: 81545530@qq.com