

FORUM FÜR LEBENSMITTELSICHERHEIT

30. - 31. JANUAR 2013

AGILENT TECHNOLOGIES
WALDBRONN



Bestimmung von Schwermetallen und Metallspezies in Lebensmitteln mit ICP-MS.

Jörg Hansmann, Agilent Technologies
joerg.hansmann@agilent.com

Agilent Elementspektroskopie



ICP-OES

ICP-MS



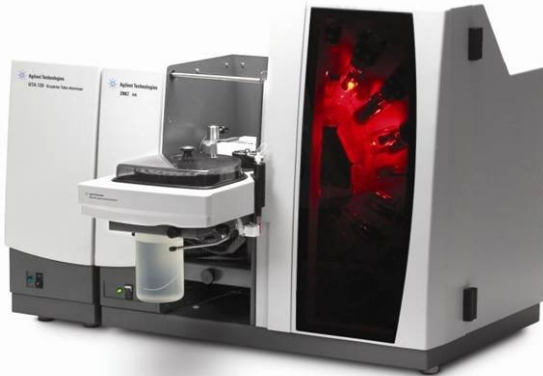
4100 MP-AES



Flammen-AAS

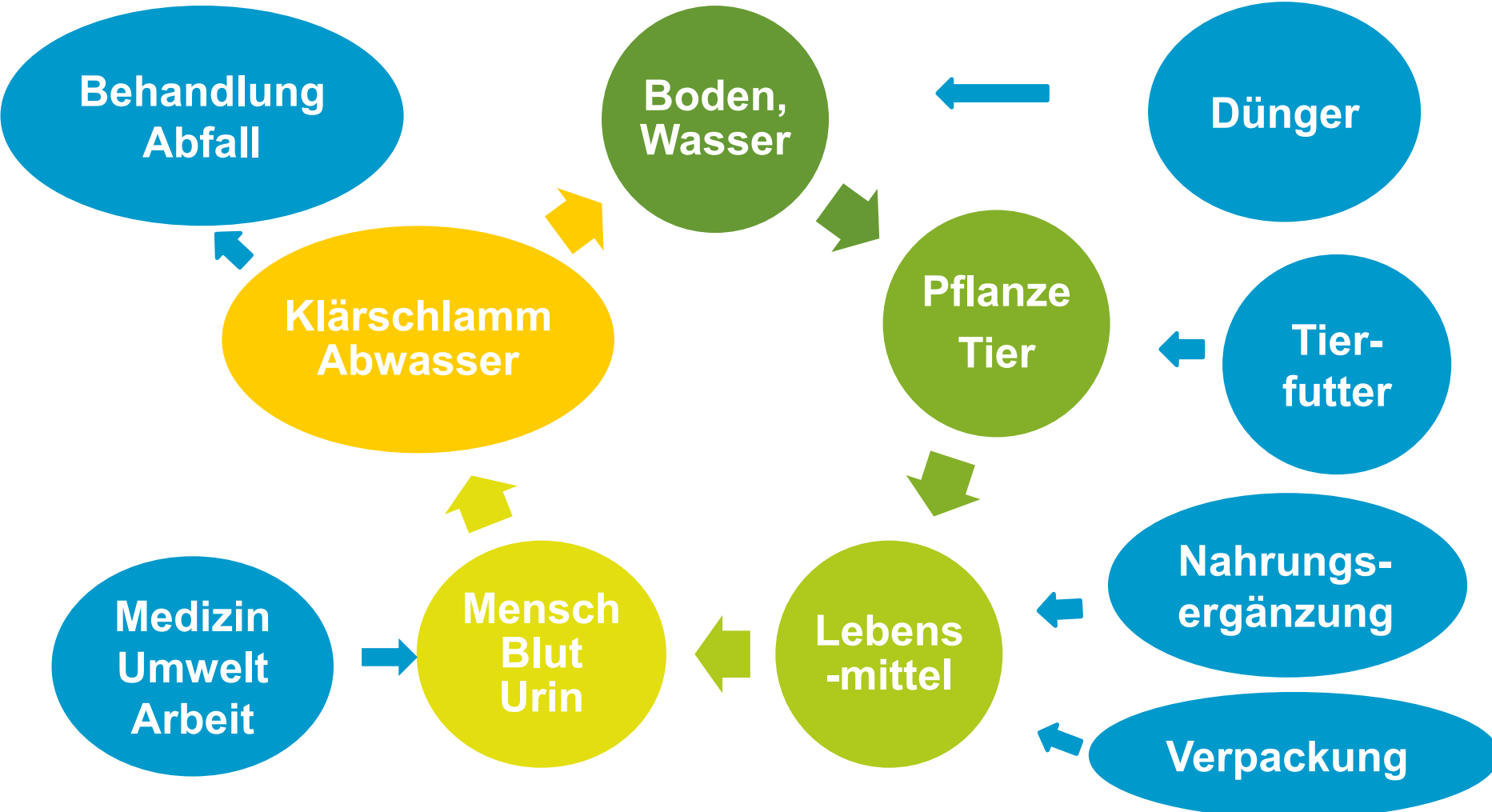


Graphitrohr-AAS



**Flamme/Graphitrohr simultan:
DUO**

Typische Atomspektroskopie Probentypen mit Bezug zu Lebensmittel und Umweltanalytik



Elementspektroskopie Lebensmittel

Beispiele für Anwendungen



Produkt Kennzeichnung

- Nährstoff Gehalte

11 Na sodium 22.99 5.89 47.52	12 Mg magnesium 24.31 11.81 16.07	25 Mn manganese 54.94 7.432 18.94	26 Fe iron 55.85 7.80 15.78	34 Se selenium 78.96 8.71 21.79
19 K potassium 39.10 4.24 31.53	20 Ca calcium 40.08 6.13 11.87	29 Cu copper 63.55 7.724 16.28	30 Zn zinc 65.38 6.24 12.94	33 As arsenic 74.92 8.78 16.83



Qualitätskontrolle

- Kontamination
- Schadstoffe

24 Cr chromium 52.00 4.767 16.48	28 Ni nickel 58.69 7.64 16.17	29 Cu copper 63.55 7.724 16.28	30 Zn zinc 65.38 6.24 12.94
48 Cd cadmium 112.4 8.994 18.88	50 Sn tin 118.7 7.344 14.52	51 Sb antimony 121.8 8.546 16.5	80 Hg mercury 200.6 18.43 14.79



Boden Untersuchung

- pflanzenverfügbare
Nährstoffe

12 Mg magnesium 24.31 7.432 16.07	5 B boron 10.81 8.208 21.166	15 P phosphorus 30.97 16.47 18.77
--	---	--



Forschung

- Qualität
- Screening

Li lithium 6.94 3.09	Be beryllium 9.012 4.564	B boron 10.81 8.208	C carbon 12.011 6.005	N nitrogen 14.007 7.003	O oxygen 15.999 7.999	F fluorine 18.998 9.499
Na sodium 22.99 11.49	Mg magnesium 24.31 12.15	Al aluminum 26.98 13.49	Si silicon 28.086 14.04	P phosphorus 30.97 15.48	S sulfur 32.06 16.03	Cl chlorine 35.45 17.72



Lebensmittel und Umweltproben – die Herausforderung

Robuste Probenzufuhr

- Hohe Probenanzahl
- Sehr unterschiedliche Probentypen
- Hoher gelöste Feststoffanteil

Viele Elemente pro Probe

- Potentielle Störungen
- Hohe Produktivität
- Niedrige Betriebskosten

Weiter Messbereich

- Spuren (sub-ppb) bis % Gehalte
- Multielement aus einer Lösung

Typische Probenvorbereitung für Lebensmittelproben und Umweltproben



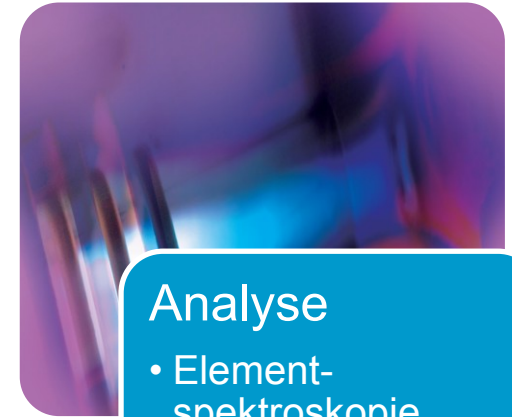
Probe

- Repräsentative Probennahme
- Trocknung
- Zerkleinerung



Aufschluß oder Auszug

- Mit oxidierenden Säuren
- Königswasser
- Salzlösung

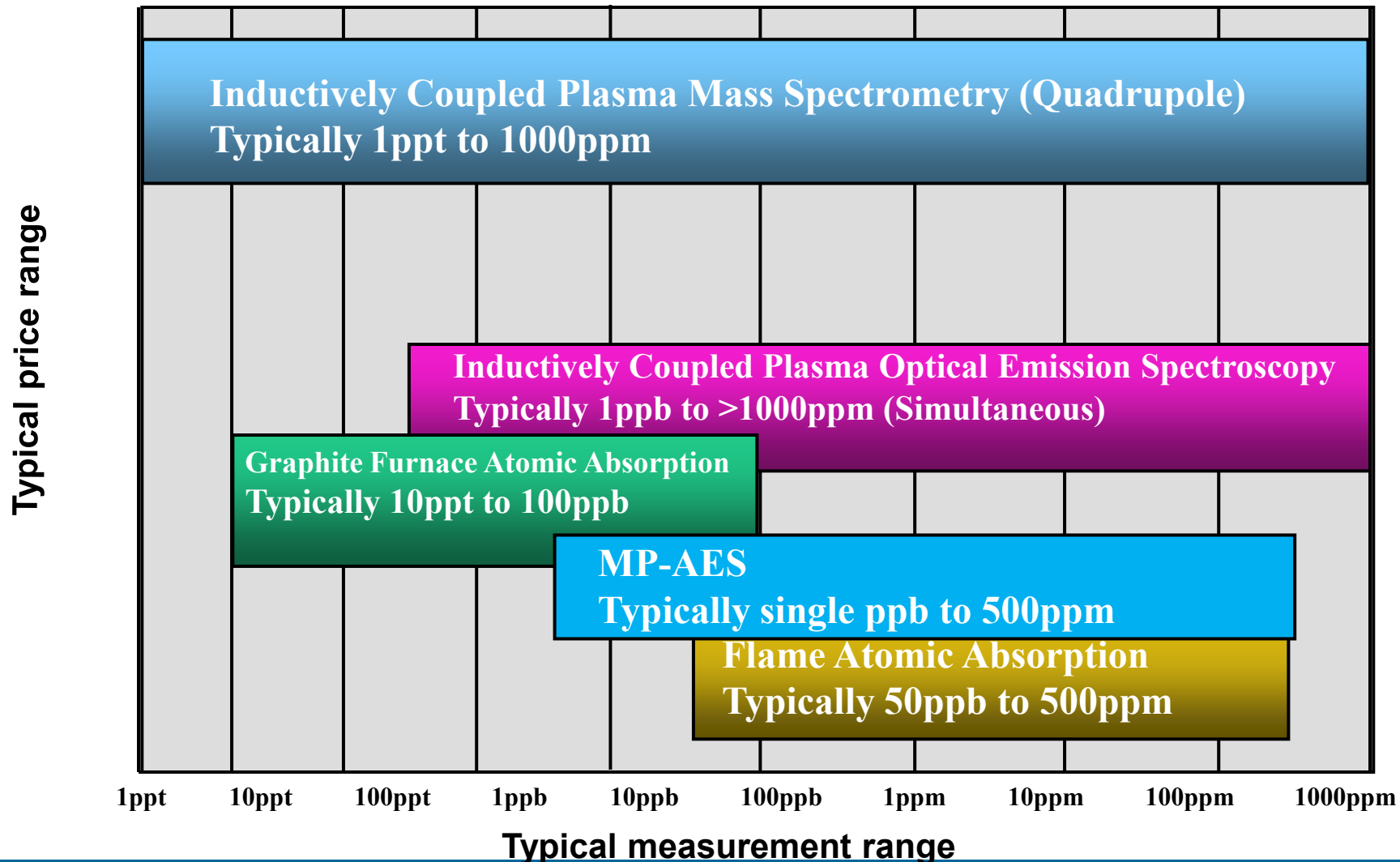


Analyse

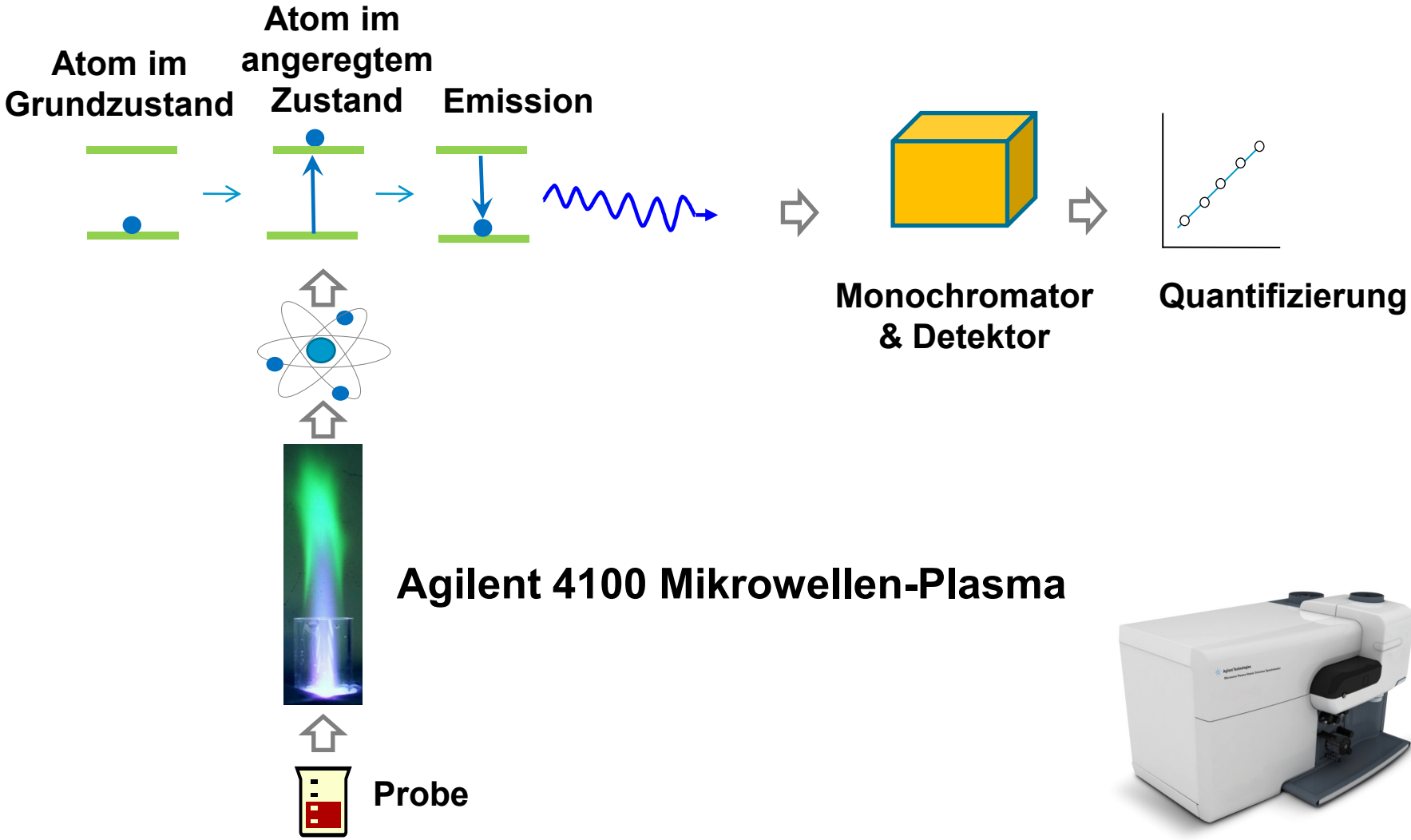
- Elementspektroskopie
- Auswahl abhängig von der Aufgabenstellung



Preis/Performance – Vergleich ICP-MS mit anderen Atomspektroskopie Techniken



Atomabsorption und Mikrowellenplasma-Emission



Ergebnisse für CRM Referenzproben mit 4100 MP AES

NIES No. 7 Tea Leaves

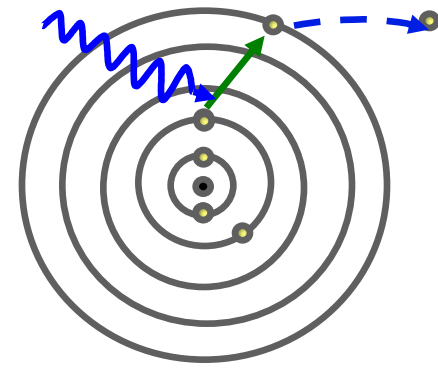


High Purity Stds CRM Milk Powder

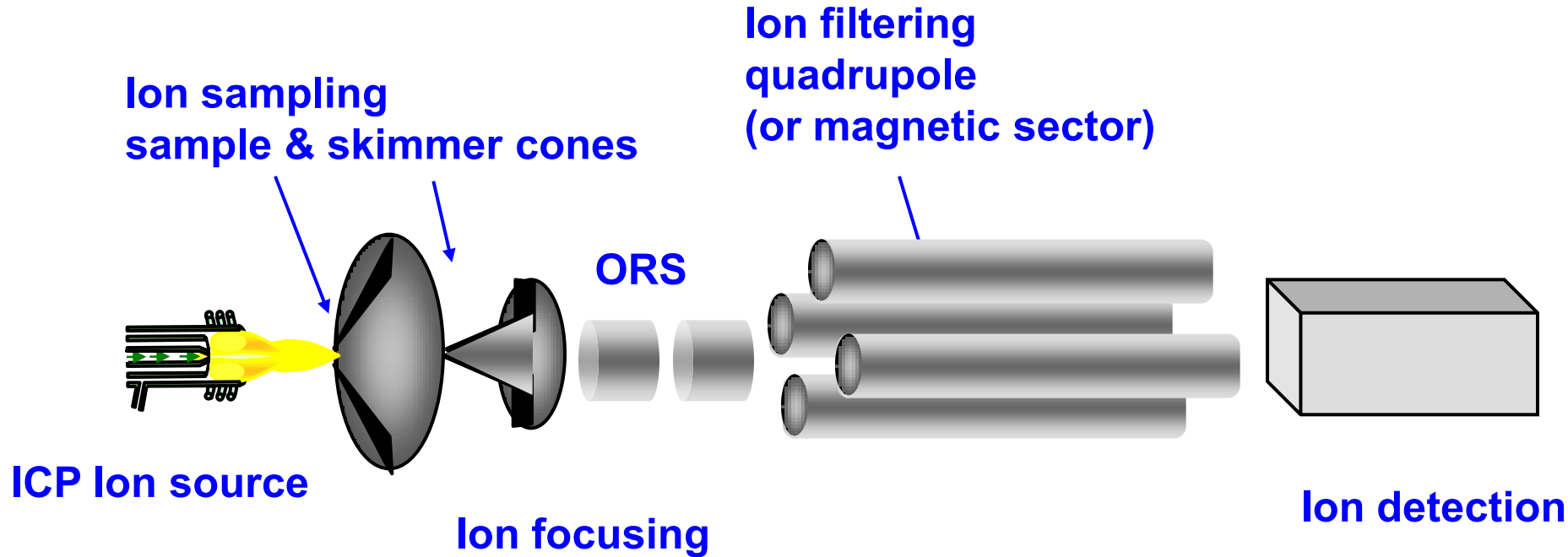
Element	Measured values	Certified values	Element	Measured values (mg/kg)	Certified values (mg/kg)
	wt%	wt%	Al	nd	0.020 ± 0.002
Ca	0.314 ± 0.013	0.320 ± 0.012	Ca	131 ± 9	130 ± 1
Mg	0.150 ± 0.004	0.153 ± 0.006	Co	nd	0.0004*
K	1.861 ± 0.074	1.86 ± 0.07	Cr	nd	0.0003*
	mg/kg	mg/kg	Cu	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Ba	5.76 ± 0.57	5.7*	Fe	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.001
Cd	nd	0.03 ± 0.03	K	178 ± 6	170 ± 2
Co	nd	0.12*	P	98.7 ± 1.3	100 ± 1
Cr	nd	0.15*	Pb	nd	0.002*
Cu	7.13 ± 0.81	7 ± 0.3	Mg	11.9 ± 0.2	12 ± 0.1
Pb	nd	0.8 ± 0.03	Mn	0.003 ± 0.002	0.003*
Ni	6.03 ± 0.63	6.5 ± 0.3	Na	48.7 ± 2.6	50 ± 1
Sr	3.63 ± 0.43	3.7*	Zn	0.48 ± 0.05	0.50 ± 0.01
Zn	34 ± 3	33 ± 3			

* Reference values only

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)



1. Ionisierung der Atome im Argon Plasma – Robustes Plasma
2. Übergang zum Hochvakuum – Matrixverträglichkeit
3. Beseitigung von Molekülstörungen – universell einsetzbar
4. Quadrupol Massenfilter – schnelle Massentrennung



Agilent ICP-MS

Die kleinste ICP-MS im Markt mit unübertroffener Matrixtoleranz

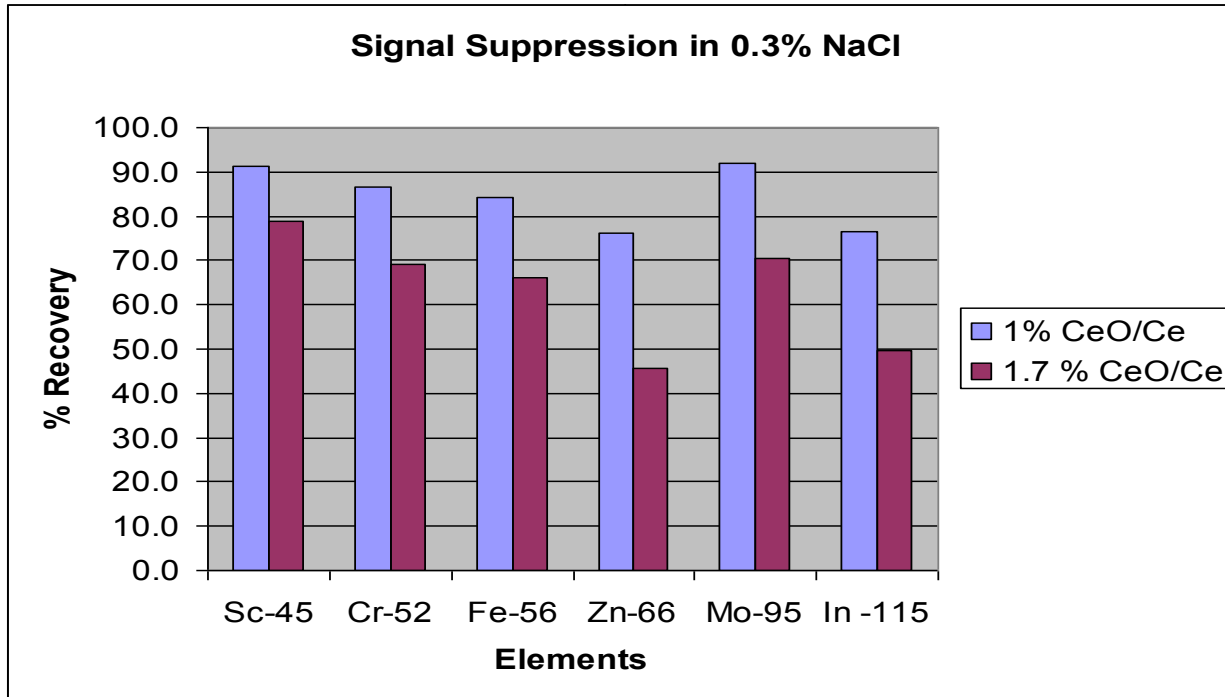


Die patentierte High Matrix Introduction (HMI) Technologie erhöht die Matrixtoleranz um den Faktor 10 - damit können Auzüge oder Aufschlüsse Ihrer Proben unverdünnt gemessen werden

Die Kollisions/Reaktionszelle der 3. Generation beseitigt im He-Kollisionsmodus polyatomare Interferenzen effektiv und gewährleistet exakte Messergebnisse auch bei kleinsten Elementspuren

Agilent - Niedrige Oxidbildungsrate

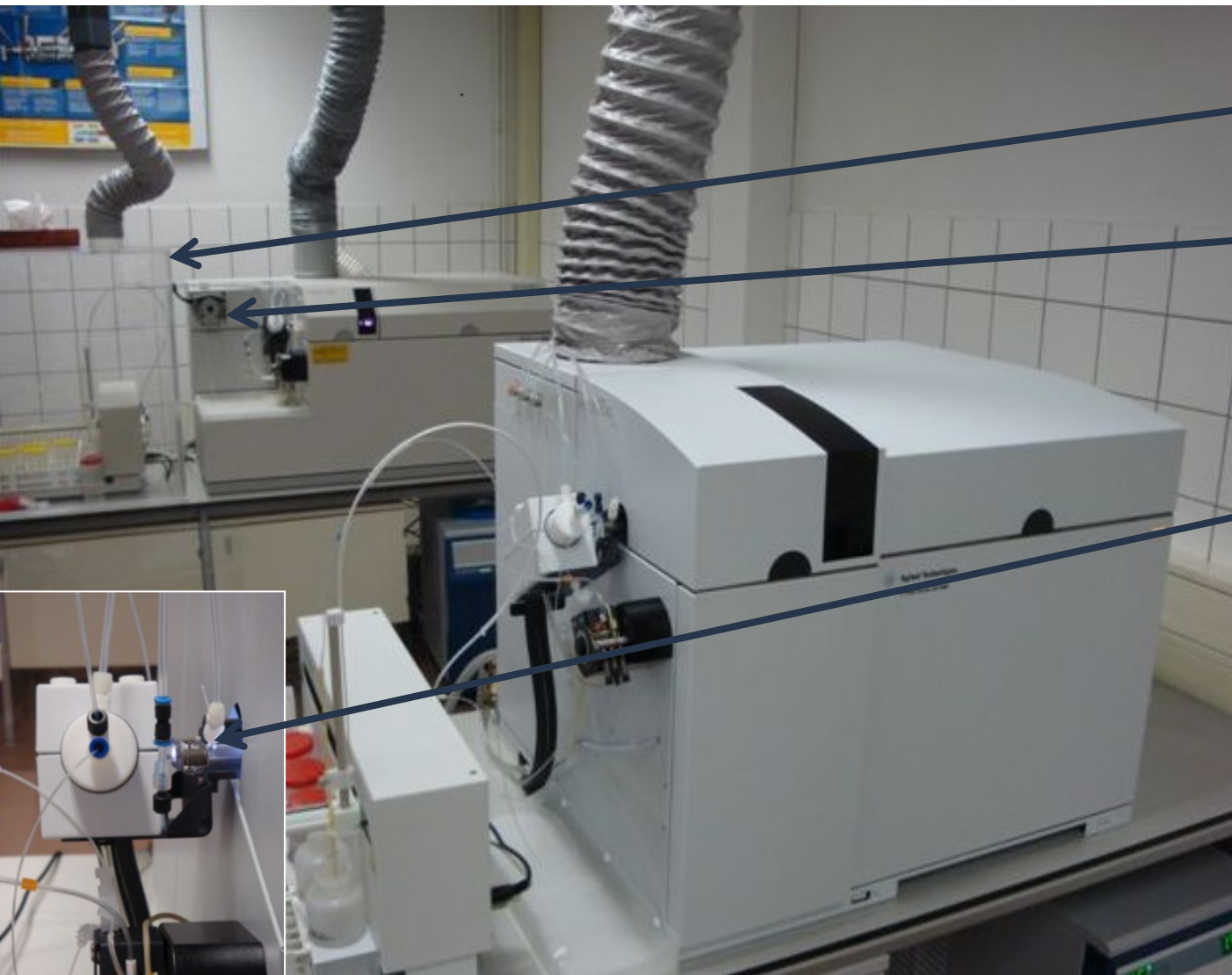
Hohe Plasmatemperatur - niedrige CeO/Ce Raten
Matrixtoleranz – wenig Signalunterdrückung
Richtige Ergebnisse bei variablen Proben mit einer
einfachen Kalibration



Die Wiederfindung in matrix-reichen Proben wird durch niedrige Oxidbildungsraten (CeO/Ce) deutlich erhöht.

Agilent 7700 erzielt die besten CeO/Ce Oxidbildungsraten unter Standardbedingungen (<1%)

Multi-Elementlabor bei Analytico (4x 7500, plus 1x 7700)

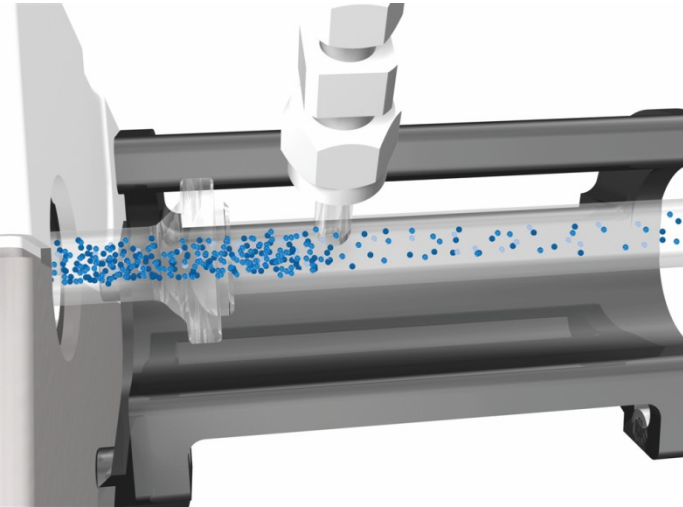


Clean cover für ALS

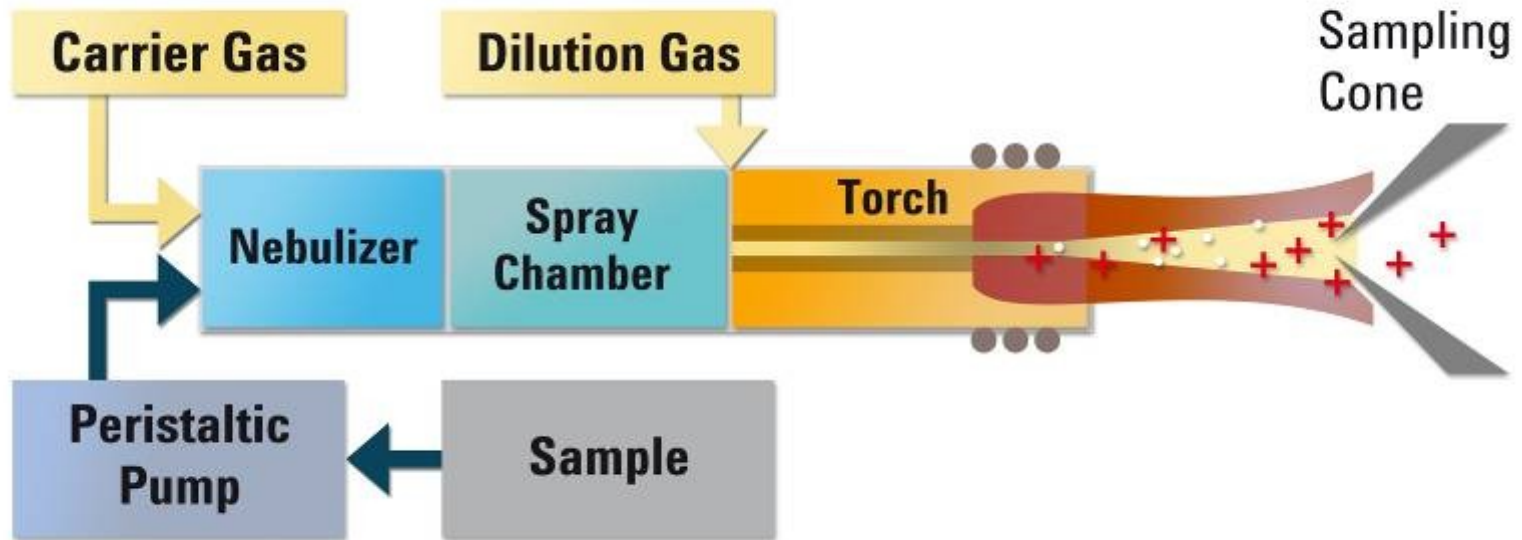
**7500 mit zweiter
Peristaltikpumpe
zur Online-
Verdünnung**

**High Matrix
Interface – toleriert
bis zur 3% TDS**

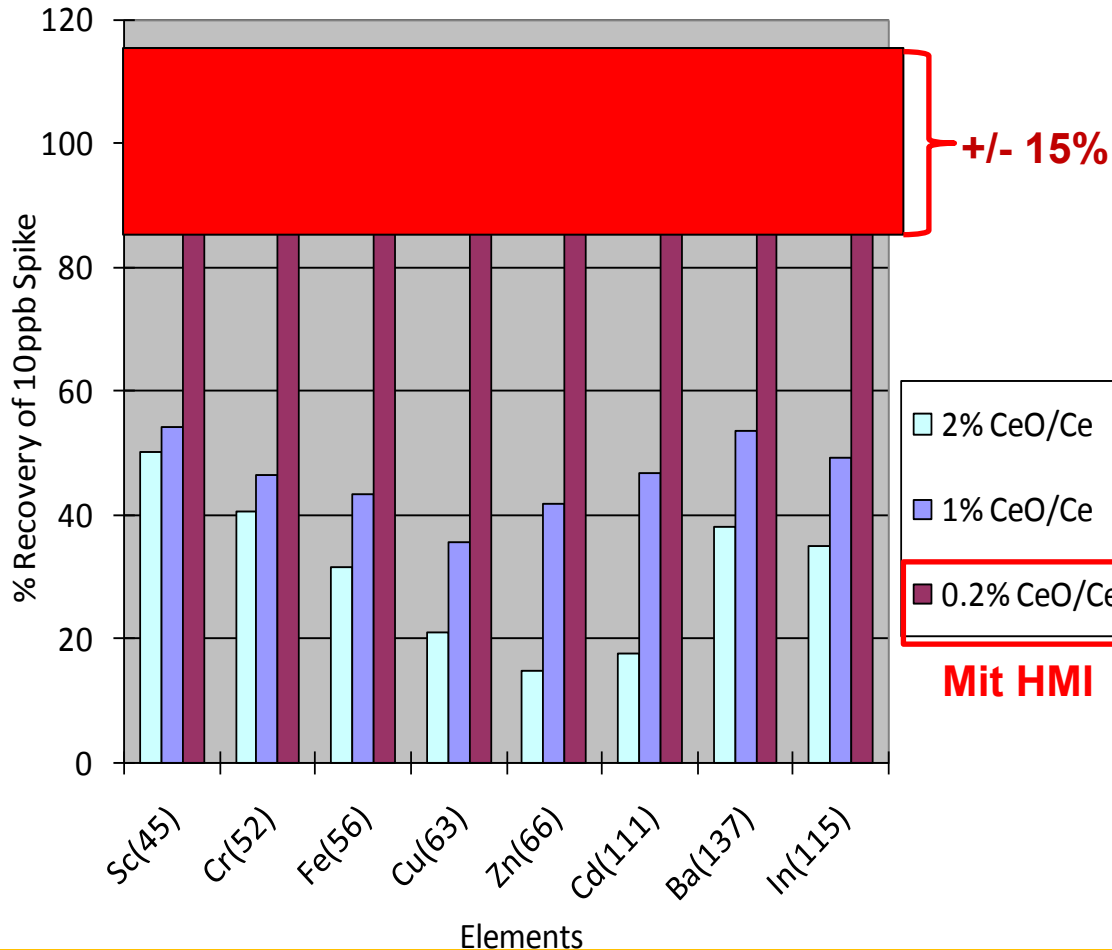
HMI – High Matrix Interface



HMI – Aerosolverdünnung, die Probe wird mit einem make-up Argonfluss hinter der Spraykammer verdünnt:
10 fache Verbesserung der Matrixtoleranz



HMI – Effekt auf Matrix Signal Unterdrückung



HMI erzeugt höhere Plasma Temp. (niedrigere Oxid Raten).



Bessere Matrix Toleranz.



Weniger Signal Unterdrückung.

- Mit HMI, Alle Ergebnisse +/- 15% Wiederfindung.

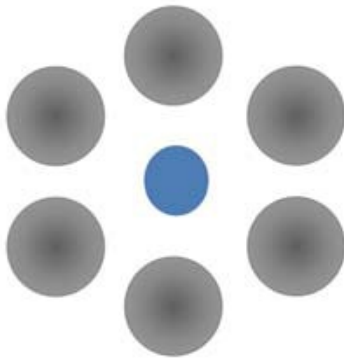
% Wiederfindung in unverdünntem Meerwasser mit wässriger Kalibration ohne internem Standard

Warum ist ein Oktopol (ORS3) perfekt für Kollision?

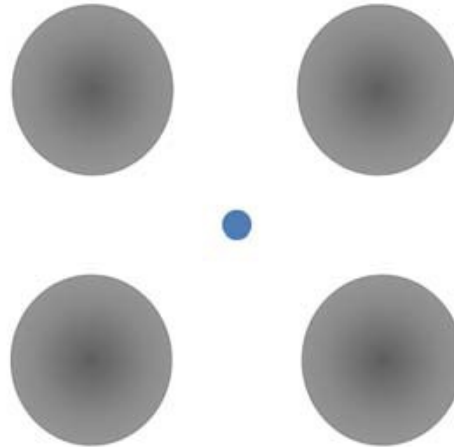
Größter Querschnitt stabiler Ionenbahnen bei kleinstem Volumen



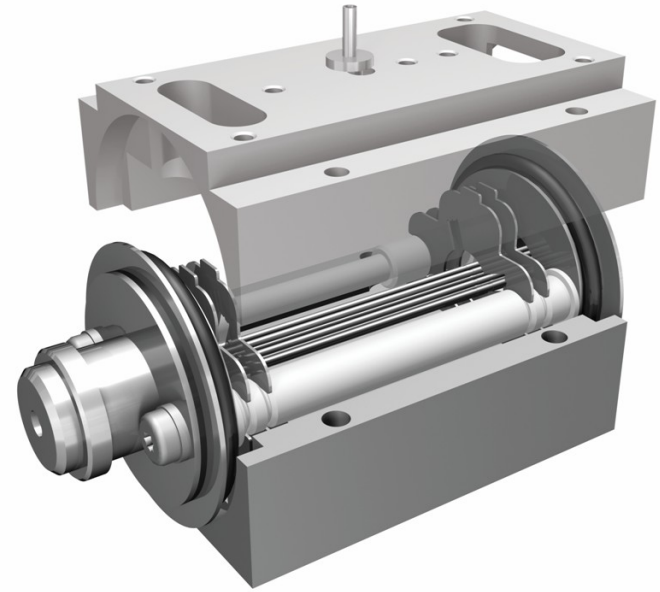
Oktopole



Hexapole



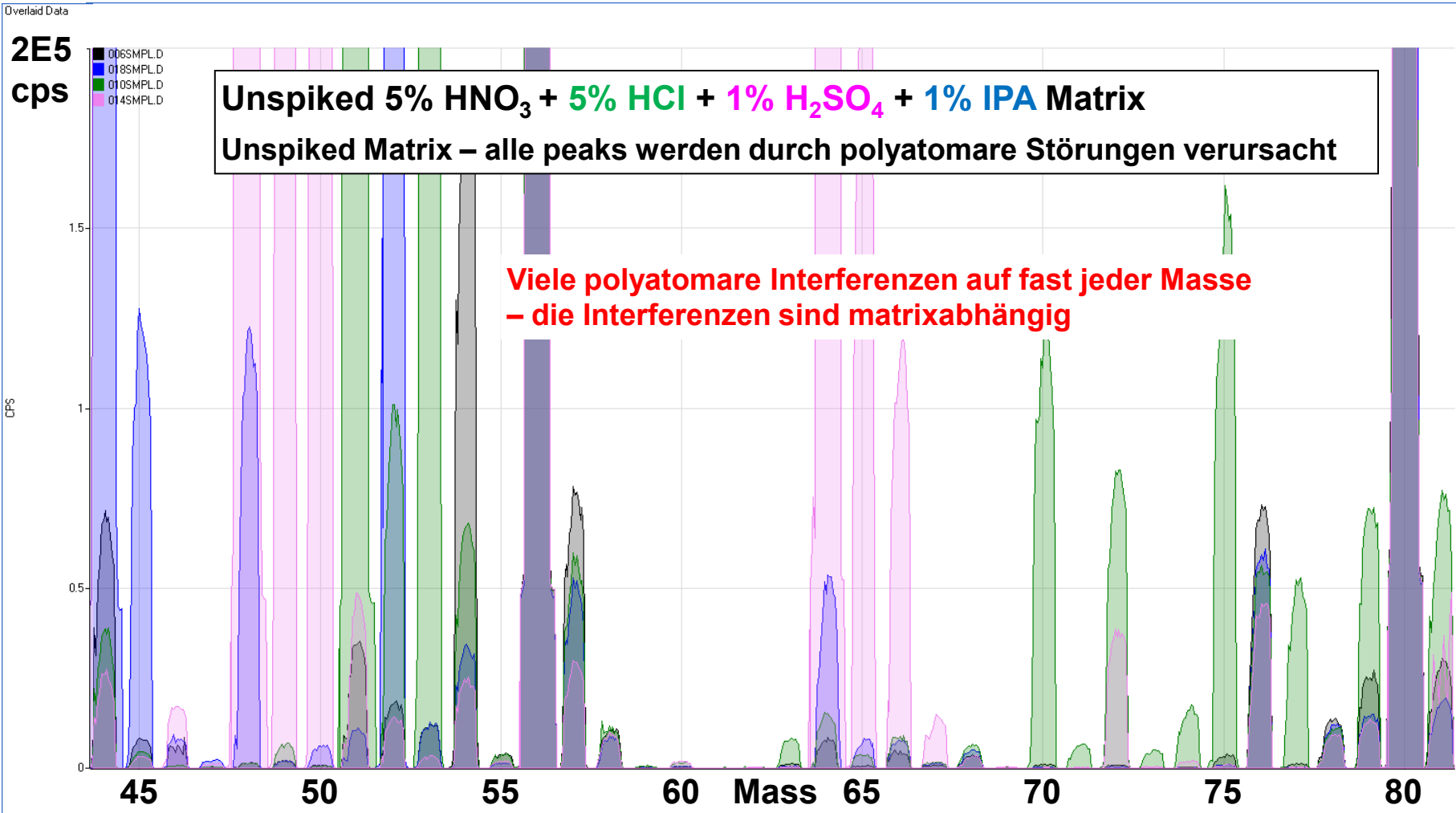
Quadrupole



Effektivste Kollision/Reaktion mit schnellem Umschalten zw. Verschiedenen Modi

Säure-Mix und Isopropanol im no-Gas Modus

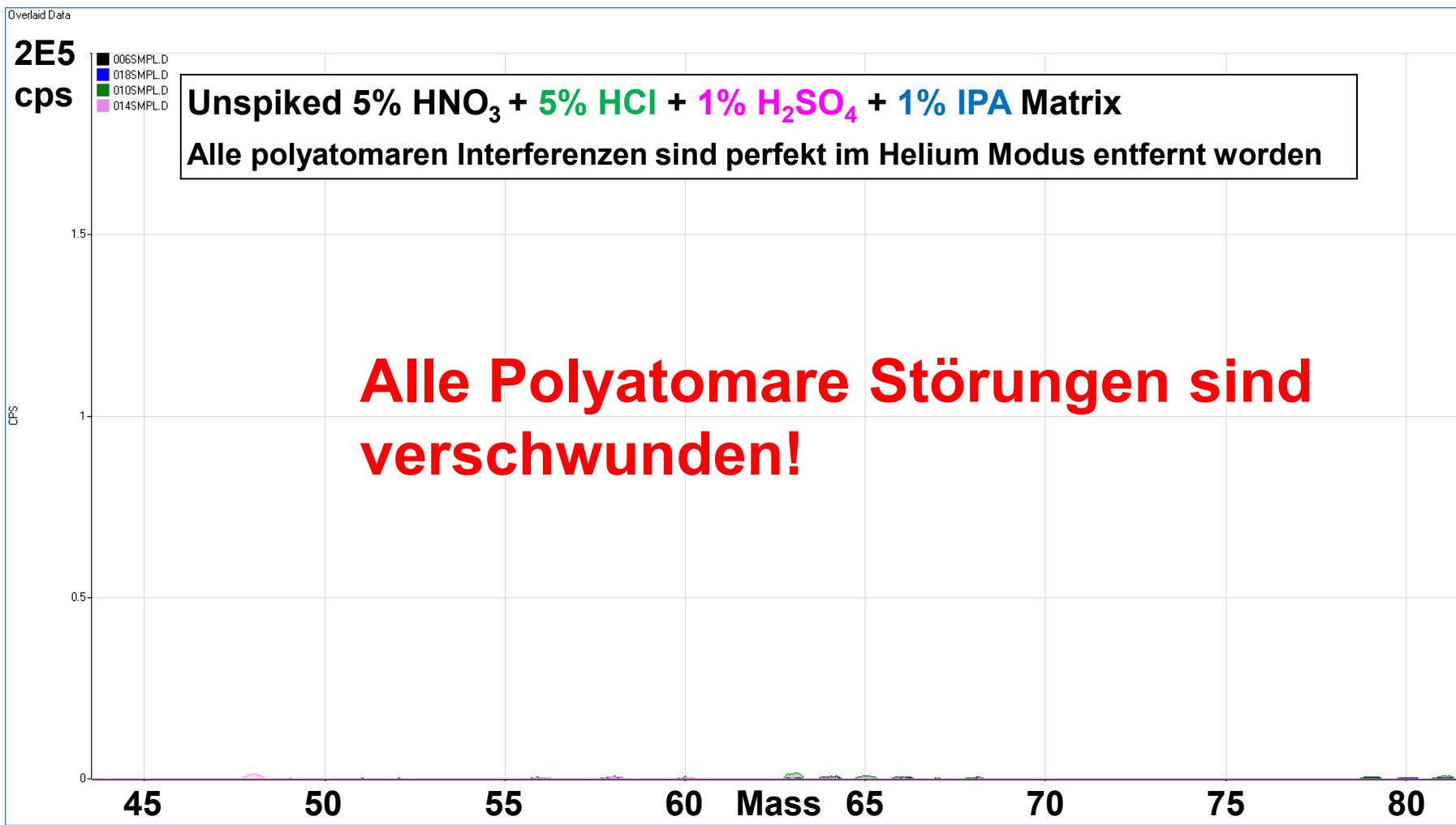
die Farbe des Spektrums zeigt den Ursprung der Störung



No Gas Modus

Säure-Mix und Isopropanol im no-Gas Modus

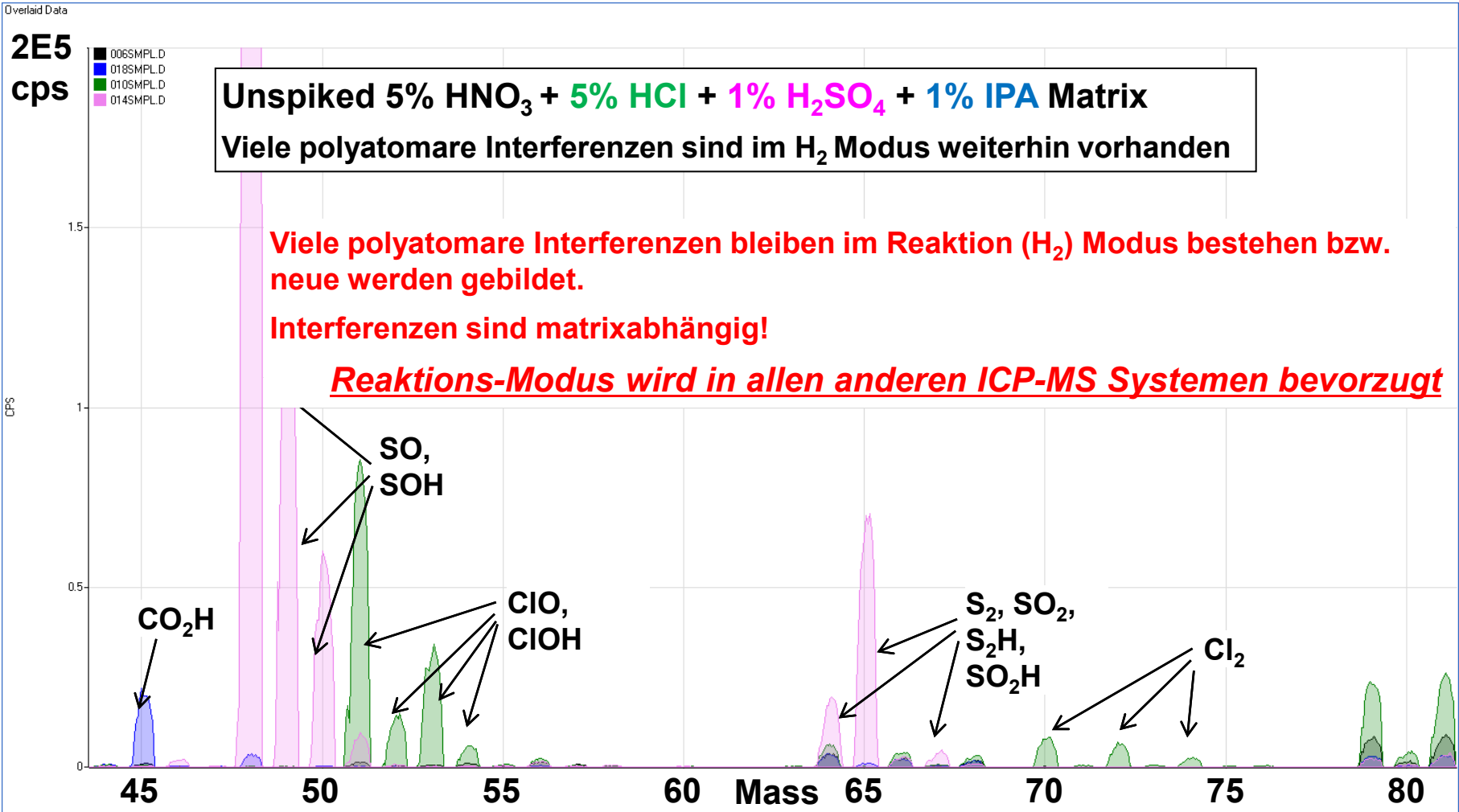
die Farbe des Spektrums zeigt den Ursprung der Störung



He Mode

Säure-Mix und Isopropanol im H₂ (Reaktions) Modus

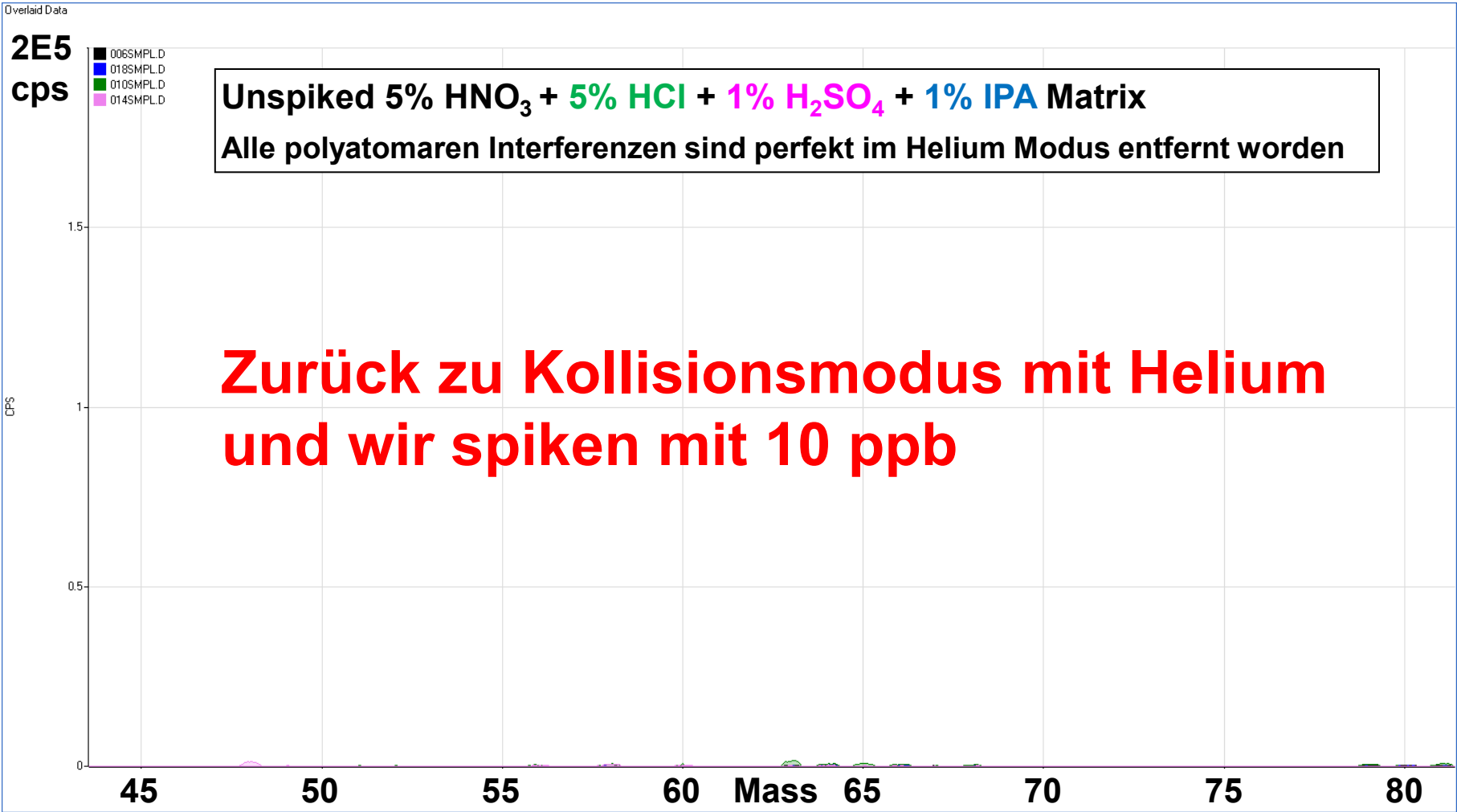
die Farbe des Spektrums zeigt den Ursprung der Störung



H₂ Modus

Säure-Mix und Isopropanol im no-Gas Modus

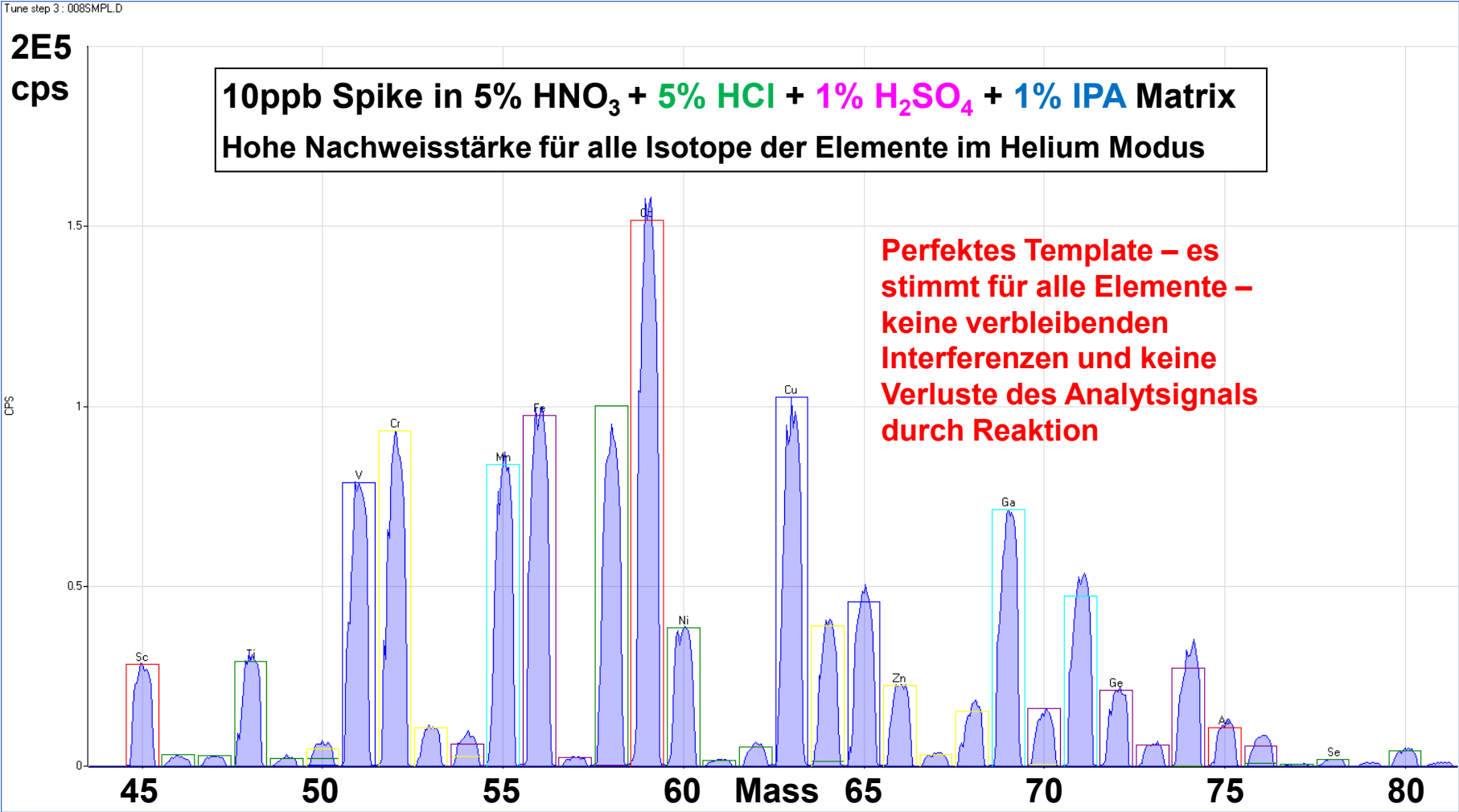
die Farbe des Spektrums zeigt den Ursprung der Störung



He Mode

Matrix Mix mit Spike (10ppb) im Helium Modus

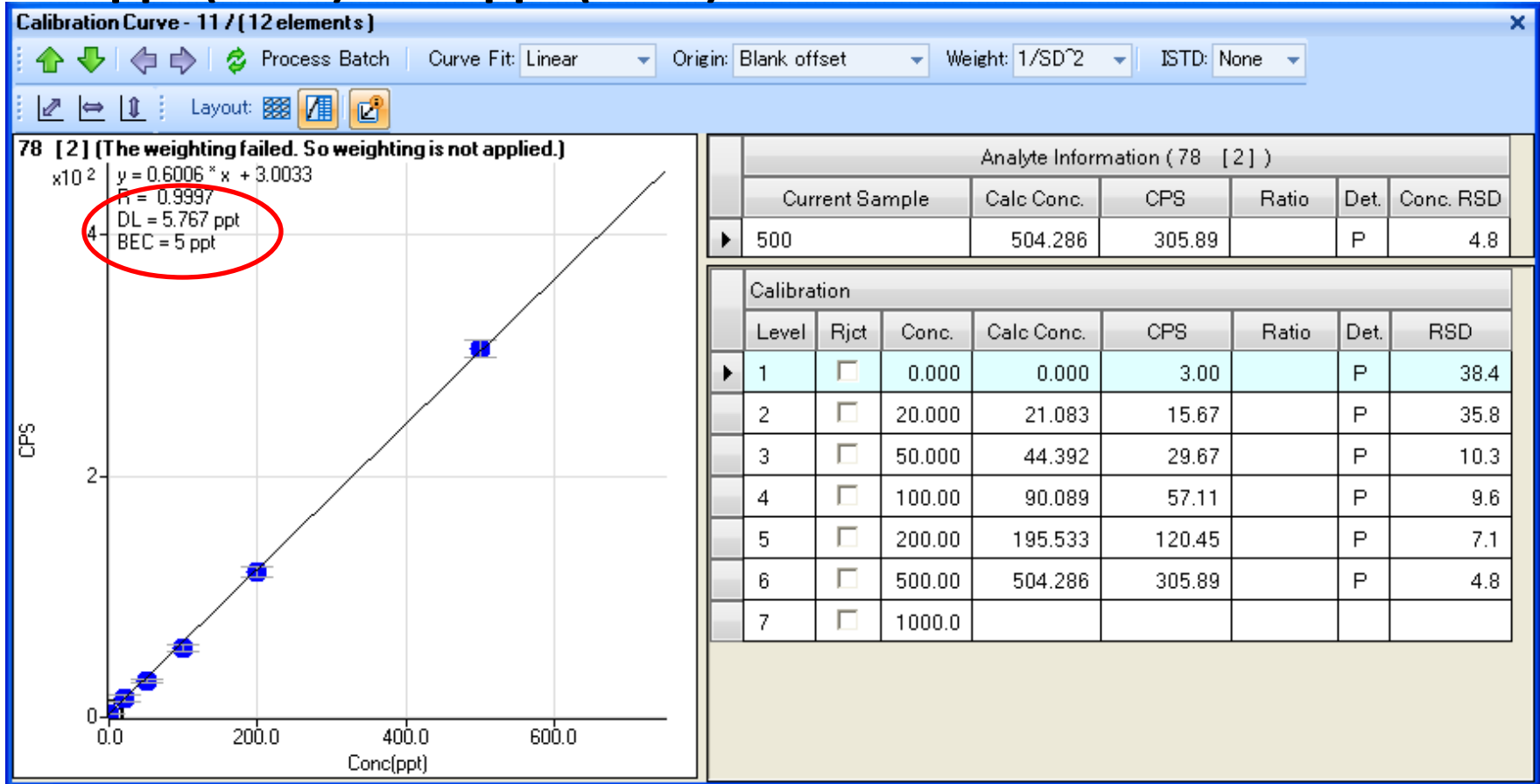
Hoher Response für alle zugeführten Elemente bei 10ppb.



He Mode

Helium Mode Performance des 7700x (Se78)

Verbesserungen im Zell Design ergibt besser Störungs-beseitigung und bessere Nachweisgrenzen.– Seleni 78 DL verbessert von ~100ppt (7500) zu ~5ppt (7700)



Metalle in Lebensmitteln mit Agilent 7700x ICP-MS

1. Toxische Spurenelemente

As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cr(VI) - (ppt to ppb)

2. Allgemein übliche Elemente – toxisch im Übermass

Al, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, etc.

3. Essentielle Mineralien in hohen Konzentrationen (100ppb to 1000ppm)

Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe

4. Essentielle Elemente in Spuren (100ppt to 10ppb)

V, Cr(III), Co, Se, I

5. Screening (semi-quantitative Analyse)

ICP-MS vermag nahezu alle Elemente im ng/L Level und ist praktisch frei von Interferenzen – eine ideales Instrument zum “Screening”

6. Für einige Elemente spielt die chemische Bindung eine Rolle in Bezug auf die mögliche Toxizität

Chromatographische Separation ist vor der ICP-MS Analyse notwendig (Speziation)

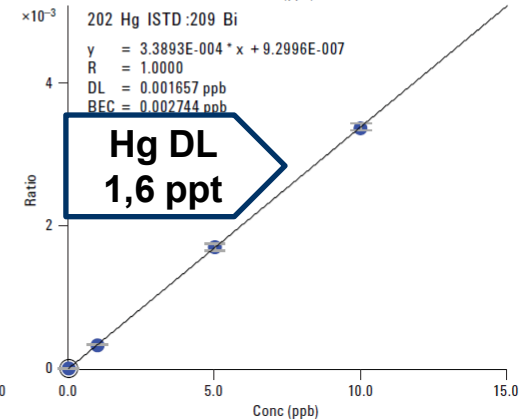
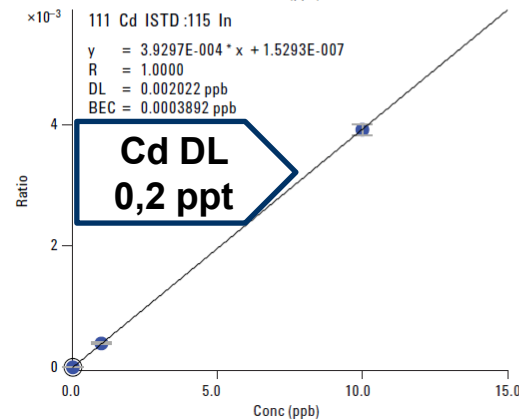
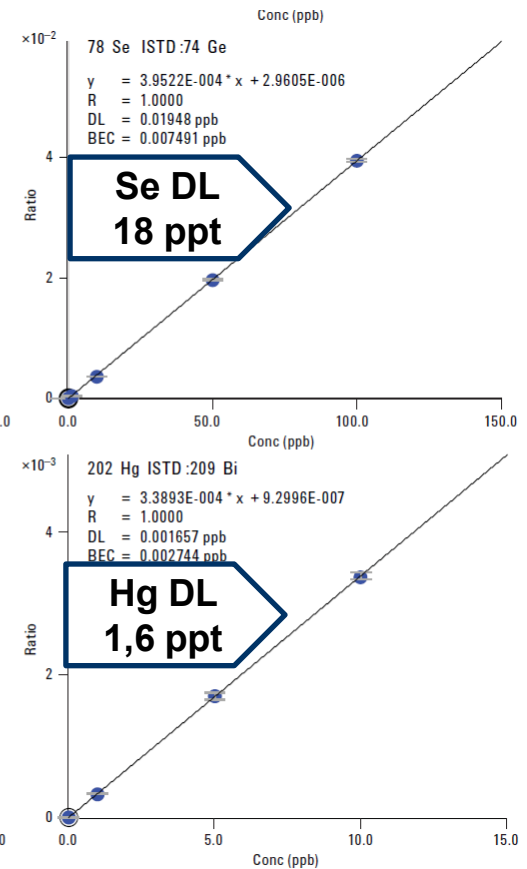
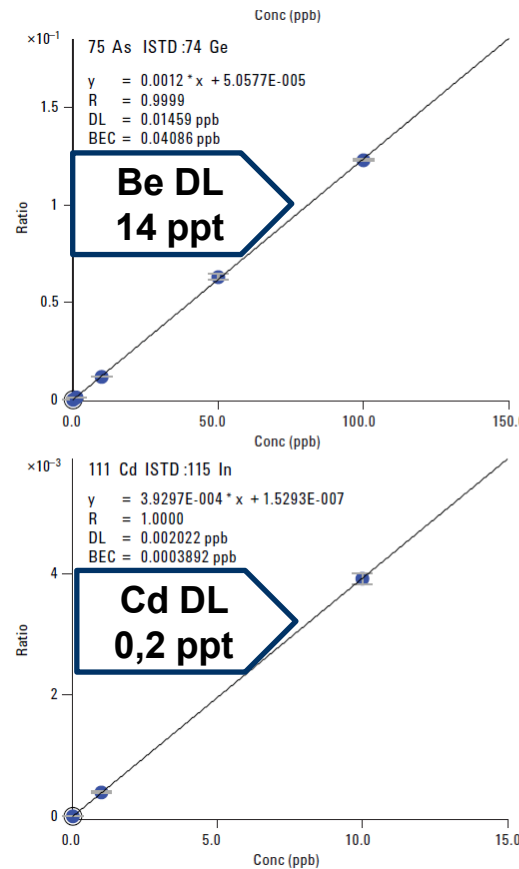
Schnelle und einfache Messung von Metallen in Lebensmitteln mit Agilent 7700x ICP-MS

20 Elemente in weniger als drei Minuten

Messbedingungen aus Autotune

Alle Elemente mit ORS3 im He Modus – gute Nachweisgrenzen über den gesamten Massenbereich

Es wird keine weitere Methode für einzelne Elemente wie Hydrid AAS, Ofen AAS oder Hg Analysator benötigt



AppNote: Simple, Rapid Analysis of Trace Metals in Foods Using the Agilent 7700x ICP-MS: 5990-4539EN

Schnelle und einfache Messung von Metallen in Lebensmitteln mit Agilent 7700x ICP-MS

Gute Übereinstimmung mit zertifizierten Gehalten von Spuren- und Hauptelementen

Mass/element	NRC-CNRC DORM3 Fish Protein		NIST SRM 2976 Mussel Tissue		NIST RM 8415 Whole Egg Powder	
	Certified value (mg/kg)	Measured (mg/kg)	Certified value (mg/kg)	Measured (mg/kg)	Certified value (mg/kg)	Measured (mg/kg)
23 Na	–	–	–	–	3770 ± 340	3807
43 Ca	–	–	–	–	2480 ± 190	2703
52 Cr	–	–	–	–	0.37 ± 0.18	0.344
55 Mn	–	–	–	–	1.78 ± 0.38	1.64
56 Fe	347 ± 20	324.0	171 ± 4.9	158.5	–	–
60 Ni	1.28 ± 0.24	1.29	–	–	–	–
63 Cu	15.5 ± 0.63	14.4	4.02 ± 0.33	3.32	2.7 ± 0.35	2.61
66 Zn	51.3 ± 3.1	45.86	137 ± 13	121.2	–	–
75 As	6.88 ± 0.3	6.15	13.3 ± 1.8	12.57	–	–
78 Se	–	–	1.8 ± 0.15	1.87	1.39 ± 0.17	1.25
95 Mo	–	–	–	–	0.247 ± 0.023	0.215
111 Cd	0.29 ± 0.02	0.28	0.82 ± 0.16	0.794	–	–
202 Hg	0.355 ± 0.056	0.359	0.061 ± 0.0036	0.068	–	–
208 Pb	0.395 ± 0.050	0.398	1.19 ± 0.18	1.163	0.061 ± 0.012	0.055

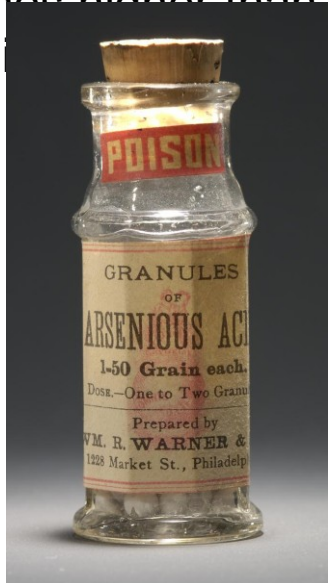
AppNote: Simple, Rapid Analysis of Trace Metals in Foods Using the Agilent 7700x ICP-MS: 5990-4539EN

Toxische Metalle in Lebensmitteln und Wasser

- Hexavalentes Cr in Trinkwasser

State of California recently set new limit (MCL) for Cr(VI) in drinking water at 20 ppt. No federal limit for Cr(VI), federal limit for **total Cr** is 100ppb (500 times higher than CA Cr(VI) limit. EPA is currently evaluating the need for a Cr(VI) limit.

- Hg in Dosen-Thunfisch (und anderer Fisch)
- As in Lebensmitteln



Arsen Konzentrationen über mehr als 4 Größenordnungen

(slide courtesy J. Feldmann, U. Aberdeen)



>500

0.05-0.09



3.0



0.5-1,5



20-200

0.001

0.005-0.01

0.22-1.1

[Arsenic]

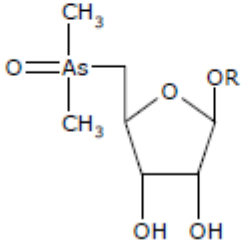
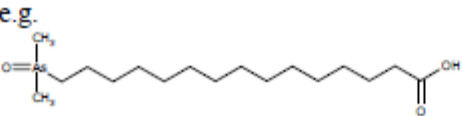
0.01 mg/kg

0.1 mg/kg

1 mg/kg

Beispiele für die Toxizität von As Spezies

Table 1: Names, abbreviations, and chemical structures for arsenic species referred to in this report (from EFSA Scientific Opinion on Arsenic in Food)

Name	Abbreviation	Chemical structure ^(a)	Relevance/comment
Inorganic arsenic	iAs		Sum of As(III) and As(V).
Arsenite	As(III)	$\text{As}(\text{O}^-)_3$	Trace to low levels in most foods; [redacted].
Arsenate	As(V)	$\text{O}=\text{As}(\text{O}^-)_3$	Trace to low levels in most foods; a major form in water [redacted].
Arsenobetaine	AB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	Major arsenic species in most seafoods [redacted].
Arsenosugars ^(b)			Major (edible algae) or significant (molluscs) arsenic species in many seafoods.
Arsenolipids ^(c)		<p>e.g.</p> 	Newly discovered arsenic species present in fish oils and fatty fish; likely to be present in other seafoods as well.
Trimethylarsonio propionate	TMAP	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Minor arsenic species present in most seafoods.
Methylarsonate	MA	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{O}^-)_2$	Trace arsenic species of some seafoods and terrestrial foods; a significant human urine metabolite of iAs.
Methylarsonite	MA(III)	$\text{CH}_3\text{As}(\text{O}^-)_2$	Not usually detected in foods; detected in some human urine samples as a metabolite of iAs; a toxic species thought to be important for arsenic's mode of toxic action.
Dimethylarsinate	DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{O}^-)$	Minor arsenic species in seafoods and some terrestrial foods; the major human urine metabolite of iAs, arsenosugars and arsenolipids.
Thio-dimethylarsinate	Thio-DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsS}(\text{O}^-)$	A minor human urine metabolite of inorganic arsenic and arsenosugars.

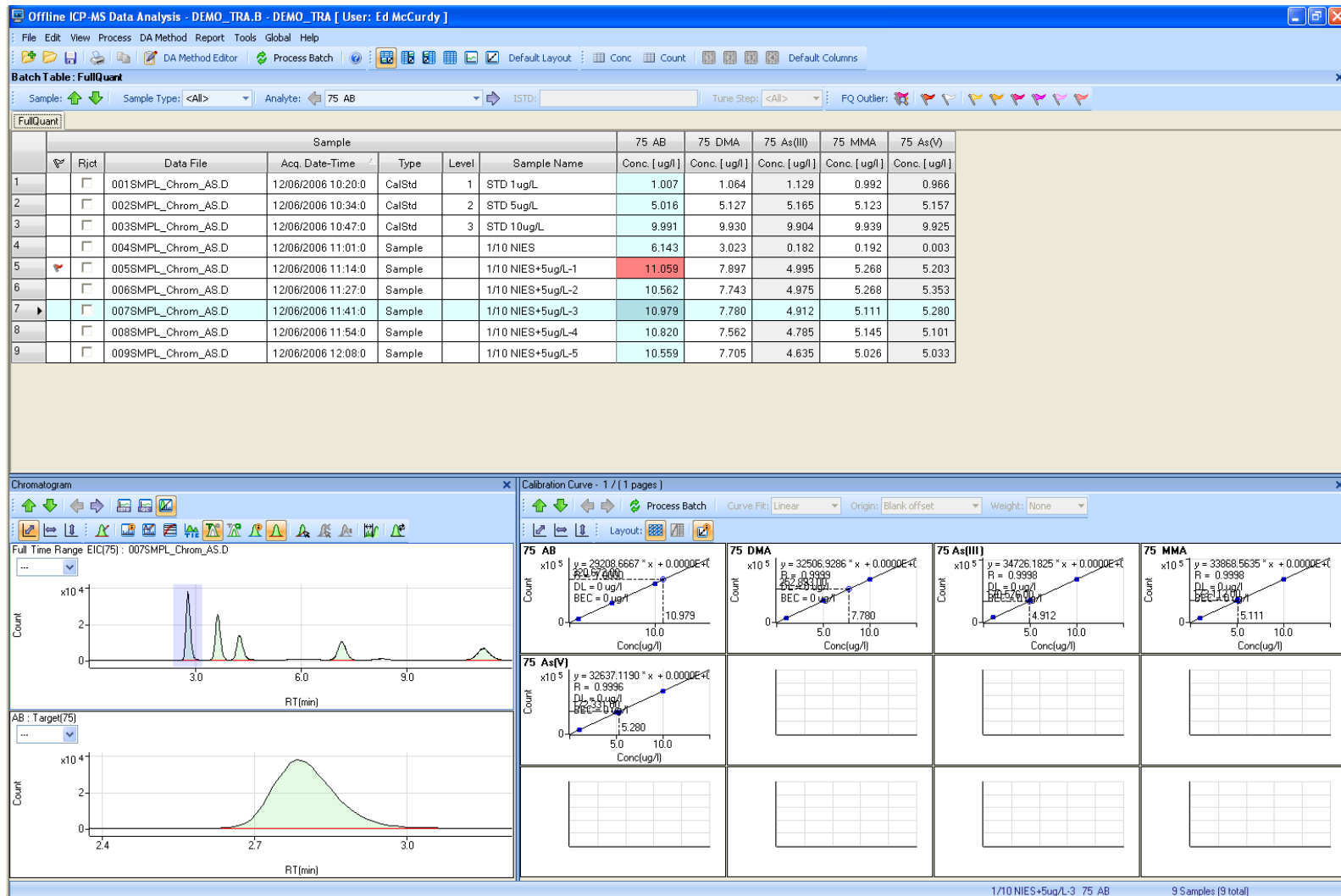
Chromatographie Applikationen

Einfache Anbindung an Agilent LC
Direkte Sequenzsteuerung über
ICP-MS “sample log table”
Methoden setup für LC und GC
über ICP-MS MassHunter
Workstation



Chromatographie “Data Analysis” - MassHunter

- Chromatographie Datenanalyse ist vollständig in der ICP-MS Software integriert und beinhaltet “real-time update”, Darstellung der Kalibrierung und “Ausreisser” werden gekennzeichnet.



Speciation mit LC-ICP-MS und GC-ICP-MS

konventionelle “Organo-Metalle”:

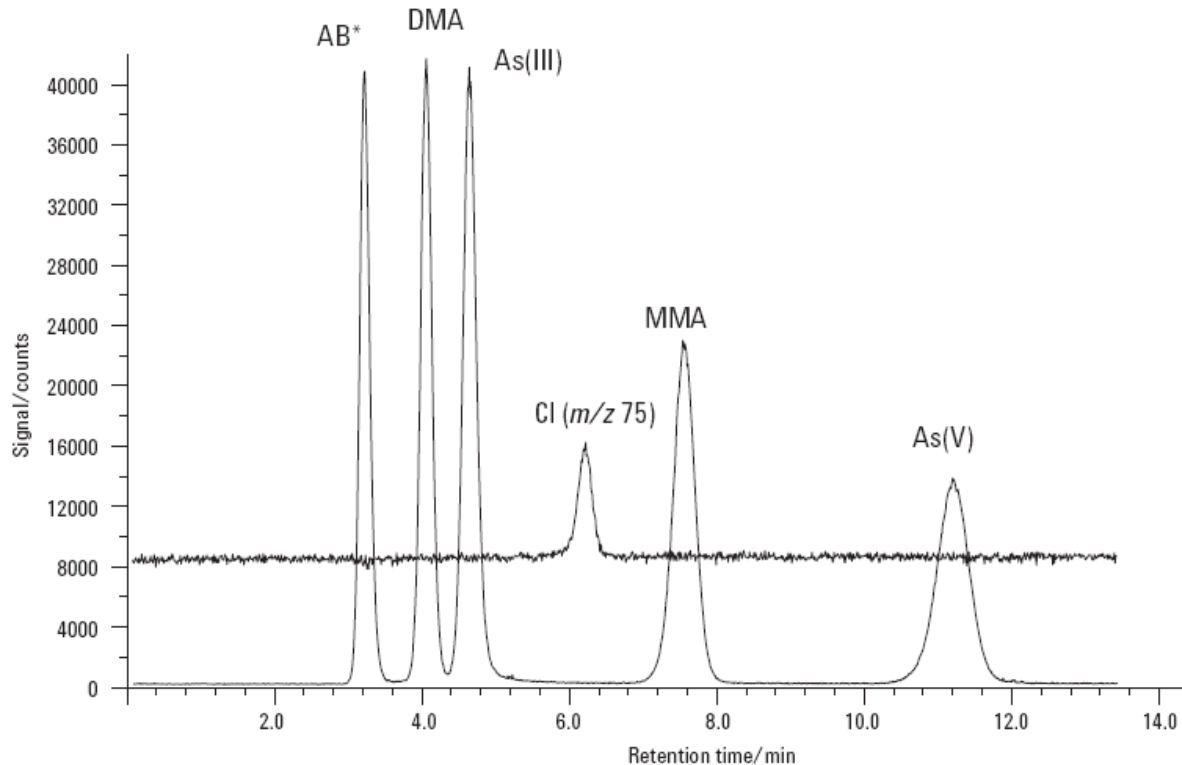
- Anorganisches contra organisches Arsen
- Organo-Zinn
- Methyl-Quecksilber, etc

Verbindungen:

- Pestizide
- PBDEs
- Nanopartikel

Applikationsbeispiel

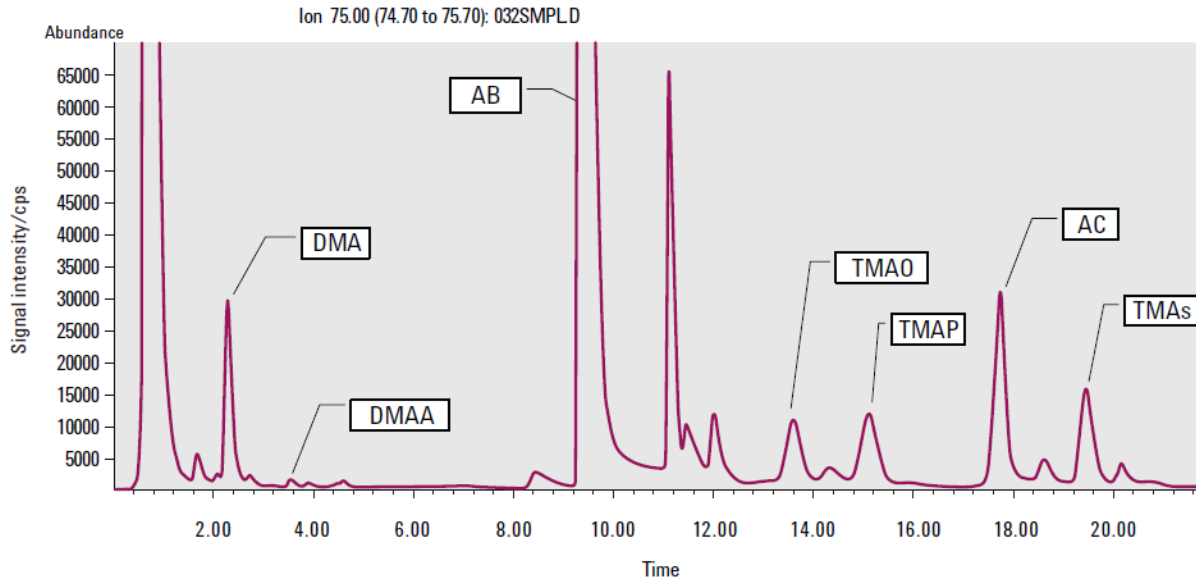
As Speziation mit LC-ICP-MS



Agilent Application Note:
Routine Analysis of Toxic
Arsenic Species in Urine
Using HPLC with ICP-MS,
5989-5505EN, by Tetsushi
Sakai and Steven Wilbur,
Agilent Technologies



Determination of Arsenic Species in Seafoods*



Key:

- DMA - Dimethylarsinic acid
- AB - Arsenobetaine
- TMAO - Trimethylarsine oxide
- AC - Arsenocholine ion
- TETRA - Tetramethylarsonium ion
- DMAA - Dimethylarsinoylacetic acid
- TMAP - Trimethylarsoniopropionate

Chromatogram of arsenic species from scallop kidney

	DORM-2		BCR-627 Tuna	
	Certified	Found	Certified	Found
AB	16.4 + 1.1	16.9 + 0.8	3.9 + 0.2	3.7 + 0.2
DMA	–	–	0.15 + 0.01	0.14 + 0.01
TETRA	0.248 + 0.054	0.26 + 0.01	–	–

*J. Sloth et al 2nd Edition, Agilent Handbook of Hyphenated ICP-MS Applications, 2012

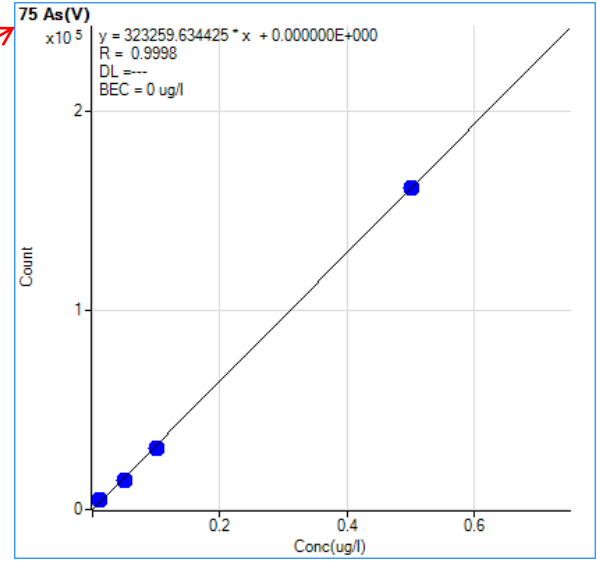
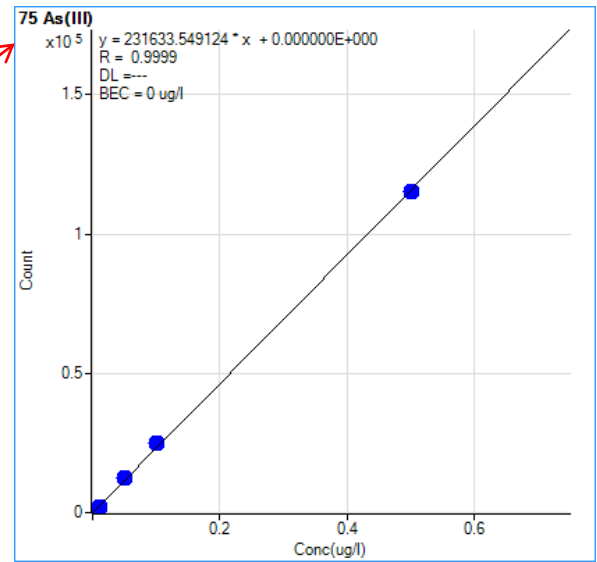
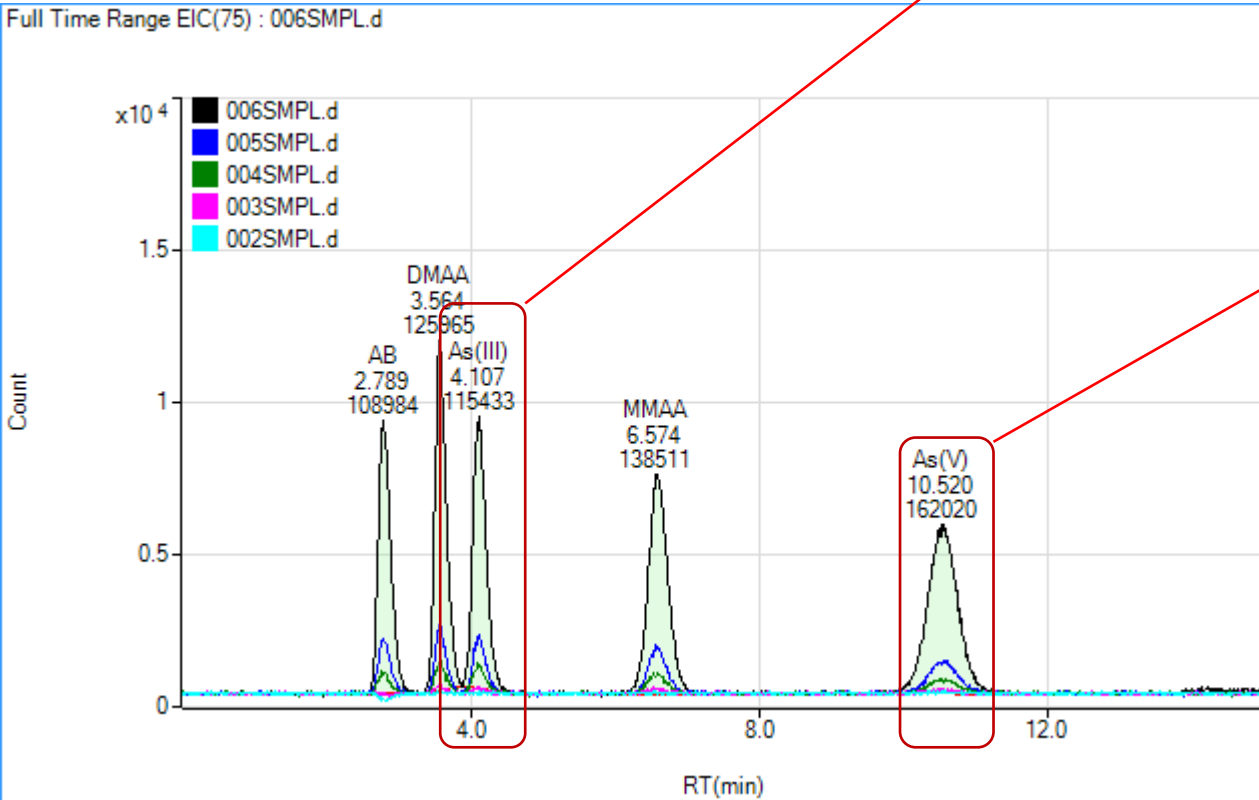
Results from the analysis of the certified reference materials NRCC DORM-2 (Dogfish Muscle) and BCR-627 Tuna. All results in mg(As)/kg ± 95% confidence interval.

As Species Calibrations by LC 1200 with 7700x

Overlaid chromatograms for As calibration standards:

- 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5ppb As

Intensity scale 20,000 counts



Quantitative Results for As Species in Apple Juice

		AB	DMAA	As(III)	MMAA	As(V)
Sample Name	Dilution	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]	Conc. [ug/l]
Apple Juice 1	2	0.036	0.163	0.717	ND	0.492
Apple Juice 2	2	0.026	0.019	0.04	ND	0.044
Apple Juice 3	2	0.020	0.230	0.874	1.371	0.573
Apple Juice 4	2	0.039	0.179	0.982	1.266	1.479
Apple Juice 5	2	0.043	0.180	1.243	0.678	0.536
Apple Juice 6	2	0.036	0.203	1.086	ND	0.051

All individual species results less than 1.5ppb in the undiluted juice samples. Total inorganic As (sum of As(III) and As(V)) less than 2.5ppb in all samples

Stability for As Species in Apple Juice

Stability data (n=7) for spiked apple juice. RT and concentration results

RT stability around 0.2 to 0.3%RSD

Concentration stability ~1%RSD

Sample Name	AB		DMAA		As(III)		MMAA		As(V)	
	RT	Conc. [ug/l]	RT	Conc. [ug/l]	RT	Conc. [ug/l]	RT	Conc. [ug/l]	RT	Conc. [ug/l]
Spike 50-1	2.758	0.944	3.604	1.010	4.178	1.675	6.493	0.916	10.812	1.213
Spike 50-2	2.769	0.935	3.614	1.015	4.178	1.677	6.493	0.911	10.802	1.209
Spike 50-3	2.769	0.939	3.614	1.004	4.178	1.655	6.503	0.903	10.762	1.207
Spike 50-4	2.758	0.936	3.614	0.999	4.168	1.646	6.503	0.921	10.762	1.194
Spike 50-5	2.758	0.955	3.614	1.009	4.178	1.635	6.473	0.923	10.762	1.176
Spike 50-6	2.748	0.925	3.634	0.996	4.158	1.650	6.473	0.901	10.762	1.230
Spike 50-7	2.758	0.924	3.624	0.991	4.178	1.648	6.463	0.916	10.772	1.203
%RSD	0.265	1.149	0.263	0.851	0.189	0.936	0.247	0.927	0.199	1.387

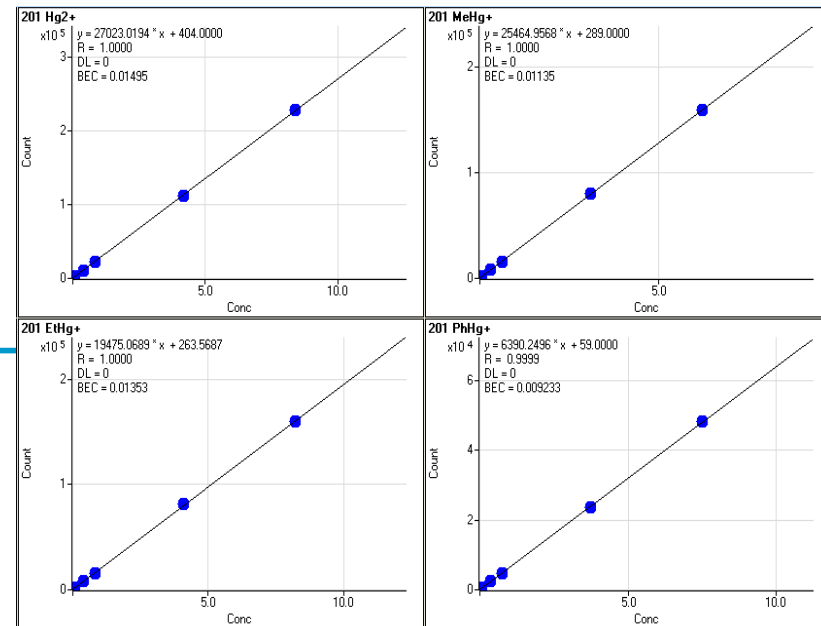


Schnelle Analyse von 4 Hg Species in Lebensmitteln mit HPLC-ICP-MS < 3 Minuten

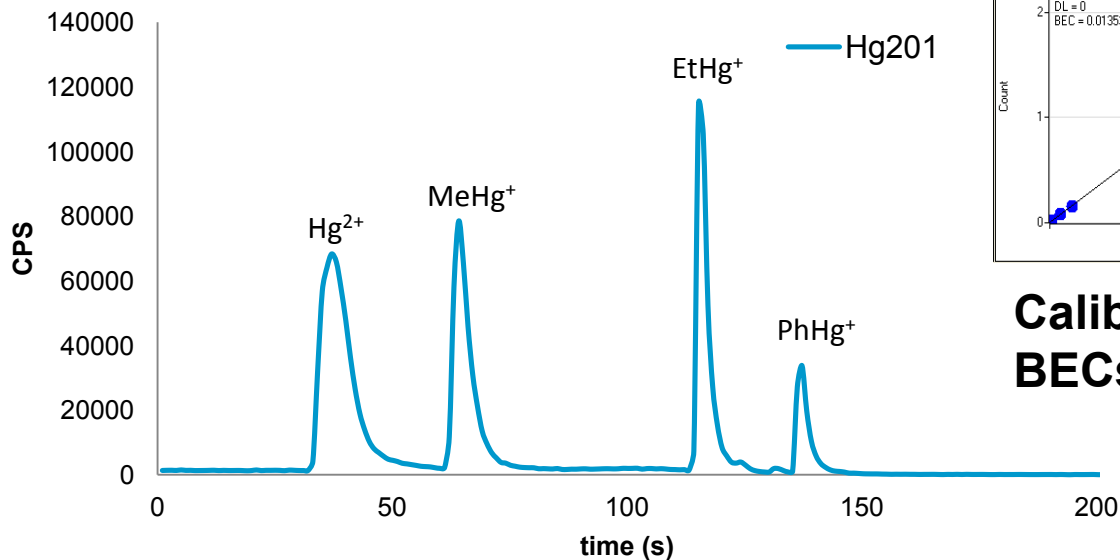
	BCR-464		Dolt-4	
	201 Hg ²⁺	201 MeHg ⁺	201 Hg ²⁺	201 MeHg ⁺
Result	0.074	4.93	1.17	1.34
RSD (%)	9	8	8	10
Certified	(0.12)*	5.12 ± 0.16	(1.25)*	1.33 ± 0.12
Recovery (%)	62	96	94	101

Results for the analysis of the Certified Reference Material samples - concentrations are expressed in mg/kg of mercury

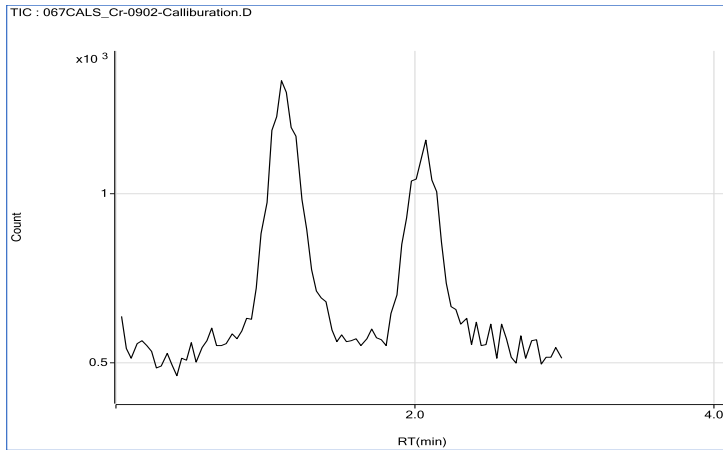
* not certified concentration



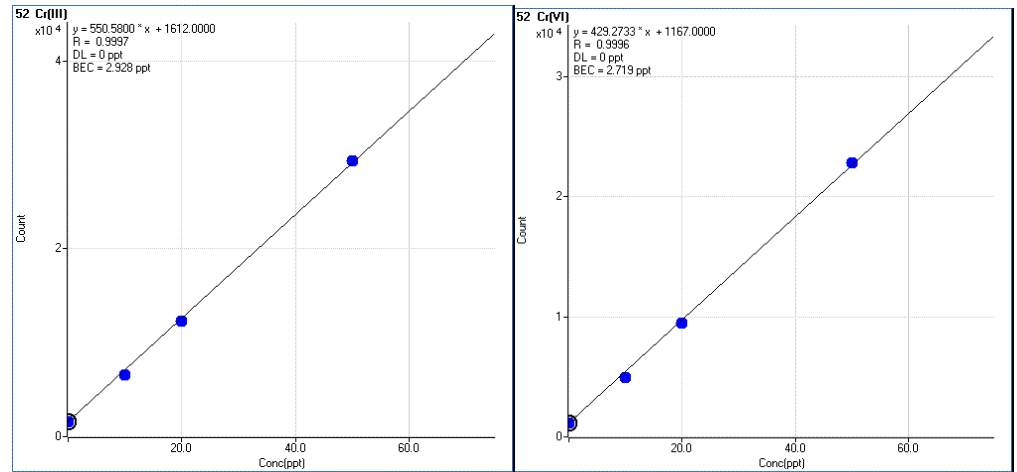
**Calibrations from 100 ppt to 10 ppb
BECs all less than 20 ppt**



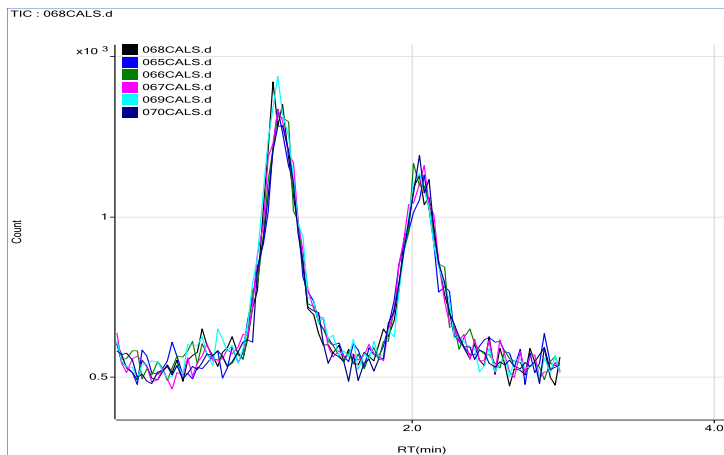
Schnelle Analyse von Cr (III) und Cr (IV) mit HPLC-ICP-MS < 3 Minuten



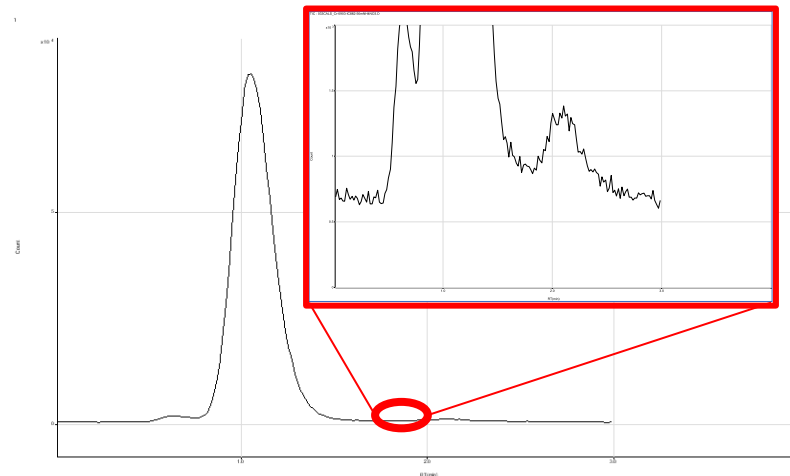
10ng/L Cr (III) and Cr (VI)



Kalibrationen Cr (III) und Cr (VI) bis 50 ppt

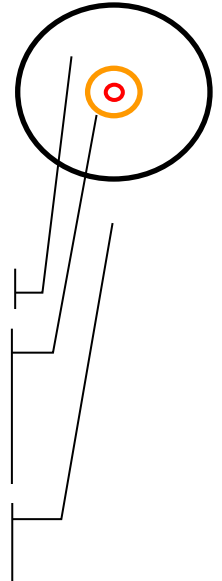
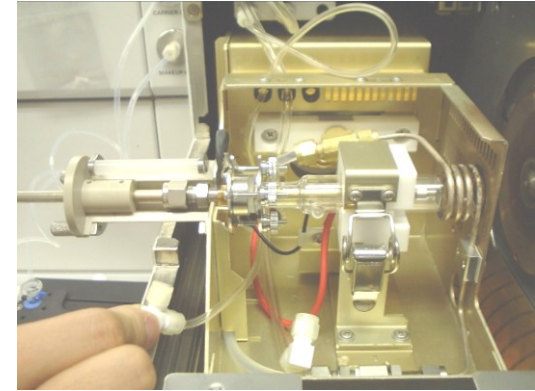
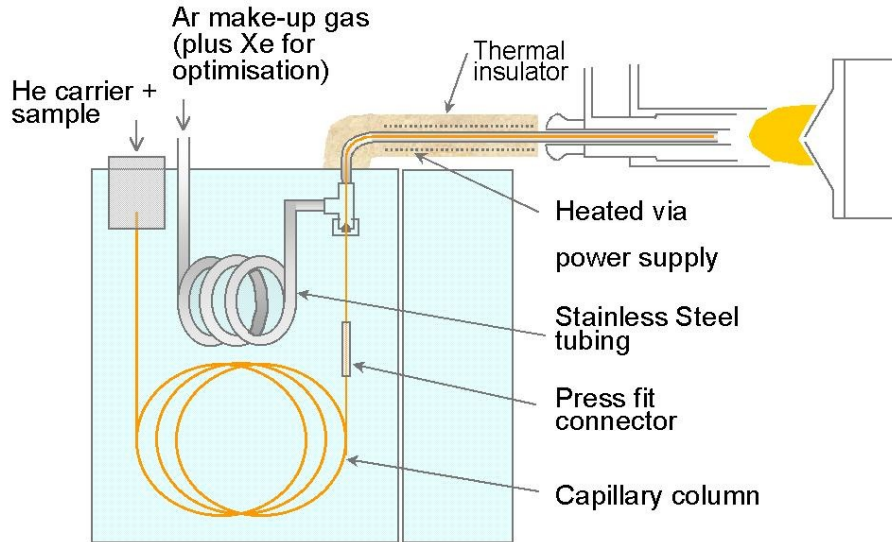


Reproduzierbarkeit 20 ppt

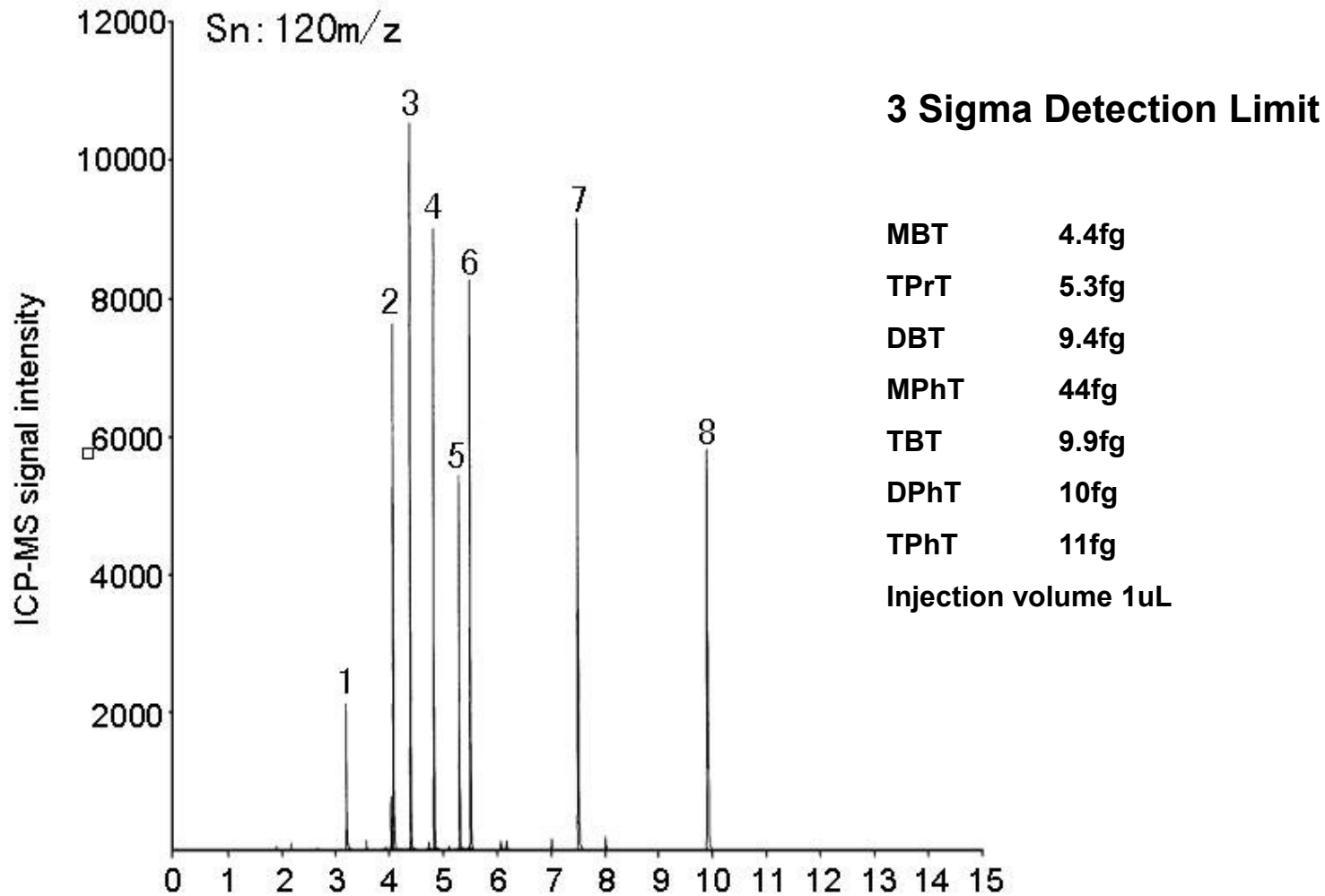


20 ppt Cr (VI) neben 2000 ppt Cr (III)

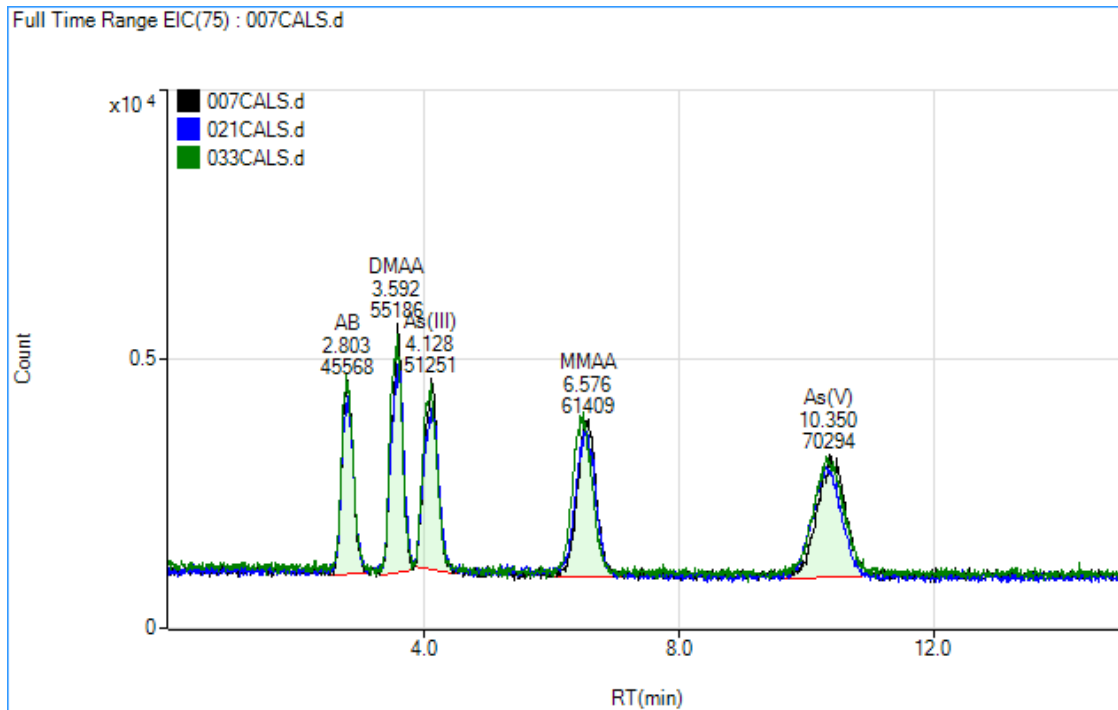
Agilent 7700 GC-ICP-MS System



Chromatogram eines Organo-Zinn Standards (ethyliert)



8800 ICP-QQQ – As Species at Low-Levels



Overlaid chromatograms and stability data (n=3) for 0.1ppb standard repeated start, middle and end of sequence (7 hours total)

RT %RSD: 0.2% to 0.6%

Conc %RSD: 2.5% to 4%

	75 AB			75 DMAA			75 As(III)			75 MMAA			75 As(V)		
	RT	Conc. [ug/l]	Area	RT	Conc. [ug/l]	Area	RT	Conc. [ug/l]	Area	RT	Conc. [ug/l]	Area	RT	Conc. [ug/l]	Area
0.1ppb	2.803	0.097	45568	3.592	0.098	55186	4.128	0.096	51251	6.576	0.100	61409	10.350	0.103	70294
0.1ppb	2.813	0.093	43686	3.602	0.093	52340	4.118	0.090	47972	6.546	0.098	59949	10.299	0.101	69028
0.1ppb	2.782	0.100	47263	3.592	0.100	56301	4.108	0.097	51792	6.495	0.105	64045	10.309	0.106	72305
%RSD	0.57	3.63	3.93	0.16	3.72	3.74	0.24	4.01	4.11	0.63	3.57	3.36	0.26	2.44	2.34

Agilent ICP-MS

Die kleinste ICP-MS im Markt mit unübertroffener Matrixtoleranz



Die patentierte High Matrix Introduction (HMI) Technologie erhöht die Matrixtoleranz um den Faktor 10 - damit können Auzüge oder Aufschlüsse Ihrer Proben unverdünnt gemessen werden

Die Kollisions/Reaktionszelle der 3. Generation beseitigt im He-Kollisionsmodus polyatomare Interferenzen effektiv und gewährleistet exakte Messergebnisse auch bei kleinsten Elementspuren

Direkte Kopplung von Chromatographie Techniken über die MassHunter Software

THANK YOU

QUESTIONS?

