

电感耦合等离子体串联质谱法测定富硒农产品中 超痕量硒

林晓娜^{1*}, 戴 骐¹, 何卫东¹, 魏霄凌¹, 张焯宇¹, 曾祥程², 丁煜群³

(1. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 杭州 310016; 2. 安捷伦科技有限公司, 上海 200000;
3. 荷兰海牙大学, 海牙 荷兰)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)测定富硒农产品中超痕量硒含量的分析方法。**方法** 采用微波消解法处理富硒农产品, 使用 ICP-MS/MS 测定超痕量硒。**结果** 富硒农产品中超痕量硒检出限 0.002214 $\mu\text{g/L}$, 线性良好(线性相关系数大于 0.999)。6 种实物标样的测定结果与标准值一致, 精密度实验相对标准偏差为 0.58%~6.3%, 加标回收率范围 79.6%~109%, 均符合要求。**结论** 本方法具有高灵敏度、无干扰、稳定性好等优势, 可用于富硒农产品中超痕量硒含量的测定。

关键词: 电感耦合等离子体串联质谱法; 第一级四级杆; 超痕量硒; 富硒农产品

Determination of trace selenium in selenium-enriched agricultural products by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry

LIN Xiao-Na^{1*}, DAI Qi¹, HE Wei-Dong¹, WEI Xiao-Ling¹, ZHANG Han-Yu¹,
ZENG Xiang-Cheng², DING Yu-Qun³

(1. Zhejiang Inspection and Quarantine Institute of Science and Technology, Hangzhou 310016, China;
2. Agilent Technologies Co., Ltd., Shanghai 200000, China; 3. University of The Hague, Hague, Holland)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of trace selenium in selenium-enriched agricultural products by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). **Methods** The selenium-enriched agricultural products were disposed by microwave digestion. The method of ICP-MS/MS was used to determinate trace selenium. **Results** The linear correlation coefficient was greater than 0.999 and the limit of detection was 0.002214 $\mu\text{g/L}$. The results of 6 kinds of standard materials were consistent with the standard values. The relative standard deviations (RSD) were 0.58%~6.3% and the recoveries were 79.6%~109%. **Conclusions** The established method has the advantages of high sensitivity, interference-free, and good stability, which can be used for the determination of trace selenium in selenium-enriched agricultural products.

KEY WORDS: inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry; the first quadrupole; trace selenium; selenium-enriched agricultural products

基金项目: 浙江省科技厅分析测试科技计划项目(2015C37053)

Fund: Supported by Zhejiang Science and Technology Department of Science and Technology Analysis and Testing Project (2015C37053)

*通讯作者: 林晓娜, 硕士, 工程师, 主要研究方向食品质量与安全. E-mail: xiaona_lin_lead@163.com

*Corresponding author: LIN Xiao-Na, Engineer, Zhejiang Province Inspection and Quarantine Science and Technology Research Institute, No.126, Fuchun Road, Shangcheng District, Hangzhou 310016, China. E-mail: xiaona_lin_lead@163.com

1 引言

硒(selenium, Se)是一种天然物质,高浓度有毒,但也是一种必不可少的营养元素。在我国,硒被用以预防克山病和大骨节病;补硒对肿瘤、心血管疾病,以及日益多发的儿童急性白血病也有预防作用^[1,2]。目前包括我国在内的世界许多地区都处于缺硒状态,开发富硒产品具有广阔的开发前景和应用价值,我国有 72%属于缺硒地区^[3]。但人体中硒摄入量并不是越多越好,已发现在高硒地区,牲畜会因摄入过量硒而中毒,导致脱毛、脱蹄、甚至死亡。人体含硒量过高会引起恶心腹泻和神经中毒,如每天硒摄入量超过 0.1 mg,会引起中毒甚至死亡^[4,5]。

我国并没有明确的标准规定硒含量达到多少才算是富硒农产品,迄今为止,仅有富硒大米和富硒茶的国家标准明确规定了富硒含量范围:富硒大米 0.04~0.3 mg/kg,富硒茶 0.20~4.0 mg/kg^[6,7]。另外,为数不多的地方标准和企业标准^[8-11]中规定了富硒食品和农产品硒含量指标范围,硒化合物的使用剂量很窄,以蔬菜水果类的使用剂量(0.01~0.10 mg/kg)为最低。此外,一些不良生产者和商家在所谓的富硒食品、农产品乃至保健品中添加低成本的无机硒(亚硒酸钠和硒酸钠)而非真正有机硒。

因此,硒含量的准确定量对富硒食品、富硒农产品及富硒保健品的监管非常重要。目前有多种分析方法^[2]被用于各种基体样品中硒含量的测量,如分光光度法^[12,13]、原子吸收光谱法^[14]、原子荧光光谱法^[15]、色谱法^[16,17]等。但这些方法的灵敏度不能满足富硒食品、农产品中超痕量硒的检测。一方面因富硒食品、农产品中的硒含量低,对分离检测技术的灵敏度和准确度要求高,另一方面是前处理方法也相对繁琐。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)为多元素分析提供了一种快速、灵敏的准确定量技术^[18,19]。ICP-MS 检测硒时受高电离能影响^[20],样品基体多原子离子的严重干扰,和样品溶液的背景干扰^[2,21]。电感耦合等离子体串联质谱法(inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)^[22,23],其性能优于单四极杆 ICP-MS,具有 2 个独立质量筛选功能的过滤器,可控且持续的干扰消除能力,不仅具备 ORS³ 氦碰撞动能歧视消干扰的性能,其 MS/MS 功能还能精确控制进入碰撞/反应池的离子,有效解决了原先传统反应池在使用反应性气体测定复杂基体时因共存基体或元素易形成新的干扰离子或共存离子导致用质量转移(mass-shift)法难以获得准确的痕量定量结果等难点,可以有效解决复杂基质中的超痕量元素所受的质谱干扰难题,即使样品组成有所不同,也能保持一致、可预见的反应条,能始终有效地消除复杂样品中未知元素对超痕量目标元素的干扰。

本研究采用 ICP-MS/MS,通过优化反应气流量和质

谱条件,实现对富硒食品、农产品中痕量硒含量的测定。针对目前流行的富硒食品和保健品,本研究建立的方法还可为硒形态的准确定量提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器及试剂

8800 电感耦合等离子体串联质谱(美国安捷伦公司); MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

硝酸(优级纯,德国默克公司);过氧化氢(30%,优级纯,德国默克公司);硒标准溶液 1000 μg/mL(国家标准物质中心,GSB04-1751-2004);内标溶液(100 mg/L,安捷伦 5188-6525);生物成分分析标准物质-菠菜(国家标准物质中心,GBW10015(GSB-6));生物成分分析标准物质-绿茶(国家标准物质中心,GBW10052(GSB-30));生物成分分析标准物质-奶粉(国家标准物质中心,GBW10017(GSB-8));生物成分分析标准物质-鸡肉(国家标准物质中心,GBW10018(GSB-9))。

2.2 试验方法

2.2.1 仪器参数

ICP-MS/MS: 采用 1.0 μg/L 调谐液优化氦气模式(He 模式)和高能氦气(HEHe 模式)模式;1.0 μg/L 硒标液优化加氧模式参数;通用的仪器参数包括:射频功率 1550 W;雾化气流量 0.65 mL/min;稀释气流量:0.35 mL/min;雾化室温度 2 °C;提取透镜-155 V;采样深度 7 mm,其他特殊参数见表 1。

表 1 不同测定模式下的特殊参数
Table 1 Special parameters in different measurement modes

| 参数 | 测定模式 | | |
|--------------------|-------|---------|-----------------------|
| | He 模式 | HEHe 模式 | 加氧模式(O ₂) |
| 碰撞池入口电压(V) | -40 | -140 | -40 |
| 碰撞池入口电压(V) | -50 | -150 | -60 |
| Deflect(V) | -5.0 | -70 | -5.0 |
| 八级杆偏转电压(V) | -18 | -100 | -10 |
| 能量歧视(V) | 3.5 | 6.0 | -10 |
| 碰撞气或反应气体流量(mL/min) | 4.5 | 7.2 | 50 |

微波消解系统条件:功率 1600 W、120 °C 保持 15 min; 1600 W、190 °C 保持 20 min; 1600 W、85 °C 保持 20 min。

2.2.2 样品前处理

称取 0.5 g 样品,加 5 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢,放入微波消解系统,消解完取出。冷却后,超纯水定容至 25

mL。0.22 μm 水相滤膜过滤, 上机待测, 同时做试剂空白。

3 结果与分析

3.1 质谱干扰

ICP 离子源中形成的同质异位素、双电荷离子、氙离子、多原子离子都会对相同质量数的离子测量产生影响, 质量数小于 80 的元素干扰尤为明显。降低等离子体功率、提高仪器的分辨率可以消除部分干扰, 但其代价是损失灵敏度; 碰撞、反应气的引入, 也可能形成新的干扰影响因素。

本研究使用串联质谱测定硒, 在碰撞反应池加氧之前先经过第一级四极杆(Q1)进行初筛, 如测定 ^{78}Se 时(见图 1)^[22], 在 Q1 设置 $m/z=78$ 为待分析离子, Q2 设置质量数 $m/z=94$ 为目标分析离子^[24]: ①Q1 只让质量数为 78 的同位

素、同质异位数(如 $^{78}\text{Gd}^{++}$)或多原子离子(如 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Cl}$)通过; ②在 Q1 后的碰撞反应池(八级杆)加入氧气, ^{78}Se 与 ^{16}O 反应生成 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}^+$, 而 78 的其他同质异位素、多原子离子不与氧气反应或者反应速率慢; ③由于 Q1 的特异筛选作用, 质量数为 94 的离子($^{94}\text{Zr}^+$)、多原子离子($^{59}\text{Co}^{35}\text{Cl}^+$)已在 Q1($m/z=78$)被过滤, 未能进入 Q2; ④通过测定 $^{78}\text{Se}^{16}\text{O}$ 可以彻底消除同质异位素、双电荷离子、氙离子、多原子离子对硒的干扰。

3.2 反应气流量优化及消除干扰效果

通过考察在加氧条件下 Se(77→93)、Se(78→94)、Se(80→96)和 Se(82→98)的背景等效浓度(background equivalent concentration, BEC), 使 Se 的氧化效率最大化, 且有效降低背景, 见图 2, 最佳的氧气流量为 50%。

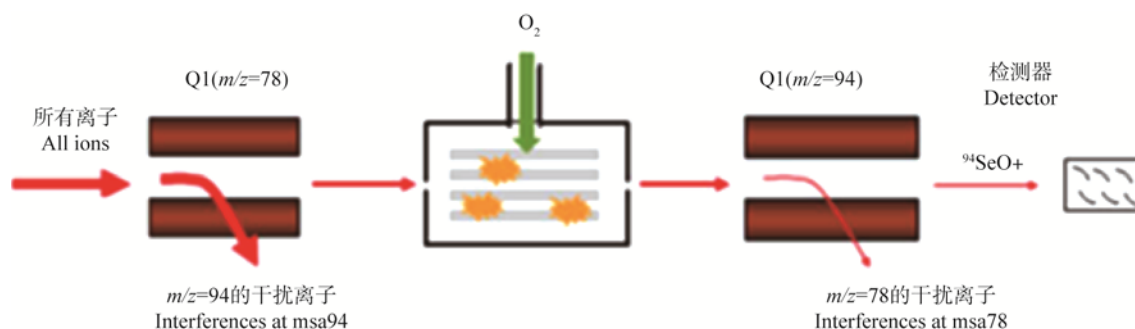


图 1 ICP-MS/MS 无干扰检测硒的配置图

Fig. 1 ICP-MS/MS configurations of interference-free detection of selenium

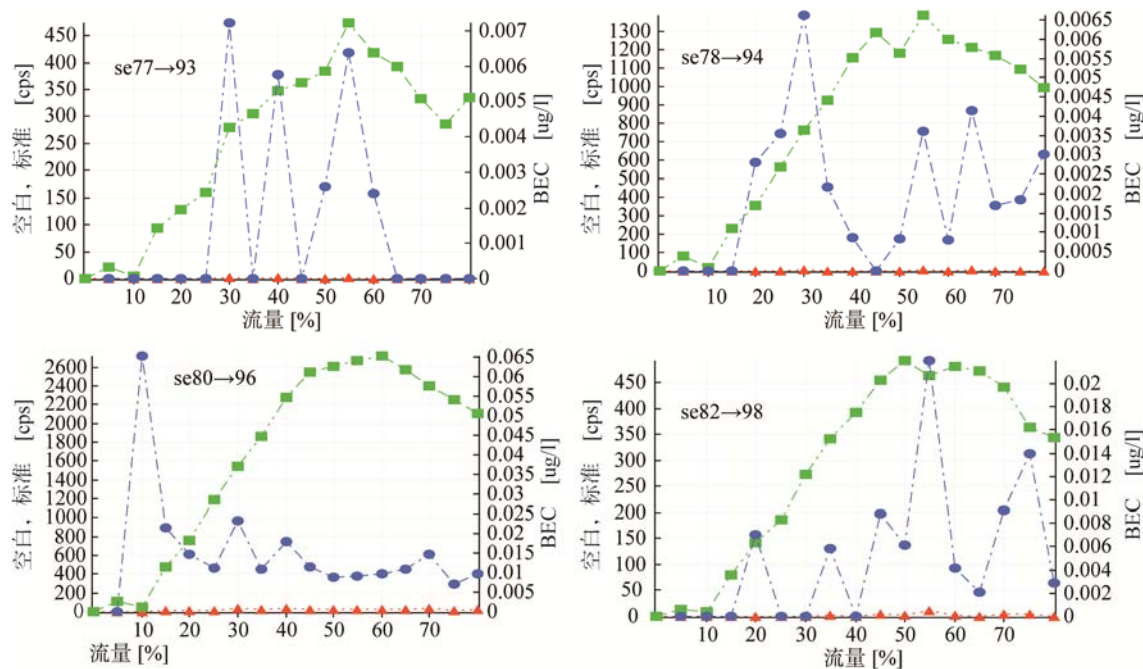


图 2 反应气体(氧气)优化结果

Fig. 2 Optimizing results of reaction gas (oxygen)

注: ●为空白溶液, ■为 1 $\mu\text{g/L}$ 硒标准溶液

本研究采用的安捷伦 8800 ICP-MS/MS 有多种测定模式, 包括传统 ICP-MS 的 No Gas 模式、以碰撞和动能歧视降低干扰的加氧模式(普通 He 模式和高能 He 模式([HEHe]))、氧气、氢气和氦气为反应气的单杆模式(Q1 作为离子导杆, 不起到质量筛选作用)和串接模式(使用 Q1 作为质量过滤器, 让特定质量数离子通过)。为研究串接加氧模式在消除干扰的优势, 同时测定 4 种 Se 同位素在 4 种测定模式下的仪器检出限(limit of detection, LOD)和 BEC, 但因 Se 受到载气 Ar 形成的多原子离子干扰较严重, 故此实验不研究 No Gas 模式下的 Se 测定效果。

表 2 硒同位素不同测定模式下的检出限和背景等效浓度
Table 2 Limits of detection and background equivalent concentrations of selenium isotopes in different measurement modes

| 同位素及测定模式 | 检出限($\mu\text{g/L}$) | 背景等效浓度($\mu\text{g/L}$) |
|---|------------------------|---------------------------|
| $^{77}\text{Se}[\text{He}]$ | 0.09951 | 0.04345 |
| $^{77}\text{Se}[\text{HEHe}]$ | 0.01716 | 0.04582 |
| $^{93}\text{Se}[\text{O}_2]$ (单杆氧模式) | 0.02131 | 0.02956 |
| $^{77-93}\text{Se}[\text{O}_2]$ (串接氧模式) | 0.0149 | 0.02131 |
| $^{78}\text{Se}[\text{He}]$ | 0.01354 | 0.05836 |
| $^{78}\text{Se}[\text{HEHe}]$ | 0.009837 | 0.01961 |
| $^{94}\text{Se}[\text{O}_2]$ (单杆氧模式) | 0.008912 | 0.0218 |
| $^{78-94}\text{Se}[\text{O}_2]$ (串接氧模式) | 0.002214 | 0.02098 |
| $^{80}\text{Se}[\text{He}]$ | 2.33 | 17.07 |
| $^{80}\text{Se}[\text{HEHe}]$ | 0.01707 | 0.3459 |
| $^{96}\text{Se}[\text{O}_2]$ (单杆氧模式) | 0.05004 | 0.7681 |
| $^{80-96}\text{Se}[\text{O}_2]$ (串接氧模式) | 0.01332 | 0.03351 |
| $^{82}\text{Se}[\text{He}]$ | 0.03616 | 0.05928 |
| $^{82}\text{Se}[\text{HEHe}]$ | 0.08411 | 0.03729 |
| $^{98}\text{Se}[\text{O}_2]$ (单杆氧模式) | 0.06933 | 0.02591 |
| $^{82-98}\text{Se}[\text{O}_2]$ (串接氧模式) | 0.01108 | 0.0164 |

表 2 结果显示: ①Se 的同位素均在加氧串接模式下的 BEC 和 LOD 较低, 说明加氧串接模式测定 Se 的灵敏度高, 消除干扰的能力最强; ② ^{78}Se 在 HEHe 模式下 BEC 比串接模式下较低, 这是因为 HEHe 模式对该同位素也有较强的干扰消除能力, 但是 HEHe 模式的 LOD 是串接模式的 4.44 倍, 灵敏度相对较差; ③单杆氧模式 LOD 和 BEC 比 He 模

式低, 但比加氧串接模式和 HEHe 模式差, 说明 Q1 作为质量过滤器对消除 Se 的质谱干扰和提高灵敏度有很大的作用。因此, 加氧串接模式能彻底消除 Se 的质谱干扰, 而且还提高了灵敏度, 对超痕量 Se 的测定有明显的优势。

3.3 实物标样和实际样品检测情况

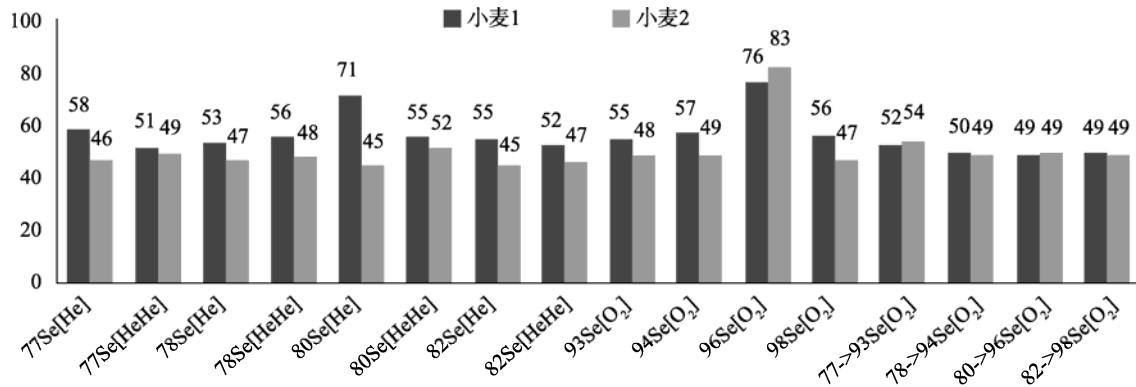
为进一步证明电感耦合等离子体串联质谱在痕量硒乃至超痕量硒的测定能力和干扰消除能力, 本研究同时采用 He 模式($^{77}\text{Se}[\text{He}]$ 、 $^{78}\text{Se}[\text{He}]$ 、 $^{80}\text{Se}[\text{He}]$ 、 $^{82}\text{Se}[\text{He}]$)、高氧模式($^{77}\text{Se}[\text{HEHe}]$ 、 $^{78}\text{Se}[\text{HEHe}]$ 、 $^{80}\text{Se}[\text{HEHe}]$ 、 $^{82}\text{Se}[\text{HEHe}]$)、单杆氧模式($^{93}\text{Se}[\text{O}_2]$ 、 $^{94}\text{Se}[\text{O}_2]$ 、 $^{96}\text{Se}[\text{O}_2]$ 和 $^{98}\text{Se}[\text{O}_2]$)、串接氧模式($^{77-93}\text{Se}[\text{O}_2]$ 、 $^{78-94}\text{Se}[\text{O}_2]$ 、 $^{80-96}\text{Se}[\text{O}_2]$ 、 $^{82-98}\text{Se}[\text{O}_2]$)测定 6 种有证食品标准物质菠菜(标准值(0.092±0.024) mg/kg)、奶粉(标准值(0.11±0.03) mg/kg)、小麦(标准值(0.053±0.007) mg/kg)、绿茶(标准值(0.49±0.06) mg/kg)、玉米(标准值(0.021±0.008) mg/kg)和婴幼儿奶粉(标准值 8.0~14.9 $\mu\text{g}/100\text{g}$)中硒的 4 种同位素。

以小麦和菠菜为例, 见图 3、图 4: ①Se 的 4 个同位素以串接加氧模式测定结果最符合证书结果, 说明串接加氧模式能很好地消除质谱干扰; ②串接加氧模式的结果稳定性好; ③从图 3 还可以看出 HEHe 模式下 ^{78}Se 的干扰消除能力和重现性与加氧串接模式相当, 但小麦中 ^{78}Se 的 HEHe 模式重现性不够理想, 原因是小麦实物标样 Se 含量((0.053±0.007) mg/kg)比菠菜((0.092±0.024) mg/kg)低, 这个情况与其他的标准品中情况一致, 证明了 HEHe 模式 Se 灵敏度比串接加氧模式差。

因此, 三重四级杆串联质谱测定硒的方法干扰消除能力强、灵敏度高, 适合测定痕量乃至超痕量的硒, HEHe 模式在硒的测定上也具有很强的消除干扰能力, 但适合含量较高的硒含量。

6 种实物标样的测定结果与标准值一致, 同时进行重复性研究和加标回收实验, 在不同的时间进行测定。玉米加标水平为 0.01 mg/kg, 结果见表 3; 其他实物标样的测定值、回收率和精密度结果见表 4, 回收率范围 79.6%~109%, 精密度的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)范围 0.58%~6.3%。由表 3 和表 4 试验结果可看出本方法的重复性好, 适合检测食品、农产品中超痕量硒。

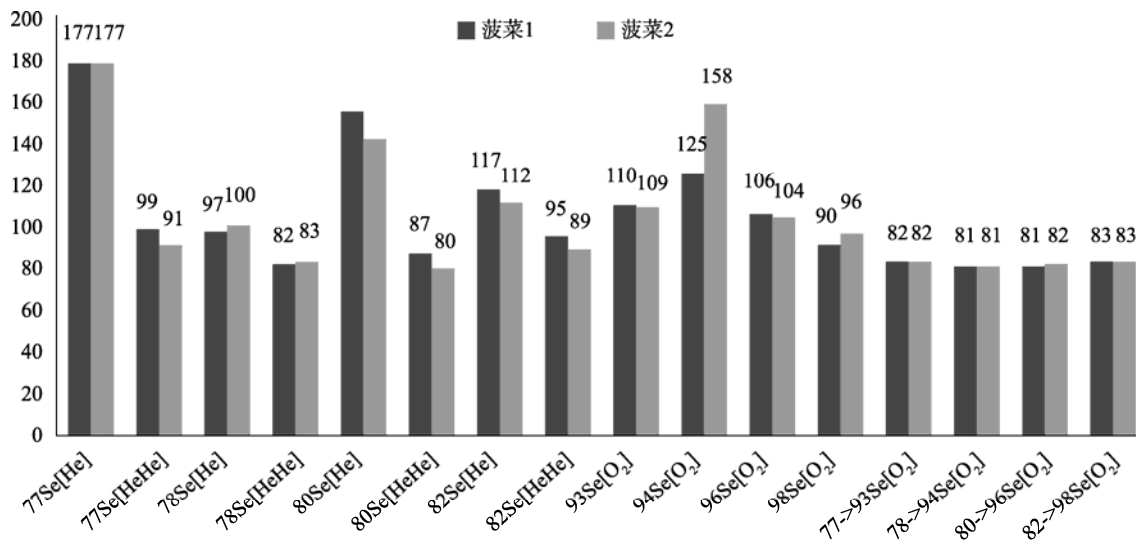
此外, 利用本方法测定了 10 种农产品中的硒含量, 见表 5。结果发现: 不同产品的硒含量差异很大; 水产品中采用单杆 ICP-MS 法的测定结果相对本方法稍高, 再次证明了 ICP-MS/MS 的质谱干扰消除能力优于普通 ICP-MS; 鲜牛奶、小米、毛豆和藕等样品中硒含量较低, ICP-MS/MS 的测定平行性良好, 而单杆 ICP-MS 的精密度差, 说明了 ICP-MS/MS 的灵敏度优于 ICP-MS; 原子荧光相较于 ICP-MS 和 ICP-MS/MS 法测定结果偏低, 精密度差。因此, 本方法准确度高, 可以为监管部门制定相关富硒产品标准提供基础数据。



纵坐标为Se含量，单位µg/kg；横坐标为Se不同同位素及4种测定模式

图 3 小麦(实物标样)中硒不同同位素在不同测定模式下的测定结果比较

Fig. 3 Comparison of determination results of different selenium isotopes of wheat (standard material) in different measurement modes



纵坐标为Se含量，单位µg/kg；横坐标为不同模式的Se同位素

图 4 菠菜(实物标样)中硒不同同位素在不同测定模式下的测定结果比较

Fig. 4 Comparison of determination results of different selenium isotopes of spinach (standard material) in different measurement modes

表 3 玉米实物标样重复性和加标回收结果

Table 3 Repeatability and spike results of corn (standard material)

| | 玉米测定结果(mg/kg) | | | | | | 平均值(mg/kg) | RSD(%) |
|--------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 本底含量(mg/kg) | 0.0210 | 0.0220 | 0.0190 | 0.0260 | 0.0190 | 0.0200 | 0.0214 | 12.3 |
| 加标后含量(mg/kg) | 0.0301 | 0.0290 | 0.0294 | 0.0337 | 0.0289 | 0.0281 | 0.0302 | 6.6 |
| 回收率% | 91.0 | 70.0 | 104 | 77.0 | 99.0 | 81.0 | 88.2 | |

表 4 实物标样重复性和加标回收结果(n=3)

Table 4 Repeatability and spike results of standard material (n=3)

| 实物标样 | 玉米 | 菠菜 | 小麦 | 绿茶 | 鸡肉 | 奶粉 |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 标准值(mg/kg) | 0.021±0.008 | 0.092±0.024 | 0.053±0.007 | 0.10±0.03 | 0.49±0.06 | 0.11±0.03 |
| 测定平均值(mg/kg) | 0.023 | 0.10 | 0.052 | 0.10 | 0.51 | 0.10 |
| 回收率范围(%) | 79.6~106 | 81.1~109 | 85.3~107 | 87.8~103 | 84.6~108 | 90.0~103 |
| RSD(%) | 6.3 | 3.2 | 3.9 | 0.58 | 2.0 | 0.98 |

表 5 食品样品中硒的检测($n=3$)
Table 5 Determination of selenium in food ($n=3$)

| 样品 | 本方法 | 单杆 ICP-MS | 原子荧光法 | 样品 | 本方法 | 单杆 ICP-MS | 原子荧光法 |
|------|--------|-----------|---------|-----|--------|-----------|---------|
| 燕窝 | 0.449 | 0.450 | 0.421 | 小米 | 0.0353 | 0.0288* | 0.0200* |
| 三文鱼 | 0.141 | 0.176 | 0.129* | 毛豆 | 0.0122 | 0.0201* | 0.0086* |
| 珍宝蟹 | 0.575 | 0.589 | 0.541 | 藕 | 0.0201 | 0.0223* | 0.0181* |
| 巴沙鱼片 | 0.164 | 0.188 | 0.140 | 鸡腿菇 | 0.368 | 0.366 | 0.289 |
| 鲜牛奶 | 0.0181 | 0.0179* | 0.0023* | 牛肝菌 | 28.1 | 27.6 | 25.9 |

注: *表示检测结果精密度差, 相对标准偏差均大于 15%。

4 结论与讨论

本研究建立的电感耦合等离子体串联质谱法检测硒含量, 彻底消除质谱干扰, 降低背景, 灵敏度高, 适合检测富硒食品、富硒农产品中的超痕量硒, 尤其针对目前富硒产品标准不全的情况有很好的监管作用。因标准不完善, 使得监管无法可依, 我国大部分土壤都属于缺硒地区, 富硒农产品一般都通过喷硒富硒营养液进行富硒培养。一些不良生产者和商家在所谓的富硒食品、农产品乃至保健品中添加低成本的无机硒(亚硒酸钠和硒酸钠)而非真正有机硒, 因此需要在本研究的基础上开发无干扰、高灵敏度的硒形态的分析^[25], 从而真正实现富硒食品、农产品和保健品的安全监管, 为此类产品的产品标准提供准确科学的试验数据。

参考文献

- [1] 聂刚, 李忠宏, 杜双奎, 等. ICP-MS 测定食品原料中微量硒[J]. 中国测试, 2015, 41(11): 40-43.
Nie G, Li ZH, Du SK, et al. ICP-MS determination of trace Se in raw food materials [J]. China Meas Test. 2015, 41(11): 40-43.
- [2] 王军, 刘丛强, 遛海, 等. 同位素稀释碰撞室多接收电感耦合等离子体质谱测定鱼中痕量硒[J]. 分析化学, 2007, 35(6): 814-818.
Wang J, Liu CQ, Lu H, et al. Accurate measurement of trace selenium in fish by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry with hexapole collision cell [J]. Chin J Anal Chem, 2007, 35(6): 814-818.
- [3] 唐新欣, 贺蓉. 中国缺硒状况的调查[J]. 医药世界, 2002, (6): 22.
Tan XH, He R. China selenium status survey [J]. Medicine World. 2002, (6): 22.
- [4] Eduardo BF, Lieve B, Martene R, et al. Interference-free determination of ultra-trace concentrations of arsenic and selenium using methyl fluoride as a reaction gas in ICP-MS/MS [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(3): 919.
- [5] 张俊杰. 硒的生理功能及富硒强化食品的研究进展[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(3): 58-60.
Zhang JJ. The biological functions of selenium and research development of se-enriched food stuff [J]. Stud Trace Elem Health, 2006, 23(3): 58-60.
- [6] GB/T 22499-2008. 富硒稻谷[S].
GB/T 22499-2008. Se-enriched rice [S].
- [7] GH/T 1090-2014. 富硒茶[S].
GH/T 1090-2014. Se-enriched tea [S].
- [8] DB 6124. 01-2010. 富硒食品硒含量分类标准[S].
DB 6124. 01-2010. Classification criteria for selenium content of selenium - enriched foods [S].
- [9] DB 45/T1061-2014. 富硒农产品硒含量分类要求[S].
DB 45/T1061-2014. Classification requirements for selenium content of selenium - enriched agricultural products [S].
- [10] DB 34T 847-2008. 富硒大米[S].
DB 34T 847-2008. Se-enriched rice [S].
- [11] QLRF 0001 S-2013. 楚雄龙润丰农业科技有限公司 富硒大米[S].
QLRF 0001 S-2013. Chuxiong Long Runfeng Agricultural Science and Technology Co., Ltd. Se-rich rice [S].
- [12] 李彦军. 富硒魔芋中超痕量元素硒的含量测定[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 102-104.
Li YJ. Determination of super-trace element selenium in selenium-enriched [J]. J Shaanxi Univ Sci Technol (Nat Sci Ed), 2013, 31(3): 102-104.
- [13] 韩建平, 负建民, 王守一, 等. 紫外分光光度法测定富硒麦芽中硒元素[J]. 中国酿造, 2013, 32(11): 139-144.
Han JP, Fu JM, Wang SY, et al. Determination of selenium in Se-enriched malt by UV spectrophotometric [J]. Chin Brew, 2013, 32(11): 139-144.
- [14] 罗茜. 石墨炉原子吸收法对两种彝药中硒的测定[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(24): 6159-6160.
Luo X. Determinating selenium content in two yi nationality's medicine by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Hubei Agric Sci, 2013, 52(24): 6159-6160.
- [15] 郑亮. 微波消解-原子荧光光谱法测定循环种植土壤中的硒[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 21-23.
Zheng L. Determination of se content in cyclically planting soil by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2013, 3(3): 21-23.
- [16] 吴胜芳, 莫海珍. 气相色谱串联四极杆质谱法对富硒包菜汁中硒甲基硒半胱氨酸与硒蛋氨酸的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(12): 1334-1337.
Wu SF, Mo HZ. Determination of se-methylselenocysteine and selenomethionine in selenium-enriched cabbage by gas chromatography -tandem quadrupole mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2008, 27(12): 1334-1337.

- [17] 李富兰. 大蒜中超痕量硒的测定[J]. 中国调味品, 2012, 37(1): 66–68.
Li FL. Determination of trace selenium in garlic [J]. Chin Condiments, 2012, 37(1): 66–68.
- [18] 张颖. GB/T 26193-2010《玩具材料中可迁移元素锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒的测定电感耦合等离子体质谱法的介绍》[J]. 中国标准导报, 2011, (10): 41.
Zhang Y. GB/T 26193-2010 "Introduction of transferable elements of antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, lead, mercury, selenium in toy materials, introduction to inductively coupled plasma mass spectrometry" [J]. China Stand Rev, 2011, (10): 41.
- [19] S Stürup. The use of ICP-MS for stable isotope tracer studies in humans: A review [J]. Anal Bioanal Chem, 2004, (378): 273–282.
- [20] 任同祥, 遯海, 王军, 等. 碰撞池-多接收电感耦合等离子体质谱测定硒同位素的质量偏移效应[J]. 分析化学, 2010, 38(11): 1620–1624.
Ren TX, Lu H, Wang J, *et al.* Analysis of mass bias in measurement of selenium isotope with multi-collectors inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2010, 38(11): 1620–1624.
- [21] Tanimizu M, Sugiyama N, Ponzevera E, *et al.* Determination of ultra-low $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS/MS [J]. J Anal Spectrom. 2013, 28(9): 1972–1976.
- [22] Fernández SD, Sugishama N, Encinar JR, *et al.* Triple Quad ICP-MS (ICP-QQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and phosphoproteomics [J]. Anal Chem. 2012, 84(14): 5851–5857.
- [23] Bishop DP, Hare DJ, Fryer F, *et al.* Determination of selenium in serum in the presence of gadolinium with ICP-QQQ-MS [J]. Analyst, 2015, 140(8): 2842–2846.
- [24] Jackson B, Liba A, Nelson J. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods [J]. J Anal Spectrom. 2014, 2015(5):1179–1183
- [25] 吕超, 刘丽萍, 董慧茹, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水产类膳食中 5 种砷形态的方法研究[J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 465–468.
Lv C, Liu LP, Dong HR, *et al.* Analysis of five arsenic speciations by high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(5): 465–468.

(责任编辑: 姜姗)

作者简介



林晓娜, 硕士, 工程师, 主要研究方向食品质量与安全元素形态分析。
E-mail: xiaona_lin_lead@163.com