

使用配备八级杆碰撞/反应池的安捷伦 7700x ICP-MS 系统分析蒸馏酒精饮料中的痕量元素

应用简报

食品检测

作者

Glenn Woods

Agilent Technologies
Cheadle Royal, UK



摘要

本文介绍了采用配备八极杆反应池系统 (ORS³) 的安捷伦 7700x ICP-MS 测定酒精饮料 (包括波旁酒、朗姆酒、利口酒、日本清酒、伏特加酒、爱尔兰威士忌和苏格兰威士忌) 中微量元素的方法。7700x 可通过简单的操作, 用单一方法、单套条件即可实现各色样品的检测分析 (样品只需简单稀释即可进样)。优秀的加标回收率表明了 ORS³ 在氦模式下对各种来源干扰的出色消除能力。研究表明, 7700x 系统完全能够胜任酒精饮料中痕量金属的常规检测工作。



Agilent Technologies

前言

无论从食品质量控制角度出发还是为确保最终产品符合监管法规要求,都需要对酒精饮料中的微量元素进行准确测定。酒精饮料中的金属成分可能来自于原材料,如水和粮食,也可能来自于加工过程,如发酵或蒸馏设备。例如,使用劣质铜材生产的蒸馏容器可能引入高浓度的砷。痕量元素的含量还能显著影响产品的口味。因此,准确测定最终产品中的元素含量是非常必要的。虽然 ICP-MS 对于许多元素而言具有高灵敏度和低检出限的特点,但是基质中大量的碳所带来的干扰会严重影响关键元素的测定,并且增加了样品制备的难度。

安捷伦 7700x ICP-MS 特有的八极杆反应系统 (ORS³) 碰撞/反应池,能够利用单一的反应池条件(氦碰撞模式)消除源于基质的多原子干扰。对于酒精饮料分析而言,样品基质所导致的显著干扰主要是碳干扰(例如,⁴⁰Ar¹²C 对 ⁵²Cr 的干扰)。许多元素在含氯基质中的稳定性要明显高于用硝酸简单酸化后的稳定性。由于这个原因,在样品中加入盐酸并使其最终浓度为 0.5%。而盐酸的加入也会产生新的干扰(例如,³⁵Cl¹⁶O 对 ⁵¹V 的干扰、⁴⁰Ar³⁵Cl 对 ⁷⁵As 的干扰等等),但这种干扰也可以被 ORS³ (氦模式)完全消除。

实验部分

样品制备和仪器条件

样品用体积浓度为 1% 的 HNO₃ 和 0.5% 的 HCl 进行简单的 5 倍稀释。通过这种混合酸稀释法可以显著改善多数元素的稳定性,尤其是 Hg 的稳定性。为了补偿样品的传输效应和溶剂蒸发速率,所有标准溶液中都加入 ~10% 的乙醇(大约等同于原始样品的 5 倍稀释;原始样品中含有 ~40% 体积分量的酒精),以使标准溶液与待测样品中的酒精含量相一致。这种方法同时也弥补了 As、Se 检测中高浓度碳存在时的电离增强效应。采用在线加入内标法,且无需进行进一步的基质匹配。由于缺乏同种基质的标准物质,我们对几个样品的加标回收率进行了测定。

所有的检测均采用标准的安捷伦 7700x ICP-MS 系统,它配备了标准的样品引入系统,其中包括 MicroMist 玻璃同心雾化器、石英 Scott 型 Peltier 冷却雾化室、镍接口锥和操作在氦模式或无气体模式下的 ORS³ 系统。无需采用可选的氢模式。仪器条件如表 1 所示。

表 1. 安捷伦 7700x ICP-MS 操作条件

参数	数值
正向功率	1550 W
载气流速	0.8 L/min
补偿气流速	0.32 L/min
雾化室温度	2 °C
采样深度	8.0 mm
ORS ³ 氦气流速	5.0 mL/min

数据采集

在 ORS³ 氦模式和无气体模式下采集数据。某些元素同时在这两种模式下采集数据,从而通过对比评估氦模式下的干扰消除效果。

氦模式是 7700x 的默认工作模式。惰性氦反应池气体条件能够消除干扰,是基于其离子截面,而不是依赖于反应性气体。因为几乎所有的 ICP-MS 干扰,在本质上皆是多原子的。在相同质量数条件下,多原子干扰离子比单原子分析物离子拥有更大的离子截面,因此,能够在池中受到更多次的碰撞。由于每次碰撞都会导致能量损失,因此多原子干扰离子会比单原子分析物离子丢失更多的能量,继而由质谱通过对两者的能量差异识别(被称为动能歧视)进行过滤。由于无论是否存在分析物-干扰物组合的状况,以上过滤识别过程都会起作用,并且对于在每个分析物质量数上有重叠的多种多原子离子都是有效的,因此针对所有分析物,我们只需要采用一组单一的工作条件即可。

结果与讨论

检出限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC) 结果如表 2 所示。有些元素在氦模式和无气体模式下都进行了检测, 以比较两种模式的差异。对于那些遭受碳、氯基体干扰的元素, 其 BEC 和 DL 在无气体模式 (即传统的非池 ICP-MS) 操作时受到了很大影响。这可以从铬的检测数据中清楚地观察到: 无气体模式下 ^{52}Cr 的 BEC 为 $162.8 \mu\text{g/L}$, 而在氦模式下 BEC 为 $0.0117 \mu\text{g/L}$ ——改善幅度超过 4 个数量级。因为两种铬同位素的 BEC 非常接近, 干扰被有效地降低至背景污染水平。除铬元素外, 在氦模式下检测镁、铝、钙、钒、锰、铁、砷和硒元素, 也可以观察到明显的干扰改善效果。

图 1 显示了 ^9Be 、 ^{51}V 、 ^{24}Mg 、 ^{52}Cr 、 ^{53}Cr 和 ^{238}U 的校准曲线。其中两个代表了受干扰元素 (^{24}Mg , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr) 的典型校准曲线。其中, Cr 的无气体模式校准曲线未过原点, 这是因为碳、氯基体干扰的存在, 图中这种曲线偏移非常明显。在氦气模式下对 ^{24}Mg 、 ^{51}V 、 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 进行检测, 所获得的 BEC 和 DL 结果有很大的改善。图中 Be 和 U 的数据表明, 对于低质量数和高质量数的元素而言, 该方法都具有出色的灵敏度。

为了获得最低的检出限, 实现等离子体电离效率最大化是关键。这可通过优化样品引入系统 (如低的溶液和气体流量、大口径喷射矩管, 以及控制雾化室温度) 以及等离子体发生器设计 (27.12 MHz、固态高耦合效率数字驱动) 来实现。所有这些因素的结合提高了有效的中心通道温度, 改善了离子化效率。再加上能够改善全质量范围离子传输效率的离子透镜系统设计, 得以进一步改善检出限。

表 2. 氦气模式和无气体模式下, 含有 10% 乙醇、1% 硝酸和 0.5% 盐酸的空白基体的背景等效浓度 (BEC) 和 3σ 检出限 ($\mu\text{g/L}$) 结果

* 一些等离子体和基体干扰的例子也列出供参考。

模式	质量数/ 元素	干扰*	3σ DL ($\mu\text{g/L}$)	BEC ($\mu\text{g/L}$)
无气体	^9Be		0.00019	0.00056
无气体	^{23}Na		0.406	8.82
无气体	^{24}Mg	$^{12}\text{C}_2$	1.25	10.18
氦气	^{24}Mg		0.118	0.608
无气体	^{27}Al	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$; $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	0.133	1.36
氦气	^{27}Al		0.023	0.558
氦气	^{39}K	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}$	2.393	23.09
无气体	^{44}Ca	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	152.1	1902.9
氦气	^{44}Ca		2.36	3.40
无气体	^{51}V	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$; $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$; $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}$	0.125	1.35
氦气	^{51}V		0.00099	0.0049
无气体	^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$; $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$; $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$; $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}$	6.49	162.8
氦气	^{52}Cr		0.0117	0.067
无气体	^{53}Cr	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$; $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	1.32	20.92
氦气	^{53}Cr		0.0387	0.0461
无气体	^{55}Mn	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$	0.0569	0.157
氦气	^{55}Mn		0.0590	0.033
无气体	^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	4.55	56.17
氦气	^{56}Fe		0.265	0.326
氦气	^{59}Co		0.00088	0.00069
氦气	^{60}Ni		0.0148	0.177
氦气	^{63}Cu		0.0106	0.098
氦气	^{65}Cu		0.0104	0.101
氦气	^{66}Zn		0.0124	0.118
无气体	^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	0.0064	0.412
氦气	^{75}As		0.0013	0.0018
无气体	^{78}Se	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$	0.559	2.495
氦气	^{78}Se		0.0059	0.0038
无气体	^{88}Sr		0.00083	0.0049
无气体	^{95}Mo		0.0023	0.0047
无气体	^{107}Ag		0.00061	0.0118
氦气	^{111}Cd		0.0013	0.00078
无气体	^{121}Sb		0.00081	0.0014
无气体	^{138}Ba		0.00041	0.0042
氦气	^{201}Hg		0.0012	0.0036
无气体	^{205}Tl		0.0014	0.0038
无气体	^{208}Pb		0.00086	0.0088
无气体	^{238}U		0.00014	0.00024

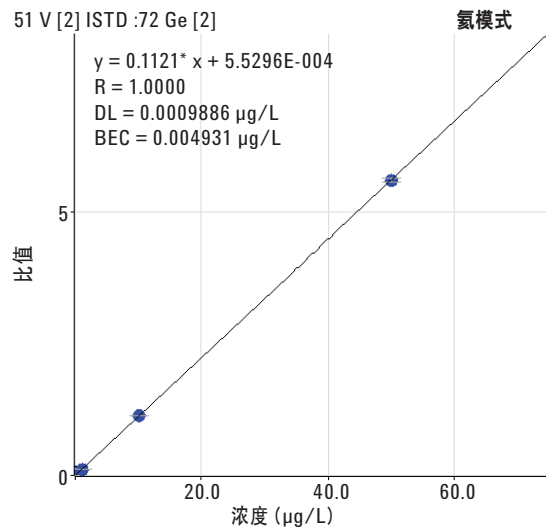
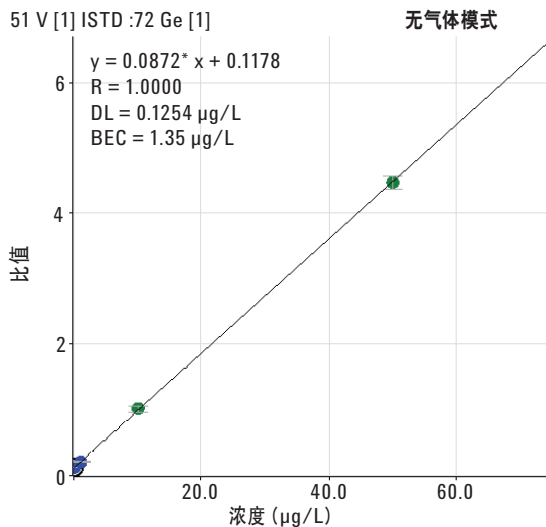
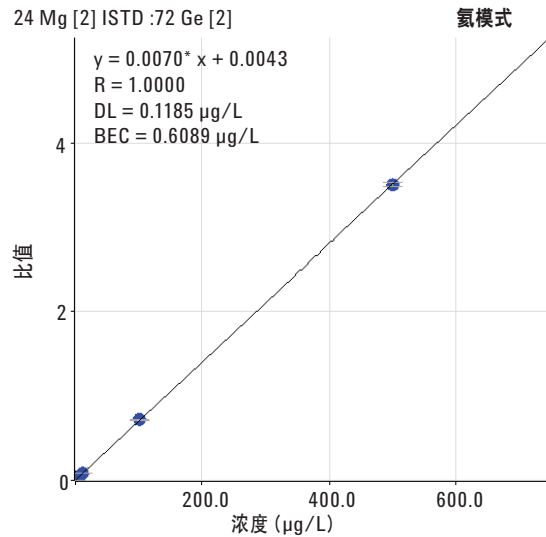
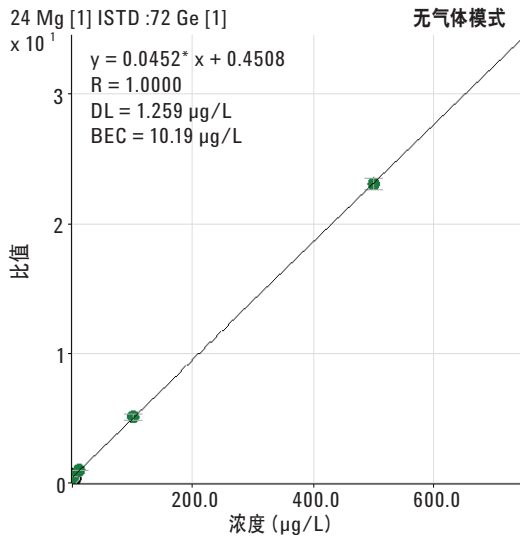
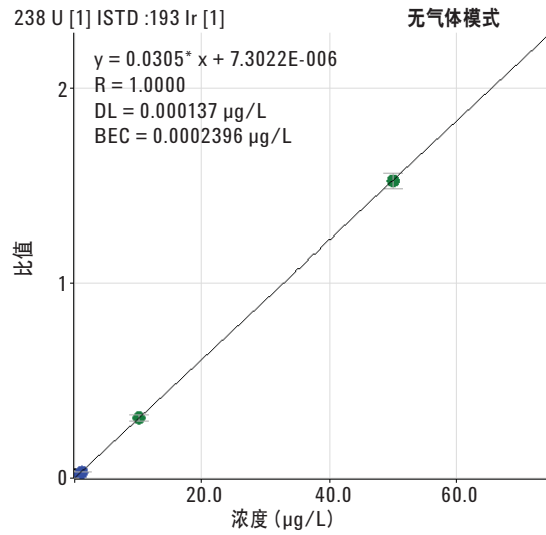
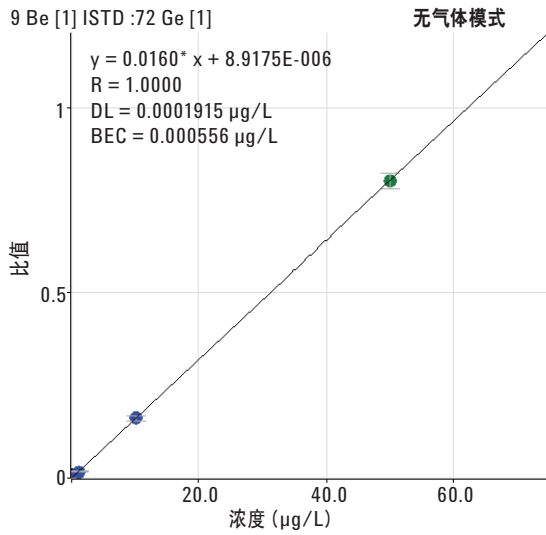


图 1. Be (无气体模式)、U (无气体模式)、Mg (无气体模式)、Mg (氦模式)、V (无气体模式) 和 V (氦模式) 的校准曲线。无气体模式中可清楚看出受碳和氯基体干扰的质量数/元素。(接下一页)

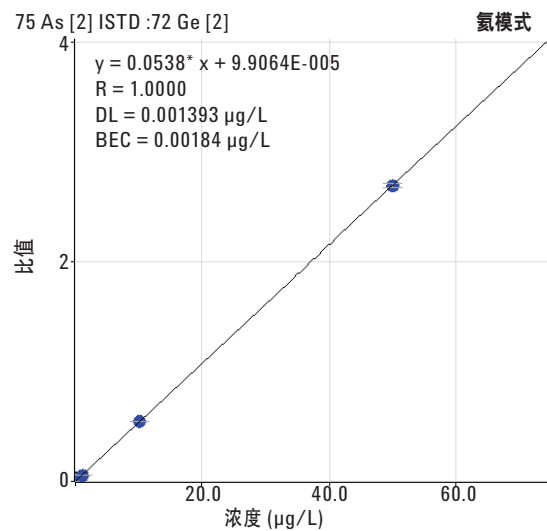
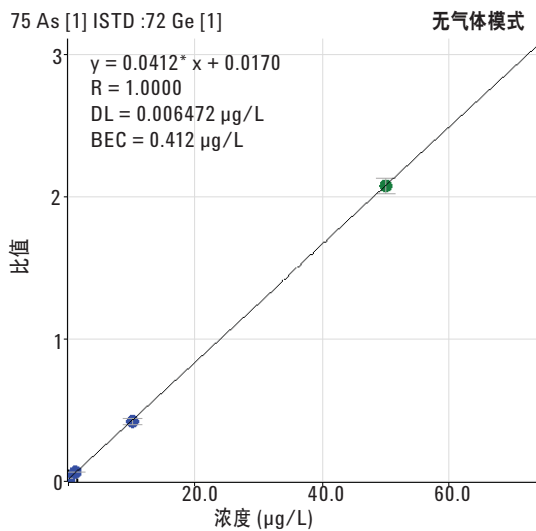
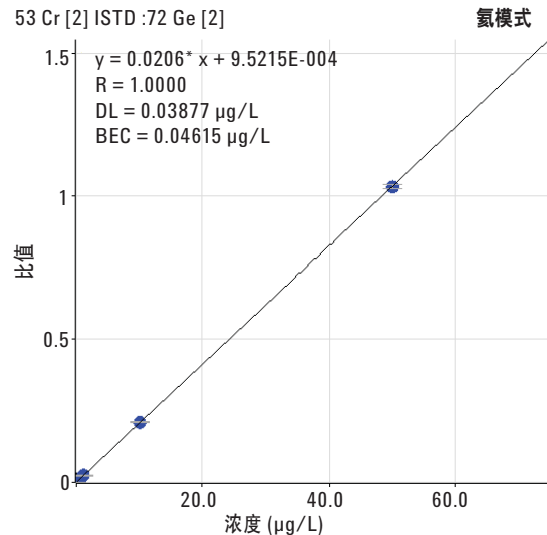
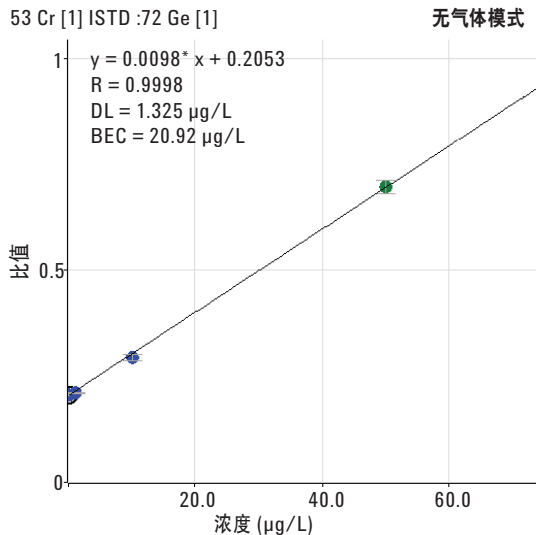
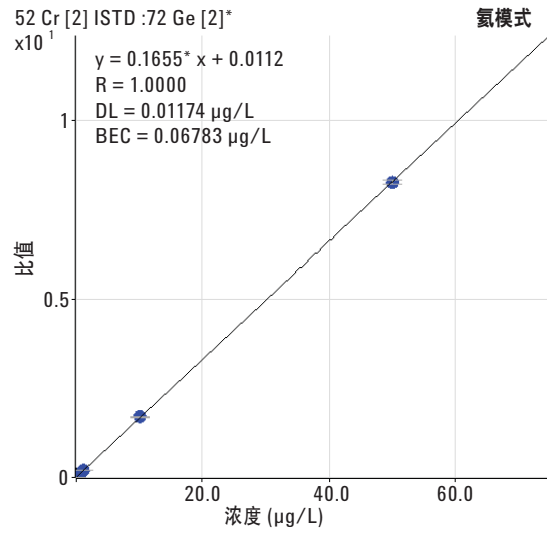
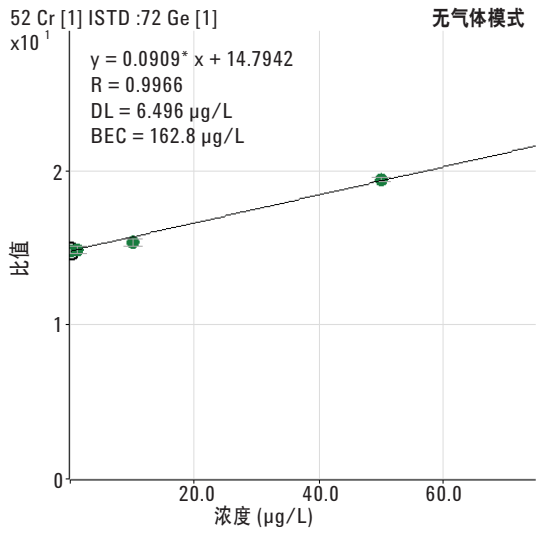


图 1. (续) ^{52}Cr (无气体模式)、 ^{52}Cr (氦模式)、 ^{53}Cr (无气体模式)、 ^{53}Cr (氦模式)、As (无气体模式) 和 As (氦模式) 的校准曲线。无气体模式中可清楚看出受碳和氯基干扰的质量数/元素。

Ge、Rh 和 Ir 被用作内标元素, 并被在线加入系统。

表 3、4、5 展示了所有样品的定量数据结果, 包括了波旁酒样品的加标回收率结果 (表 3) 和两种爱尔兰威士忌样品的加标回收率结果 (表 4)。所示数据是在首选池气体 (通常为氦气) 模式下获得的。几乎所有加标元素的回收率都处于

80-120% 之间, 展现了良好的准确度。只有样品 2 的爱尔兰威士忌中 K 的回收率处于此范围之外。这是因为样品中的 K 的含量原本就高, 应该加入较高的浓度才对。所有样品中的 Cr 和 Cu 同位素结果都具有较好的一致性, 这充分说明了对于这两种元素的同位素而言, 所有的干扰都被有效的消除了。

表 3. 一系列酒精饮料的分析结果 (µg/L) 和加标回收率。由于经过了蒸馏, 许多元素仅以亚 ppb 水平存在

元素/模式	波旁酒					其他			
	样品 A	样品 B	样品 C	加标	%回收率	罗姆酒	利口酒	日本清酒	伏特加
⁹ Be /无气体	0.00050	0.00143	0.00420	9.661	96.6	0.00028	0.00039	0.00080	0.00101
²³ Na /无气体	5894.3	7109.8	297.3	408.6	111.3	162.8	625.5	962.3	200.9
²⁴ Mg /氦气	3.9	83.6	31.8	135.2	103.4	6.8	416.2	344.8	8.0
²⁷ Al /氦气	0.8	6.3	10.1	19.6	94.8	1.3	1.6	19.1	0.3
³⁹ K /氦气	381.5	2109.4	2157.4	2275.4	118.0	0.7	1087.1	419.3	23.0
⁴⁴ Ca /氦气	8.8	30.9	18.2	109.6	91.5	8.8	686.8	330.5	21.0
⁵¹ V /氦气	0.009	0.692	0.137	9.578	94.4	0.008	0.078	0.101	0.017
⁵² Cr /氦气	0.01	0.21	0.17	9.62	94.5	0.07	0.13	0.03	0.00
⁵³ Cr /氦气	0.01	0.19	0.16	9.64	94.8	0.05	0.08	0.04	0.00
⁵⁵ Mn /氦气	0.49	1.24	8.71	18.37	96.6	0.32	0.86	9.73	0.12
⁵⁶ Fe /氦气	1.09	29.19	4.88	95.70	90.8	31.35	1.94	5.05	0.32
⁵⁹ Co /氦气	0.016	0.020	0.025	8.936	89.1	0.006	0.017	0.105	0.004
⁶⁰ Ni /氦气	0.047	0.116	0.214	9.844	96.3	0.124	0.021	0.016	0.029
⁶³ Cu /氦气	0.83	1.97	32.88	44.23	113.5	304.54	1.50	3.11	1.77
⁶⁵ Cu /氦气	0.89	2.11	35.06	44.75	96.9	326.49	1.59	3.33	1.90
⁶⁶ Zn /氦气	0.46	1.59	1.75	11.70	99.5	6.64	14.63	0.90	2.36
⁷⁵ As /氦气	0.0051	0.2312	0.0346	9.609	95.7	0.0112	0.0477	0.0838	0.0027
⁷⁸ Se /氦气	0.0049	0.0518	0.0071	10.46	104.6	0.0097	0.0113	0.0433	0.0052
⁸⁸ Sr /无气体	0.11	1.10	0.39	10.61	102.2	0.09	10.13	7.76	0.31
¹⁰⁷ Ag /无气体	0.005	0.001	0.003	9.576	95.7	0.003	0.001	0.002	0.007
¹¹¹ Cd /氦气	0.0039	0.0053	0.0193	9.811	97.9	0.0115	0.0227	0.0016	0.0040
¹²¹ Sb /无气体	0.027	0.057	0.012	10.994	109.8	0.008	0.137	0.010	0.015
¹³⁸ Ba /无气体	0.070	0.343	0.260	10.250	99.9	0.004	0.738	0.372	1.342
²⁰¹ Hg /氦气	0.0034	0.0019	0.0004	0.200	100.0	0.0038	0.0026	0.0001	0.0089
²⁰⁵ Tl /无气体	0.0007	0.0009	0.0013	10.224	102.2	0.0016	0.0008	0.0021	0.0004
²⁰⁸ Pb /无气体	0.021	0.088	0.862	10.022	91.6	0.776	0.062	0.054	0.013
²³⁸ U /无气体	0.001	0.011	0.003	10.223	102.2	0.000	0.047	0.063	0.002

表 4. 三种爱尔兰威士忌样品的分析结果 (µg/L) 和加标回收率。由于经过了蒸馏, 许多元素仅以亚 ppb 水平存在

元素/模式	样品 A	加标	% 回收率	样品 B	加标	% 回收率	样品 C
⁹ Be /无气体	0.00085	9.227	92.3	0.00389	9.437	94.3	0.00369
²³ Na /无气体	778.6	887.2	108.6	1018.0	1114.3	96.3	623.6
²⁴ Mg /氦气	5.4	103.9	98.4	21.1	120.5	99.5	47.3
²⁷ Al /氦气	2.0	11.7	97.6	6.1	15.0	89.8	8.5
³⁹ K /氦气	381.2	485.5	104.4	931.8	1004.2	72.4	1529.3
⁴⁴ Ca /氦气	6.8	106.1	99.3	22.2	117.2	95.1	32.7
⁵¹ V /氦气	0.025	9.824	98.0	0.047	9.467	94.2	0.063
⁵² Cr /氦气	0.68	10.49	98.2	0.67	10.10	94.3	0.82
⁵³ Cr /氦气	0.65	10.40	97.5	0.66	10.05	93.9	0.81
⁵⁵ Mn /氦气	0.63	10.42	97.9	2.54	11.84	93.0	2.74
⁵⁶ Fe /氦气	1.53	100.38	98.9	6.04	99.19	93.1	10.81
⁵⁸ Co /氦气	0.007	9.136	91.3	0.049	8.870	88.2	0.032
⁶⁰ Ni /氦气	0.028	9.798	97.7	0.048	9.510	94.6	0.002
⁶³ Cu /氦气	0.90	10.19	92.8	3.33	12.27	89.4	3.51
⁶⁵ Cu /氦气	0.97	10.88	99.1	3.54	13.03	95.0	3.76
⁶⁶ Zn /氦气	0.10	10.43	103.3	0.31	10.10	97.8	0.76
⁷⁵ As /氦气	0.0069	9.5975	95.9	0.0202	9.2482	92.3	0.0140
⁷⁸ Se /氦气	0.0035	9.6230	96.2	0.0049	9.7909	97.9	0.0050
⁸⁸ Sr /无气体	0.10	9.71	96.1	0.46	10.19	97.3	1.09
¹⁰⁷ Ag /无气体	0.001	9.056	90.6	0.005	9.337	93.3	0.001
¹¹¹ Cd /氦气	0.0011	9.9280	99.3	0.0017	9.6625	96.6	0.0022
¹²¹ Sb /无气体	0.011	8.903	88.9	0.014	8.899	88.8	0.013
¹³⁸ Ba /无气体	0.069	9.653	95.8	1.702	11.496	97.9	0.386
²⁰¹ Hg /氦气	0.0021	0.1886	93.3	0.0040	0.1967	96.4	0.0022
²⁰⁵ Tl /无气体	0.0010	9.3196	93.2	0.0031	9.9106	99.1	0.0002
²⁰⁸ Pb /无气体	0.030	8.660	86.3	0.064	9.044	89.8	0.132
²³⁸ U /无气体	0.004	9.558	95.5	0.010	9.982	99.7	0.007

表 5. 四种苏格兰威士忌样品的分析结果 (µg/L) 和加标回收率。由于经过了蒸馏, 许多元素仅以亚 ppb 水平存在

元素/模式	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D
⁹ Be /无气体	0.01417	0.00574	0.00345	0.00103
²³ Na /无气体	935.6	1333.2	1070.6	883.9
²⁴ Mg /氦气	41.2	30.3	16.0	18.8
²⁷ Al /氦气	13.9	19.5	6.4	6.8
³⁹ K /氦气	668.0	673.3	474.6	607.0
⁴⁴ Ca /氦气	36.4	24.0	12.4	16.5
⁵¹ V /氦气	0.156	0.038	0.056	0.028
⁵² Cr /氦气	0.11	0.14	0.11	0.07
⁵³ Cr /氦气	0.11	0.14	0.10	0.07
⁵⁵ Mn /氦气	5.01	3.01	1.39	1.02
⁵⁶ Fe /氦气	9.56	7.43	5.73	11.14
⁵⁹ Co /氦气	0.102	0.035	0.019	0.008
⁶⁰ Ni /氦气	0.261	0.125	0.056	0.004
⁶³ Cu /氦气	52.49	31.84	46.23	24.05
⁶⁵ Cu /氦气	52.39	33.91	45.10	25.60
⁶⁶ Zn /氦气	1.93	1.68	0.82	1.38
⁷⁵ As /氦气	0.0467	0.0393	0.0265	0.0214
⁷⁸ Se /氦气	0.0262	0.0312	0.0179	0.0093
⁸⁸ Sr /无气体	0.86	0.63	0.19	0.26
¹⁰⁷ Ag /无气体	0.005	0.003	0.002	0.000
¹¹¹ Cd /氦气	0.0038	0.0022	0.0014	0.0020
¹²¹ Sb /无气体	0.018	0.011	0.011	0.010
¹³⁸ Ba /无气体	0.404	0.318	0.219	0.152
²⁰¹ Hg /氦气	0.0026	0.0014	0.0005	0.0019
²⁰⁵ Tl /无气体	0.0004	0.0010	0.0014	0.0015
²⁰⁸ Pb /无气体	0.131	0.107	0.111	0.167
²³⁸ U /无气体	0.030	0.005	0.006	0.002

结论

对样品进行简单的稀释/酸化之后, 本实验采用安捷伦 7700x ICP-MS 系统对酒精饮料进行了常规检测。在测定过程中, 我们对不同样品采用同一种方法进行检测, 对反应池模式也未进行个别改动。这是因为 7700x 的 ORS³ 在氦气模式下能够有效去除所有分析物测定的等离子体和基质来源的干扰。氦模式无论待测样品组成如何, 都可利用一套简单、一致的条件设置实现受干扰元素的准确、可靠测定, 并且大幅改善元素检出限。氦模式可有效改善检出限多达 4 个数量级, 适用于广泛样品类型的多元素分析。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2012

2012年3月16日, 中国印刷

5990-9971CHCN



Agilent Technologies