

八极杆反应池系统 7500cx ICP-MS 直接测定食用油中的痕量金属

应用报告

食品

作者

Glenn Woods
ICP-MS 产品专家
Agilent Technologies UK Ltd.
Lakeside Business Park
Cheadle Royal Cheshire SK8 3GR
United Kingdom

摘要

本文介绍了一个简单的测定食用油中痕量和超痕量金属的方法。选择植物籽、橄榄以及坚果三种油对拟用于菜籽油测定的方法进行了加标回收测定，得到的回收率介于 94% (Ag) 到 107% (Sn) 之间。所有样品都是经过简单的用煤油稀释三倍后，采用八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cx ICP-MS 技术直接测定。ORS 可以在一个单一的数据采集期间，消除等离子体和基体产生的干扰，由此大大改善了那些受干扰元素 (比如 Cr、Fe 和 Mg) 的检出限。所有元素的检出限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC) 都在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 到 ng/kg (ppt) 范围。对一个加标 ($\sim 12 \mu\text{g}/\text{kg}$) 的菜籽油进行了 8.5 小时的稳定性测试，所有元素除了 Na (4%)，精密度大约为 2% RSD，Na 的精密度差与污染有一定关系。



Agilent Technologies

引言

食用油是我们日常膳食必不可少的部分。食用油常被直接用于高温烹调（比如煎炸）；或作为口感、香料以及营养改善剂的一种成分；或作为其它成分的香料载体。食用油也广泛用于食品加工中，比如其氢化物可以作为非乳制品涂油和食品添加剂。食用油经过加工，还可以作为可再生生物燃料，其应用正在日益增长[1]。

虽然食用油产品的总体质量通常根据其烹调性能来确定，但其无机成分对于食品的安全性和常规产品的保质期起重要的作用。无机成分进入食用油的机制包括植物对元素的吸收和预富集作用，收获或加工过程中的污染（比如在收获期间来自外来物体或压榨过程中的磨损金属），以及来自添加剂或掺杂物。显然，无论是因为安全性还是营养性，监控这些元素的含量都非常重要。据报道[2]，有些痕量元素能起到自然氧化加速剂的作用，可改变食用油的口味和保质期。

食用油中的元素分析常采用的一些传统方法，包括电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES），原子吸收光谱（FAAS/GFAAS）以及离子色谱（IC）。这些技术均存在严重的有机质干扰问题，因此通常需要对样品进行消解或采取水溶液萃取以消除有机质。尽管已有一些很好的消解或萃取流程，但这些方法费时，往往需要一些额外的设备，而且有可能引入潜在的误差问题（比如，萃取不完全或元素挥发以及试剂或容器带来的污染）。此外，大多数上述技术的灵敏度或检出限不足以测定重要的毒性元素。

本文介绍了一个简单的样品稀释后用 ICP-MS 分析的方法。利用八极杆反应池系统（ORS）的碰撞和反应模式，有效地消除了等离子体和基体产生的干扰。

实验

用重量/重量稀释法用煤油（(Purum, Fluka Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) 将~1,000 mg/kg 的金属有机油（Spex Certiprep, Metuchen, New Jersey, 美国 与 Conostan, Conoco-Phillips, Bartlesville, OK, 美国）标准品和内标进行稀释。所有样品和标准品在分析之前均加入内标（Li, In 和 Bi），用以补偿黏度差别和匹配基体的不同。样品采用重量/重量法以煤油稀释三倍简单制备。测试了三种植物籽油（菜籽、向日葵籽和玉米），四种橄榄油（西班牙、

希腊、意大利以及西西里岛），三种坚果油（榛子、杏仁和落花生）。

本研究采用 Agilent 7500cx ICP-MS 的 ORS 消除多原子干扰。仪器操作模式为氢气模式、氦气模式以及无气体模式。所有这些模式都是在一个单一的样品瓶内按顺序进行采集。仪器操作条件见表 1。

ORS 在氦气碰撞模式下消除多原子干扰采用一种被称之为动能歧视（KED）的过程。由于较大的干扰粒子经受更多的和氦原子碰撞的机会，因此当它们通过池体时的能量损失大，所以可利用能量势差来阻挡较低能量的多原子离子进入质量分析器。采用 H₂ 的可选反应模式用来消除强等离子体和基体产生的多原子干扰，比如 ¹⁴N₂ 和 ¹²C¹⁶O 对 ²⁸Si, ³⁸Ar⁴⁰Ar 对 ⁷⁸Se, ⁴⁰Ar 对 ⁴⁰Ca, 以及 ⁴⁰Ar¹²C 对 ⁵²Cr 的干扰。干扰被转化为中心粒子或通过反应转化成其它粒子。对于那些不存在干扰的分析离子，池体可以采用氦气模式或无气体模式（ORS 池内不通气体）操作。用附加的质量流速控制器将氧气加入至等离子体中（氦气中混入 50% 的氧气）以避免碳冷凝沉积在接口和离子透镜上，这要和有机溶剂引入工具包和 1.5 mm 内径的注入管炬管结合使用。在氦气中混入 20% O₂ 是首选，因为这样的条件为氧气流速提供了更为精密的控制，而这对于某些应用可能很关键，比如对于低含量 S 和 P 的分析。

结果与讨论

表 2 给出的是煤油标准空白的检出限（DL）和背景等效浓度（BEC）。BEC 是以浓度表示的校准偏移量（煤油基体中的元素污染所致）。所有被测量元素的检出限和背景等效浓度介于 μg/kg (ppb) 或 ng/kg (ppt) 范围内。

表 1. 7500cx ICP-MS 操作条件

正向功率	1550W
等离子体气	15 L/min
辅助气	1 L/min
采样深度	8 mm
载气	0.9 L/min
氧气（氦气中混入 50% O ₂ ）	0.12 L/min
ORS 池气体流速	
氦气 (He)	5.7 mL/min
氢气 (H ₂)	6.5 mL/min

为了测试气体模式的池性能，在无气体模式条件下测量了几个被干扰元素。从图 1a 和 1b 可以看到 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 干扰的影响（在氦气模式和无气体模式测量 ^{52}Cr ）：BEC 从 80ppb 降低到小于 0.08 ppb。图 2a 和 2b（在氦模式和无气体模式测量 Mn）表明，氦模式消除了 $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}$ 的干扰（加入氧气的缘故）和 $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$ （来自空气夹带和基体中残留的氮）虽然这两种多原子较少，但仍然存在于质量 55 处。BEC 从无气体模式的 >1.2ppb 降低到有气体模式下的 ~0.05 ppb。

表 2. 标准空白溶液的检出限 (3s) 和背景等效浓度 (数据单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [ppb])

元素	质量	模式	检出限	背景等效浓度
Be	9	无气体	0.0153	0.0234
B	10	无气体	0.344	4.63
Na	23	无气体	2.99	18.8
Mg	24	H ₂	1.37	8.9
Si	28	H ₂	5.17	53.3
P	31	He	10	52
K	39	H ₂	0.649	1.34
Ca	40	H ₂	0.568	2.95
Ti	47	He	0.125	0.0396
V	51	He	0.0198	0.0435
Cr	52	H ₂	0.0935	0.0772
Mn	55	He	0.0249	0.0527
Fe	56	He	0.0447	0.129
Co	59	He	0.0113	0.0245
Ni	60	He	0.025	0.0367
Cu	63	He	0.0525	0.681
Cu	65	He	0.0723	0.675
Zn	66	He	0.0393	0.0685
As	75	He	0.0896	0.192
Sr	88	无气体	0.0335	0.121
Mo	95	无气体	0.5	0.411
Ag	107	无气体	0.0374	0.0832
Cd	111	无气体	0.121	0.138
Sn	118	无气体	0.0173	0.0901
Sb	121	无气体	0.0261	0.0827
Ba	137	无气体	0.0472	0.145
W	182	无气体	0.0111	0.0231
Hg	201	无气体	0.0147	0.107
Pb	208	无气体	0.00724	0.0595

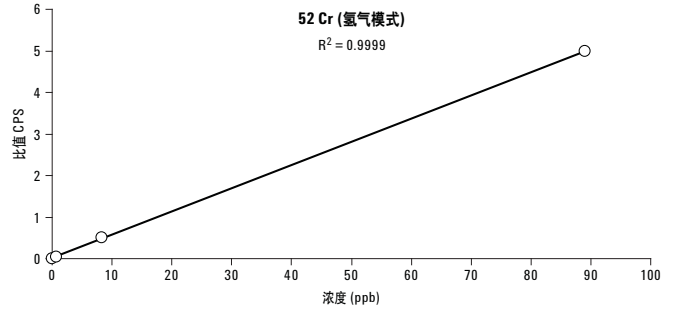


图 1a. Cr (H₂ 反应模式)。可见极好的曲线拟合和最小的校准偏移量 (BEC = 0.077 ppb)，表明干扰被有效地消除

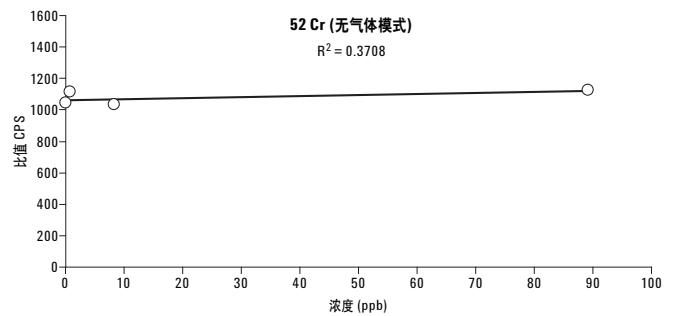


图 1b. Cr (无气体模式)。由于很强的 ArC 干扰导致相当高的校准偏移量 (大约 BEC ≥ 83 ppb)，所以曲线拟合极差

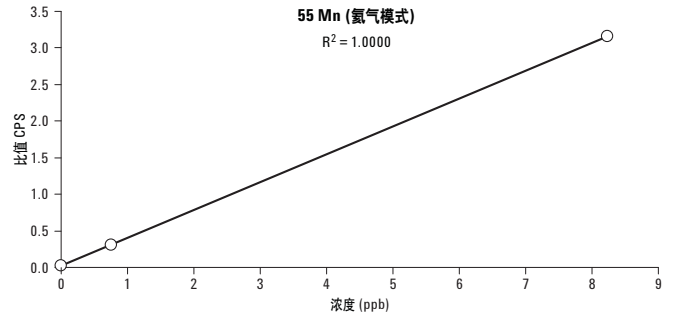


图 2a. Mn (氦碰撞模式)。低 BEC (0.053 ppb) 表明干扰 (ArO, ArN) 被有效消除

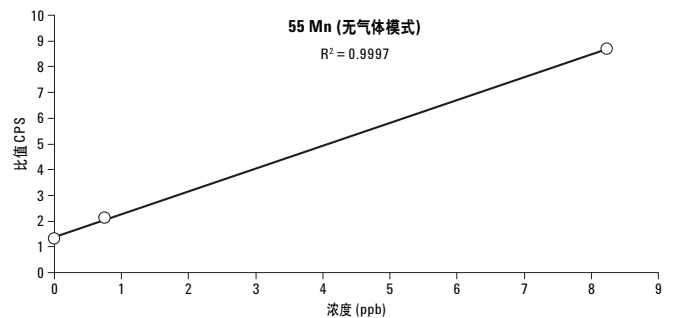


图 2b. Mn (无气体模式)。虽然小但很明显的偏移极有可能是由于 $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}$ and $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$ 干扰所致，相当于 1.23 ppb BEC

表 3 给出的是样品得到的定量分析结果,包括油菜籽的加标回收数据。所有元素的回收率范围由低 93.7% (Ag) 到 107.1% (Sn)。考虑到标准并没有对粘度进行严格匹配,所有元素的回收率均很好。总体来讲,坚果油中的元素含量高于其它测试食用油,这可能和植物的不同生物途径有关,而和生产期间的特定污染无关。

用一个加标的(~12 µg/kg)油菜籽油在 8.5 小时内连续分析测试了仪器的稳定性。图 3 显示了归一化的稳定性曲线。大多数元素的精密度大约 2%左右 (Na 的 RSD 较高约 4%,很可能由运行期间的空气污染所致),这清楚地说明了该技术对于有机基体进行常规分析的可行性。

表 3. 油原料的定量结果 (已进行了稀释校正) (所有结果的单位为 µg/kg。给出了油菜籽油的加标回收率)

			籽油			橄榄油				坚果油			油菜籽油加标回收率		
			向日葵	油菜	玉米	西班牙	希腊	意大利	西西里岛	落花生	榛子	杏仁	加标量	测量值	% 回收率
Be	9	无气体	0.0675	1.2	0.4549	0.4394	0.115	0.0591	0.0747	0.0994	0.0089	0.0734	16.3	17.84	102.1
B	10	无气体	15.36	1.123	N/D	N/D	N/D	N/D	2.829	N/D	41.53	32.53	12.4	14.33	106.5
Na	23	无气体	131.1	168.2	488.2	199.2	441.6	213.6	304.9	1620	723.9	938	加标量太低		
Mg	24	H ₂	N/D	N/D	74.58	N/D	N/D	43.43	N/D	298.9	1740	8133	12.4	12.07	97.3
Si	28	H ₂	45.9	N/D	43.98	1.486	356.7	404.7	481.7	251.9	327.6	129.8	12.4	12.78	103.1
P	31	He	382.4	2910	545.4	164.8	251.2	231.3	115.4	9196	11410	60860	加标量太低		
K	39	He	53.25	155.03	139.5	100.4	144.1	186.6	208.3	1031	2415	15540	加标量太低		
Ca	43	He	16.49	10.423	52.54	27.88	29.14	25.31	28.57	62.46	628.7	1785	12.4	22.81	99.9
Ti	47	He	0.6974	0.4051	0.9066	0.3111	1.12	0.1628	1.681	0.9585	80.1	3.568	12.4	12.62	98.5
V	51	He	0.1162	0.0383	0.068	N/D	N/D	N/D	N/D	0.0034	1.072	0.1468	12.4	13.01	104.6
Cr	52	H ₂	1.671	1.295	1.515	1.043	2.918	2.043	3.048	1.206	5.029	2.681	12.4	13.69	100.0
Mn	55	He	0.7513	2.905	2.225	1.513	1.069	0.8085	0.3445	9.736	341.5	170.9	12.4	15.67	102.9
Fe	56	He	16.81	20.03	123.3	18.79	12.9	14.36	1.024	62.47	83.09	358.2	12.4	32.64	101.7
Co	59	He	0.462	0.8684	13.89	4.869	3.185	1.355	0.5555	1.275	0.0679	1.427	14.8	15.38	98.1
Ni	60	He	0.4023	2.841	2.823	0.398	0.3685	0.132	0.1193	0.9994	1.129	0.6101	12.4	16.01	106.2
Cu	63	He	5.602	22.03	5.351	1.562	10.3	6.393	4.11	2.137	2.538	5.084	12.4	34.26	98.6
Zn	66	He	1.229	2.164	4.415	2.867	3.934	4.035	0.5509	12.73	25.54	119.9	12.4	15.06	104.0
As	75	He	0.7322	0.4324	4.467	2.325	0.6854	0.1878	0.3433	5.952	0.6574	1.42	17.4	18.4	103.3
Se	78	H ₂	1.187	0.85852	3.0902	0.584	1.8861	N/D	3.2414	0.528	2.305	1.8362	12.4	13.54	102.27
Sr	88	无气体	0.4056	0.688	2.44	1.584	0.5329	0.6583	0.2142	1.417	10.54	119.9	15.4	16.57	103.1
Ag	107	无气体	0.2432	0.3273	0.2934	0.3644	0.0758	0.1772	0.0922	0.0482	N/D	0.6216	12.4	11.95	93.7
Cd	111	无气体	0.6787	2.054	0.6848	1.502	0.3816	0.2396	0.2795	N/D	N/D	N/D	12.4	14.58	101.0
Sn	118	无气体	N/D	N/D	0.9429	N/D	N/D	0.1151	N/D	N/D	77.1	0.2331	12.4	13.28	107.1
Ba	137	无气体	0.2509	0.4626	1.121	0.5088	0.0928	0.1067	N/D	3.019	29.43	76.7	12.4	13.54	105.5
W	182	无气体	N/D	N/D	4.366	2.314	0.3513	N/D	N/D	0.3609	N/D	0.2165	12.4	12.93	104.3
Hg	201	无气体	0.5693	0.4652	0.5729	0.3813	0.6913	0.5076	0.7274	0.3244	0.3807	0.3391	加标混合液中不存在		
Pb	208	无气体	0.11	0.6082	0.5475	0.425	0.1735	0.1308	0.3311	0.6437	0.4816	1.261	12.4	13.46	103.6

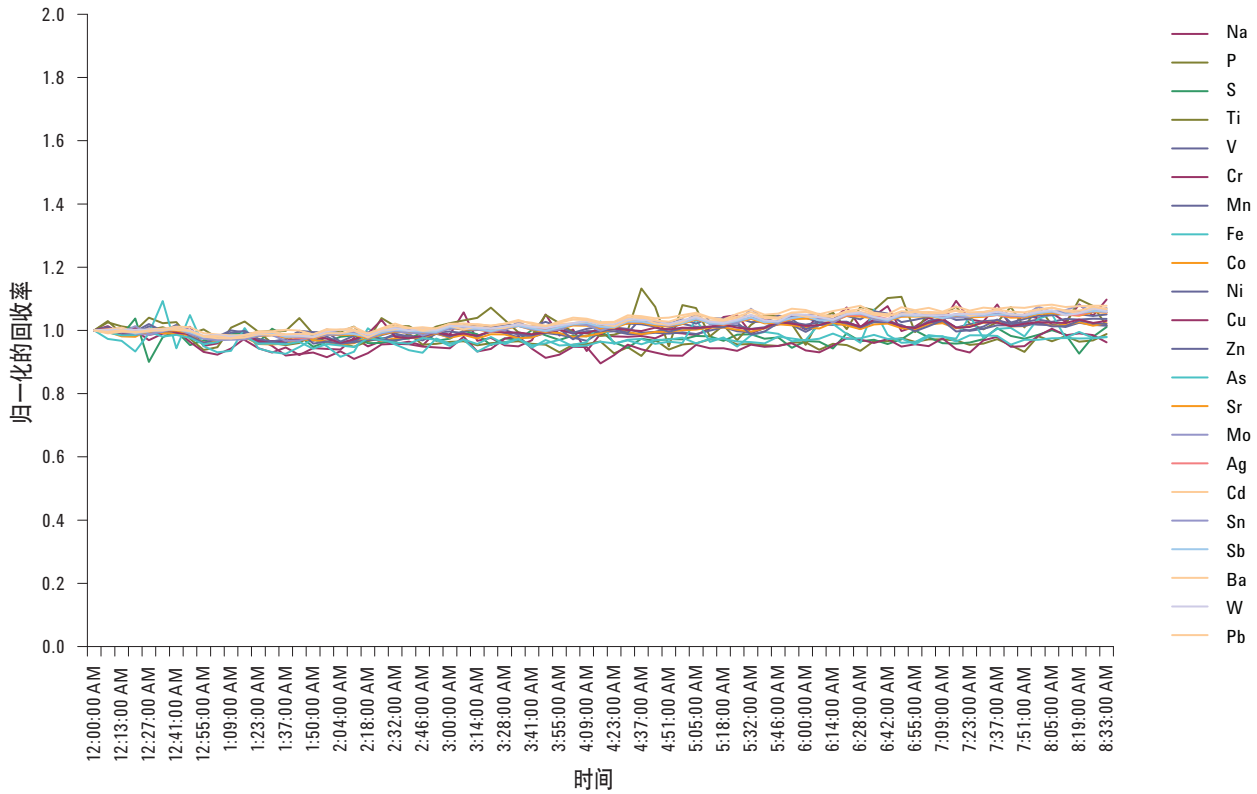


图3. 油菜籽油加标 (~12 µg/kg) 后的归一化稳定性曲线。重复测量持续了8小时33分钟

结论

7500cx (ORS) ICP-MS 是一个灵敏度和选择性均好的测定食用油中的痕量和超痕量元素的常规分析方法。ORS 可有效地将基体和等离子体产生的干扰降低到背景污染浓度以下，对几乎所有元素提供了 ppt 级的检测能力。此外，方法设置简单，样品制备有助于常规使用，因为只需要很少的样品操作或仪器最佳化，故可以提高效率并减少可能带来的制备误差。

参考文献

1. Agilent Technologies publication, "Direct Elemental Analysis of Biodiesel by 7500cx ICP-MS with ORS," 5989-7649EN, April 17, 2008
2. Eunok Choe and David Min, "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, p. 169–186, 2006

如需了解更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请登陆我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对该文中的错误或与该装置、性能或本文的应用有关的偶然或间接的损害将不负有责任。

本文中的信息，说明及规格如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2008
中国印刷
2008年12月9日
5989-9888CHCN



Agilent Technologies