

# HPLC-ICP-MS 法分析食品中形态铬含量

## ICPMS-113

**摘要：**本文参考 SN/T 2210-2008《保健食品中六价铬的测定 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP-MS) 测定食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的方法。样品经过处理后，采用高效液相色谱 LC-20Ai 对三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 进行分离，电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 进行定量分析。实验结果表明：该方法线性范围在 0.5~10  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9999，三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 加标回收率分别为 95.0 % 和 100.0 %，该方法可适用于食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的测定。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 三价铬 (Cr III) 六价铬 (Cr VI) 食品

随着我国社会经济快速发展，人们的生活水平有了极大的提高，对食品及卫生安全问题也愈加重视。铬是人体必需的一种微量元素，但其对人体的效用与其存在的价态有关。三价铬是对人体有益的元素，而六价铬是有毒的，其毒性除了免疫毒性、生殖毒性、肾脏毒性、神经毒性外，严重的还可致癌或者致突变，国际癌症研究中心明确六价铬化合物为人类致癌物。

因此，建立一种处理简单、快速、灵敏度高的方法来对食品中形态铬的含量进行测定显得尤为必要。

本文参考 SN/T 2210-2008《保健食品中六价铬的测定 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用对食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量进行分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 对照品

三价铬 (Cr III)、六价铬 (Cr VI) 标准溶液。

### 1.2 实验检材

饼干

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AP135W 电子天平（岛津）；水浴超声机；高速离心机。

### 1.4 试剂

硝酸、氨水、EDTA、氢氧化钠和磷酸二氢钾为优级纯，无水氯化镁、磷酸氢二钾和碳酸钠为分析纯。

## ■ 方法和结果

### 2.1 样品前处理

碱性提取液 (0.5 mol/L NaOH 和 0.28 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)：分别称取 5.0 g NaOH 和 7.5 g 无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶解于水中，去离子水定容至 250 mL。

缓冲溶液：分别称取 8.71 g 磷酸氢二钾和 6.80 g 磷酸二氢钾溶解于水中，去离子水定容至 100mL。

样品提取液：分别取 5 mL 缓冲溶液、1.9 g 无水氯化镁和 25 mL 碱性提取液溶解于水中，去离子水定容至 250 mL。

精确称取饼干样品 0.5 g，加入 0.5 mL 缓冲溶液、0.19 g 无水氯化镁和 2.5 mL 碱性提取液，加去离子水定容至 25 mL。将样品常温水浴超声提取 60 min，超声结束后放入离心机中 4°C 条件下 11000 rpm 离心 7 min，将上清液经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后待测。同法制备空白溶液。

## 2.2 标准溶液配制

以 20 mmol/L 的 EDTA (PH=7.0) 稀释剂配制 10 mg/L 三价铬标准溶液, 将配制的 10 mg/L 三价铬标准溶液置于烘箱中 50°C 静置一小时, 使三价铬与 EDTA 充分络合。以去离子水为稀释剂配制 10 mg/L 的六价铬标准溶液。精密吸取三价铬和六价铬对照品储备溶液适量, 以离心过滤后的样品提取液 (2.1 样品前处理) 为稀释液配制每 1 mL 各含 0.5 ng、1.0 ng、2.5 ng、5.0、10.0 ng (均以铬计) 系列浓度的混合溶液, 摇匀, 即得。

## 2.3 色谱条件

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Hamilton PRP-X100 Anion Exchange 250*4.1mm
流动相	200 mmol/L 硝酸铵水溶液 (PH=7.2)
流 速	1.5 mL/min
柱 温	40°C
进样量	50 $\mu$ L
洗针液	水
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 质谱参数

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和形态铬混合标液进样考察, 排除系统干扰, 并且考察三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 的分离度, 以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出, 见图 1。

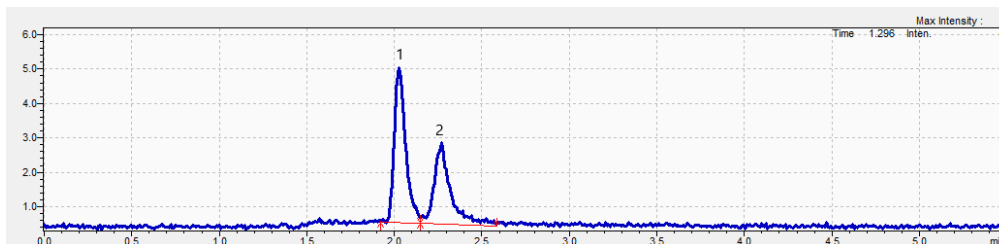


图 1 铬元素形态及价态测定图谱  
 1. 六价铬 (Cr VI); 2. 三价铬 (Cr III)

### 3.2 线性关系考察

按“2.2 标准溶液配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，记录各成分的峰面积，以浓度（浓度均以铬计）与峰面积做线性回归绘制标准曲线，结果如下所示。

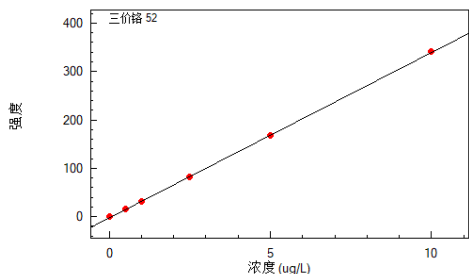


图2 三价铬 (Cr III) 标准曲线  $r=0.99992$

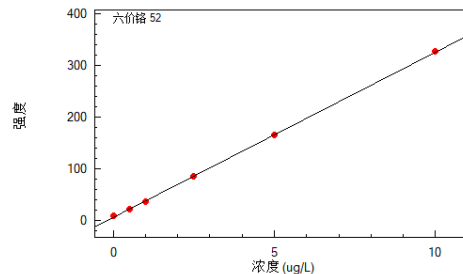


图3 六价铬 (Cr VI) 标准曲线  $r=0.99996$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 1.0  $\text{ng/mL}$  样品溶液考察三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 的信噪比，以三倍信噪比 ( $3S/N$ ) 峰高对应浓度作为检出限，形态铬 1.0  $\text{ng/mL}$  色谱图、基线及检出限结果分别见图 4、图 5 和表 3。

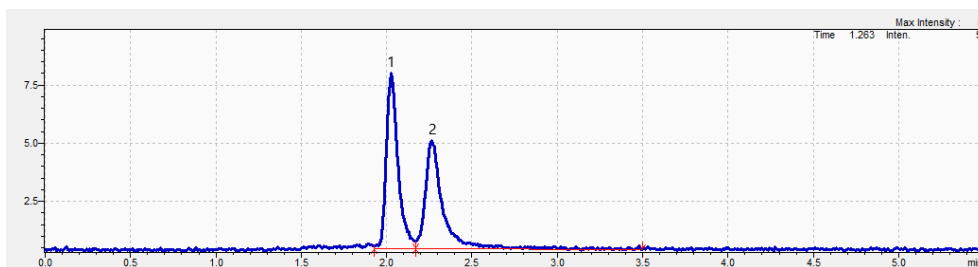


图 4. 1.0  $\text{ng/mL}$  形态铬标准溶液的色谱图  
1. 六价铬 (Cr VI); 2. 三价铬 (Cr III)

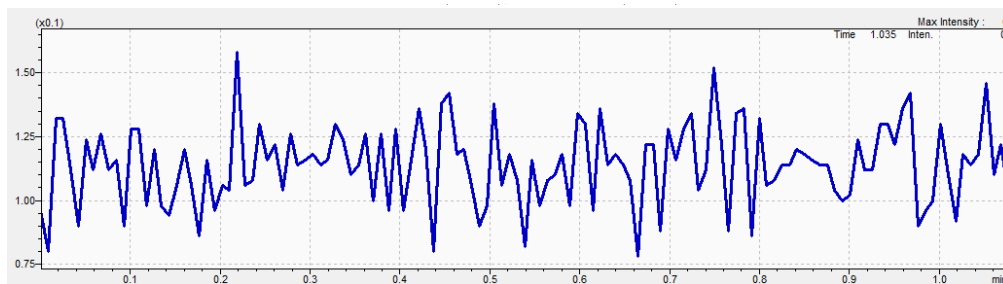


图 5 色谱分离基线

表 3 检出限考察结果

名称	仪器检出限 ( $\text{ng/mL}$ )	方法检出限 ( $\text{ng/g}$ )
三价铬 (Cr III)	0.071	3.55
六价铬 (Cr VI)	0.044	2.2

### 3.4 样品测试结果及回收率考察

将饼干按“2.1 样品前处理”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析，并对饼干样品进行加标回收试验，测定结果见表 4。

表 4 饼干测试结果及回收率

名称	测定结果 (ng/mL)	加标浓度 (ng/mL)	加标测定结果 (ng/ mL)	回收率 (%)
三价铬 (Cr III)	ND	2.00	1.90	95.0
六价铬 (Cr VI)	ND	2.00	2.00	100.0

ND: 未检出

## ■ 结论

参考 SN/T 2210-2008 《保健食品中六价铬的测定 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱法》，建立了高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法 (HPLC-ICP-MS) 测定食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的方法。该方法灵敏度高，三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 仪器检出限分别为 0.071 ng/mL 和 0.044 ng/mL，三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 加标回收率分别为在 95.0 % 和 100.0 % 之间，该方法可适用于食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的测定。