

# HPLC-ICPMS 法测定特医食品中三价铬和六价铬的含量

## ICPMS-211

**摘要：**参考食品安全国家标准《食品中三价铬和六价铬的测定》征求意见稿，使用液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱仪测定了特殊医学用途配方食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量。样品用碱性溶液振荡提取后，用 LC-20Ai+ICPMS-2030 先测试样品中的六价铬 (Cr VI) 含量，再称取同一试样在酸性条件下提取，六价铬可完全转化为三价铬 (Cr III)，测试样品中的总铬含量，扣除六价铬含量，即得样品中三价铬含量。实验结果表明：该方法在 0~20  $\mu\text{g/L}$  范围内回归系数大于 0.9999，三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 加标回收率在 96.5%~106.6% 之间，可适用于特医食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的测定。

**关键词：**ICP-MS 特殊医学用途配方食品 三价铬 六价铬

### 技术特点：

- ❖ 采用差减法测定三价铬含量，消除不同环境下三价铬与六价铬互相转化带来的影响；
- ❖ 惰性液相色谱 LC-20Ai 具有较宽的流动相适用范围，降低金属离子溶出风险；

特殊医学用途配方食品，是为满足进食受限、消化吸收障碍、代谢紊乱或者特定疾病状态人群对营养素或者膳食的特殊需要，专门加工配制而成的配方食品；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了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。液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱仪可以检测复杂基体中微量、痕量元素不同形态的含量，已成为食品中元素形态分析的理想工具。

本文参考食品安全国家标准《食品中三价铬和六价铬的测定》征求意见稿，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 联用对特医食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量进行分析测定。

## ■ 实验部分

### 1.1 标准品及样品

三价铬 (Cr III)、六价铬 (Cr VI) 标准溶液；市售某品牌特殊医学用途配方食品

### 1.2 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-20A3 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；AUW220D 电子天平（日本岛津公司）。

### 1.3 试剂

硝酸（超高纯）；氨水（色谱纯）；氢氧化钠（NaOH）、乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）和硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）为分析纯。

## ■ 方法和结果

### 2.1 样品前处理

六价铬测试样品：准确称取试样 0.5 g（精确至 0.0001 g），置于具塞聚丙烯离心管内，加入 5 mL 水后涡旋分散样品，再加入 20 mL 氢氧化钠溶液（0.05 mol/L），25 $^{\circ}\text{C}$  水浴振荡提取 0.5 h，于 4 $^{\circ}\text{C}$  10000 r/min 离心 10 min，取上层清液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜，供液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱仪测定，同时做空白试验。

三价铬测试样品: 准确称取0.5 g样品(精确至0.0001 g), 置于具塞聚丙烯离心管内, 加入5 mL 5%硝酸溶液, 80°C水浴振荡1 h, 冷却后加入5 mL 硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L), 调pH值至9.0后加入15 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(20 mmol/L), 80°C水浴振荡络合1 h, 冷却至室温后加水定容至25 mL, 于4°C 10000 r/min离心10 min, 取上层清液过0.45 μm滤膜, 供液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定, 同时做空白试验。

## 2.2 标准溶液配制

六价铬标准溶液配制: 分别吸取适量六价铬标准工作溶液(100 μg/L), 用水定容, 得到六价铬浓度分别为0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL的系列标准溶液, 供液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定, 以六价铬的峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

三价铬标准溶液配制: 分别吸取三价铬标准工作溶液(1000 μg/L) 0 μL、12.5 μL、25 μL、50 μL、125 μL、250 μL、500 μL, 加入5 mL 硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L), 调pH至9.0后, 加入15 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(20 mmol/L), 80°C水浴振荡1 h, 冷却至室温后加水定容至25 mL, 于4°C 10000 r/min离心10 min, 取上层清液过0.45 μm滤膜, 供液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定, 制的三价铬浓度分别为0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL的系列标准溶液, 供液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定, 以三价铬的峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

## 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	60 mM硝酸铵 (pH=7.0)
流速	1.0 mL/min
柱温	25°C
进样量	50 μL
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 质谱条件

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	9.0 L/min
辅助气流速	0.70 L/min	载气流速	0.70 L/min
雾化器	同心雾化器	雾化室	旋流雾室
雾化室温度	5°C	采样锥/截取锥	铜锥/镍锥
采样深度	5.0 mm	炬管类型	Mini炬管
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

对空白和不同形态铬标液进样考察, 排除系统干扰, 并且考察三价铬(Cr III)和六价铬(Cr VI)的保留时间, 以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出, 见图1及图2。

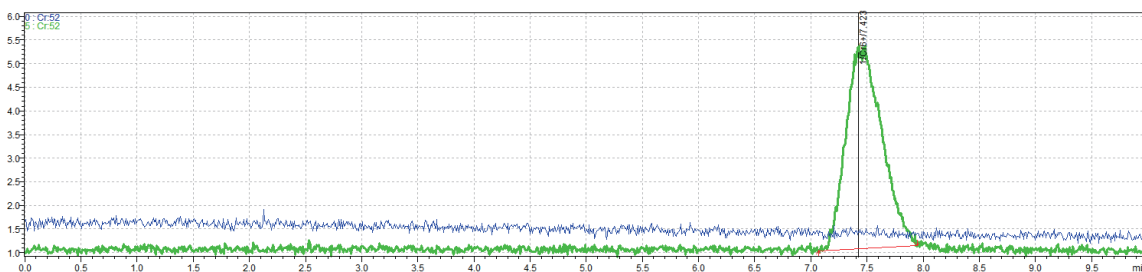


图1 Cr( VI ) 测定谱图 (蓝色线: 空白; 绿色线 5 µg/L Cr<sup>6+</sup> 标准溶液, 保留时间 7.42)

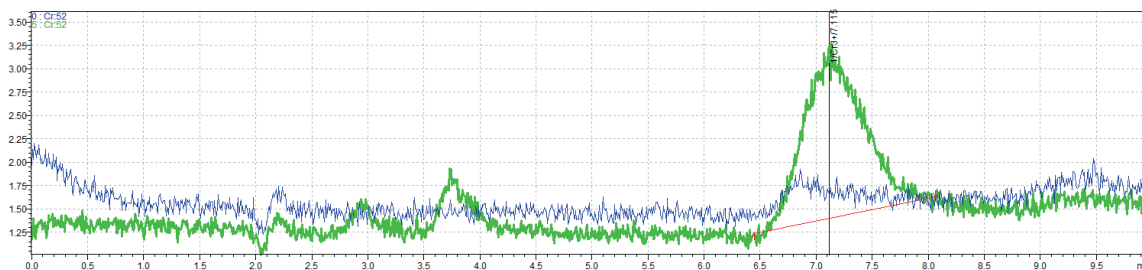
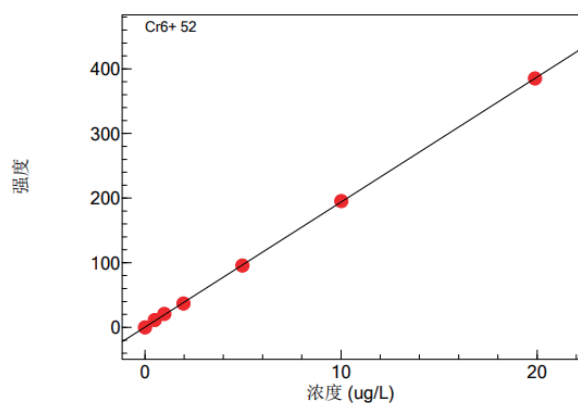


图2 Cr( III ) 测定谱图 (蓝色线: 空白; 绿色线 5 µg/L Cr<sup>3+</sup> 标准溶液, 保留时间 7.16 min)

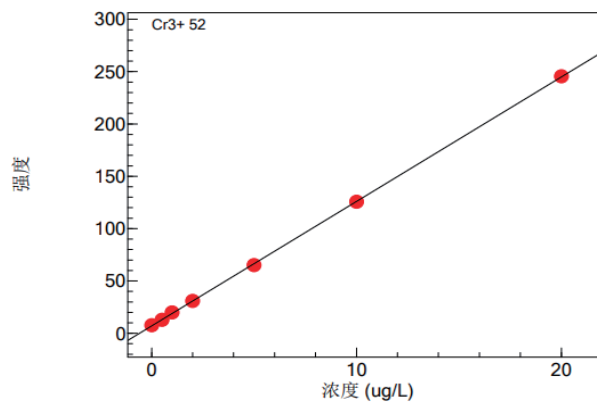
### 3.2 线性关系

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) 与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线, 结果如下所示。



浓度 = 0.0516696 \* I - 0.0216279  
r = 0.99997

图3 Cr( VI ) 标准曲线图



浓度 = 0.0840959 \* I - 0.6023013  
r = 0.99996

图4 Cr( III ) 标准曲线

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50 µL 时, 对浓度为 1.0 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, 依据样品前处理过程和稀释倍数计算方法检出限, 结果见表 3。

表3 检出限考察结果

名称	仪器检出限 (ng/mL)	方法检出限 (mg/kg)
三价铬 (CrIII)	0.50	0.02
六价铬 (CrVI)	0.45	0.02

### 3.4 样品分析及回收率考察

将特医食品按“2.1 样品的处理方法”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析，并对样品进行加标回收试验，测定结果见表 4。

表 4 特医食品测试结果及回收率

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 (%)
六价铬(CrVI)	N.D.	2.5	2.68	97.6
		5.0	5.01	100.2
三价铬(CrIII)	3.65	5.0	8.98	106.6
		10.0	13.3	96.5

备注：1. N.D.: 未检出

2. 按照称样量 0.5 g，定容 25 mL，计算得到样品不含六价铬，三价铬含量为 0.182 mg/kg。

## ■ 结论

参考食品安全国家标准《食品中三价铬和六价铬的测定》征求意见稿，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 0.50 ng/mL 和 0.45 ng/mL，三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 加标回收率分别在 96.5%~106.6% 之间，该方法可适用于特医食品中三价铬 (Cr III) 和六价铬 (Cr VI) 含量的测定。

岛津应用云

